

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 6. November 1880.

Herr Vogel hält einen Vortrag:

1) „Ueber Jodkaliumamylonnitrit.“

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich schon angegeben, dass die kalt. bereitete Lösung von Stärkmehl, wie man sie erhält, wenn man weisse Oblaten mit kaltem Wasser übergiesst und einige Zeit stehen lässt, sich ganz besonders zu dem Vorlesungsversuche eignet, um die schnelle Entfärbung des Jodamylon's durch Erwärmen zu zeigen. Je nach der Concentration der Lösung tritt die Entfärbung bei $+ 72^{\circ} \text{C}$ bis zu 90°C ein. Die blaue Farbe erscheint wieder, wenn man den Glaskolben, in welchem der Versuch ausgeführt worden, in kaltes Wasser eintaucht.

Die Entfärbung einer blauen Jodamylonlösung durch Erwärmen hängt allerdings, wie schon früher beobachtet, mit einer theilweisen Verflüchtigung des Jodes zusammen. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man über

1) Buchner's N. Repertorium für Pharm. 1874. Bd. 23 Heft 1 S. 3.
[1881. 1. Math.-phys. Cl.]

die in einem Glaskolben kochende Flüssigkeit ein mit Stärkekleister bestrichenen Papier bringt; es färbt sich sogleich blau.

Jodamylon wurde, um das Austreten des Jodes zu verhindern, in zugeschmolzenen Glasröhren theils im Lichte, theils im Dunkeln aufbewahrt. Durch den Einfluss des Sonnenlichtes verschwindet die Farbe in kurzer Zeit, hält sich im Dunkeln lange Zeit, verschwindet aber doch endlich. Die Entfärbung geht auch hier, ähnlich wie beim Erwärmen, schneller vor sich mit verdünnter, als mit concentrirter Lösung. Setzt man das Kochen so lange fort, bis ein über die Oeffnung des Kochkolbens gehaltenes Kleisterpapier nicht mehr reagirt, so tritt die blaue Färbung beim Abkühlen nicht mehr ein, durch Zusatz von Salpetersäure, Chlor u. s. w. wird die blaue Farbe indess wieder hervorgerufen. Es ist somit doch immer noch Jod mit Amylon in Verbindung vorhanden. Hiernach existirt offenbar eine farblose Jodamylonverbindung, welche mitunter geläugnet wird.

Eine besser haltbare Jodamylonlösung wird erhalten durch Versetzen einer Jodkaliumamylon-Nitritlösung mit etwas salpetriger Säure. Wenn man dieser auf angegebene Weise dargestellten Lösung, mit einigen Tropfen einer verdünnten Auflösung von Kaliumnitrit vermischt, etwas Salpetersäure zusetzt, so entsteht sogleich tiefblauschwarze Färbung. Diese verschwindet aber beim Erwärmen nicht, sondern erst nach längerem Kochen und nach dem Abrauchen erhält man unter starker Jodentwicklung eine farblose Flüssigkeit. Erst nachdem die blaue Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt worden, tritt die vollständige Entfärbung nahe dem Kochpunkte ein; die blaue Farbe erscheint aber sogleich wieder beim Abkühlen durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser. In dieser Weise ausgeführt eignet sich der Versuch besonders zu Demonstrationen in Vorlesungen.

Um Nitrite nachzuweisen, benützt man neben anderen auch deren Eigenschaft, aus Jodwasserstoffsäure Jod abzuscheiden oder mit Schwefelsäure angesäuert Jodkaliumstärke blau zu färben. Letztere Reaktion lässt sich auch gut benützen, um in Salpetersäure einen Gehalt an salpetriger Säure zu erkennen.

Nachstehende Versuche sind zu dem Zwecke angestellt worden, um zu ermitteln, wie sich überhaupt saure Flüssigkeiten zu nitrihaltigem Jodkaliumstärkekleister verhalten. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in der Art hergestellt, dass man zu stark verdünntem Jodkaliumkleister so viel von einer Lösung reinen Kaliumnitrites zusetzte, dass in einer Probe davon ein paar Tropfen verdünnter Essigsäure sofort eine tiefdunkelblaue Färbung hervorbrachten. Als saure Flüssigkeiten benützte ich verdünnte Lösungen verschiedener anorganischer Säuren, einiger saurer Salze und ausserdem Harn, Milch und Bier.

