Trotz dieses Carbonsäuregehaltes zeigten die Objecte am zweiten Tage nach der Obduction doch schon recht merkliche Symptome der Fäulniss, allerdings in den heissen Julitagen 1885.

In einer gelegentlichen Fortsetzung dieser Mittheilung gedenke ich einen recht lehrreichen Fall muthmaasslicher Colchicinvergiftung, über den z. Zt. die Acten noch nicht geschlossen sind, zu veröffentlichen.

Bismuthum oxyjodatum.

Von G. Greuel in Ferdinandshof.

Das Wismuthoxyjodid, welches bisher nur in der Jodwismuth-reaction von Bunsen eine bemerkenswerthe Rolle spielte, scheint nach den Erfolgen, welche Reynolds¹ mit diesem Präparat als Verbandmittel neuerdings erzielt hat, aus seiner gelehrten Reserve heraustreten und unter den für die practische Therapie wichtigen Präparaten einen Platz einnehmen zu wollen. Der genannte Forscher zieht das Wismuthoxyjodid bei chronischen Eiterungen, syphilitischen Geschwüren etc. dem Jodoform, innerlich bei Magenkrankheiten dem Bismuthsubnitrat bei weitem vor, und E. Matlack², welcher im „Philadelphia Hospital“ mehrere Monate hindurch Gelegenheit hatte, die Wirkung des Bismuthoxyjodid zu studiren, kommt zu dem Schlusse, „dass dasselbe überall da mit Vortheil anzuwenden sei, wo bisher das Subnitrat gebraucht wurde, und dass seine örtliche Wirkung wesentlich derjenigen des Jodoform gleiche, nur mit dem Unterschiede, dass ersteres der giftigen Nebeneigenschaften, sowie des unangenehmen Geruches ermangele, wodurch sich letzteres so unvortheilhaft auszeichne, und dass endlich weit geringere Gewichtsmengen Bismuthoxyjodid ausreichend seien, um gleich grosse Wundflächen zu bedecken.“

Angesichts des Lobes, welches dem Bismuthoxyjodid von den amerikanischen Aerzten gespendet wird, sowie des Umstandes, dass bereits einige deutsche Drogen-Firmen den soeben Bedeutung gewinnenden Artikel in ihren neuesten Preislisten führen, dürfte es vielleicht nicht unangezeigt sein, der pharmaceutischen Seite dieses Gegenstandes in einer kurzen Besprechung näher zu treten und unter

1) Amer. Journ. Pharm. Jan. 1887.

2) Ebendasselbst.

Zusammenfassung des hierüber bereits Bekannten auf einige neue Gesichtspunkte hinzuweisen, welche sich dem Verfasser bei seiner Arbeit ergeben haben.

Die bezüglich des Wismuthoxyjodids sich findenden Notizen sind spärlich und zerstreut. Von den mir zugänglichen Handbüchern berichtet nur Gmelin von einem Wismuthoxyd-Jodwismuth, welches sich beim Kochen von Jodwismuth (erhalten durch Sublimation von Wismuthmetall und Jod) mit Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoffsäure als „brauner“ Niederschlag abscheidet. Brauchbarere Anhaltspunkte bieten die im American Journal of Pharmacy Dec. 1886 und Jan. 1887 veröffentlichten Arbeiten von Mayo und England, welche daher auch im Nachfolgenden eine besondere Berücksichtigung finden sollen.

Das von Reynolds empfohlene und jetzt auch im deutschen Chemikalienhandel erscheinende Wismuthoxyjodid ist ein ziegelrothes, bald mit einem bräunlichen, bald mit einem gelblichen Farbenton nüancirtes schweres Pulver, welches sich weder in Jod-

Fig. 1. Bismuthum oxyjodatum.
(500fach vergr.)

kaliumlösung und Wasser, noch in Chloroform, Aether, Weingeist und Schwefelkohlenstoff löst. Unter dem Mikroskop löst es sich in sehr kleine röthlichviolett durchschimmernde kubische Kryställchen auf (vergl. nebenstehende Fig. 1). Das mit Wasser gekochte, dann abfiltrirte Bismuthoxyjodid liefert ein schwachsaures Filtrat, welches etwas freie Jodwasserstoffsäure enthält. Mit concentrirten Aetz-

alkalien gekocht, zersetzt es sich in die entsprechende Jodverbindung und unlösliches Bismuthoxyd; verdünnte Aetzalkalien sowie die Lösungen der Alkalicarbonate wirken nur langsam auf das Oxyjodid ein. Verschieden verhält sich dasselbe gegenüber den Säuren.

a. Verdünnte Säuren (1 + 5).

1) H^2SO^4 — partielle Lösung der Zersetzungsproducte. In Lösung gehen $\text{Bi}^2(\text{SO}^4)^3$ und HJ , während J in Form eines schwarzen Pulvers zurückbleibt.

Chemischer Process: $2\text{BiOJ} + 3\text{H}^2\text{SO}^4 = \text{Bi}^2(\text{SO}^4)^3 + 2\text{H}^2\text{O} + 2\text{HJ}$; $2\text{HJ} + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{J}^2 + 2\text{H}^2\text{O} + \text{SO}^2$.

