den eintretenden Electrisirung (m. Handb. d. Meteorol. II, 234, 309 u. Arch. XXI, 88), indem sie durch tiefer gehende *Dunstwolken* hochschwebender Gewitter herabgezogen zur electrischen Entladung gebracht werden. Könnte man bewirken, daß letztere durch Electricitätsleiter der Erde entladen würden, so wäre es denkbar, daß »Hagelableiter« zu Stande zu bringen seien. Uebrigens werden sich nothwendig *verschiedene Arten* von Hagel bilden müssen, je nachdem die Eiswolke zur Dunstwolke herab, oder diese zu jener hinaufgezogen wird; und wirklich kommen auch verschiedene Arten von *Hagel* vor*). Warum die Hagelgewitter in der Regel nur am Tage, und sehr selten nächtlicher Weile zu Stande kommen, erklärt sich aus obiger Hypothese der Hagelbildung sehr einfach; am Tage steigen die Dunstwolken höher als zur Nachtzeit.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Darstellung des Jodkaliums;

von

Otto Eder aus Leipzig,
derzeit in Dresden.

(Eine von der Hagen-Buchholz'schen Stiftung mit dem ersten Preise gekrönte Preisschrift.)

Motto: Man prüfe Alles und behalte das Beste.

Zur Bereitung des so häufig angewendeten Jodkaliums sind mannichfaltige Vorschriften vorhanden. Doch liefern nicht alle bei gleichem Aufwand an Zeit und Material ein gleich reines Salz, weshalb eine Wiederholung und Vergleichung in Hinsicht auf Ausbeute und

*) Den ganzen Hergang der Bildung sowohl des eigentlichen *Hagels*, als auch der *Schlossen* und *Graupeln* habe ich S. 570 bis 572 der 2. Abth. des II. Bds. m. Handb. der Meteorol., nach eigenen wiederholten Beobachtungen, ausführlich beschrieben. Auch der Grund der eigenthümlichen *Färbung* der *Hagelgewitterwolken* ist hierbei nicht vergessen worden; a. a. O. S. 573. K.

Reinheit der Präparate, welche erhalten werden, wohl wünschenswerth erschien. Um so mehr, da das aus chemischen Fabriken bezogene Jodkalium sich sehr häufig als nicht rein und daher zum pharmaceutischen Gebrauch als untauglich erweist.

Habe ich nun gleich bei meinen Versuchen keine neue Entdeckungen gemacht, indem ich meist nur schon Bekanntes bestätigen kann, so wage ich dennoch, meine geringen über diesen Gegenstand gesammelten Erfahrungen vorzulegen, hoffend, daß dieselben vielleicht mit den Arbeiten meiner Concurrenten zu einem sichern Resultate führen, und bitte daher bei Beurtheilung dieser Arbeit um gütige Nachsicht der darin vorhandenen Mängel.

Ich werde meine Arbeit in zwei Abschnitte theilen und in dem ersten diejenigen Bereitungen aufführen, wo durch Verbindung von Jod mit Metallen unmittelbar Jodmetalle erhalten werden, welche alsdann nur mit kohlensaurem Kali zu zersetzen sind. Der zweite wird die Darstellungen mittelst Aetzkalk und Aetzkali umfassen, welcher je nach dem Verfahren, wie man die Zersetzung des gebildeten jodsauren Salzes bewirkt, in einige Unterabtheilungen zerfällt.

I.

1) *Darstellung mittelst Eisenjodür.*

Zur Prüfung dieser von Baup gegebenen Vorschrift wurde 1 Unze Jod, eine halbe Unze Eisenfeile und 6 Unzen destillirtes Wasser in einer Porcellanschale zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbt sich unter nicht geringer Wärmeentwicklung schnell dunkelbraun, weßhalb es bei Darstellung größerer Mengen zweckmäfsig ist, um keinen Verlust an Jod zu erleiden, dasselbe nach und nach einzutragen. Nach verminderter Reaction wurde die Entfärbung der Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen unterstützt und schnell herbeigeführt. Die erhaltene Lauge von Eisenjodür wurde nun schnell von der rückständigen Eisenfeile abfiltrirt, was wohl zu beachten ist,

weil sich das Eisenjodür an der Luft unter Ausscheidung eines basischen Jodeisens bald zersetzt und so ein Verlust an Jod herbeigeführt werden kann. Die hinterbliebene Eisenfeile mit 12 Unzen dest. Wasser abgewaschen und nun auf einen etwaigen Jodgehalt untersucht, liefs durchaus keins entdecken.

Die erhaltene Lauge von Eisenjodür zeigte schwach saure Reaction und eine grünliche Farbe. Sie wurde alsbald so lange mit einer Lösung von kohlsaurem Kali versetzt, als dadurch ein Niederschlag entstand. Trotz aller Vorsicht konnte jedoch ein kleiner Ueberschufs des Fällungsmittels nicht vermieden werden. Der entstandene sehr voluminöse Niederschlag wurde mittelst Filter gesammelt und so lange mit dest. Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silberlösung keine Trübung mehr erlitt, wozu eine Menge von 84 Unzen dest. Wassers nöthig war.

Die Jodkaliumlauge, welche sich von ausgeschiedenem Eisenoxyd schon wieder getrübt hatte, wurde nun nebst sämmtlichem Abwaschwasser zur Trockne gebracht, wobei sich eine Menge Eisenoxyd ausschied, weshalb auch der erhaltene Salzrückstand gelb gefärbt war. Derselbe wurde jetzt, da er alkalisch reagirte, nach und nach mit 12 Unzen Weingeist ausgekocht, wobei eine braune Salzmasse hinterblieb, welche sich als aus kohlsaurem Kali und Eisenoxyd bestehend zu erkennen gab. Von der erhaltenen weingeistigen Lösung des Jodkaliums wurden durch Destillation 10 Unzen Weingeist wieder gewonnen. Das nun erhaltene Jodkalium, welches 1 Unze 2 Drachmen wog, war zwar vollkommen neutral und eisenfrei, hatte aber ein gelbliches Ansehen, was jedenfalls nur von dem Auflösen in Alkohol herrührte, denn bei nochmaligem Auflösen in Wasser und Krystallisiren wurde dasselbe mit Hinterlassung einer geringen Menge einer gelben Mutterlauge weifs erhalten.

Um wo möglich das ermüdende lange Auswaschen des Eisenoxydniederschlags abzukürzen, wurde bei einer folgenden Bereitung das erhaltene Eisenjodür von

einer gleichen Quantität Jod, wie oben angewendet wurde, schnell in einer Porcellanschale erhitzt; nun mit kohlen-saurem Kali zersetzt und noch etwa eine halbe Stunde im Wasserbade heifs erhalten. Es fand hierbei eine bedeutende Entwicklung von Kohlensäure statt, der erhaltene Niederschlag war wenigstens um die Hälfte an Volumen geringer als der in der Kälte erhaltene, und es genügten hier schon 62 Unzen Wasser, um jede Spur von Jodkalium daraus zu entfernen. Die erhaltene Jodkaliumlauge war wasserhell, schied aber beim Verdunsten noch einige Flocken von Eisenoxyd ab, welche davon getrennt ein vollkommen eisenfreies Salz hinterliessen.

