Treibhauspflanzen. Wie man weiß, fand Th. v. Saus-
sure: daß *Vermehrung* der in der atm. Luft vorhan-
denen *Carbonsäure* dem Wachsthum der Pflanzen sehr
förderlich sei; auch ist es sehr wahrscheinlich, daß die
riesengroßen baumartigen Farn, Equiseten, Gräser etc.
der Vorzeit: dem größeren Gehalt der damaligen Luft
an CO₂-Gas hauptsächlich ihre großartige Entwicklung
verdanken. Es fragt sich daher: ob man der Pflege
unserer Mistbeetpflanzen, vielleicht auch jener der Treib-
häuser, nicht auffallend entgegenkommen würde, wenn
man von Zeit zu Zeit in die umgebende Luft etwas
CO₂-Gas leitete? In Mistbeeten dürfte es am leichte-
sten — gegen Abfluß in die freie Luft gesichert wer-
den können.

**Kritische Bearbeitung der verschiedenen
Bereitungsweisen des Jodkaliums in wissen-
schaftlicher und praktischer Hinsicht und
Hervorhebung der besten und vortheil-
haftesten, eine Preisschrift der Hagen-
Bucholz'schen Stiftung;**

von

Carl Friedrich Capaun aus Bückeburg.

(Dem Verfasser dieser Abhandlung wurde die silberne Medaille
der Hagen-Bucholz'schen Stiftung zuerkannt. H. B. St.)

Ach Gott! die Kunst ist lang!
Und kurz ist unser Leben.
Mir wird bei meinem kritischen Bestreben
Doch oft um Kopf und Busen bang.
Wie schwer sind nicht die Mittel zu erwerben,
Durch die man zu den Quellen steigt!
Und eh' man nur den halben Weg erreicht,
Muß wohl ein armer Teufel sterben.

[Wagner in Göthe's Faust.]

Zur Darstellung des erst in neuerer Zeit als Arz-
neimittel aufgenommenen Jodkaliums sind mancherlei
Vorschriften gegeben; diese sind aber größtentheils in
pharmaceutischen Zeitschriften zerstreut und es war mir

deshalb nur möglich, die nachfolgenden Vorschriften zu sammeln und einer Bearbeitung zu unterwerfen. Möglich ist es, daß andere Vorschriften bis jetzt noch nicht vorhanden sind, wahrscheinlicher aber, daß die eine oder die andere mir aus Mangel an Hilfsquellen entgangen ist.

Bevor ich zur Bearbeitung und Prüfung der einzelnen Vorschriften schritt, berechnete ich mir genau, wie viel des Präparates eine bestimmte Menge Jod liefern müsse. Ich arbeitete dann bei allen Versuchen mit einer Quantität von 4 Unzen französischem Jod, fertigte das Präparat überall so rasch als möglich an und suchte jeden Verlust zu vermeiden. Deshalb liefs ich auch nicht die Laugen krystallisiren, wie in der kurz angegebenen Vorschrift immer gesagt ist, sondern dampfte die ganz *neutrale* Flüssigkeit zur Trockne ab, weil die Mutterlaugen stets eine unbestimmte Menge Jodkalium zurückgehalten hätten, wohingegen das ganz regelrecht gearbeitete Präparat, auch zur Trockne verdampft, keine fremden Bestandtheile, z. B. freies Kali oder kohlen-saures Kali enthalten konnten. — Da aber die nach einigen Vorschriften in unbestimmter Menge nothwendige Jodwasserstoffsäure jedenfalls das Resultat ungenauer machen mußte, wenn nicht eine Säure von einem *bestimmten* Jodgehalte genommen wurde, so bereitete ich mir diese in größerer Quantität voraus und befolgte dabei die von Brandes gegebene Vorschrift in dem von ihm vorgeschriebenen Apparate. Hiernach nämlich werden Joddämpfe und gasförmige Hydrothionsäure gleichzeitig in eine gemeinschaftliche Mittelflasche geleitet, in welcher sich Wasser befindet. So wie die Joddämpfe mit der Hydrothionsäure in Berührung kommen, verwandeln sie sich sogleich in farblose gasförmige Jodwasserstoffsäure, die von dem anwesenden Wasser begierig absorbirt wird. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis alles Jod in Gasform übergetrieben und in Jodwasserstoffsäure verwandelt worden ist, worauf dann der Inhalt der Mittelflasche filtrirt und der auf

dem Filtrum zurückgebliebene Schwefel gehörig ausgesüßt wird, alle zusammengegossenen Flüssigkeiten aber durch kurzes Erhitzen von der gleichzeitig mitabsorbirten Hydrothionsäure befreit werden. Diese Methode hat den entschiedenen Vortheil vor der gewöhnlichen Bereitungsart, daß der sich ausscheidende Schwefel nicht das Jod so umhüllen kann, daß die Einwirkung der Hydrothionsäure gehindert und dadurch ein Verlust an Jod herbeigeführt werden muß, und es ist deshalb in dem vorgeschlagenen Wasser stets die ganze Menge des in Arbeit genommenen Jods als Hydirodsäure enthalten, so daß bei jeder verbrauchten Quantität der Jodgehalt berechnet werden kann.