Ein Tropfen verdünnter Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Phosphorsäure, sowie von Lösungen der Oxal-, Essig-, Wein-, Milch-, Apfel-, Citronen- und Bernsteinsäure, selbst der Salicyl-, Milchzucker-, Benzoë-, Ameisen-, Fumar-, Butter- und Valeriansäure reichten hin, die blaue Reaktion hervorzu- bringen. Ebenso verhielten sich Lösungen von Weinstein, saurem oxulsaurem Kali (Kleesalz), saurem phosphorsaurem Natron. Kohlensäure, sowie sehr schwache oder schwer lösliche Säuren, wie Borsäure, krystallinische arsenige Säure, Harnsäure, Carbonsäure, Gerbsäure hatten keinen Einfluss; in gleicher Weise verhielten sich Milch, Harn und Bier.

Letztere Erscheinung musste zunächst befremdend sein, da doch frischer normaler Harn vorzugsweise wegen seines Gehaltes an saurem phosphorsaurem Natron und Bier neben dem Kohlensäuregehalte wegen freier Milchsäure deutlich sauer reagiren, trotzdem aber auf die Reaktionsflüssigkeit unwirksam bleiben, obwohl nach den vorerst angestellten

Versuchen Milchsäure und saures phosphorsaures Natron deutlich reagirten. Als der Versuch auch mit Pikrinsäure ausgeführt wurde, zeigte eine Lösung derselben ebensowenig Einfluss auf die nitrithaltige Jodkaliumamylonlösung; die tiefblaue Färbung trat jedoch augenblicklich ein, nachdem einige Krystalle von Pikrinsäure hinzugebracht worden. Es kommt nämlich bei Hervorrufung der Reaktion auf den Grad der Verdünnung an, in welchem die Säuren oder sauren Salze gelöst enthalten sind und damit stimmt denn auch die beobachtete Thatsache überein, dass sehr schwache oder schwer lösliche Substanzen keine Wirkung äusserten.

Um mich von der Richtigkeit dieser Anschauung zu überzeugen, stellte ich in dieser Richtung einige Versuche an.

1 gramm englische Schwefelsäure (1,8 spec. Gew.) wurde mit einem Liter Wasser verdünnt. Ein Tropfen davon bewirkte sofort die Reaktion. Bei doppelter Verdünnung (1:2000) reagirten mehrere Tropfen der sauren Flüssigkeit deutlich in wenigen Secunden. Bei einer Verdünnung von 1:4000 äusserte selbst ein vierfaches Volumen der sauer reagirenden Flüssigkeit dem Jodkaliumpräparate zugesetzt keine Wirkung mehr. 1 gramm chemisch reine Salzsäure mit einem Liter Wasser verdünnt blieb ohne Wirkung; beim Verhältniss von 1:500 war die Reaktion deutlich. Chemisch reine Phosphorsäure im Verhältniss von 1:1000, von 1:500, sowie von 1:350 mit Wasser verdünnt gab keine Reaktion, dieselbe trat aber deutlich hervor bei einem Verdünnungsverhältniss von 1:250 nach dem Zusatze des dreifachen Volumens der verdünnten Säure. Verdünnte Oxalsäure im Verhältnisse von 1:2000 blieb selbst beim Zusatz des vierfachen Volumens unwirksam; beim Verhältniss von 1:1000 zeigte ein gleiches Volumen deutlich die Reaktion, ein doppeltes Volumen aber intensiv. Oxalsäure im Verdünnungsverhältniss von 1:500 gab beim Zusatz eines gleichen Volumens deutliche Reaktion, bei doppeltem Volumenzusatz

intensive Reaktion. Eine Verdünnung von 1:700 wirkte bei Zusatz eines dreifachen Volumens der Säure noch deutlich, bei der Verdünnung von 1:1000 entstand durch das fünffache Volumen keine Reaktion mehr.