Bei einer dritten eben so bewirkten Darstellung, nur dafs, anstatt den Eisenoxydulniederschlag mit kaltem Wasser auszuwaschen, heifses angewendet worden war, schied sich beim Verdunsten der Jodkaliumlauge durchaus kein Eisenoxyd mehr ab; was wohl darin seinen Grund haben mag, dafs das destillirte Wasser beim Aufbewahren immer etwas Kohlensäure aus der Luft absorbiert, welche alsdann auflösend auf den Eisenoxyduloxydniederschlag wirkt.

Beobachtet man dieses, so hat man, um ein vollkommen eisenfreies Präparat zu erhalten, durchaus nicht nöthig, sich des von Hrn. Hofrath Dr. Du Ménil (*pharm. Centralbl.* 1836. p. 733) angegebenen Verfahrens zu bedienen, wonach man das etwa vorhandene kohlen-saure Kali mit Jodwasserstoffsäure sättigen und hierauf das Eisenoxydul mit Schwefelammonium fällen soll. Nun soll filtrirt, zur Trockne verdunstet und zur Verjagung des Ammoniaks gegläht werden.

Nach den hier erhaltenen Resultaten glaube ich, wenn man die Darstellung des Jodkaliums nach dieser Methode bewirken will, Folgendes beobachten zu müssen:

- 1) mufs die erhaltene Lauge des Eisenjodürs so schnell als möglich filtrirt und mit kohlen-saurem Kali zersetzt werden;
- 2) ist es zweckmäfsig, die Zersetzung des Eisenjodürs

in der Wärme zu bewirken, wodurch man nicht nur einen weniger voluminösen Niederschlag, sondern, wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt wird, auch eine eisenfreie Lauge erhält. Nicht so leicht ist es jedoch, die letzten Krystallisationen frei von kohlensaurem Kali zu erhalten, man ist hier genöthigt, wenn man den Rückstand nicht zu einer nächsten Bereitung aufheben will, entweder mit Jodwasserstoffsäure zu sättigen, oder den alkalischen Rückstand mit Alkohol auszuziehen, doch ist letzteres jederzeit mit Verlust an Alkohol verbunden.

Um nun das verwendete Material und die erhaltene Ausbeute besser berechnen und später mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten in ökonomischer Hinsicht vergleichen zu können, wurden, um einigermaßen im Großen zu arbeiten, 4 Unzen Jod unter genauer Beobachtung der bei den früheren Versuchen erlangten Erfahrungen mit Eisenfeile etc. behandelt. Die Eisenjodurlauge wurde mit 16 Unzen Wasser verdünnt, im Wasserbade erwärmt und mit 2 Unz. 3 Drachm. 29 Gr. *Kali carbonic. e tartaro* in 6 Unz. dest. Wasser gelöst, zersetzt. Nachdem noch eine halbe Stunde erhitzt worden war, wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und ohne Unterbrechung mit 97 Unzen bis + 70° C. erwärmten dest. Wasser ausgewaschen. Die erhaltene wasserhelle Lauge von Jodkalium war durchaus eisenfrei, schied daher beim Verdunsten zur Krystallisation keine Flocken mehr ab.

Bei der ersten Krystallisation wurden 2 Unz. 2 Drachm. 55 Gr. vollkommen neutrales, weißes, in Würfeln krystallisirtes Jodkalium erhalten, wovon ich anbei eine Probe, mit No. 1.a bezeichnet, als Beleg einsende.

Durch zwei folgende Krystallisationen wurden noch 2 Unz. 2 Drachm. 19 Gr. erhalten, welche jedoch eine schwache alkalische Reaction zeigten, die meiner Meinung nach aber so unbedeutend ist, daß das Salz dadurch zum pharmaceutischen Gebrauch nicht untauglich

wird. Um darüber die Ansichten der Prüfungscommission dieser Arbeit zu hören, erlaube ich mir, auch hiervon eine Probe einzusenden, welche ich mit No. 1.b bezeichnet habe. Die nun noch vorhandene Mutterlauge krystallisirte zwar noch, allein die Krystalle zeigten eine stark alkalische Reaction, so dafs ich, um den Gehalt an reinem Jodkalium darin kennen zu lernen, zur Trockne verdunstete und 2 Scrupel davon mit Alkohol auszog. Durch Berechnung fand sich, dafs darin noch 3 Drachm. 44 Gr. Jodkalium enthalten waren. Hiernach beträgt die ganze erhaltene Ausbeute an Jodkalium 5 Unz. 1 Drachm. 3 Gr., welche nach Berechnung der dazu verwendeten Ingredienzien 1 Thlr. 8 Ggr. kosten würden, denn

4 Unz. Jod kosten 1 Thlr.

2 Unz. 3 Drachm. 24 Gr. *Kali carb. e. tart.* 5 Ggr. 5 Pf.

4 Ms. *Aq. destillata* 2 » — »

2 Unz. Eisenfeile — » 7 »

und der Preis für 1 Pfd. auf diese Art dargestelltes Jodkalium würde sich hiernach auf 4 Thlr. 3 Ggr. 9 Pf. herausstellen.

2) Darstellung mittelst Zinkjodür.

Ganz analog der Bereitung des Jodkaliums aus Eisenjodür ist die aus Zinkjodür. Obgleich man hierbei im Ganzen dieselben Resultate erhält wie bei ersterem, so zeigen sich doch noch manche Unbequemlichkeiten, welche näher zu erörtern mir vergönnt sein mag.

Es wurde 1 Unze Jod und eine halbe Unze Zink, welches mehr als hinreichend ist, um diese Menge Jod zu binden, mit 3 Unz. Wasser zusammengebracht. Die Reaction der Körper auf einander erfolgte schnell und die Flüssigkeit färbte sich tief braun. Um jedoch die gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit zu bewirken, welche bei Anwendung von Eisenfeile sehr schnell und ohne dafs man nöthig hat, starke Wärme anzuwenden, erfolgt, mufs man hier eine anhaltende, zuletzt bis zum Kochen der Flüssigkeit gesteigerte Hitze geben. Daher

ist es vortheilhaft, die Verbindung in einem langhalsigen Kolben zu bewirken, um einen Verlust an Jod zu vermeiden, welchem man unbedingt bei Anwendung einer Porcellanschale ausgesetzt ist, da das Jod in feuchtem Zustande noch viel flüchtiger als in trockenem ist.

Die erhaltene Zinkjodürlauge war farblos, reagirte schwach sauer und schied wenige gelbliche Flocken ab, welche beim Filtriren zurückblieben. Das Filtrat, nachdem es mit 20 Unz. dest. Wasser verdünnt worden war, wurde so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, wobei es aber ebenfalls nicht möglich war, einen kleinen Ueberschuß von kohlensaurem Kali zu vermeiden. Der Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd wurde auf einem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Abfließende nicht mehr durch Silbersolution getrübt wurde, wozu 38 Unz. Wasser hinreichten, was gegen Herrmann's Erfahrungen (*pharm. Centralb.* 1833. pag. 352) spricht, welcher sagt, daß das hier erhaltene kohlensaure Zinkoxyd sich durch Auswaschen nicht jodfrei darstellen lasse. Doch wird in derselben Zeitschrift und an demselben Orte die Möglichkeit des vollkommenen Auswaschens durch Wendt bestätigt. Um jedoch ganz sicher zu sein, daß der Niederschlag kein Jod mehr enthalte, unterwarf ich denselben nach dem Trocknen einer genauen Prüfung, konnte aber keine Spur Jod darin entdecken. Das Zinkoxyd zeigte sich sogar frei von Eisen, obgleich das angewendete Zink Spuren davon enthielt. Zur nochmaligen Prüfung erlaube ich mir, eine Probe des hier erhaltenen Zinkoxyds mit einzusenden, welche sich in der Schachtel, mit No. 2.b bezeichnet, befindet.

