Über die Natur der Jodstärke.

Von

M. KATAYAMA.

Mit 1 Figur im Text.

MYLIUS¹ hat zuerst beobachtet, daß die blaue Jodstärke nicht bloß die Stärke und das Jod, sondern auch das Jodid enthält. Die reine Lösung des Jods färbt den Stärkekleister nicht; aber wenn eine Spur Jodid vorhanden ist, wird die Farbe sofort erzeugt. MYLIUS hat den blauen Stoff durch Niederschlag mit Schwefelsäure aus seiner Lösung analysiert und dem Stoff die Formel $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4HJ$ gegeben.

Verschiedene Chemiker haben sich mit der Jodstärke beschäftigt, die teils die MYLIUSSchen Resultate bestätigten und teils nicht. KÜSTER² hat zuerst in etwas anderer Richtung gearbeitet. In einem Falle wurde die Stärke mit Jodjodkalium-Lösung geschüttelt und in einem weiteren wurde die Jodstärke zuerst in der Lösung erzeugt und dann mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Die Konzentration des Jods in der geschüttelten Stärke bzw. der niedergeschlagenen Jodstärke wurde mit der Konzentration des Jods in der entsprechenden Lösung verglichen. Es zeigte sich, daß die erste von der 5.—10. Wurzel der letzteren proportional ist. Hieraus hat KÜSTER geschlossen, daß der blaue Stoff eine feste Lösung des Jods in der Stärke ist.

MUSSET³ hat durch Beobachtungen mit Chininsulfatlösung und Dialyse geschlossen, daß die Jodstärke eine chemische Verbindung sei.

Die Analyse von HARZ⁴ von Jodstärkekleister ist von den MYLIUSSchen Zahlen nicht entfernt.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20** (1887), 689.

² *Lieb. Ann.* **283** (1894), 361.

³ *Pharm. Centrbl.*, Heft 1, S. 506; *Chem. Centrbl.* **1896** II, 661.

⁴ *Alkohol* 1898, S. 116; *Chem. Centrbl.* **1898** I, 1018.

FRIEDENTHAL¹ hat kryoskopisch Versuche angestellt, ist aber zu keinem definitiven Schluß gelangt.

ANDREWS und GÖTTSCHE² haben die Absorption des Jods in der kalten oder erhitzten Stärkelösung gemessen. Es wurden auch das Teilungsverhalten gegen Chloroform und die Änderung des Joddampfdruckes untersucht. Hiernach sei die Jodstärke ein dissoziierbares Additionsprodukt von Jod mit der je nach der Temperatur mehr oder weniger depolymerisierten Stärke.

HALE³ hat analytisch das Verhältnis von Jodid und Jod in Jodstärke bestimmt und bestätigte für die blaue Sorte die MYLIUSsche Zahl $HJ:J = 1:4$.

PADOA und SAVARI⁴ haben von der elektrolytischen Leitfähigkeitsbestimmung die Bildung einer Verbindung konstatiert. Das analytische Resultat ist ungefähr gleich wie das MYLIUSsche. Hieraus wurde die Jodstärke als ein Additionsprodukt von Jod, Stärke und Jodid angesehen. Die Jodstärke ist in der Lösung in ziemlich grober Suspension. So erhält man z. B. bei Zusatz von gewaschenem gefällttem Bariumsulfat zur Jodstärkelösung ein farbloses Filtrat. Die Stärkelösung wird im Gegenteil nicht vom Bariumsulfat mitgerissen.

Die folgenden Experimente wurden ausgeführt, um den Einfluß jedes Komponenten auf Bildung von Jodstärke zu untersuchen. Die Stärke wurde während einer Woche in kalte 7.5 % Salzsäure eingetaucht und dann gründlich gewaschen.⁵ Die in dieser Weise löslich gemachte Stärke ist zur Herstellung einer bestimmten Lösung viel bequemer als die gewöhnliche. Das Jod wurde in bekannter Weise durch Sublimieren gereinigt. Das Kaliumjodid war jodatfrei. Tetrachlorkohlenstoff wurde als Lösungsmittel benutzt. Dieses wurde fraktioniert bis es zwischen 0.2° destilliert.