Das Jodkalium, Kaliumjodür, besteht aus:

1 At. Kalium	= 489,92
2 » Jod	= 1579,42
<hr/>	
1 At. Kaliumjodür	= 2069,42.

1579,50 Jod müssen also 2069,42 Jodkalium liefern, und demnach entsprechen 4 Unzen Jod = 5 Unzen 1 Drachme 55 Gran Jodkalium. Da das Jod aber, wenn auch übrigens unverfälscht, doch stets etwas Wasser enthält, welches bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden kann, so wird auch bei aller Accuratesse beim Arbeiten dieses Resultat nie erreicht werden können, und deshalb ist diejenige Vorschrift als die vorzüglichste anzusehen, welche auf eine am wenigsten umständliche Weise und mit den geringsten Unkosten eine solche Menge *reines* Jodkalium liefert, die der berechneten Menge von 5 Unzen 1 Drachme 55 Gran am nächsten kommt, was durch die nachfolgenden Versuche so viel wie möglich ermittelt werden soll.

Die mir bekannten Vorschriften zu Jodkalium lassen sich bequem in folgende Gruppen einteilen:

I. *Vorherige Verwandlung des Jods in Hydirodsäure und darauf folgende Neutralisation mit Kali.*

II. *Unmittelbare Einwirkung von Kali auf das Jod unter Mitwirkung von Wasser.*

III. *Vorherige Darstellung eines Jodmetalles und darauf folgende Zersetzung desselben durch kohlensaures Kali.*

IV. *Darstellung einer alkoholischen Jodauflösung und weitere Zersetzung derselben.*

In der ersten Gruppe werde ich nur die eine dort befindliche Vorschrift abhandeln, obgleich die Vorschrift No. 11. von Du Mênil mit vollem Rechte auch hierher gehört; allein diese letztere steht auch mit eben so vielem Recht an dem ihr angewiesenen Platze und ist dort zur Vergleichung mit den andern dort stehenden Vorschriften wichtiger, weshalb ich ihr den Platz No. 2. nicht angewiesen habe.

I. Gruppe. *Vorherige Verwandlung des Jods in Hydriodsäure und darauf folgende Neutralisation mit Kalk.*

1) *Eine Auflösung von kohlensaurem oder ätzendem Kali wird mit Hydriodsäure neutralisirt und dann zur Krystallisation verdampft.*

Die Darstellung eines jeden Salzes wird am einfachsten erzielt, wenn man es unmittelbar aus seinen Bestandtheilen zusammensetzt; es mögen dies nun Sauerstoffsalze sein, wo Basis und Säure sich als solche mit einander verbinden, oder Haloidsalze, wo nur die Radicale der Basis und der Säure neben Wasserbildung eine Verbindung eingehen, immer ist der einfachste Weg die directe Vereinigung. Wenn eine Kaliauflösung mit Hydriodsäure zusammengebracht wird, so vereinigen sich die Radicale der Basis und der Säure, nämlich das Kalium und das Jod zu Kaliumjodür, Sauerstoff des Kalis und Wasserstoff der Säure bilden Wasser. Nimmt man nicht ätzendes, sondern kohlensaures Kali, so findet auch eine Kohlensäure-Entwicklung statt.

Hydriodsäure, die auf die angeführte Art aus 4 Unzen Jod bereitet war, sättigte ich mit einer Kalilösung, die nicht frei von Kohlensäure war. Dieses war hier ein gleichgültiger Umstand, da das Product immer dasselbe werden mußte. Als die Flüssigkeit vollkommen

neutral war, wurde sie eine Nacht der Ruhe überlassen, um sich absetzen zu können; denn von ausgeschiedener Kieselerde war sie wolkig-trübe geworden. Sie wurde alsdann klar abgegossen, das Letzte filtrirt, das Filtrum mit destillirtem Wasser zu wiederholten Malen ausgesüßt und sämtliche Flüssigkeiten zur Trockne verdampft. Das erhaltene Jodkalium wog 4 Unzen 7 Drachmen 20 Gran.