Die Jodkaliumlange zur Trockne verdunstet, und da der Rückstand alkalisch reagirte, mit Alkohol ausgezogen, ergab eine Ausbeute von 10 Drachm. Jodkalium. Ferner wurde 1 Unze Jod wie oben mit Zink behandelt und das erhaltene Zinkjodür mit kohlensaurem Kali zersetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach Wendt's Vorschlag auf einem dichten Colatorium gesammelt und

stark ausgepresst, der Rückstand nochmals mit Wasser angerührt und wie vorher verfahren; zuletzt wurde das kohlen saure Zinkoxyd auf einem Filter bis zur völligen Reinheit ausgewaschen. Nach dem Verdunsten und Krystallisiren der Lauge wurden 9 Drachm. 25 Gr. reines Jodkalium erhalten.

Dieses Verfahren, den Zinkoxydniederschlag auszusüßen, bietet durchaus keinen Vortheil dar, denn der Aufwand an dest. Wasser und Zeit ist eben so groß, als wenn man sogleich auf einem Filter sammelt und daselbst das Auswaschen vornimmt. Außerdem erhielt ich noch eine geringere Ausbeute an Jodkalium, was bei dieser Art auszuwaschen trotz aller Vorsicht sehr leicht statt finden kann. Sehr vortheilhaft und bequem ist es aber, den von Hrn. Apoth. Bolle im Archiv (2. Reihe Bd. IV. pag. 298) beschriebenen Apparat zum Auswaschen anzuwenden. Man braucht, nachdem der Apparat aufgestellt ist, dem Niederschlag keine große Aufmerksamkeit mehr zu schenken, bedarf weniger Wasser zum Auswaschen und erhält dadurch eine geringere Menge Flüssigkeit zum Verdunsten.

Ein dritter Versuch, wobei mit heißem Wasser ausgewaschen wurde, ergab kein anderes Resultat und beschleunigte die Arbeit nicht.

Der Vergleichung wegen mit den erhaltenen Resultaten bei der Darstellung mittelst Eisenjodür, hielt ich es für nöthig, noch eine größere Menge Jod auf diese Weise in Arbeit zu nehmen. Daher wurden 4 Unzen Jod, 2 Unz. Zink und 16 Unz. dest. Wasser in einen Kolben zusammengebracht. Nach vollendeter Reaction und gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit war dieselbe von gelblichen Flocken getrübt. Dieselben wurden von dem rückständigen Zink abfiltrirt, ausgewaschen und näher untersucht. Ein Jodgehalt konnte nicht darin entdeckt werden, sondern alle Reactionen deuteten auf Eisenoxyd. Die klare Zinkjodürlauge wurde mit 20 Unz. Wasser verdünnt und durch 2 Unz. $3\frac{1}{2}$ Drachm. kohlen saures Kali zersetzt. Der entstandene Niederschlag wurde

alsbald auf einem Filter gesammelt und mittelst oben genannten Apparats ausgewaschen. Hierzu genügten 96 Unzen Wasser, so daß sich bei dieser Darstellung ein Gesamtverbrauch von 121 Unz. Wasser ergibt.

Die erhaltene Jodkaliumlauge lieferte, zur Krystallisation verdunstet, 2 Unz. 3 Drachm. vollkommen neutrales Salz, das nun anschliessende zeigte allerdings schwach alkalische Reaction; nachdem jedoch der Gehalt an reinem Salz darin ausgemittelt war, ergab sich eine Ausbeute von 5 Unz. 2 Scrupel Jodkalium, welches nach genauer Berechnung des verbrauchten Materials 1 Thlr. 9 Ggr. kosten dürfte, und der hiernach berechnete Preis für 1 Pfd. so dargestelltes Jodkalium beträgt 4 Thlr. 6¼ Ggr.

Bei dieser Darstellung wurden nun noch nach dem Glühen des Zinkniederschlags 9 Drachm. 48 Gr. reines Zinkoxyd erhalten, welches recht wohl mit berechnet werden könnte, wodurch der Preis des Jodkaliums sich verringern würde.

3) *Darstellung mittelst Antimonjodür.*

Obgleich diese von Serullas empfohlene Methode zur Bereitung des Jodkaliums keineswegs mit Vortheil zu befolgen ist, so glaube ich doch, dieselbe etwas näher beleuchten zu müssen.

Die größte Schwierigkeit, auf welche man dabei stößt, ist die Darstellung des Jodantimons, welches, ohne Verlust an Jod zu erleiden, wohl schwerlich zu erhalten ist.

Reibt man 22 Theile Antimon und 64 Theile Jod zusammen, so erhält man nach Verlauf einer viertel bis einer halben Stunde, je nachdem das angewendete Antimon fein gepulvert war, eine dunkel-kermesbraune Masse. Bei diesem Zusammenreiben hat der Arbeiter viel von den sich fortwährend entwickelnden Joddämpfen zu leiden. Das so erhaltene Jodantimon enthält aber noch immer etwas ungebundenes Jod und metallisches Antimon, entwickelt daher auch noch immer Jod-

geruch und giebt, mit Wasser geschüttelt, eine tief braune Lösung, während reines Jodantimon geruchlos ist und nur eine weingelbe Lösung giebt. Sonach ist man verbunden, wenn man das ermüdende Zusammenreiben der Masse nicht noch länger fortsetzen will, um die Verbindung vollkommen zu bewirken, die Masse einer Destillation zu unterwerfen, was bei grossen Mengen nicht nur beschwerlich, sondern auch gefährlich ist. Die Verbindung geht nämlich zuweilen unter heftiger Explosion vor sich, was auch schon von Brandes (*Arch. 2. R. Bd. 21. p. 320*) beobachtet worden ist. Auch mir explodirte ein Gemenge von $1\frac{1}{2}$ Unzen und zertrümmerte unter Ausstossung einer Menge rother Dämpfe das Gefäss. Man ist daher jedenfalls gezwungen, nur kleine Mengen auf einmal zu bereiten, um, im Fall eine Explosion statt findet, nicht zu grossen Verlust zu erleiden, was der Darstellung des Jodkaliums im Grossen ebenfalls entgegensteht.

Das durch Sublimation gereinigte Jodantimon ist lebhaft kermes- bis zinnroberroth. Mit Wasser gekocht, soll es sich nach Serullas in reine Jodwasserstoffsäure u. Antimonoxyd zerlegen, was jedoch schon von Brandes u. Böttcher (*Arch. 2. R. Bd. XVII, 283 u. ph. Centralbl. 1839. p. 305*) hinlänglich widerlegt ist. Auch ich erhielt beim Behandeln mit Wasser eine von freiem Jod gelb gefärbte sehr saure Flüssigkeit, welche noch Antimon in Auflösung enthielt, während der unlösliche Rückstand sich durch Kochen mit Wasser nicht von allem Jod befreien liess.