2) HCl — partielle Lösung der Zersetzungsproducte. In Lösung befinden sich HJ und BiCl^3 ; der Zersetzungsprocess verläuft analog dem vorigen.

3) HNO^3 — partielle Lösung der Zersetzungsproducte; in Lösung befinden sich HJ und $\text{Bi}(\text{NO}^3)^3$.

4) CH^3COOH — wirkt langsam auf Bismuthoxyjodid ein; nach stundenlanger Maceration lassen sich im Filtrat geringe Mengen HJ nachweisen.

b. Concentrirte Säuren.

1) H^2SO^4 — partielle Lösung der Zersetzungsproducte. In Lösung befinden sich $\text{Bi}^2(\text{SO}^4)^3$, HJ und ein beträchtlicher Theil Jod, welches letztere die Flüssigkeit rothviolett färbt; ungelöst bleibt etwas Jod.

2) HCl — vollständige Lösung der Zersetzungsproducte. Die gelbgrünliche Lösung enthält ausser BiCl^3 und HJ noch freies Jod.

3) HNO^3 — weinrothe Lösung beim Erhitzen im Wasserbade. Zersetzungsproducte: $\text{Bi}^2(\text{NO}^3)^3$; HJ ; J .

4) CH^3COOH — verhält sich wie die verdünnte Säure. Demnach scheint die von England referirte Beobachtung Woodmanns und und Tidy's, wonach das Bismuthoxyjodid sich ohne Aufbrausen in Essigsäure lösen soll, uncorrect zu sein. Ebenso irrthümlich ist die Ansicht der genannten Autoren, dass bei der Auflösung von BiOJ in concentrirter Salzsäure nur freies Jod, keine Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Sowohl bei der Behandlung des Oxyjodids mit Salzsäure als auch mit Schwefelsäure findet die Bildung von Jodwasserstoffsäure statt, nur zersetzt sich dieselbe sehr bald in Gegenwart starker Säuren, namentlich der Schwefelsäure in ihre Componenten, und man muss daher, soll der Nachweis immer unzweifelhaft gelingen, schnell arbeiten.

Die Darstellung

des Wismuthoxyjodids kann nach folgenden Methoden erfolgen:

1) Man kocht das durch Sublimation von Bismuthmetall und Jod erhaltene Wismuthjodid (BiJ^3) mit viel Wasser, sammelt den ziegelrothen Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet.

Das Verfahren liefert allerdings ein reines Präparat, eignet sich aber wegen seiner Umständlichkeit wenig für die pharmaceutische Praxis.

2) Verreibungsmethode von Mayo. 306 Theile Bismuthsubnitrat werden mit 165,6 Theilen Jodkalium unter Zusatz von soviel verdünnter Salpetersäure (oder Salzsäure) zusammengerieben, dass eine Paste entsteht, welche in Wasser eingetragen und gut ausgewaschen wird. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird getrocknet. Die Methode liefert in obiger Fassung ein nur unvollkommenes Präparat. Ein bedeutend reineres Oxyjodid erhält man, wenn man 1) den Säurezusatz so weit fortsetzt, bis die Farbe der Paste in schwarzbraun übergegangen ist, und 2) indem man den mit viel Wasser angerührten Niederschlag 4—5 Stunden bei Seite stellt. Etwas Nitrat wird das nach der Mayo'schen Methode bereitete Bismuthoxyjodid aber immer enthalten.

3) Fällungsverfahren von England. 306 Theile Bismuthsubnitrat werden in ca. 900 Theilen reiner Salpetersäuren gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit heissem Wasser verdünnt, und unter Umrühren in eine heisse Lösung von 165,6 Theilen Jodkalium in ca. 2500 Theilen Wasser gegossen. Der zuerst dunkelbraun, nach Behandlung mit Wasser ziegelrothe Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Bei dieser sowie der vorletzten Methode (Nr. 2) ist es wesentlich, einen geringen Ueberschuss von Jodkalium anzuwenden, da dem Oxyjodid aus einem etwaigen Ueberschuss von Subnitrat leicht eine Quelle der Verunreinigung erwachsen könnte, während überschüssiges Jodkalium keinen nachtheiligen Einfluss auf die Güte des Präparates ausübt, sondern sich als solches oder in seinen Zersetzungsproducten im Filtrat wiederfindet. Das nach England's Verfahren dargestellte Wismuthoxyjodid ist von rein ziegelrother Farbe und frei von Nitrat. Es enthält die berechnete Menge Bi^2O^3 , nämlich 66,29 Proc.

4) Ein ziemlich naheliegendes Verfahren, welches ich indess nirgends besprochen finde, besteht in der Behandlung von Subnitrat und Jodkalium mit Wasser ohne Säure. Konnte man bei den Methoden 2 und 3 die Bildung von BiJ^3 als den Schwerpunkt der Reaction bezeichnen, so bleibt hier das BiO des Subnitrats bestehen und nur die Säuren werden ausgetauscht:

Zur Vollendung der Reaction genügen in der Kälte 2—3 Stunden, bei Siedetemperatur 10—15 Minuten. Es resultirt ein auffallend dunkel gefärbtes Präparat, welches viel Subnitrat enthält.