Ohne Zweifel ist es nur die Bereitung der Hydriodsäure, welche der häufigen Anwendung dieser Methode im Wege steht; denn diese bringt allerdings, wenn sie in gröfserer Menge bereitet werden soll, mancherlei Schwierigkeiten mit sich. Nach der oben erwähnten Vorschrift von Brandes ist zwar die Anfertigung derselben möglichst einfach und höchst interessant; allein meiner Meinung nach wenig anwendbar für Laboratorien, wo grofse Mengen Jodkalium angefertigt werden müssen, zu welchem Zweck sie auch von Brandes nicht gegeben ist, sondern vielmehr nur aus wissenschaftlichem Gesichtspuncte. Abgesehen davon, dafs es eine sehr zeitraubende Arbeit da ist, wo schnelles Arbeiten nothwendig, ist auch noch die gehörige Regulirung des Processes eine keineswegs leichte Sache, wenn man mit gröfseren Mengen operirt, da das einströmende Schwefelwasserstoffgas sich gewöhnlich in grossem Ueberschusse im Apparate ansammelt, und wenn auch dem Zersprengen des Gefäfses durch ein angebrachtes Sicherheitsrohr vorgebeugt ist, so ist doch immer eine sehr unangenehme Unterbrechung der Arbeit zu befürchten, wenn durch den Druck des Gases aus dem Innern der Flasche das Wasser aus dem Rohre getrieben wird. Ausserdem aber würde, wenn unglücklicher Weise das Gefäfs, in welchem das Jod durch Erhitzen in Dampf verwandelt wird, springen sollte, nicht allein ein bedeutender Verlust entstehen, sondern die giftigen Joddämpfe würden sich auch im Laboratorium verbreiten und den Arbeiter daraus vertreiben. — Es möchte also meines Erachtens eine Vorschrift zu Jodkalium, wo keine oder nur wenig Jodwasserstoffsäure gebraucht wird, einen Vorzug vor der

gegebenen verdienen, wenn nicht etwa andere Umstände vorhanden sind, welche die vortheilhafte Befolgung derselben erschweren oder unmöglich machen.

II. Gruppe. Unmittelbare Einwirkung von Kali auf das Jod unter Mitwirkung von Wasser.

2) *Aetzkali und Jod werden mit Wasser in einer Retorte erhitzt, die Salzmasse in Wasser aufgelöst, das vorhandene freie Kali mit Hydriodsäure neutralisirt und dann zur Krystallisation verdampft.*

Diese Vorschrift ist, so wie die folgende, wenn ich nicht irre, von Brandes gegeben, und es sind auch von ihm sehr lehrreiche Versuche darüber angestellt, die ich im Allgemeinen bestätigt gefunden habe. Ich nahm 4 Unzen Jod, 2 Unzen Aetzkali und 8 Unzen destillirtes Wasser, digerirte das Gemenge bei gelinder Wärme, war aber nicht im Stande, alles Jod aufzulösen.

Wenn 2 At. Jod = 1579,50 = 1 At. Kalium = 489,92 zur Bildung von 1 At. Jodkalium = 2069,42 erfordern, so bedürfen sie an Kalihydrat 702,40, wie aus folgender Aufstellung der Atomenzahlen zu ersehen ist:

$$\begin{array}{rcl} \text{K} = 489,92 & \text{O} = 100,00 & \text{K} = 589,92 \\ \text{O} = 100,00 & 2 \text{H} = 12,48 & \text{H}_2\text{O} = 112,48 \end{array}$$

$$589,92 \text{ K} + 112,48 \text{ H}_2\text{O} = 702,40 \text{ K H}_2\text{O}.$$

Es verhalten sich aber 1579,50 Jod : 702,40 Kalihydrat nicht ganz wie 2 : 1, besonders wenn man in Anschlag bringt, daß das Aetzkali stets ungleich mehr verunreinigt ist, als daß diese Verunreinigungen wegen des Wassergehaltes des Jods könnten unberücksichtigt bleiben; ich vermehrte deshalb die Kalimenge um zwei Drachmen, um jedenfalls dem angegebenen Verhältnisse so nahe als möglich zu kommen. (Chemisch reines Kali kann natürlich bei der Darstellung des Jodkaliums in chemischen und pharmaceutischen Laboratorien nie Anwendung finden, da das Präparat dadurch viel zu hoch zu stehen käme). Aber auch jetzt löste sich durchaus nicht alles Jod zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf, und bei etwas stärkerm Erhitzen fingen schon Joddämpfe

an, sich zu verflüchtigen. Nach und nach vermehrte ich die Menge des Kalis immer um 2 Drachmen, nach jedesmaligem Zusatze einige Zeit gelinde Digestionswärme anwendend, die Flüssigkeit aber war und blieb braun und zeigte, so wie die Hitze etwas gesteigert wurde, violette Dämpfe. Endlich war ich auf den Punct gekommen, wo sie sich ganz aufhellte; ich hatte 4 Unzen 3 Drachmen Kali nöthig gehabt. Als dieser Zeitpunkt eingetreten war, erhitzte ich rascher, um die ganze Mischung zur Trockne zu verdampfen, und verstärkte dann die Hitze bis zur dunkeln Rothgluth des Inhaltes, um das gebildete jodsaure Kali in Jodkalium zu verwandeln. Durch das Bestreben des Jods, sich mit Kalium zu verbinden, wird nämlich die Zersetzung des Wassers bedingt, und diese geht folgendermaßen vor sich :

5 At. Wasser bestehen aus 5 At. Sauerstoff = 500,00 und 10 At. Wasserstoff = 62,395. Die vorhandenen 5 At. Sauerstoff verbinden sich mit 2 At. Jod = 1579,50 zu 1 At. Jodsäure = 2079,50, welches seinerseits sich dann verbindet mit 1 At. Kali = 589,92 zu 1 At. jodsaurem Kali = 2669,42. Die freigewordenen 10 At. Wasserstoff entziehen nun 5 At. Kali ihren Sauerstoff, bilden wieder damit Wasser und machen dadurch 5 At. Kalium = 2449,60 frei, die sich nun mit 10 At. Jod = 7897,50 zu 5 At. Jodkalium = 10347,10 verbinden.

