

Vorläufige Notiz über ein neues Reagens auf alkalisch reagirende Flüssigkeiten und auf salpetrigsaure Salze

Autor(en): **Goppelsröder, Friedrich**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **46 (1862)**

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-89918>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Vorläufige Notiz über ein neues Reagens auf alkalisch reagirende Flüssigkeiten und auf salpetrigsaure Salze.

Von **Dr. Friedrich Goppelsröder.**

Mitgetheilt der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Luzern
den 24. September 1862.

Bei einer seit 2 Jahren begonnenen Arbeit über Farbstoffe widmete ich u. A. meine Aufmerksamkeit den bekannten Malvenblumen (*flores malvæ arboreæ*). Kocht man die Blumenblätter mit destillirtem Wasser aus, so erhält man eine klare, klebrige Flüssigkeit von nicht schöner violetter Farbe, welche durch Säuren in karmesinroth verwandelt wird. Sättigt man die Säure sorgfältig mit einem Alkali, so wird die violette Farbe wieder hergestellt, und bei Mehrzusatz von Alkali geht das Violet in Grün über. Zieht man die Malvenblumen statt mit destillirtem Wasser mit Brunnen- oder Flusswasser aus, so erhält man keine violette, sondern eine schmutzig graugrüne gefärbte Lösung. In dem mit destillirtem Wasser erhaltenen Auszug färbt sich Papier, Cendre de rose, in dem mit Säuren versetzten Rosa.

Das erstere Papier reagirt auf Säuren, das rothe Papier auf alkalisch-reagirende Substanzen. Ueber die Empfindlichkeit ersteren Papiere habe ich aus Mangel an Zeit noch keine genügenden Versuche angestellt; die folgende Notiz beschränkt sich auf das rothe Papier.

Anmerkung: Die Buchstaben Cp. bedeuten Curcumpapier, RLp. rothes und BLp. blaues Lakmuspapier, RMblp. rothes Malvenblumenpapier.

I. *Reaktion des rothen Papiers in alkalisch-reagirenden Flüssigkeiten.* Die ersten Versuche wurden mit Quell-, Brunn- und Flusswasser angestellt. In den Wasserstrahl des Brunnens meines Laboratoriums wurden gleichzeitig ein rothes Lakmus-, ein gelbes Curcuma- und ein rothes Malvenblumenpapier gehangen. Der rothe Lakmusstreif zeigte nach einer Minute einen kaum wahrnehmbaren bläulichen Schein, der Curcumastreif erst nach 5 Minuten einen bräunlichen Schimmer, der rothe Malvenblumenstreif aber färbte sich schon nach 16 Sekunden schwach- und nach einer Minute sehr stark blauviolet. Ebenso verhielten sich die drei Papiere im Wasserstrahle anderer laufender Brunnen Basels, welche in einem Litre durchschnittlich 0,3 bis 0,4 gr. feste Bestandtheile (hauptsächlich kohlen sauren Kalk) enthalten. In geschöpftem Brunnenwasser färbte sich Cp. nach 6 Minuten leise bräunlich, das RLp. leise bläulich, das rothe Malvenblumenpapier sogleich violet, nach 2½ Minuten stark violettblau und nach 5 Min. grau. RMblp. verlor seinen violetlichen Ton und ging in grau über. Lag ein rother Malvenblumenstreif wenige Minuten in einem Brunnwasser, oder in sonstigen schwach alkalisch-reagirenden Flüssigkeiten, so wurden diese nach Entfernung des Streifens und nach Zusatz einer Säure röthlich gefärbt. Der rothe Farbstoff löst sich in sehr verdünnten alkalisch-reagirenden Flüssigkeiten zu einer so hellgrünlich gefärbten Lösung auf, dass man ihre Farbe wahrzunehmen nicht im Stande ist. Nach Zusatz einer Säure aber scheidet er sich aus seiner grün gefärbten Verbindung mit der ihm eigenthümlichen und in höchst verdünnten Lösungen wahrnehmbaren rothen Farben aus.

Nach dreitägigem Liegen in den vor Luft geschützten Wassern blieb Cp. unverändert, RLp. wurde violettblau und der rothe Malvenblumenstreif grünlichgrau. Nach dreitägigem Liegen in vor Luft geschütztem (bei Basel geschöpftem) Rheinwasser, welches in einem Litre nur 0,1788 gr. feste Bestandtheile enthielt, färbte sich RLp. violettlichblau, Cp. gar nicht und RMblp. grünlichgrau.