Von den besprochenen Darstellungsmethoden, deren Reihe übrigens durchaus noch nicht abgeschlossen ist, sondern unter Heranziehung anderweitiger Wismuthverbindungen, wie z. B. des im Handel leicht rein zu beziehenden Subcarbonates, jedenfalls erweitert werden kann, verdient das England'sche Fällungsverfahren den Vorzug. Es liefert ein wirklich ziegelrothes Oxyjodid von vorschriftsmässigem Oxydgehalt.

Prüfung.

Sind reine Materialien verwendet worden, so hat sich die Prüfung auf Chlor, Salpetersäure und Kalium zu beschränken. Die Anwesenheit des letzteren wäre die Folge mangelhaften Auswaschens. Ausserdem dürfte eine Oxydbestimmung von Nutzen sein, weil aus dem Ergebniss einer solchen schon die Frage beantwortet werden kann, ob das Präparat rein ist oder nicht. Der Berechnung nach soll das Wismuthoxyjodid (BiOJ) 66,29 Proc. Oxyd enthalten, in der Praxis dürfte ein Plus oder Minus von 0,20 Proc. gestattet sein; enthält das Präparat wesentlich mehr Oxyd als die berechnete Menge, so ist es mit Nitrat (oder Hydrochlorat) verunreinigt. Da das Bismuthoxyjodid beim Glühen im Porzellantiegel selbst bei bisweiliger Benetzung mit Salpetersäure einen geringen Jodrest hartnäckig festhält, so ist zum Zwecke der Oxydbestimmung ein anderer Weg zu beschreiten. Ca. 0,5 g Wismuthoxyjodid wird im Porzellantiegel über der Spirituslampe oder der Gasflamme erhitzt, bis keine Joddämpfe mehr auftreten, dann mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, die mit Ammon fast neutralisirte Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Niederschlag abfiltrirt und mit H^2S haltigem Wasser nachgewaschen, darauf sammt dem Filter mit reiner concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis der ausgeschiedene Schwefel eine rein gelbe Farbe zeigt, die Lösung filtrirt und das Filter mit salpetersäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Die so erhaltene Wismuthnitratlösung, welche übrigens nicht zu verdünnt sein darf (ungefähr 1 = 150), wird nunmehr mit Ammoniumcarbonatlösung bis zum schwachen Vorwalten versetzt, nahe zum Sieden erhitzt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und *lege artis* geglüht. Die Berechnung ist einfach und ergiebt sich von selbst.

Nachweis des Kaliums. 0,5 g Wismuthoxyjodid wird mit 5 g Wasser geschüttelt, filtrirt und das Filtrat mit Platinchlorid oder Weinsäure geprüft.

Nachweis von Nitrat. Grössere Mengen lassen sich gut und sicher nachweisen, indem man ca. 0,20 g Oxyjodid mit 2 g verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) schüttelt, filtrirt, das Filtrat mit dem doppelten Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und einen Tropfen Indigocarminlösung zufügt. Nitrat entfärbt denselben

Fig. 2. a) Wismuthoxyjodid,
B) Wismuthsubnitrat (500fach
vergr.).

sofort. Spurenweise Mengen von Salpetersäure lassen sich auf diese Weise nicht nachweisen. Man erreicht diesen Zweck aber vollkommen mit Hilfe des Mikroskopes, welches selbst minimale Nitratspuren deutlich erkennen lässt. Dieselben heben sich, wie nebenstehende Zeichnung veranschaulicht, in ihrer rhombischen Prismenform scharf von den winzigen Krystallwürfeln des Oxyjodids ab.

Nachweis von Chlor. 0,5 g Wismuthoxyjodid wird mit 10 cc verdünnter Salpetersäure (1 + 1) zersetzt, die Mischung filtrirt, das Filtrat zuerst mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt, darauf mit ca. 10 cc Salmiakgeist stark übersättigt, tüchtig geschüttelt und endlich filtrirt. Das mit HNO^3 wieder sauer gemachte Filtrat ist chlorfrei, wenn binnen 2 Minuten nur ein schwacher weisslicher Schimmer in der Flüssigkeit entsteht; ist dagegen Chlor gegenwärtig, so entsteht — je nach dem Grade der Verunreinigung — sofort eine milchige Trübung oder ein flockiger weisser Niederschlag. Natürlich kann man auch den umständlicheren Weg des successiven Ausfällens von Jod und Chlor einschlagen.

Bei der Prüfung des im Handel bezogenen Wismuthoxyjodids ist nach stattgefundener Oxydbestimmung und mikroskopischer Prüfung natürlich noch auf alle diejenigen Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen, welche gelegentlich in den officinellen Wismuthpräparaten auftreten, wie Bleiverbindungen, Kalkerde und Magnesia, Arsen etc.

Eine spätere Arbeit wird sich mit diesem Gegenstande näher beschäftigen.