Die Stärke und Kaliumjodidlösungen von bekannten Konzentrationen wurden in richtigem Verhältnis mit dem Wasser gemischt. 40 ccm von dem Gemisch wurden bei 25° mit 20 ccm von der Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt. Die Konzentration des Jods in Tetrachlorkohlenstoff wurde nach der Schüttelung durch die Titration mit ca. 0.001 norm. Thiosulfatlösung bestimmt. Das Ende

¹ *Centrbl. f. Physiol.* 13, 54; *Chem. Centrbl.* 1899 I, 1161.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 865.

³ *Amer. Chem. Journ.* 28 (1902), 438.

⁴ *Atti R. Accad. de Lincei Roma* [5] 14, 1. 467; *Chem. Centrbl.* 1905 I, 1593.

⁵ BEILSTEIN, *Organ. Chemie; Ergänzgsbd.* 1, S. 587.

der Reaktion wurde durch das Verschwinden der roten Farbe der Jodlösung konstatiert. Da eine solche sehr verdünnte Lösung von Natriumthiosulfat sich merkbar ändert, wurde sie oft mit der norm. Jodlösung kontrolliert. Die Konzentration der entwickelten blauen Farbe wurde in einem Kolorimeter bestimmt und es wurde angenommen, daß die Konzentration von Jodstärke mit der der Farbe proportional ist.

Das Kolorimeter ist hauptsächlich nach dem DONNANSchen¹ aufgebaut worden (Abb. 1.).

Abb. 1.

Der Lichtstrahl der Gasglühlampe (A) ist von dem ebenen Spiegel (B) reflektiert und geht durch zwei Löcher (L) im Boden (G) des Kolorimeters. Darauf sind die zwei Meßröhrchen (C_1 , C_2) gelegt. Die zwei Strahlen, die von diesen Röhrchen aufsteigen, sind von den zwei kleinen Spiegeln M_1 , M_2 wieder reflektiert und erreichen den Okular O. An der hinteren Seite des Spiegels (m_1) befindet sich ein kleines Loch in dem Amalgamstück und dieses läßt den Strahl von M_2 durchgehen. Wenn man von O beobachtet, so sieht man zwei konzentrische Kreise und das Verschwinden der Grenzlinie zwischen den beiden Kreisen entspricht den gleichen Farbkonzentrationen in den Meßröhrchen (C_1 und C_2). Die Länge der Meßröhrchen beträgt ca. 10 cm und die Länge der Lösungsschicht in den Röhrchen ist unter Zuhilfenahme von zwei dünneren Röhrchen (S_1 , S_2) geändert, die sich

¹ Zeitschr. phys. Chem. 19 (1896), 467.

durch die Gummideckel der Mefsröhren hin- und herschieben können. Das Wasser eines sehr großen Thermostats läuft in das eine Rohr (t) ein und durch das andere Rohr (p) aus und hält die Temperatur des Kolorimeters bei $25^{\circ} \pm 0.5$. Wenn die Farbenkonzentration mittelmäßig ist, so ist der Versuchsfehler ca. 1 %, aber für sehr dünne oder dunkle Farbe kann man 10 % Fehler nicht vermeiden.

In den folgenden Tabellen bezeichnet C_p die Konzentrationen der Farbe, von denen die erste in jeder Serie als die Einheit angenommen wird. C_s ist die Konzentration der Stärke, C_{k_I} die von Kaliumjodid, C_I die des Jods im Tetrachlorkohlenstoff. Die Konzentrationen sind in g-Molekül pro Liter ausgedrückt. Für die Stärke wurde das Molekulargewicht entsprechend der Formel $C_6H_{10}O_5$ angenommen.

Erste Serie:

Die Beziehung zwischen der Konzentration der Stärke und der der Jodstärke.

Die Jodkonzentration konstant: $C_I = 0.0025$ Mol.

Die Kaliumjodidkonzentration auch konstant: $C_{k_I} = 0.0005$ Mol.

$C_s \cdot 10^4$	C	$C_s \cdot 10^4 / C$
0.6	1.00	0.60
0.9	1.54	0.58
1.2	1.80	0.67
1.5	2.54	0.59
1.8	3.10	0.58
2.1	3.55	0.59
2.4	4.39	0.55
2.7	4.62	0.58
3.0	5.06	0.59
		Mittel: 0.59

Man sieht, daß die Konzentration der Jodstärke mit derjenigen der Stärke proportional ist, wenn andere Komponenten ihre Konzentration nicht ändern.