Im Wiesenwasser, welches in einem Litre nur 0,0724 gr. feste Bestandtheile enthielt, und nur spurenweise auf Kalk reagierte, blieb nach dreitägiger Einwirkung RLp. und Cp. völlig unverändert, RMblp. wurde schmutziggrau. Nach vierzehntägigem Liegen in den folgenden in wohlverwahrten Flaschen aufbewahrten Wassern sahen die Streifen auf folgende Weise aus:

a) Im Brunnwasser: Cp. hatte eine gelbe Farbe mit schmutzigem Schein,
 RLp. eine violettbläuliche Farbe,
 RMblp. eine schwach graugrüne.

Die Brunnwasser zeigten keinen faulen Geruch.

b) Im Rheinwasser: Cp. hatte eine schmutziggelbe Farbe,
 RLp. war beinahe entfärbt, mit bloßem schmutzigen Schein,
 RMblp. verhielt sich wie RLp.

Das Rheinwasser roch faulig.

c) Im Wiesenwasser: Cp. war nur noch schwach gelb,
 RLp. und RMblp. beinahe entfärbt.

Das Wiesenwasser roch faulig.

d) In einem Sodwasser: Cp. war nur noch schwach gelb,
 RLp. bläulichviolettlich,
 RMblp. schwach graugrünlich.

Das Wasser roch nicht faulig und

enthielt in einem Litre 1,0694 gr. feste Bestandtheile, darunter viel kohlsauren Kalk.

Diese, sowie alle bis dahin angestellten Versuche, beweisen die empfindlichere oder rascher wahrnehmbare Reaction des rothen Malvenblumenpapiers in alkalisch-reagirenden Flüssigkeiten; die zuletzt erwähnten Versuche deuten hin auf die Anwendbarkeit der gefärbten Papiere, namentlich des rothen Lakmus- und rothen Malvenblumenpapiers zum Nachweis der in Quelle-, Brunn- und Flusswassern enthaltenen organischen Substanzen. In allen Wassern, welche organische Substanzen enthalten, werden die zwei Papiere nach kürzerer oder längerer Zeit entfärbt, während in solchen Wassern, welche frei davon sind, beide Papiere, die in Folge der Gegenwart alkalischer Substanzen angenommene blaue oder grüne Färbung mehr oder weniger vollständig beibehalten. Einen lösenden Einfluss üben die alkalischen Bestandtheile der Wasser für sich allein schon aus, so dass sich die Farben niemals vollständig erhalten.

Für den Geologen möchte die Empfindlichkeit des Malvenblumenpapiers von einigem Interesse sein, indem er sich dadurch auf Excursionen über die Qualität einer Quelle (respektive Kalkgehalt) in kürzerer Zeit als mit den andern Papieren Aufschluss zu verschaffen vermag. In 3 dicht bei einander zu Tag getretenen Quellwassern reagierten die Reagenspapiere folgendermassen:

In der Quelle Nr. 1 zeigte RLp. erst nach 60 Minuten einen schwachen violetlichen Hochschein, in 2½ Minuten war es schwach violetlich; noch indifferenter war Cp.; RMblp. aber nahm schon nach 15 Minuten einen violetlichen, nach 20 Minuten einen blauvioleten Schein an, und nach Verfluss von 30 Minuten war es ziemlich stark blau gefärbt. Ein ge-

ringer Unterschied zeigte sich in Quelle Nr. 2. In der Quelle Nr. 3 wurde aber Rothmalvenpapier nach ebenfalls 30 Sekunden weit stärker blau gefärbt, wie in den Quellen Nr. 1 und 2. Die violettliche Färbung, welche RLP. in der beinahe fünffachen Zeit in den 3 Quellen zeigte, war für das Auge zu hell, als dass es die feinen Unterschiede wahrzunehmen im Stande gewesen wäre. Rothmalvenblumenpapier allein zeigte somit in Quelle Nr. 3 einen grössern Kalkgehalt wie in Nr. 1 und 2 an; dieses bestätigte sich auch durch die Analyse der 3 Quellwasser:

Quelle Nr. 1 enthielt in 1000 cc. = 0,256 gr. feste Bestandtheile, darin 0,2439 gr. kohlsauren Kalk.

Quelle Nr. 2 enthielt in 1000 cc. = 0,2588 gr. feste Bestandtheile, darin 0,2491 gr. kohlsauren Kalk.