Aus dieser Berechnung ergiebt sich, daß 1 At. jodsaures Kali = 2669,42 und 5 At. Jodkalium = 10347,10 gebildet werden, oder daß die Menge des erstern zum letztern sich beiläufig verhält wie 1 : 4, so daß folglich von den angewandten 4 Unzen Jod eine Unze zu Jodsäure oxydirt ist und 3 Unzen sich mit Kalium verbunden haben.

Die Masse blieb in dunkler Rothglühhitze möglichst gleichförmig so lange, bis keine Entwicklung von Sauerstoffgas mehr zu bemerken war. Das Schäumen und Spritzen, welches stets statt zu finden pflegt, wenn Jodkalium und jodsaures Kali zusammen geschmolzen wer-

den, wie ich dies bei einer folgenden Bereitungsart noch erwähnen werde, war hier unbedeutend, jedenfalls ist kein Verlust dadurch entstanden. Nachdem nun die geschmolzene Masse wieder erstarrt und erkaltet war, wurde sie aus der Retorte durch Zerschlagen derselben entfernt, und nachdem ihr absolutes Gewicht als 7 Unzen 1 Drachme befunden war, in warmem destillirten Wasser aufgelöst. Die Flüssigkeit war, wie sich leicht erwarten liefs, sehr alkalisch; denn nach der eben angestellten Berechnung war zur Bildung der neutralen Verbindung nur etwa halb so viel Kali nöthig, wie ich verbraucht hatte, allein der Ueberschuß an Kali war nothwendig, weil ohne diesen ein bedeutender Verlust an Jod würde statt gefunden haben. Die alkalische Auflösung wurde nun mit der fertigen Hydriodsäure neutralisirt und erforderte so viel, daß sie einer Menge von 2 Unzen 2 Drachmen Jod gleichkam. Die nun filtrirte Flüssigkeit wurde in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft; das erhaltene Jodkalium wog 6 Unzen 5 Drachmen. Diese Menge aber auf die ursprünglich in Arbeit genommenen 4 Unz. Jod reducirt, giebt 4 Unz. 1 Drachme 55 Gran Jodkalium.

Jetzt könnte noch die Frage zu beantworten sein, wie viel Wasser bei der Bildung des Jodkaliums und jodsauren Kalis zersetzt wird. Ich habe oben gezeigt, daß 5 At. Wasser = 562,395 nicht allein durch ihren Sauerstoff 2 At. Jod = 1579,50 zu Jodsäure oxydiren, sondern daß auch noch der Wasserstoff derselben so viel Kali desoxydirt, daß dadurch 10 At. Jod = 7897,50 können gebunden werden, oder, was dasselbe ist, 562,395 Wasser verwandeln durch ihren Sauerstoff 1579,50 Jod in Jodsäure und durch ihren Wasserstoff 7897,50 Jod in Hydriodsäure um, so daß also im Ganzen $9477,0 = 12$ At. Jod oxydirt und hydrogenirt werden. Wird dieses Ergebnifs auf 4 Unzen Jod berechnet, so ergeben sich 1 Drachme 54 Gran Wasser, welche die Zersetzung erleiden.

Diese Art, das Jodkalium zu bereiten, möchte wohl

gerade nicht die zweckmälsigste sein; denn theils wird durch den grofsen Bedarf an trockenem Aetzkali das Präparat vertheuert, theils aber hätte man, da nicht ohne einen bedeutenden Ueberschuß desselben gearbeitet werden kann, vor No. I. nicht einmal das voraus, dafs die Bereitung einer grofsen Menge Hydriodsäure erspart werden könnte.

3) *Aetzkali und Jod werden mit Wasser gelinde erhitzt, die entfärbte Flüssigkeit dann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, das unaufgelöst gebliebene jodsaure Kali durch Glühen in Jodkalium verwandelt und das mitaufgelöste freie Kali mit Hydriodsäure neutralisirt, dann aber, nachdem alle Auflösungen vereinigt sind, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet.*