Milchsäure reagirte bei einer Verdünnung von 1:100 im Zusatz einiger Tropfen deutlich, ebenso noch bei einer Verdünnung von 1:200. Von einer 1:500 verdünnten Säure musste man zur Hervorbringung einer deutlichen, aber später eintretenden Reaktion das doppelte Volumen zusetzen und bei einer Verdünnung von 1:800 blieb selbst ein Zusatz des sechsfachen Volumens auch nach längerer Zeit ohne Wirkung.

Diese Beispiele genügen, um darzuthun, dass zwar die meisten Säuren in ihren Verdünnungen noch auf Nitrite zersetzend wirken und somit auf Zusatz von Jodkaliumstärke Reaktion hervorrufen, dass es aber dabei stets auf die Natur und den Grad der Verdünnung der Säure ankomme. Beim Ansäuern von nitrithaltigen Flüssigkeiten dürfte sich daher zum Nachweise der salpetrigen Säure fast ausschliesslich Schwefelsäure empfehlen.

Um Nitrate in Nitriten zu entdecken — ein der Natur der Sache nach häufiges Vorkommen — ist die von Piccini angegebene Methode²⁾ nach meinen Versuchen sehr geeignet. Man löst die zu untersuchende Substanz nebst einer genügenden Menge Harnstoff in Wasser auf und fügt diese Lösung nach und nach zu einer Anflösung von Harnstoff in verdünnter Schwefelsäure, wartet bis die Zersetzung beendet ist und fügt dann Jodkaliumamylon zu, wobei die Flüssigkeit farblos bleiben muss. Tritt aber, nachdem man ein Stückchen Zink zugefügt hat, Blaufärbung ein, so lässt diess die Anwesenheit von Salpetersäure erkennen.

Aus der Angabe dieser Verdünnungsgrade erklärt sich auch der Umstand, wesshalb Jodkaliumkleisternitrit zum

2) Zeitschrift für analytische Chemie. 19. Jahrgang H. III. S. 354.

Nachweise von Schwefelsäure oder Salzsäure in künstlichem kohlensauren Wasser, so wie zur Prüfung von Bier, Milch und Harn nicht tauglich erscheint.

Die Empfindlichkeit der Jodkaliumnitritlösung ist nicht so gross, als die einer gut bereiteten Lakmustinktur. Wie schon aus vorstehenden Versuchen sich ergibt, wird Lakmustinktur noch deutlich roth gefärbt von einer stark verdünnten Säurelösung, welche auf die Jodkaliumamylonnitritlösung nicht mehr wirkt. Da indessen nach meinen Angaben Kohlensäure keinen zersetzenden Einfluss auf Nitrite auszuüben vermag, so habe ich es versucht, Jodkaliumamylonnitrit als Indikator in der Alkalimetrie und Acidimetrie in Anwendung zu bringen. Bekanntlich prüft man künstliches kohlensaures Wasser auf einen Gehalt an Mineralsäuren durch einen Zusatz von Lakmustinktur. Die durch das kohlensaure Wasser jedenfalls geröthete Lakmustinktur muss durch Aufkochen ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen für den Fall, dass die Röthung ausschliesslich von Kohlensäure herrührt, welche beim Aufkochen entweicht, bleibt die rothe Farbe nach dem Aufkochen theilweise unverändert ohne ganz zu verschwinden, so dient diess zum Beweise der Gegenwart fremder nicht flüchtiger Säuren. Diese vorübergehende durch Einwirkung der Kohlensäure eintretende Röthung ergibt sich selbstverständlich auch bei der Werthbestimmung der Soda oder Pottasche durch Normalschwefelsäure, es muss durch öfteres Aufkochen der Punkt getroffen werden, wobei die rothe Farbe stabil bleibt. Da nun die Kohlensäure durchaus nicht auf die Jodkaliumamylonnitritlösung wirkt, so könnte diese Lösung ein einfaches Mittel zur Werthbestimmung der Carbonate gewähren. Man hätte dabei den Vortheil, öfteres Aufkochen unterlassen zu können. Es müsste durch weitere Versuche festgestellt werden, ob die geringere Empfindlichkeit dieses Reagens im Vergleiche mit Lakmustinktur kein Hinderniss in den Weg stellt.
