

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München.

1872. Heft I.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1872.

In Commission bei G. Franz.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber den Einfluss absoluten Alkohols
auf einige chemische Reactionen.“

Die Eigenschaft des Alkohols als Lösungsmittel für verschiedene Körper ist selbstverständlich im hohen Grade von dessen Concentration beeinflusst. In absolutem Alkohol ist eine Reihe von Substanzen vollkommen löslich, welche von schwächerem Alkohol wenig oder gar nicht gelöst werden; im entgegengesetzten Falle nähert sich die Lösungsfähigkeit eines sehr verdünnten Alkohols für eine andere Art von Körpern dem Löslichkeitsverhältnisse, welches dieselben für reines Wasser besitzen. Nicht minder wissen wir, dass die Entzündbarkeit des Alkohols an eine sehr bestimmte Gränze seines Procentgehaltes gebunden ist. Ein gewisser Grad von Säuregehalt eines absoluten Alkohols, des Schwefeläthers und anderer Aetherarten ist bekanntlich durch trocknes Lakmuspapier nicht zu entdecken. Das Reagenspapier bleibt in diesem Falle auch bei nicht unbedeutendem Säuregehalte ganz unverändert, während Lakmustinktur unter diesen Verhältnissen sogleich stark geröthet wird, — ein Umstand, der in früherer Zeit mitunter zu manchen Irrthümern Veranlassung gegeben. Vorzugsweise sind es aber zwei Reactionen, welche von der Concentration einer Weingeistsorte wesentlich abhängig sind, nämlich die Jodamylonreaction und die Selbstentzündung des auf Alkohol gebrachten Kaliums. Ueber

diese beiden Reactionen, welche von der Natur des Alkohols so auffallend modificirt erscheinen, sind in meinem Laboratorium jüngst einige Versuche angestellt worden, deren Resultate ich hier nur mit einigen Worten zu berühren mir erlauben möchte.

Taucht man ein Stärkekleisterpapier in eine Auflösung von Jod in absolutem Alkohol, so tritt die bekannte charakteristische Jodamylonreaction nicht ein. Das Papier, welches je nach der Concentration der Jodtinktur eine gelbe oder braune Farbe angenommen, färbt sich erst nach längerer Zeit an der feuchten Luft liegend blau; beim Benetzen mit Wasser tritt die blaue Färbung sogleich ein.

Wie leicht einzusehen liegt das Hinderniss, welches dem Auftreten der blauen Farbe des Stärkekleisterpapiers in diesem Falle entgegensteht, in der Stärke des Alkohols, welcher zur Darstellung der Jodtinktur verwendet worden ist. Versetzt man eine Jodtinktur, in welcher das Stärkekleisterpapier nicht sofort blau gefärbt wird, also z. B. eine Jodtinktur mittelst absolutem Alkohol hergestellt, mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers, so tritt die blaue Färbung des hineingetauchten Stärkekleisterpapiers sogleich ein. Es bietet somit diese Reaction oder vielmehr das Nichteintreten der bekannten Jodamylonreaction ein einfaches Mittel dar, um die Stärke des Alkohols, d. h. sein specifisches Gewicht, seinen Procentgehalt zu beurtheilen.

Durch eine Versuchsreihe ist dargethan worden, dass eine Jodtinktur, dargestellt mit einem Alkohol von 0,880 specifischem Gewichte oder 66,83 Gewichtsprocentgehalt die Gränze bildet, welche die blaue Färbung der hineingetauchten Stärkekleisterpapiere nicht mehr zulässt. Diese Jodtinktur bedarf nur einer ganz geringfügigen Verdünnung mit Wasser, um nun augenblicklich die blaue Färbung des eingetauchten Stärkekleisterpapiers zu veranlassen.