Dieser Procefs ist noch weitläuftiger als der vorige. Zu 4 Unzen Jod verwandte ich, auf meine bei der vorigen Bereitungsart gemachten Erfahrungen gestützt, 4 Unzen 3 Drachmen Kali. Ich übergofs dieselben in einer Retorte*) mit 12 Unzen Wasser, und erwärmte so lange, bis die braune Farbe verschwand, welches in sehr kurzer Zeit geschah. Die Flüssigkeit gofs ich in eine Porcellanschale und verdampfte sie in dieser zur Trockne. Die trockne Masse wog 7 Unzen 7 Drachmen 13 Gran. Sie wurde jetzt mit 12 Unzen Alkohol von 0,845 spec. Gew. mehre Stunden bei gelinder Wärme digerirt, und diese Operation mit abermaligen 12 Unzen noch einmal wiederholt. Der Rückstand war jodsaures (und etwas kohlenaures, aus dem Aetzkali herrührendes) Kali, das Aufgelöste war Jodkalium und das überschüssig zugesetzte Aetzkali. Ersteres betrug nach dem Trocknen 3 Unzen 3 Drachmen 34 Gran und wurde durch Glühen in Jodkalium verwandelt, hierauf wieder aufgelöst und mit etwas Hydriodsäure vollkommen neu-

*) Die Anwendung der Retorte mit Vorlage ist, wenn eine hinreichende Menge Kali genommen wird, überflüssig, da sich durchaus kein Jod verflüchtigt; es kann deshalb eben so gut ein Glaskolben oder eine Porcellanschale genommen werden.

tralisirt. Die alkoholische Auflösung wurde der Destillation unterworfen, um den Spiritus wieder zu gewinnen, der Rückstand dann ebenfalls in Wasser gelöst und mit Hydriodsäure neutralisirt; es wurde dazu einschliesslich der Säure, welche vorher zur Sättigung des kleinen Antheils kohlensauren Kalis verwandt war, so viel gebraucht, dass sie einer Quantität Jod von 2 Unzen 3 Drachmen gleichkam. Beide Auflösungen wurden nun gemischt, filtrirt und dann zur Trockne verdampft. Das erhaltene Jodkalium betrug 6 Unzen 5 Drachmen, welche Ausbeute auf 4 Unzen Jod reducirt, 4 Unz. 1 Drachme 33 Gran beträgt.

Die noch etwas geringere Ausbeute als bei der vorigen Bereitungsart hat ihren Grund ohne Zweifel in dem größern Verluste, welcher durch die mehrten und zeitraubenden Operationen herbeigeführt wurde. Das erhaltene Jodkalium zeichnete sich durch seine blendende Weiße aus; allein der allgemeinen Anwendung dieser Vorschrift möchten wohl dieselben Umstände im Wege stehen, wie der vorhergehenden; der Bedarf an Hydriodsäure ist eben so bedeutend wie bei No. 2., die Anwendung des trocknen Aetzkalis vertheuert das Präparat gerade so wie dort, und der Aufwand an Spiritus und der schwer zu vermeidende Verlust lassen dasselbe viel zu hoch zu stehen kommen.

4) *Jod wird so lange in Aetzkallauge eingetragen, bis die braune Farbe nicht mehr ganz verschwindet, die alkalische Reaction aber aufgehört hat. Die Flüssigkeit wird sodann zur Trockne verdampft und so lange geglüht, bis sich kein Sauerstoffgas mehr entwickelt, hierauf wieder aufgelöst und zur Krystallisation verdampft.*

Diese Vorschrift ist von der Preuss. Pharmakopöe aufgenommen. Es ist, um darnach das Jodkalium darzustellen, vor Allem erst nöthig, dass man eine vollkommene kohlensäurefreie Aetzlauge bereitet. Hat man auf die bekannte Weise die Pottasche in einem eisernen Kessel kausticirt, so bedeckt man die noch siedend-heiße Lauge mit einem Deckel und überlässt sie einige

Stunden der Ruhe. Wenn sich die Flüssigkeit dann nach Verlauf dieser Zeit geklärt hat, so ist sie noch, da sie noch nicht hat erkalten können, vollkommen frei von Kohlensäure. Man schöpft sie schnell in ein bereit gehaltenes blankes eisernes Gefäß und dampft sie bei lebhaftem Feuer bis zu einem spec. Gew. von 1,19 ab, worauf sie dann *sogleich* zur weitem Verarbeitung angewandt wird *).

6 Unzen dieser Aetzlauge versetzte ich in einer Porcellanschale bei $+ 40^{\circ}$ R. Temperatur allmählig mit 4 Unzen Jod. Es ist nicht nöthig, daß das Jod vorher zerrieben wird, denn die warme Aetzlauge löst es in Stücken, wie es vorzukommen pflegt, schnell auf. Als der letzte Antheil eingetragen war, hatte die Flüssigkeit eine dunkelrothbraune Farbe angenommen, die aber schon durch einige Quentchen Aetzkalklauge in eine hellröthliche übergegangen war, und dann durch wenige Tropfen Lauge sich ganz aufhellte, ohne daß die Flüssigkeit eine *bedeutende* alkalische Reaction wieder erlangt hätte. Die Zersetzung, welche hierbei vor sich geht, ist ganz dieselbe, wie sie bei No. 2. erklärt ist. Etwa der vierte Theil Jod wird zu Jodsäure und dann zu jodsaurem Kali gebildet, das übrige wird zu Jodkalium. Hätte die Kalklauge Kohlensäure enthalten, so würde eine vollkommene Neutralisation nicht haben erzielt werden können, da das kohlensaure Kali durch Jod nicht oder erst nach sehr anhaltendem Erhitzen unter bedeutendem Verlust an Jod zerlegt wird. Es muß deshalb, wenn man eine kohlensaure Aetzlauge angewandt hat, durch Hydriodsäure das kohlensaure Kali neutralisirt werden, und