Zur Darstellung von Jodkalium kochte ich 1 Unze fein zerriebenes Antimonjodür dreimal mit Wasser aus. Die zuerst erhaltene sehr saure Flüssigkeit war gesättigt gelb gefärbt, die zweite Flüssigkeit zeigte nur noch schwach saure Reaction und war kaum gefärbt, die dritte hingegen gänzlich farblos. Der unlösliche Rückstand, welcher jetzt seine rothe Farbe in eine gelbe umgewandelt hatte, wurde nun dreimal mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Kali ausgekocht, wodurch zuletzt der Rückstand eine graue Farbe angenommen hatte

und jetzt war keine Spur Jod mehr darin zu entdecken. Die erhaltenen alkalischen und sauren Flüssigkeiten wurden, nachdem sie filtrirt worden waren, mit einander gemischt, wodurch sich ein gelber flockiger Niederschlag bildete, dem Rückstand in der Farbe ganz ähnlich, welcher nach dem Auskochen des Antimonjodürs mit Wasser erhalten wird. Es konnte dieser Niederschlag auch nicht gut etwas anderes sein, als eine Verbindung von Jod mit Antimon, was sich auch später bestätigte, als derselbe einer Analyse unterworfen wurde. Hierzu wurde derselbe in Aetzkalklauge gelöst, die alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt, filtrirt und Silbersolution hinzugegeben, wodurch ein gelber in Salpetersäure und Aetzammoniak unlöslicher Niederschlag von Jodsilber entstand. Eine quantitative Bestimmung der Bestandtheile war bei der geringen Menge des Niederschlags nicht möglich. Die hier erhaltene Jodkaliumlauge wurde, da sie neutral reagirte, zur Krystallisation verdunstet und hinterließ 6 Drachm. 54 Gr. Jodkalium. Dasselbe zeigte sich als ein vollkommen reines Präparat, wovon unter No. 4. eine Probe mitfolgt. Es reagirte neutral, löste sich vollständig in Weingeist und Wasser; die wässrige Lösung blieb, mit verdünnten Säuren versetzt, unverändert, und bei einem Zusatz von Schwefelwasserstoff erwies es sich ebenfalls als vollkommen frei von Antimon.

Nach einer Berechnung der hier verbrauchten Substanzen stellt sich der Preis für diese erhaltene Menge Jodkalium auf 7½ Ggr. heraus, und 1 Pfd. auf diese Art dargestelltes Jodkalium würde hiernach 5 Thlr. 9 Ggr. 1 Pf. kosten. Obgleich ich nun gern zugebe, daß vielleicht noch ein günstigeres Resultat zu erzielen ist, so wird sich doch der Preis nie so ermäßigen, daß dieses Verfahren mit Vortheil zu benutzen ist, und ich glaubte daher nicht nöthig zu haben, mehre Versuche damit anzustellen.

4) Darstellung mittelst Schwefelkalium und Jod.

Zur Bereitung des Jodkaliums aus Schwefelleber und

Jod wurde zuerst Taddey's Vorschlag befolgt. Es wurde hierzu 1 Unze Jod in 16 Unz. Alkohol gelöst und so lange eine filtrirte, weingeistige Lösung von Schwefelleber zugesetzt, bis die Färbung des Jods vollkommen verschwunden war, wozu 9 Drachm. Schwefelleber verbraucht wurden. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit war farblos und vollkommen neutral. Der auf dem Filter gesammelte Schwefel enthielt, nachdem er mit 8 Unz. Alkohol ausgewaschen worden, keine Spur von Jod mehr. Zur Wiedergewinnung des Weingeistes wurde die erhaltene spirituöse Jodkaliumlösung in einer Retorte der Destillation unterworfen. Nachdem ungefähr $\frac{3}{4}$ des Alkohols überdestillirt waren, trübte sich der Rückstand in der Retorte schwach, und eine spätere Untersuchung des Ausgeschiedenen liefs es als Schwefel erkennen.

Nachdem 26 Unzen Alkohol überdestillirt waren, wurde der Retorteninhalt mit Wasser verdünnt, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Der trockne Salzlückstand hatte eine braune Farbe angenommen und entwickelte deutlichen Jodgeruch. Beim stärkern Erhitzen im Platintiegel und einer unten zugeschmolzenen Glasröhre wurden violette Joddämpfe sichtbar. Der geglühete Salzlückstand besafs eine graue Farbe und hinterliefs beim Lösen in Wasser einen Rückstand von fein zertheilter Kohle, daher rührend, dafs das Jod beim Lösen in Alkohol denselben theilweise zersetzt, indem Jodkohlenwasserstoff-Verbindungen entstehen, welche das Jodkalium verunreinigen. Diesen Uebelstand glaubte ich vielleicht vermeiden zu können bei Befolgung der von Geiger gegebenen Vorschrift, welcher das trockne Jod in eine weingeistige Lösung von Schwefelleber eintragen läfst.

Das Jod löste sich hier sehr schnell unter Ausscheidung von Schwefel auf, ich erhielt ebenfalls eine farblose, neutrale Flüssigkeit, die aber nach dem Abdestilliren der gröfsten Menge des Alkohols sich ebenfalls beim weitem Verdunsten gelb färbte, welche Farbe immer

intensiver wurde, je mehr die Concentration der Lauge zunahm. Der hinterbliebene trockne, sehr übelriechende Salzlückstand war ebenfalls braun gefärbt und entwickelte beim Erhitzen in einer Glasröhre deutlich wahrnehmbare Joddämpfe.

Nach beiden Bereitungsarten ist also, wie auch schon frühere Erfahrungen Anderer bestätigen, ein Verlust an Jod nicht zu vermeiden, obgleich nach dem Verfahren Geiger's das Jod nur sehr wenig zersetzend auf den Weingeist wirken kann, da es von dem Schwefelkalium unter Ausscheidung von Schwefel schnell gebunden wird.

Um nun gänzlich zu vermeiden, das Jod in freiem Zustande mit Alkohol in Berührung zu bringen, wurde noch ein Versuch auf folgende Weise angestellt: In einer Reibschale wurde eine filtrirte wässrige Lösung von 9 Drachm. Schwefelleber in 4 Unz. Wasser, unter beständigem Umrühren, nach und nach mit 1 Unze Jod versetzt, welche Menge hinreichte, um eine farblose nicht mehr alkalisch reagirende Flüssigkeit zu erhalten. Das eingetragene Jod verschwindet hier ebenfalls sehr schnell, und durch das fortwährende Rühren verhindert man die Bildung von Jodschwefel, wenigstens war der ausgeschiedene Schwefel vollkommen frei von Jod.

Die von dem ausgeschiedenen Schwefel breiartig verdickte Flüssigkeit wurde jetzt mit 6 Unz. Wasser verdünnt, der Schwefel auf einem Filter gesammelt und noch mit 12 Unz. Wasser ausgewaschen. Die so erhaltene Lauge von Jodkalium, welche nun freilich noch alles schwefelsaure Kali aus der Schwefelleber enthielt, wurde bis auf 2 Unz. verdunstet, und nun, um die Ausscheidung des schwefelsauren Kalis zu bewirken, mit 16 Unz. Alkohol vermischt. Nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit geklärt und einen krystallinischen Bodensatz abgelagert. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt jetzt keine Spur schwefelsaures Kali, wurde daher der Destillation unterworfen, und indem 14 Unz. Weingeist wieder erhalten worden, der Rückstand krystallisirt. Das erhaltene Jodkalium trug

10 Drachm. 4 Gr., wovon in dem Gläschen No. 4. eine kleine Quantität mitfolgt. Das Salz war fast vollkommen weiß, besaß aber einen sehr unangenehmen Geruch, es war vollkommen neutral, löste sich vollständig und leicht in Wasser, diese Lösung gab mit Chlorbarium nicht die leiseste Trübung von Schwerspath. Da bei dieser Bereitung eine Bildung von Jodkohlenstoff nicht statt haben konnte, so mußte die Ursache des üblen Geruchs in etwas Anderm liegen.