Quelle Nr. 3 enthielt in 1000 cc. = 0,2960 gr. feste Bestandtheile, darin 0,2621 gr. kohlsauren Kalk.

In Natronlösung, mit einem Gehalt von $\frac{1}{500,000}$ caustischen Natrons, zeigte Cp. und RLP. nach einer Viertelstunde kaum einen bräunlichen und bläulichen Schein, RMblp. war aber nach 5 Minuten grau-violettlich gefärbt. Die Empfindlichkeit des Papieres geht viel weiter, doch wäre es eine unnütze Aufgabe, deren Grenze eher zu bestimmen, als bis das zur Lösung des Natrons angewandte destillirte Wasser frei von Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak dargestellt werden kann.

Ein weiterer Beweis für die Empfindlichkeit des Papieres zeigt sich beim freien Aufbewahren desselben in bewohnten Räumen, wo es sich nach kurzer Zeit violettlich bis bläulich-violettlich färbt, während RLP. und Cp. unverändert bleiben. Nur in der freien Luft, oder in wohlzugestöpselten Gläsern lässt sich das Papier aufbewahren. In der Nähe von Abtritten erleidet es rasch eine Veränderung.

II. *Verhalten des rothen Papierees gegen salpetrigsaure Salze.* In jedem destillirten Wasser färbt es sich schwach violet. Es wurde in verschiedenen Destillirblasen und zu wiederholten Malen destillirtes Wasser dargestellt und stets erhielt ich darin, wenn auch Jodkalium-Stärkekleister mit Schwefelsäure nur eine sehr schwache Reaction auf Nitrite gaben, das heisst erst nach einer Viertelstunde eine schwache bläuliche Färbung verursachten, eine violettliche, nach einigen Minuten bläulichviolette Färbung des Reagenspapierees.

Nicht nur in solchem destillirten Wasser, welches gegen RLP. sich indifferent verhält, färbt sich RMblp. violettlich, sondern auch in schwach saurem. Versetzt man destillirtes Wasser mit soviel verdünnter Schwefelsäure, dass darin RLP. eben violettlich wird, so färbt sich darin Rothmalvenblumenpapier schwach violettlich. Bei Mehrzusatz von Schwefelsäure wird der Farbstoff abgelöst, somit die Reaction verhindert.

Wie das destillirte Wasser verhält sich auch ein jedes Regenwasser, dessen steter Gehalt an salpetrigsaurem Ammoniak genügend dargethan worden ist. Schon nach einer Sekunde färbt sich darin der Streif violettlich bis blauviolett. Setzt man auch Schwefelsäure bis zur schwachviolettlichen Färbung von blauem Lakmuspapier zu, so wird der Streif dennoch violett.

Wird ferner ein Quell-, Brunn- oder Flusswasser mit soviel Säure versetzt, dass Blp. eben violetröthlich wird, so färbt sich der Malvenblumenstreif baldigst violett bis blauviolett. Die Reaction im Regen-, im destillirten und im schwach angesäuerten Brunnwasser schreibe ich dem in allen diesen Wassern enthaltenen salpetrigsauren Ammoniak zu, welches selbst da noch, wo der Jodkalium-Stärkekleister

unter Mitwirkung von Schwefelsäure unverändert bleibt, auf den Malvenblumenfarbstoff reagirt.

Eine Lösung von chemisch-reinem kristallisirtem salpetersaurem Ammoniak reagirte weder auf BLP. noch auf RLP. und Cp., Malvenblumenpapier wurde schwach violetlich gefärbt, was nur dem zur Lösung des Salzes angewandten destillirten Wasser zuzuschreiben ist. Nach Reduktion der Lösung mit Zinkamalgam wurde darin RLP. blau, BMblp. und RMblp. aber grün. Zur Saturation des durch die zu weit geschrittene Reduktion frei gewordenen Ammoniaks wurde die salpetrigsaure Ammoniaklösung mit Schwefelsäure bis zur schwachrothen Färbung des BLP. versetzt, wornach sich RMblp. sogleich violet, alsdann blauviolet und zuletzt beinahe reinblau färbte, BMblp. wurde etwas blässer und nahm einen grünlichgrauen Schein an. Wurde jedoch soviel Schwefelsäure zugesetzt, dass BLP. und BMblp. stark geröthet wurden, so blieb RMblp. unverändert roth.