*) Die Lauge von 1,19 spec. Gew. hat ungefähr die Stärke der Aetzlauge, welche von der Preuss. Pharmacopöe durch Mischen von gleichen Theilen concentrirter Lauge und Wasser zur Auflösung des Jods vorgeschrieben ist. Diejenige Kalklauge, welche noch durch Abfiltriren und Auswaschen des Kalkbodensatzes erhalten werden kann, zieht stets der weiläuftigern Behandlung wegen wieder Kohlensäure an und ist zu anderm Gebrauche zurückzustellen.

dies geschieht am besten unmittelbar nach der Auflösung des Jods, also vor dem darauf folgenden Glühprocesse. Bei meinen Versuchen war diese Neutralisation unnöthig, da meine Lauge von Kohlensäure ganz frei gewesen war. Ich dampfte die Flüssigkeit nun so weit ab, daß sich eine ziemlich dicke Krystallhaut auf derselben zeigte, und liefs dann über Nacht das jodsaure Kali auskrystallisiren. Die Preuss. Pharmacopöe schreibt dieses nicht vor; Berzelius aber räth dieses aus dem Grunde an, weil sonst nachher beim Glühen das entweichende Sauerstoffgas in der geschmolzenen Masse ein stetes Schäumen und Spritzen verursacht, wodurch leicht Verlust entstehen kann. Das auskrystallisirte jodsaure Kali wurde von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet; es waren 6 Drachmen 20 Gran, mithin also nur ein Theil des nach der Theorie gebildeten jodsauren Kalis. Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand wog 4 Unzen 4 Drachmen 15 Gran. In kleinen Glaskolben wurden nun die beiden erhaltenen Producte, jedes besonders, einer schwachen aber anhaltenden Kirschrothglühhitze ausgesetzt. Bei diesem Glühprocesse sind, besonders wenn man in gröfsern Mengen arbeitet, mehrere Vorsichtsmafsregeln nöthig. Die Gefäße müssen nämlich von hinreichender Gröfse sein, damit beim entstehenden Spritzen kein Verlust statt findet; sie müssen sehr gleichförmig gearbeitet sein ohne Knoten und Blasen, damit nicht etwa durch ein Reißen derselben ein Verlust entstehen kann, und endlich müssen sie zwar hinreichend tief zwischen glühenden Kohlen liegen, aber doch so viel wie möglich hohl, damit von allen Seiten die Hitze gleichmäfsig einwirkt und gehörig regulirt werden kann. Man erlangt dies am besten durch ein Drathnetz, welches man so tief in den Windofen einlegt, wie der Kolben gehen soll, und um dieses herum legt man dann gut ausgebrannte Holzkohlen. Man läfst das Feuer allmählig angehen und steigert die Hitze so weit, daß der Inhalt des Kolbens in Flufs gekommen

und dunkelrothglühend geworden ist. Sobald man bemerkt, daß ein weißer Rauch sich im Kolben erhebt und den Ausgang sucht, so ist dies ein Beweis, daß Jodkalium anfängt sich zu verflüchtigen, und das Feuer muß sogleich gemäßiget werden. Das Glühen muß so lange fortgesetzt werden, bis alle Entwicklung von Sauerstoffgas aufgehört hat und die Masse ruhig fließt. Es bedarf je nach der Menge des angewandten Jods eine Viertelstunde bis eine Stunde und darüber, und man muß deshalb die Angabe der Preuß. Pharmakopöe nicht so buchstäblich befolgen, da diese $\frac{1}{4}$ stündiges Glühen vorschreibt, ohne Rücksicht auf die in Arbeit genommene Menge Jod zu nehmen *).

Ist nun der Glühproceß beendigt, so läßt man die geschmolzene Masse ruhig erkalten, das Glas bekommt, da die bei der Abnahme der Temperatur erfolgende Zusammenziehung desselben nicht in gleichem Verhältnisse mit der Zusammenziehung des Inhaltes steht, eine Menge Risse, und kann, nach vollkommenem Erkalten leicht getrennt werden. Duflos schreibt vor, die Zersetzung des jodsauren Kalis in einem *eisernen* Gefäße vorzunehmen und die geschmolzene Masse auf eine eiserne Platte auszugießen; dieses Verfahren aber dürfte meines Erachtens vielleicht nicht ganz zweckmäßig sein, da ohne Zweifel das Eisen durch vorhandenes freies Jod angegriffen werden würde, und nach der Preuß. Pharm., wo die Flüssigkeit in eine röthliche Farbe sich neigen, aber nicht farblos sein soll, ist stets etwas freies Jod vorhanden. Wenn aber wirklich kein freies Jod da war, so möchte wohl zu berücksichtigen sein, daß beim Schmelzen des jodsauren Kalis, so wie der jodsauren Salze überhaupt, oft neben Sauerstoffgas auch freies Jod entweicht, vielleicht von einer geringen Zersetzung des Jodkaliums, die in