Beim Erhitzen dieses Salzes im Platinlöffel färbte es sich erst grau und entwickelte dabei den üblen Geruch im erhöhten Grade, hierauf wurden deutlich wahrnehmbare Spuren von schwefliger Säure frei, welche sich nur durch Einwirkung der atmosphärischen Luft aus vorhandenem Schwefel gebildet haben konnte. Beim Erhitzen in einer unten verschlossenen Glasröhre wurde keine schweflige Säure entbunden, denn ein in die Röhre gebrachtes befeuchtetes Lackmuspapier behielt seine ursprüngliche Farbe. Es fand hierbei aber eine geringe Sublimation von Schwefel statt, welcher sich einen halben Zoll von der Probe als gelber Ring absetzte. Der halbgeschmolzene Salzurückstand löste sich leicht und vollständig in Wasser auf, reagirte neutral und war geruchlos; allein zu der Auflösung hinzugesetztes Chlorbarium liefs jetzt einen geringen Gehalt an Schwefelsäure entdecken. Ein stärker mit Schwefelsäure verunreinigtes Salz wurde erhalten, wenn das Jodkalium im Platinlöffel erhitzt worden war.

Nach diesen Versuchen glaube ich, daß dies Jodkalium Jodschwefelkalium enthält, welches beim Glühen zersetzt wird; erhitzt man in offenen Gefäßen, wo der freie Zutritt der Luft nicht gehindert ist, so findet die Bildung von Schwefelsäure in höherem Grade statt als wenn das Glühen im Verschllossenen vorgenommen wird.

Um mich noch von einem Gegenversuch zu überzeugen, daß der unangenehme Geruch durch einen Gehalt von Jodschwefelkalium bedingt ist, stellte ich etwas Jodschwefel dar, löste denselben mit noch mehr Jod

gemengt in Aetzkallilauge, bis letztere gelblich gefärbt erschien. Das hierbei abgeschiedene jodsaure Kali war mit etwas Schwefel gemengt, was fast vermuthen läßt, daß die Verbindung von Jodschwefel mit Jodkalium eine constante sei.

Der nach dem Verdunsten der Lauge erhaltene Salzurückstand wurde, um alles jodsaure Salz zu entfernen und um mit dem mittelst Schwefelleber dargestellten Jodkalium ein analoges Salz zu erhalten, mit Alkohol digerirt. Nach Verdunstung der Lösung blieb ein Salzurückstand, welcher neutral reagirte, sich leicht und vollständig in Wasser löste, einen unangenehmen zwiebelähnlichen Geruch besaß, kurz ganz dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene Salz, aus Schwefelleber erhalten, zeigte. Die Lösung gab ebenfalls mit Chlorbarium keine Spur Schwefelsäure zu erkennen, was jedoch statt hatte, nachdem das Salz gegläht worden war.

Somit glaube ich versichert sein zu können, daß in dem mittelst Schwefelleber dargestellten Jodkalium Jodschwefel enthalten ist. Hieraus ergibt sich aber zugleich, daß diese Bereitungsart von keinem praktischen Werthe ist, denn befolgt man das von Tadday angegebene Verfahren, so ist ein nicht unbedeutender Verlust an Jod, von gebildetem Jodkohlenstoff herrührend, unvermeidlich. In etwas geringerem Grade ist dies bei dem von Geiger vorgeschlagenen Verfahren der Fall. Bei Anwendung einer wässrigen Lösung von Schwefelleber wird allerdings eine Jodkohlenstoffbildung verhindert, das Salz aber immer noch mit Jodschwefel verunreinigt. In allen drei Fällen ist ein ziemlich starkes Glühen und nachheriges Lösen in Weingeist unvermeidlich um ein reines Präparat zu erhalten. Ohne Verlust an Weingeist und Jodkalium ist dies aber nicht zu bewerkstelligen, weshalb diese Methode wohl schwerlich Eingang in die Praxis finden dürfte, da wir mehrere andere vortheilhaftere Bereitungsarten besitzen. Deshalb unterlasse ich auch eine Berechnung des hier verwendeten

Materials, da sich das kostspielige dieser Methode auch ohnedies zur Genüge herausstellt.

II.

5) *Darstellung durch Lösen von Jod in Aetzkallilauge.*

Hierbei giebt es zwei verschiedene Wege um das gebildete jodsaure Kali zu zerstören, indem man entweder den trocknen Salzurückstand glüht oder die Lauge mit Schwefelwasserstoffgas schwängert.

Betrachten wir zuerst die von der preussischen Pharmakopöe gegebene Vorschrift etwas genauer, welche bekanntlich vorschreibt, in kohlenstofffreie Aetzkallilauge unter gelinder Erwärmung so lange Jod einzutragen, bis die Lauge hellbraun gefärbt erscheint, und darauf zur Trockne zu verdunsten und zur Zerstörung des jodsauren Salzes den Rückstand zu glühen. Dafs man bei Befolgung dieser Vorschrift kein tadelfreies Präparat erhält, ist zwar schon, und besonders durch die Arbeiten des Dr. Herzog hinlänglich erwiesen, doch mufsten der Vollständigkeit wegen die Versuche wiederholt werden. Zu dem Ende wurde in frisch bereitete vollkommen kohlenstofffreie Aetzkallilauge so lange Jod aufgelöst, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von etwas überschüssigem Jod angenommen hatte. Dieselbe zur Trockne verdunstet, hinterliefs einen fast weifsen, neutral reagirenden, mit Säuren durchaus nicht brausenden Rückstand. Hiervon wurde die eine Hälfte sehr vorsichtig in einer kleinen Retorte so lange einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, bis die anfangs stark aufschäumende Masse in ruhigen Fluß gekommen war. Die andere Hälfte des Salzurückstandes wurde in einem bedeckten Platintiegel ebenfalls mit aller möglichen Vorsicht geglüht. An dem Deckel des Platintiegels hatte sich ein geringer Anflug abgesetzt; bei dem Glühversuch in der Retorte waren die Wände zu Ende des Versuchs ebenfalls weifs beschlagen, ein Beweis, dafs die angewendete Hitze nicht zu gering war um das jodsaure Salz zu zersetzen.

Beide erhaltenen Glührückstände reagierten nach

dem Lösen in Wasser schwach alkalisch. In Alkohol lösten sie sich mit geringer Trübung; nachdem sich diese Lösung geklärt hatte, zeigte sich am Boden der Gefäße ein zwar unbedeutender Absatz, welcher jedoch, mit Alkohol abgewaschen, in Wasser gelöst und mit Reagentien geprüft, sich als jodsaures Kali zu erkennen gab. Ebenso trat bei den Lösungen dieses Jodkaliums nach Zusatz von Essigsäure, verdünnter Schwefel- und Salzsäure, zwar nicht momentan, aber doch nach kurzer Zeit eine gelbe Färbung ein, während eine gleich un-concentrirte Lösung von reinem Jodkalium damit unverändert blieb.