Zweite Serie:

Die Beziehung zwischen der Konzentration des Jods und der von Jodstärke.

Die Stärkekonzentration konstant: $C_s = 0.0006$ Mol.

Die Kaliumjodidkonzentration auch konstant: $C_{k_I} = 0.0005$ Mol.

$C_1 \cdot 10^5$	C	$C_1 \cdot 10^5 / C$
8.7	1.00	8.7
12.7	1.53	8.3
15.3	1.93	7.9
20.7	2.59	8.0
24.7	3.21	7.7
29.2	3.72	7.9
33.9	4.11	8.2
37.0	4.20	8.8
42.5	4.77	8.9
47.5	5.34	8.9
		Mittel: 8.3

Hieraus sieht man, daß die Konzentration der Jodstärke mit der des Jods auch proportional ist, wenn die Konzentrationen von anderen Komponenten konstant sind. Wenn man den Teilungskoeffizienten von Jod zwischen dem Tetrachlorkohlenstoff und dem Wasser gleich 85 ansetzt, so liegt im obigen Falle die Konzentration vom Jod im Wasser zwischen 0.000001 und 0.000005 Mol. Daher kann man sagen, daß die anderen Komponenten im großen Überschuß waren, und ihre Konzentration nicht geändert haben.

Dritte Serie:

Die Beziehung zwischen der totalen Konzentration von Kaliumjodid und der von Jodstärke.

Die Konzentration von Jod ist ca. 0.00025. Da die Lösung sehr verdünnt war, so hat sich die Konzentration beim Schütteln mit der Wasserlösung etwas geändert. Die beobachteten Werte der Farben (C_F) wurden deshalb unter Zuhilfenahme des oben beobachteten Gesetzes, daß die Konzentrationen von Jod und Jodstärke gegenseitig proportional sind zu den Werten nachgerechnet, die der Jodkonzentration des ersten Versuches in jeder Serie entsprechen. Die so korrigierten Werte sind unter $C_{kor.}$ wiedergegeben. Diese Korrektur ist bei (a)- und (c)-Serie immer positiv, da man gleiche Quanta von Jodlösung genommen hat. Bei (b)-Serie wurde das Volumen von Jodlösung geändert, um die Korrektur möglichst klein zu machen.

(a)-Serie:

Die Konzentration von Stärke = 0.0003 Mol.

$C_k \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_k \cdot 10^4 / C_{kor.}$
1.29	1.00	1.00	1.29
1.55	1.40	1.43	1.08
2.01	2.11	2.16	0.93
2.57	2.68	2.81	0.92
3.09	3.11	3.30	0.94
3.61	3.45	3.82	0.94

(b)-Serie:

Die Konzentration von Stärke = 0.0006 Mol.

$C_k \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_{k1} \cdot 10^4 / C_{kor.}$	$C_{k1} \cdot 10^4 / C_{kor.}^{1/2}$
0.79	1.00	1.00	0.79	0.79
1.05	2.02	1.99	0.52	0.74
1.58	3.49	3.47	0.45	0.85
2.11	6.63	6.33	0.32	0.83
2.64	9.14	9.10	0.29	0.87
3.69	12.43	12.92	0.30	1.05

(c)-Serie:

Die Konzentration von Stärke = 0.0012 Mol.

$C_k \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_{k1} \cdot 10^4 / C_{kor.}$	$C_{k1} \cdot 10^4 / C_{kor.}^{1/2}$
1.06	1.00	1.00	1.06	1.06
1.32	1.78	1.78	0.74	1.09
1.57	2.67	2.72	0.58	1.13
1.85	4.48	4.65	0.41	1.12
2.12	5.60	5.82	0.38	1.19
2.38	6.78	7.25	0.35	1.26
2.64	8.13	9.02	0.32	1.31

Die Beziehung der Jodstärke gegen Kaliumjodid ist nicht so einfach wie gegen Stärke und Jod. Wenn Kaliumjodid sehr verdünnt ist, so ist der Einfluss groß und die Konzentration der Jodstärke ist proportional zur zweiten oder dritten Potenz der Kaliumjodidkonzentration. Je konzentrierter das Kaliumjodid ist, desto kleiner wird sein Einfluss. Dieser Einfluss hängt auch von der Stärkekonzentration ab und ist größer für konzentrierte Stärkelösung als verdünntere. Die Berechnung wurde nur auf der totalen Konzentration von Jodid aufgeführt. Die wirkliche Konzentration vom Jodion ist nicht bekannt, da das Jodid in fünf Teile, d. h. J' , KJ , J_3' , KJ_3 und Jodstärke geteilt ist.