Eine salpetersaure Ammoniaklösung, welche sich gegen Reagenspapiere ganz indifferent verhielt, reagirte nach zehntägigem Zusammenstehen mit Schnitzeln schwedischen Papiers folgendermassen: Nach 11 Minuten langem Liegen in der Lösung färbte sich weder Cp. noch RLP., RMblp. aber wurde schon nach $\frac{1}{2}$ Minute rothviolet, nach $2\frac{1}{2}$ Minuten blauviolet und nach 11 Minuten beinahe blau. Dasselbe geschah auch nach vorsichtigem Ansäuren der Lösung.

In einer Lösung von salpetersaurem Kali wird RMblp. bloß schwach violet, was ebensowohl dem destillirten Wasser wie Spuren von salpetrigsaurem Kali zugeschrieben werden kann. Wird jedoch die Lösung mit Zink reduziert, und bei allfällig zu weit geschrittener Reduktion Schwefelsäure bis zur violetröthlichen Färbung des BLP. zugesetzt, so färbt sich RMblp. blauviolet. Wie die reduzierte Lösung des sal-

petersauren Kalis verhält sich eine Lösung gewöhnlichen Salpeters; gibt dieselbe nach der bekannten Methode mit Jodkalium u. s. w. selbst nach längerer Zeit erst eine schwache röthliche Färbung und färbt sich darin weder RL. noch C., so verändert sich dennoch die Farbe des RMblp. in violettblau. Wie salpetrigsaures Ammoniak und salpetrigsaures Kali verhält sich auch salpetrigsaures Natron.

III. *Verhalten des rothen Papiers gegen thierische Flüssigkeiten und gegen Pflanzensäfte.*

Das rothe Papier färbt sich in den thierischen Flüssigkeiten und in den Pflanzensäften, sowohl wenn dieselben neutral als auch schwach angesäuert sind.

Zu ungefähr 100 Malen untersuchte ich den zu verschiedenen Zeiten von gesunden und kranken Individuen gelassenen Harn und stets erhielt ich eine blauviolette Färbung des Papiers. Harn, welcher RL. bläulich färbt, verändert Malvenpapier zuerst in blauviolett, dann in blau, zuletzt in grün; versetzt man ihn jedoch mit verdünnter Schwefelsäure bis zur rothen Färbung von BLp., so wird RMblp. nicht mehr grün, sondern blauviolett. Selbst bei starkem Ansäuern färbt sich das Papier noch blauviolett; geht jedoch die Menge der Säure über eine gewisse Grenze, so übt sie ihre lösende Eigenschaft auf den rothen Farbstoff aus.

Rührt man frische feste Excremente mit Wasser an, so erhält man in der filtrirten Lösung eine blauviolette, oft blaue Färbung des Malvenpapiers. Säuert man die Flüssigkeit schwach an, so entsteht dennoch die Farbenveränderung. Wie der Harn und die festen Excremente verhielten sich alle bisher untersuchten thierischen Flüssigkeiten, so namentlich auch das Blut.

Die Galle färbt das Papier violett bis dunkelblauviolett. Die Galle eines frisch geschlachteten Ochsen z. B., welche

RLp. schwach bläulich färbte, wurde bis zur schwach röthlichen Färbung von Blp. mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wornach sich Malvenpapier ziemlich dunkelblauviolett färbte; selbst nach Zusatz von soviel Schwefelsäure, dass sich BLp. stark röthete, wurde das Malvenpapier stark blauviolett gefärbt. Nach und nach aber entfärbte es sich bis zur sehr schwach blauviolettlichen Färbung. Diese Entfärbung beobachtete ich in vielen Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten, jedoch vermag ich ihre Ursache nicht anzugeben.

Die Milch reagirte folgendermassen:

- a) Einige Tage alte Milch färbte BL. stark roth, Malvenpapier blauviolett.
- b) Gute frische Milch färbte Malvenpapier sogleich blauviolett, dann blau; nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur stark rothen Färbung wurde Malvenpapier dennoch blauviolett.

Die Pflanzensäfte reagirten ebenso. Werden Pflanzenblätter mit Wasser zerquetscht, so färbt sich Malvenpapier in dem Auszuge violett bis blauviolett. Ich traf noch kein einziges Blatt an, welches nicht diese Reaction gezeigt hätte. Zerstampfte ich z. B. die Blätter von *Catalpa syringæ folia* mit Wasser, so wurde Malvenpapier hierin erst violett, dann ziemlich dunkelblauviolett, während sich die übrigen Reagenspapiere nicht veränderten. Andere Blätter ertheilten dem Wasser eine schwach saure Reaction, trotzdem färbte sich Malvenpapier violett bis blauviolett. Wie die Blätter verhielten sich die andern Pflanzentheile, so die Blumenblätter, die Blüten, die Stengel und Früchte, wenn auch oft in geringerm Maasse.