Bei einem folgenden Versuche, wobei wiederum vollkommen kohlen säurefreie Aetzkalilauge angewendet wurde, trennte ich das jodsaure Kali durch Krystallisation zum größten Theil von dem entstandenen Jodkalium. Das abgeschiedene jodsaure Kali reagirte vollkommen neutral. Ein Theil davon im Platintiegel zersetzt, hinterließ wiederum ein schwach alkalisches Salz, welches in Wasser gelöst, mit Essigsäure sich von noch vorhandener Jodsäure gelb färbte. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als die Zersetzung eines andern Theils des jodsauren Kalis in einer Retorte mit eingesetzter pneumatischer Röhre vorgenommen und das sich entwickelnde Sauerstoffgas über Wasser aufgefangen wurde. Dieses schon einmal geglühte Salz wurde nun nochmals in einem bedeckten Platintiegel einer anhaltenden Hitze ausgesetzt, hierbei wurde aber ein nicht unbedeutender Verlust durch entwickelte weiße Dämpfe von Jodkalium erlitten. Das nun erhaltene Jodkalium zeigte sich allerdings frei von Jodsäure, reagirte aber stark alkalisch. Daß beim Glühen eines Gemenges von jodsaurem Kali und Jodkalium die vollständige Zersetzung des ersteren nur schwierig erfolgt, ist bekannt. Hr. Dr. Herzog (*Arch. 2. R. Bd. XIV, 90 u. ph. Centralbl. 1838. p. 353.*) ist der Ansicht, daß beim Glühen eines solchen Salzgemenges eine Bildung von überjodsaurem Kali stattfinde, wodurch die Ausscheidung von Jod, bei Säurezusatz zu einer solchen

Lösung von Jodkalien, allerdings sehr leicht sich erklären läßt. Liebig hingegen giebt an, daß beim Glühen von jodsaurem Natron eine Verbindung von $\text{I}_2\text{O} + 2\text{NaO}$ erzeugt wird, welche erst in der Weißglühhitze zerstörbar ist; sich beim Auflösen in Wasser aber in Jodnatrium und jodsaures Natron zerlegt. Sollte nun nicht dasselbe beim Glühen eines Gemenges von Jodkalium und jodsaurem Kali statt finden, da Kali und Natron sich in vieler Hinsicht so ähnlich sind? Welche von beiden Ansichten jedoch die richtige ist, darüber vermag ich nicht zu entscheiden.

Daß das nach dieser Methode dargestellte Jodkalium, auch wenn vollkommen kohlenstofffreie Aetzkalilauge angewendet wird, immer alkalisch reagirt, rührt von einer beim Glühen statt findenden Jodentwicklung her. Dieses Freiwerden von Jod erkläre ich mir so: daß ein Theil Jodsäure früher in seine Bestandtheile zerlegt wird, als das Kali, und somit ein Theil des Jod mit dem fre gewordenen Sauerstoff entweicht. Hornemann (*Centralbl.* 1838. pag. 719.) ist geneigt anzunehmen, daß eine Jodentwicklung nur bei Anwendung einer kohlenstoffhaltigen Aetzkalilauge, wo alsdann, durch das Auflösen von Jod, doppeltkohlenstoffsaures Kali entsteht, welches die Jodentwicklung bedinge, statt finde. Dem ist jedoch nicht so, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man etwas neutrales jodsaures Kali in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, die man oben mit etwas Stärkekleister schließt, glüht, wobei sich letzterer von fre werdendem Jod sehr bald dunkelblau ja schwarz färbt. Reines Jodkalium ebenso behandelt, läßt den Kleister ganz unverändert und dies Salz behält auch nach dem Glühen seine Neutralität. Es scheint mir mithin außer Zweifel gesetzt zu sein, daß dieses Verfahren zur Darstellung des Jodkaliums nicht praktisch ist. Denn in allen Fällen erhält man, auch wenn man ganz kohlenstofffreies Aetzkali anwendet, ein nach dem Glühen alkalisches Salz, was durch Krystallisation allerdings zum größten Theil neutral erhalten werden kann. Ferner

findet beim Glühen immer eine Jodentwicklung statt; steigert man die Hitze nur bis zur dunkelkirschrothen Gluth wie es in den meisten Lehrbüchern empfohlen wird, so wird das jodsaure Kali nicht vollständig zerstört, weshalb man verbunden ist, das Salzgemenge einer Hellrothglühhitze und zwar einer ziemlich andauernden auszusetzen, wodurch man einen nicht unbedeutenden Verlust durch Verflüchtigung von Jodkalium erleidet.

Der Vollständigkeit wegen habe ich auch nach dieser Vorschrift, unter genauer Beachtung alles dazu erforderlichen Materials, eine Quantität Jodkalium dargestellt, wovon ich die Resultate hier folgen lasse:

In 5 Unz. 6 Drachm. Aetzkalkilauge von 1,33 spec. Gew. wurden 4 Unz. Jod gelöst, aus der braun gefärbten Flüssigkeit der größte Theil des jodsauren Kalis durch Krystallisation getrennt, und in einem Medicinglase, welches in einem Tiegel mit Sand umgeben gestellt wurde, bis zum ruhigen Fließen des Inhaltes geglüht. Die übrige zur Trockne verdunstete Lauge wurde ebenso behandelt. Beide Glührückstände in Wasser gelöst und in Krystalle gebracht, gaben $4\frac{1}{2}$ Unze 27·Gr. Jodkalium, welches die an dem so dargestellten Präparate beobachteten Eigenschaften, sich nämlich durch Zusatz verdünnter Säuren gelb zu färben, besaß. Ebenso zeigte es eine alkalische Reaction, obgleich das Salz vor dem Glühen neutral reagirte. Die Krystalle an die Luft gestellt, zogen Feuchtigkeit an, während ein daneben stehendes neutrales Jodkalium unverändert blieb. Nach den hier erhaltenen Resultaten würde ein Pfd. so dargestelltes Jodkalium 4 Thlr. 12 Ggr. kosten.

6) *Durch Lösen des Jods in Aetzkalkilauge und Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff.*

Diese, von Turner gegebene und von der hannoverschen Pharmakopöe aufgenommene Vorschrift zur Bereitung des Jodkaliums, ist gewiß eine der zweckmäßigsten, indem bei nur einigermaßen genauem Ar-

beiten, kein oder doch nur sehr geringer Verlust erlitten werden kann. Allein einem Uebelstande ist man hierbei ausgesetzt, man erhält nämlich immer ein mit Schwefelsäure verunreinigtes Salz, welches durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die Jodsäure gebildet zu werden scheint. Denn als in eine, mit Jod gesättigte, absolut schwefelsäurefreie Lauge, mit vorher gewaschenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde, erhielt ich dennoch ein Salz, welches Spuren von Schwefelsäure enthielt. Zum pharmaceutischen Gebrauch ist dies so erhaltene Präparat gewifs hinlänglich rein, da Spuren von schwefelsaurem Kali gewifs keine nachtheiligen Wirkungen äufsern können.