Es kann natürlich nicht davon die Rede sein, das an-

gegebene Verhalten zu benützen, um die Qualität eines Alkohols in der Praxis zu bestimmen, obgleich diess, wenn uns nicht weniger umständliche Methoden zu Gebote ständen, sehr leicht möglich erschiene. Es wäre nur nöthig aus einem graduirten Gefässe zu dem in Untersuchung stehenden Alkohol so lange Wasser hinzusetzen, bis die Reaction eintritt. Umgekehrt hätte man einem zu wasserhaltigen Weingeiste gemessene Mengen absoluten Alkohols zuzufügen bis zum Verschwinden der Jodamylonreaction. Aus dem Verbrauche des Wasserzusatzes oder beziehungsweise des Zusatzes an absolutem Alkohol ist es dann ganz leicht durch einfache Rechnung die Qualität des Alkohols kennen zu lernen. Vor der Untersuchung eines Alkohols mittelst des Aräometers, die an Bequemlichkeit allerdings nichts zu wünschen übrig lässt, hätte dieses Verfahren nur den Vorzug, dass eine sehr geringe Menge des zu prüfenden Alkohols für den Versuch ausreichend ist. Indess vermag diese Reaction insofern als Vorversuch wenigstens einige Anwendung zu finden bei stark zuckerhaltigen Weingeistsorten, wie z. B. Liqueuren, welche eine Bestimmung des Alkoholgehaltes durch das specifische Gewicht nicht zulassen und in den Fällen, wo nur durch die umständliche Vornahme der Destillation die quantitative Ermittlung des Alkohols möglich wird.

Als Vorlesungsversuch eignet sich die angegebene Reaction, um den Einfluss der Feuchtigkeit auf chemische Action überhaupt anschaulich zu machen. Jod und Amylon, beide auf dem in beschriebener Weise dargestellten Papiere neben einander gelagert, wirken erst beim Benetzen auf einander ein, oder, was vielleicht noch einleuchtender erscheint, beim Beschreiben des trocknen Jodamylonpapieres mittelst einer in Wasser getauchten Feder treten die Charaktere mit tiefblauer Farbe hervor.

Die Darstellung des Jodstärkereactionspapieres geschieht ganz einfach dadurch, dass man trocknes Stärkekleisterpapier

durch eine Jodtinktur von einem Alkoholprozentgehalt hindurch zieht, wodurch sich dasselbe nicht blau, sondern je nach dem Jodgehalte gelb oder braun färbt, und hierauf die Papierstreifen über Schwefelsäure trocknet. Vor Feuchtigkeit und Licht geschützt halten sich diese Papiere Monate lang ohne irgend Veränderung zu erfahren. Da wie bekannt die meisten im Handel vorkommenden Papiersorten mit Stärkekleister behandelt sind, so kann man fast jedes Papier zur Darstellung dieses Reagenspapieres verwenden, ohne es vorher mit Stärkekleisterlösung zu behandeln. Eine sehr passende Stärkekleisterlösung erhält man übrigens nach einer Angabe Griesmair's,*) indem man 3,5 grm. Weizenstärke mit 50 C. C. kalten destillirten Wassers anrührt und diese homogene Flüssigkeit in 300 C. C. siedenden Wassers eingiesst; nach einigen Minuten wird filtrirt.

Griesmair's Versuche sind in meinem Laboratorium von verschiedenen Seiten wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden worden. Der auf die angegebene Weise erhaltene dünne Stärkekleister wurde durch doppelt genommenes schwedisches Filtrirpapier filtrirt. Das Durchlaufen geschah zwar langsam, aber man erhielt eine vollkommen klare, wasserhelle Flüssigkeit; ob dieselbe in der That als eine wirkliche Lösung von Stärkmehl zu betrachten sei oder ob auch durch das doppelte Filtrirpapier Stärkmehl mechanisch durchgegangen, muss vorläufig unentschieden bleiben. Die Bestimmung des Stärkmehlgehaltes in dieser Flüssigkeit ergab durchschnittlich 1 Thl. Stärkmehl auf 2500 Thl. Wasser.