Vierte Serie.

Die Beziehung zwischen der totalen Konzentration von Jodion und derjenigen der Jodstärke.

Die Konzentration der Stärke = 0.0006 Mol.

Die Konzentration des Jods ist ca. 0.00025 Mol.

Die Konzentration des Kaliumions = 0.000528 normal.

Um die Konzentration des Kaliumions konstant zu halten, wurde es einer Kaliumnitratlösung von bekannter Konzentration in der der Änderung vom Kaliumjodid entsprechende Menge hinzugesetzt. C_k und

C_1 , in folgenden Tabellen bezeichnen die Totalkonzentrationen der Kalium- und Jodionen.

$C_1 \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_1 \cdot 10^4 / C_{kor.}$	$C_1 \cdot 10^4 / C_{kor.}^{1/2}$
1.31	1.00	1.00	1.31	1.31
1.58	1.72	1.75	0.90	1.19
1.85	2.55	2.60	0.71	1.15
2.64	4.18	4.26	0.62	1.28
3.70	4.89	5.03	0.74	1.65
5.28	5.77	6.19	0.85	2.12

Fünfte Serie.

Die Beziehung zwischen der totalen Konzentration des Kaliumions und derjenigen der Jodstärke.

Die Konzentration der Stärke = 0.0006 Mol.

Die Konzentration des Jods ist ca. 0.00025 Mol.

Die Konzentration des Jodions = 0.000528.

Die Konzentration des Kaliumions wurde durch Hinzusetzen von Kaliumnitratlösung geändert.

$C_k \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_k \cdot 10^4 / C_{kor.}$
5.28	1.00	1.00	5.3
10.34	2.70	2.81	3.7
15.40	3.40	3.64	4.2
20.46	3.71	3.97	5.1
28.05	4.22	4.61	6.1

Von den vierten und fünften Serien sieht man, daß sowohl das Jodion als auch das Kaliumion zur Bildung von Jodstärke beiträgt, wenn das Nitration keinen Einfluß hätte. Der Einfluß von Jodion ist viel größer als derjenige von Kaliumion.

Wenn man annimmt, daß die Überlegung nach der Phasenlehre und dem Massenwirkungsgesetze in diesem Falle anwendbar ist, so kann man aus den beschriebenen Beobachtungen folgenden Schluß ziehen. Bezüglich des Zustandes der betreffenden Stoffe sind sechs Fälle möglich.

1. Die Stärke bildet eine Phase; die Jodstärke bildet auch eine Phase und ist eine chemische Verbindung.

2. Die Stärke bildet eine Phase; die Jodstärke bildet eine Lösung und ist eine chemische Verbindung.

3. Die Stärke bildet eine Phase; die Jodstärke ist eine feste Lösung und bildet deshalb auch eine Phase.

4. Die Stärke bildet eine Lösung; die Jodstärke bildet eine Phase und ist eine chemische Verbindung.

5. Die Stärke bildet eine Lösung; die Jodstärke bildet auch eine Lösung und ist eine chemische Verbindung.

6. Die Stärke bildet eine Lösung; die Jodstärke ist eine feste Lösung und bildet eine Phase.

Im Falle (1) muß die echte Konzentration von Stärke und Jodstärke in der Lösung konstant sein. Deshalb kann, wenn die Konzentration von Jodid konstant ist, nur ein einziger Wert für die Jodkonzentration möglich sein, die das Koexistieren beider Phasen gestattet. Für kleinere Konzentration des Jods ist keine Jodstärke gebildet und für größere Jodkonzentration muß alle Stärke in Jodstärke umgewandelt sein. Dieses widerspricht der Beobachtung, da die Menge von Jodstärke sich tatsächlich mit der Jodkonzentration ändert.