Zur genauern Prüfung dieser Methode in ökonomischer Hinsicht, wurde in 2 Unz. Aetzkallilauge von 1,33 spec. Gew. unter Anwendung gelinder Wärme $1\frac{1}{2}$ Unze Jod eingetragen. Die von etwas überschüssigem Jod braun gefärbte Lauge wurde nun mit 24 Unz. Wasser verdünnt, wodurch sich das ausgeschiedene jodsaure Kali vollkommen auflöste. In diese Lösung wurde jetzt ein anhaltender Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung von Schwefel trübte. Die nach 24 Stunden noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Krystallisation verdunstet, wobei bis zuletzt ein neutrales Jodkalium erhalten wurde. Die hierbei erhaltene Ausbeute betrug 1 Unze 7 Drachm. 29 Gr., wovon ich mir erlaube, eine Probe mit № 6. bezeichnet einzusenden. Bei einer andern ebenso bewirkten Darstellung, nur dafs 4 Unz. Aetzkallilauge und 3 Unz. Jod verwendet wurden, betrug die Ausbeute an Jodkalium 3 Unz. 7 Drachm. Berechnet man den Kostenaufwand, welchen das verbrauchte Material verursacht, so würde ein Pfd. so dargestelltes Jodkalium 4 Thlr. zu stehen kommen. Der Preis der Aetzlauge wurde nach 2 erhaltenen Ausbeuten berechnet, wobei das eine Mal aus 6 Pfd. kohlensaurem Kali 8 Pfd. Liq.

Kali caust. von 1,33 spec. Gewicht, das andere Mal aus derselben Menge kohlensaurem Kali 7 Pfd. 11 Unz. erhalten wurden.

Dafs diese Vorschrift zu den besten gehört, scheint mir erwiesen, da die dabei erhaltenen Ausbeuten nicht ungünstig zu nennen sind; indess möchte Folgendes dabei zu beachten sein: es ist nämlich nothwendig, immer etwas mehr Jod in der Aetzkalilauge zu lösen, als dieselbe zu binden vermag, um sicher zu sein, dafs das Aetzkali vollkommen gesättigt ist. Ist die angewendete Aetzkalilauge kohlenensäurehaltig, so ist es um so mehr nöthig einen angemessenen Ueberschufs von Jod zuzusetzen, weil sonst leicht ein alkalisches, kohlen- und schwefelhaltiges Salz erhalten wird. Sobald jedoch hinlängliches Jod vorhanden ist, wird der etwaige Kohlen- säuregehalt der Lauge, beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoff, durch die gebildete Jodwasserstoffsäure ausgetrieben und so dennoch ein neutrales Salz erhalten. Bevor man Schwefelwasserstoff in die Lauge strömen läfst, ist es nothwendig dieselbe stark zu verdünnen, indem wenn die Lauge zu concentrirt ist, sich der ausgeschiedene Schwefel zusammenballt, einen Theil des vorhandenen freien Jods einhüllt, und so dasselbe der fernern Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht. Bei der von mir angegebenen Verdünnung fand dies jedoch nicht statt, sondern der ausgeschiedene Schwefel war jederzeit pulvrig. Von der vollkommenen Zersetzung des jodsauren Kalis durch Schwefelwasserstoff kann man sich überzeugt halten, sobald die in einem bedeckten Gefäfs gestandene Lauge nach 24 Stunden noch deutlich nach Hydrothionsäure riecht. Ist durch Erwärmen der Lauge alles überschüssige Schwefelwasserstoffgas entfernt, so hat man noch nöthig zu prüfen, ob die Flüssigkeit nicht vielleicht eine saure Reaction von freier Jodwasserstoffsäure zeigt, was, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Jod angewendet hat, leicht stattfinden kann. Alsdann ist es nothwendig, vorsichtig mit kohlensaurem Kali zu neutralisiren, weil man sonst

ein Jodkalium erhält, welches sich durch Zersetzung der anhängenden Jodwasserstoffsäure nach einiger Zeit gelb färbt.

7) *Darstellung mittelst Aetzkalk und Jod.*

Im *pharmaceutischen Centralblatte* (1835, pag. 191.) ist von Herrmann folgende Bereitung des Jodkaliums mittelst Aetzkalk bekannt gemacht. Derselbe läßt in eine Kalkmilch so lange Jod eintragen, bis sich eine gelbliche Färbung zeigt, hierauf verdünnt er mit Wasser, filtrirt, fällt mit kohlsaurem Kali und verdunstet zur Krystallisation, wo man alsdann schöne Krystalle von Jodkalium erhalten soll. Der Herr Verfasser hat hier die Bildung von jodsaurem Kalk ganz unberücksichtigt gelassen, und das so erhaltene Jodkalium muß unbedingt sehr mit jodsaurem Kali verunreinigt gewesen sein. Da mir die Anwendung des Aetzkalks anstatt Aetzkali zur Bindung des Jods jedoch nicht verwerflich schien, indem ich glaubte, dadurch die etwas beschwerliche Bereitung der Aetzkalilauge zu umgehen, stellte ich einige Versuche damit an, welche auch, wie ich glaube, zu einem günstigen Resultate führten.

In eine Kalkmilch aus $\frac{1}{2}$ Unze Aetzkalk wurden 6 Drachm. 20 Gr. Jod nach und nach eingetragen; der jetzt gelb gefärbte Brei mit Wasser verdünnt, filtrirt, und der Rückstand so lange mit Wasser (wozu man am zweckmäßigsten, wegen der Schwerlöslichkeit des jodsauren Kalkes, heißes Wasser anwendet) ausgewaschen, bis das Abfließende keine Reaction auf Jod mehr gab. Diese Lauge von Jodcalcium und jodsaurem Kalk läßt sich durch Verdunsten zur Trockne und Glühen des Rückstandes nicht in Jodcalcium umwandeln, denn schon beim Verdunsten im Wasserbade färbt sich das Salzgemisch beim anfangenden Trockenwerden braun und entwickelt Joddämpfe. Deshalb wurde die Lauge sogleich mit kohlsaurem Kali zersetzt, der ausgeschiedene kohlsaure Kalk durch Filtriren getrennt und ausgewaschen. Hierbei hat man wieder eine ziemliche Menge

Wasser nöthig, um das schwerlösliche jodsaure Kali gänzlich aus dem Kalkniederschlage zu entfernen, und man erhält eine große Menge Flüssigkeit. Die nun erhaltene Lauge von Jodkalium und jodsaurem Kali zur Trockne zu verdunsten und den Rückstand zu glühen, ist, wie schon früher gezeigt worden ist, nicht zweckmäßig. Deshalb wurde so lange Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bis eine abfiltrirte Probe sich mit verdünnten Säuren nicht mehr gelb färbte; jetzt zur Krystallisation verdunstet gab sie allerdings schönes Jodkalium.

Bei einem folgenden Versuch wurde die Lösung von Jodcalcium und jodsaurem Kalk nicht wie oben mit kohlen-saurem Kali zersetzt, sondern zuvor durch Hinein-leiten von Schwefelwasserstoffgas der jodsaure Kalk in Jodcalcium umgewandelt. Jetzt wurde filtrirt, die Flüssig-keit zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs erhitzt und nun vorsichtig mit kohlen-saurem Kali gefällt. Es ist gut, die Zersetzung in der Wärme vorzunehmen und den Niederschlag von kohlen-saurem Kalk mit warmem oder frisch abgekochtem Wasser auszuwaschen. Man erhält den kohlen-sauren Kalk leicht gänzlich rein von Jod und das erhaltene Jodkalium enthält keine Spur Kalk. Nur hat man hier mit demselben Uebelstand zu kämpfen, wie bei der Darstellung aus Eisen- oder Zink-jodür, daß es nämlich fast unmöglich scheint, einen Ueberschuß von kohlen-saurem Kali vermeiden zu kön-nen. Durch Krystallisation erhält man jedoch den größt-en Theil des Salzes neutral.