Die zweite Reaction, welche ich hier in ihrer Modification auf Alkohol von verschiedener Stärke erwähne, ist die Entzündbarkeit des Kaliums. Wie bekannt zersetzt Kalium das Wasser unter heftiger Erhitzung, wodurch Entzündung des sich entwickelnden Wasserstoffgases und mittelbar des

*) Annalen der Chemie. October 1871. S. 40.

Kaliums selbst entsteht. Auf absoluten Alkohol gebracht findet zwar auch eine Oxydation des Kaliums zu Kaliumoxyd unter Rotationsbewegung des Kaliums statt, allein eine Entzündung des Kaliums tritt nicht ein. Die Gränze, bei welcher die Feuererscheinung aufhört spontan einzutreten, ist eine ziemlich scharfe. Mehrere Versuche haben gezeigt, dass ein Stück Kalium auf Alkohol von 0,823 specifischem Gewichte gebracht sich nicht entzündet, während die Entzündung auf Alkohol von 0,830 specifischem Gewichte sofort stattfindet, natürlich vorausgesetzt bei gewöhnlicher Temperatur, da begreiflich bei erhöhter Temperatur diese Verhältnisse sich ganz anders gestalten.

W. B. Woodburry hat jüngst in England ein Privilegium für eine eigenthümliche Art von Hygrometer und Barometer gewonnen. *) Dasselbe beruht auf der bekannten Eigenschaft des Kobaltchlorüres, im wasserfreien Zustande mit tiefdunkelblauer Farbe, im feuchten Zustande dagegen mit röthlicher Färbung zu erscheinen. Papierstreifen werden nach seinem Vorschlage in concentrirter Lösung eines Kobaltsalzes, dem ein wenig Kochsalz und arabisches Gummi zugesetzt worden, getränkt. So vorbereitetes Papier ist blau in trockner Atmosphäre, zeigt aber verschiedene Tinten von Blau zu Rosenroth in mehr oder weniger feuchter Luft. Es hat die letztere Farbe in sehr nasser Atmosphäre. Der Gedanke lag nahe, dass die so zubereiteten Reagenspapiere wohl auch dazu dienen könnten, um einen Wasserzusatz zu verschiedenen ätherischen und alkoholischen Flüssigkeiten nachzuweisen, dann eine Verunreinigung des Glycerins u. s. w. mit Wasser zu entdecken. Ich habe die angegebenen Versuche wiederholt und die Empfindlichkeit der Kobaltchlorürpapiere für die Feuchtigkeit der Atmosphäre durch deren

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. IV. Jahrg. 1871. Nr. 17. S. 936.

allmälige Farbenveränderung vollkommen bestätigt gefunden. Es wäre wohl möglich auf Grundlage einer unveränderlichen Skala, die Farbenveränderung des Kobaltchlorürpapiere zu einer Methode der quantitativen Feuchtigkeitsbestimmung in der Atmosphäre auszubilden. Selbstverständlich müsste hierbei die Herstellung der Reagenspapiere nach einer vollkommen geeigneten und unwandelbaren Vorschrift als Bedingung vorausgesetzt werden. Indess der allmälige Uebergang der Farbtöne von tiefdunkelblau in hellrosenroth bei der Einwirkung von Feuchtigkeit macht die Reaction für die Untersuchung wasserhaltiger Alkohole u. s. w. weniger geeignet, da die Gränze der Verdünnung, wobei eine augenfällige und wirklich entscheidende Farbenveränderung eintritt, eine viel ausgedehntere ist, und ebendesshalb diese Farbenveränderung bei weitem nicht so bestimmt erscheint, als diess mit dem Jodamylonpapier der Fall ist. Hierzu kömmt noch, dass der Uebergang von einer dunkleren Färbung in eine hellere, wie solche das Kobaltchlorürreagenspapier darbietet, stets minder ins Auge fällt, als umgekehrt der Uebergang der helleren Färbung des Jodamylonreagenspapiere in die dunklere.