Im Falle (2) muß die echte Konzentration von Stärke in der Lösung konstant sein. Wenn die Konzentrationen vom Jod und Jodid konstant sind, muß die Konzentration der Jodstärke von der Menge der Stärke unabhängig sein. Aber das gerade Gegenteil ist in den Beobachtungen Erster Serie gefunden.

Wenn man die Fälle (4) und (5) aufnimmt, so sieht man folgende Schwierigkeit. Da nach den Beobachtungen Zweiter Serie die Konzentration des Jods mit derjenigen von Jodstärke proportional ist, so muß die Jodstärke ein Molekül vom Jod enthalten, wenn die Jodstärke eine chemische Verbindung wäre. Andererseits sieht man nach den Beobachtungen Dritter Serie, daß die Konzentration von Jodstärke mit der zweiten und dritten Potenz derjenigen von Jodid proportional ist. Folglich muß die Jodstärke wenigstens drei Atome Jodion in sich enthalten. Dann muß die Quantität vom Jodid in der Jodstärke größer als diejenige von Jod sein. Nach der Analyse von MYLIUS und anderen Autoren ist aber das Verhältnis von Jod und Jodid ca. $2J_2 : J$. Das widerspricht der obigen Überlegung.

Endlich bleiben nur die Fälle (3) und (6) aufnehmbar. Beide zeigen, daß die Jodstärke als eine feste Lösung eine Phase bildet.

Das verwickelte Verhalten vom Jodid gegen die Jodstärke könnte man in folgender Weise erklären. Wenn ein Ion von einem Lösungsmittel nach einem anderen aufgenommen wird, so gibt es beim Auflösen immer eine Potentialdifferenz zwischen den Lösungsmitteln, die in der Weise wirken, daß weiteres Auflösen des Ions verhindert wird. Wenn das Jodion in der Stärke sich löst, so wird die feste Lösung negativ gegen das Wasser. COEHN¹ fand wirklich,

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1897), 65.

daß sich die Jodstärke bei der Elektrolyse nach der Anode bewegt. Dieser Potentialunterschied wird weiteres Auflösen von Jodion verhindern. Deshalb wird für höhere Konzentrationen von Jodid im Wasser die Konzentrationsvermehrung kaum einen Einfluß auf Jodstärke haben.

Wenn die Quantität von Stärke klein ist, wird die Stärke schneller mit dem Jodion gesättigt, als wenn sie in größerer Quantität vorhanden ist. Folglich muß der Einfluß von Jodid in gleicher Konzentration für die verdünnte Stärkelösung kleiner als für die Konzentriertere sein. Die Beobachtungen der dritten Serie zeigen gerade dieselben Beziehungen.

KÜSTER fand in seinem Experiment, daß die Konzentration von Jod in Jodstärke von der 5.—10. Wurzel der Jodkonzentration im Wasser proportional ist. Nach obiger Überlegung sollen beide Konzentrationen miteinander einfach proportional sein. Da die Bedingungen von Experimenten in beiden Fällen sehr verschieden sind, kann man das Resultat nicht direkt vergleichen. KÜSTER hat mit der niedergeschlagenen Jodstärke gearbeitet und mit der totalen Jodkonzentration im Wasser berechnet. In oben beschriebenem Experimente wurden sehr verdünnte Lösungen genommen und die Konzentration des Jods als proportional mit derjenigen in Tetrachlorkohlenstoff angenommen. Die kolloidalen Partikel existieren im Wasser, da ihre Oberflächenspannung durch den Potentialunterschied kompensiert wird.¹ Beim Niederschlagen durch Zusatz von anderen Elektrolyten wird dieser Potentialunterschied abgenommen und nur die Oberflächenspannung kann seine Wirkung ausüben. So ist es begreiflich, daß die Teilungsverhältnisse der suspendierten und niedergeschlagenen Jodstärke sehr verschieden voneinander sein können.

Diese Arbeit wurde im Jahre 1902 im Chemischen Laboratorium an der Tokio-Universität ausgeführt. Ich möchte hier dem Herrn Prof. IKEDA für die freundliche Hilfeleistung meinen besten Dank aussprechen.

¹ BREDIG, *Anorganische Fermente*, S. 16, (1901).

Tokio, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1907.