Dieses Verfahren möchte vor ersterem den Vorzug verdienen, weil man auf diese Weise nicht zweimal ein so schwerlösliches Salz, wie der jodsaure Kalk und das jodsaure Kali ist, aus einem Niederschlag auszuwaschen hat. Es wurde nun, um die Ausbeute genauer bestim-men zu können, eine etwas größere Menge Jod in Ar-beit genommen. Hierzu wurden $1\frac{1}{2}$ Unzen Aetzkalk mit Wasser zu einem Brei gelöscht, derselbe mit 12 Unz. Was-ser verdünnt und nun unter gelinder Erwärmung 2 Unz. 3 Drachm. Jod eingetragen. Die von Jod gelb gefärbte

Flüssigkeit wurde nun noch mit 12 Unz. Wasser verdünnt, filtrirt und der Rückstand mit 28 Unz. heißem Wasser ausgewaschen. Nachdem nun die Flüssigkeit ziemlich abgekühlt war, aber noch ehe ein Auskrystallisiren von jodsaurem Kalk statt fand, wurde Hydrothionsäure bis zur gänzlichen Zersetzung des jodsauren Kalks hineingeleitet.

Die so erhaltene Jodcalciumlauge wurde nun durch Filtriren von dem ausgeschiedenen Schwefel und durch Erwärmen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, und hierauf mit kohlensaurem Kali zersetzt, wovon 1 Unze $3\frac{1}{2}$ Drachm. 2 Gr. nöthig waren. Der entstandene Niederschlag von kohlensaurem Kalk wurde auf einem Filter gesammelt und mit 20 Unz. Wasser ausgewaschen. Die Jodkaliumlauge zur Krystallisation verdunstet, gab 3 Unz. 2 Drachm. 10 Gr. Krystalle, wovon sich in dem Gläschen, mit No. 7. bezeichnet, eine Probe befindet. Die zuletzt erhaltenen Krystalle zeigten jedoch, so wie die Mutterlauge, schwach alkalische Reaction, worin der Gehalt an Jodkalium wie bei No. 1. ermittelt wurde. Berechne ich nun sämmtliche hier verwendete Materialien, wobei jedoch das zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs verbrauchte Schwefeleisen und die Schwefelsäure nicht mit in Anschlag gebracht worden sind, da durch das erhaltene schwefelsaure Eisenoxydul die Kosten reichlich gedeckt werden; so kostet diese hier erhaltene Menge Jodkalium 19 Ggr. 6 Pf., was auf 1 Pfd. berechnet 4 Thlr. betragen würde.

Obgleich nach diesen erhaltenen Resultaten die Darstellung auf diesem Wege nicht unvortheilhaft erscheint, so ist dieselbe doch mit manchen Unannehmlichkeiten verbunden. Man hat hierbei erst den Rückstand, welchen der Kalk hinterläßt, auszuwaschen. Dieser Rückstand ist nicht immer gleich groß, sondern je nachdem der angewendete Aetzkalk mehr oder weniger rein ist, variirt die Menge, und bei Darstellung großer Quantitäten Jodkalium ist es gewiß schwierig, denselben vollkommen auszuwaschen. Alsdann ist der Niederschlag

von kohlensaurem Kalk ebenfalls auszusüßen, was allerdings leichter geschieht, da man es hier mit einem leicht löslichen Salz zu thun hat. Man erhält aber am Ende dennoch eine sehr voluminöse Lauge zum Verdunsten, was jedoch bei den jetzt so häufig in Anwendung befindlichen Dampfapparaten wenig Umstände und Kosten an Brennmaterial verursacht. Ferner ist, wie ich auch schon erwähnt habe, es fast unvermeidlich, einen kleinen Ueberschuß von kohlensaurem Kali zuzusetzen, doch fällt derselbe bei vorsichtigen Arbeiten sehr gering aus, und es möchte dies der Anwendung dieser Methode wohl am wenigsten hinderlich sein. Mehre Versuche zur Prüfung dieser Methode anzustellen erlaubt mir jetzt die Zeit nicht, doch glaube ich, daß sich dieselbe noch so modificiren läßt, um mit Vortheil benutzt werden zu können. Es möge mir daher erlaubt sein, später die noch anzustellenden Versuche und die dabei erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Fasse ich nun noch kurz die bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich hinsichtlich des Preises Folgendes:

1 Pfd. aus Eisenjodür dargestelltes Jodkalium kostet 4 Thlr. 3 Ggr. 9 Pf.

1 Pfd. aus Zinkjodür dargestelltes Jodkalium kostet 4 Thlr. 6 Ggr. 3 Pf.

1 Pfd. aus Antimonjodür dargestelltes Jodkalium kostet 5 Thlr. 19 Ggr.

1 Pfd. nach der Preufs. Pharmakopöe dargestelltes Jodkalium kostet 4 Thlr. 12 Ggr.

1 Pfd. nach Turner's Methode dargestelltes Jodkalium kostet 4 Thlr.

1 Pfd. mittelst Aetzkalk und Jod dargestelltes Jodkalium kostet 4 Thlr.

Hiernach sind Turner's Methode und die Darstellung mittelst Aetzkalk in ökonomischer Hinsicht die zweckmäßigsten. Der erstern möchte ich jedoch vor allen den Vorzug geben, da dieselbe mit der wenigsten Mühe die reichlichste Ausbeute giebt. Allerdings findet hier

durch das Einströmen des Schwefelwasserstoffgases eine geringe Schwefelsäurebildung statt; bei starker Verdünnung der Lauge ist die gebildete Menge derselben aber so gering, daß das Präparat dadurch zum pharmaceutischen Gebrauch nicht untauglich wird. Bei Anwendung einer concentrirten Lauge findet die Schwefelsäurebildung aber in höhern Grade statt.

Die Darstellung mittelst Aetzkalk hat zwar hinsichtlich des Preises ein eben so vortheilhaftes Resultat gegeben, wie die von Turner gegebene Vorschrift, allein es ist immer mit einiger Schwierigkeit verbunden, den von Aetzkalk hinterlassenen Rückstand und den alsdann erhaltenen Niederschlag von kohlensaurem Kalk vollkommen auszuwaschen. Dafür erspart man sich hingegen die Bereitung von Aetzkallauge, die eben nicht zu den angenehmsten Arbeiten gehört und wohl immer mit Verlust an Kali verbunden ist.

Die Vorschriften, das Jodkalium mittelst Eisen oder Zinkjodür zu bereiten, sind durchaus nicht so unpraktisch, wie sie von Manchen beschrieben werden, und bei Darstellungen nicht zu großer Mengen, wo die auszuwaschenden Niederschläge nicht zu beträchtlich sind, ebenfalls mit Vortheil zu befolgen.

Die von der Preuss. Pharmakopöe gegebene Vorschrift liefert nur schwierig ein jodsäurefreies Salz. Zerstört man das vorhandene jodsaure Kali vollkommen, so muß eine strenge Hitze angewendet werden, wobei man nicht geringen Verlust durch Verflüchtigung von Jodkalium erleidet. Zudem reagirt das Salz nach dem Glühen jederzeit alkalisch.

Die Darstellung aus Jodantimon bietet, wie ich glaube gezeigt zu haben, ihre besondern Schwierigkeiten dar, weshalb dieselbe in die Praxis wohl schwerlich Eingang finden wird.

Die Bereitung oft genannten Präparats mittelst Schwefelleber und Jod vorzunehmen, ist wegen der dabei statt findenden Schwierigkeiten, ein reines Salz zu erhalten, wohl ganz zu verwerfen.