Steckt man in den in eine Runkelrübe gemachten frischen Schnitt die Reagenspapiere, so färbt sich, wenn man beide Theile der Runkelrübe gegeneinanderpresst, weder

RL. noch C., BL. färbt sich roth und Malvenpapier wird dunkelblauviolett. Zieht man frische Runkelrübenscheiben mit Wasser aus, so werden in der filtrirten Flüssigkeit RL. und C. nicht verändert, BLp. geröthet und Malvenpapier erst violett, alsdann dunkelblauviolett bis violettblau, um nach und nach heller zu werden. Im wässerigen Decoct der Runkelrübenblätter färbten sich RL. und C. nicht, BL. wurde hellroth, Malvenpapier erst blauviolett, nach und nach schmutzgrau. Die Stengel der Rübe ertheilten dem damit gekochten Wasser die Eigenschaft, RMblp. sogleich violett und baldigst blauviolett zu färben, während C. und RL. sich nicht veränderten. Presst man einen Malvenstreifen zwischen 2 durch frischen Schnitt erhaltene Theile einer Birne, so wird er überall, wo der Saft damit in Berührung kommt, stark blauviolett, BMblp. wird röthlicher und BL. stark roth. Im Wasser, womit die Birnenscheiben zerquetscht wurden, farbte sich Malvenpapier blauviolett und BLp. stark roth. Wie die Birnen verhielten sich Aepfel, Pflaumen, Pfirsiche u. s. w. Die Zwiebeln zeigen eine starke Reaction, indem sie trotz ihres grossen Gehalts an Säure eine starke blauviolette Färbung bewirken. Das Wasser, womit die Zwiebeln ausgezogen werden, färbt BL. stark roth und Malvenpapier stark violett; nach einer Stunde aber ist die Farbe bedeutend gebleicht.

Ueber die Ursache der Färbung des Malvenpapiers in Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten eine Ansicht auszusprechen, wäre noch zu sehr verfrüht, obschon wohl eine Möglichkeit vorhanden wäre, dass auch hier die Nitrite mitwirken. Wie bekannt, erhält man in vielen Pflanzensäften mit Jodkalium, Stärkekleister und Schwefelsäure eine Reaction auf Nitrite, in vielen andern hindert aber die Gegenwart gewisser Körper die Erscheinung der Jodreaction. Eine Fortsetzung der begonnenen Arbeit wird wohl ermitteln,

welcher Substanz oder welchen Substanzen die Färbung des Malvenpapiers in den Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten zuzuschreiben ist.

Möchte diese vorläufige Notiz darauf aufmerksam machen, wie viel wir noch im Kapitel der Farbstoffe zu suchen haben. Die Möglichkeit ist vorhanden, und die Aufgabe eine wichtige, nicht nur solche Reagenspapiere für die analytische Chemie zu gewinnen, welche sich durch Säuren oder Basen verändern, sondern auch solche, welche die Gegenwart anderer Substanzen, selbst in complizirten Gemischen, wie die Pflanzensäfte und thierischen Flüssigkeiten es sind, zu constatiren im Stande sind.

Vorläufige Notiz über eine die Jodstärke-Reaction maskirende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen.

Von Dr. Friedrich Göppelsröder.

Ergänzung einer der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Luzern am 24. September 1862 gemachten Mittheilung.

Anfangs August beobachtete ich an einigen unorganischen Substanzen die Eigenschaft die Bläuung der Stärke durch Jod zu maskiren; sei es nun, dass die Reaction blos verlangsamt oder unter Umständen ganz verhindert werde. Meine ersten Versuche geschahen mit schwefelsaurem Kali, = Natron und = Ammoniak, mit der schwefelsauren Magnesia und = Thonerde, sowie mit Kalialaun. Anfangs September theilte ich diese Beobachtungen Hrn. Prof. Schönbein mit, und erfuhr zu meiner Ueberraschung und grossen Freude, dass Hr. Schönbein zu eben derselben Zeit ähnliche Beobachtungen gemacht habe. Wenn auch Schönbein's Ver-