*) Als ich 6½ Pfd. Jod nach dieser Vorschrift verarbeitete, glühte ich die Masse in 3 Portionen und gebrauchte dazu, da der Ofen immer erst wieder etwas erkalten mußte, einen ganzen Tag. Unter 2 Stunden ist keine Portion in der Glühhitze gewesen.

eisernen Gefäßen noch befördert werden kann, herrührend, und daß durch Hineinfallen von Kohlenstoffhaltenden Substanzen, welches schon statt finden kann, wenn man mit einem glimmenden Holzspahn darüber kommt, um die Sauerstoffgas-Entwicklung zu beobachten, stets eine theilweise Verpuffung und eine Entwicklung von Joddampf statt findet. Es ist deshalb wohl wahrscheinlich, daß bei der großen Verwandtschaft des Jods zum Eisen sehr leicht Jodeisen gebildet werden kann und das Präparat verunreinigt.

Nachdem die Masse geschmolzen und wieder erkaltet war, wurde sie aufgelöst und von den fremdartigen Theilen (da, um Verlust zu vermeiden, das Filtriren bisher unterblieben war) durch Filtration getrennt und dann zur Trockne verdampft; ich hatte 5 Unz. 20 Gran Jodkalium erhalten. Die Beobachtungen, welche Herzog mit diesem Präparate angestellt hat, daß nämlich, selbst in sehr verdünntem Zustande, organische und unorganische Säuren eine Zersetzung hervorbringen, fand ich zwar auch bestätigt, allein nur in geringerm Grade, so wie ich auch die Beobachtung machte, daß bei *schwachem* und *anhaltendem* Glühen keine sehr bedeutende alkalische Reaction wieder eintritt. Einige Tropfen Hydriodsäure nahmen sie vollkommen weg.

Diese Vorschrift hat mir demnach bis jetzt noch das günstigste Resultat geliefert, da bei einfacher Operation eine größere Ausbeute erhalten ist; jedoch möchte das Präparat wohl kaum von jodsaurem Kali durch Glühen ganz rein darzustellen sein, weil man durch zu heftiges Glühen keinen Verlust an Jod veranlassen darf. Eine Behandlung des fertigen Präparates mit Alkohol, welche die Pharmakopöe aber nicht vorschreibt, wäre zweckmäßig, aber zu theuer.

5) Jod wird in Aetzkalilauge bei gelinder Wärme gelöst, bis der Sättigungspunct wie bei No. 4. sich gezeigt hat, alsdann so lange Hydrothionsäure zugeleitet, bis diese im Ueberschusse vorhanden ist, von diesem Ueberschusse durch

Erhitzen befreit, alsdann filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Diese Vorschrift ist von Turner gegeben und von der neuen Hannoverschen Pharmakopöe aufgenommen. Man verfährt anfangs ebenso wie bei der vorigen, vermeidet eine kohlen saure Aetzlauge anzuwenden und sucht den Sättigungspunct auch hier genau zu treffen. Es gilt hier also Alles, was schon bei No. 4. gesagt ist.

Um aber nun die Operation des Glühens umgehen zu können, sowie einige andere, nachher zu erwähnende Vortheile zu erreichen, schlägt Turner einen ganz andern Weg ein; er leitet nämlich in die verdünnte Auflösung Hydrothionsäure ein. Die Hydrothionsäure hat die Eigenschaft, die jodsauren Salze in Jodmetalle zu verwandeln, indem sie unter Abscheidung von Schwefel einen Theil ihres Wasserstoffs an den Sauerstoff der Jodsäure abtritt, während der andere Theil Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff der Basis verbindet, und demnach den beiden Radicalen keine Hindernisse im Wege stehen, sich zu vereinigen.

1 At. Jodsäure besteht aus 5 At. Sauerstoffgas und 2 At. Jod; 1 At. Hydrothionsäure aus 1 At. Schwefel und 2 At. Wasserstoffgas. Beim Hineinleiten des hydrothionsauren Gases nehmen nun 5 At. Sauerstoff aus der Jodsäure 10 At. Wasserstoff aus der Hydrothionsäure auf und bilden damit 5 At. Wasser. Die 5 At. Schwefel, welche durch Zersetzung der 5 At. Schwefelwasserstoff frei geworden sind, scheiden sich aus. Nun aber ist 1 At. Kali seiner Säure beraubt; das hineinströmende Schwefelwasserstoffgas zersetzt auch dieses, indem das im Kali vorhandene 1 At. Sauerstoffgas sich mit 2 At. Wasserstoffgas ebenfalls zu 1 At. Wasser verbindet. Indem nun auch hier 1 At. Schwefel sich ausscheidet, vereinigen sich die ausgeschiedenen 2 At. Jod mit dem frei gewordenen 1 At. Kalium zu 1 At. Jodkalium, und demzufolge sind die Producte der gegenseitigen Einwirkung:

6 At. Wasser
1 » Jodkalium
6 » Schwefel,

welche hervorgegangen sind aus:

1 At. Jodsäure
1 » Kali
6 » Schwefelwasserstoff.

4 Unz. in Arbeit genommenes Jod wurden so behandelt, wie es bei der Vorschrift No. 4 weitläufiger auseinander gesetzt ist. Die neutrale Auflösung wurde dann mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt und Hydrothionsäurehineingeleitet. Hierbei fängt der Schwefel alsbald an sich auszuscheiden, wodurch die Flüssigkeit für kurze Zeit eine etwas breiartige Consistenz annimmt, weshalb die Verdünnung mit Wasser nothwendig ist. Wenn aber das Ganze mit einem Glasstabe fleißig umgerührt wird, so scheidet der Schwefel sich theils nach oben, theils nach unten ab, die Einwirkung geht lebhaft von Statten und der Proceß ist bald beendigt. Man erkennt dieses, wenn der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas nach kurzem ruhigen Stehen nicht verschwunden ist. Der Schwefel wurde nun abfiltrirt und mit warmem Wasser ausgesüßt, welches so lange fortgesetzt wurde, bis Quecksilbersublimatlösung nicht mehr auf die durchlaufende Flüssigkeit reagierte. Endlich wurde sie zum Sieden erhitzt, um die überschüssige Hydrothionsäure zu verflüchtigen und dann zur Trockne verdampft; ich erhielt 4 Unz. 4 Drachm. 24 Gran Jodkalium.

Bei Befolgung dieser Vorschrift ist darauf gesehen, daß bei der Auflösung des Jods die Sättigung vollkommen erfolgt und nicht ein Ueberschuß an Aetzkali bleibt, weil sich sonst durch das zugeleitete Schwefelwasserstoffgas Schwefelkalium bilden würde, welches wiederum durch Hydriodsäure zersetzt werden müßte, die Arbeit also immer umständlicher machte. Dagegen ist es gut, einen geringen Jodüberschuß zu haben, weil durch die Hydrothionsäure dasselbe in Hydriodsäure verwandelt wird, welche dann etwa vorhandenes kohlensaures Kali

sofort neutralisirt. War aber kein kohlensaures Kali vorhanden, so muß die freie Hydriodsäure enthaltende Flüssigkeit vor dem Verdampfen mit etwas reinem Kali neutralisirt werden.

Diese Methode hat im Wesentlichen folgende Vorzüge vor der vorhergehenden:

1) Man umgeht die Operation des Glühens, welche bei nicht ganz besonderer Aufmerksamkeit leicht Verlust herbeiführen kann.

2) Man braucht nicht so ängstlich zu sorgen, daß die Aetzlauge frei von Kohlensäure ist, weil man nur etwas überschüssiges Jod zuzusetzen braucht, um auch das kohlensaure Kali in Jodkalium zu verwandeln. Eine alkalische Reaction des Präparates ist deshalb kaum möglich.

3) Man stellt das Präparat ganz frei von jodsaurem Kali dar, welches nach der Vorschrift der Preufs. Pharmacopöe wohl kaum möglich ist.

Nur der Umstand macht die Befolgung dieser Methode etwas unangenehm, daß man nämlich im Verhältniß zu der Menge, die verarbeitet wird, außerordentlich viel Flüssigkeit erhält. Es ist dies nicht wohl zu vermeiden, denn man muß die Auflösung gleich ziemlich verdünnen, um nicht durch die Ausscheidung des Schwefels eine zu consistente Masse zu bekommen, und man muß auch, um keinen Verlust zu erleiden, das Aussüßen des Schwefels hinreichend lange fortsetzen, welches die Menge der Flüssigkeit noch bedeutend vermehrt. Ich hatte bei Verarbeitung von 4 Unz. Jod eine Flüssigkeitsmenge von $3\frac{1}{4}$ Pfd. erhalten. Sollen nun aber auch nur 5 Pfd. Jod verarbeitet werden, so beliefe sich nach diesem Verhältnisse die Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit auf 65 Pfd., während nach der Vorschrift No. 4. kaum 20 Pfd. da sind, ein Umstand, der um so unangenehmer ist, da das Jodkalium nur in Porcellanschalen verdampft werden kann. Uebrigens gilt das, was ich hier gesagt habe, noch mehr von einigen andern noch folgenden Methoden.

III. Gruppe. Vorherige Darstellung eines Jodmetalles und darauf folgende Zersetzung durch kohlen-saures Kali.

6) *Kalkhydrat wird so lange mit Jod versetzt, bis die braune Farbe nicht mehr verschwindet, alsdann die Masse mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit mit kohlen-saurem Kali versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, hierauf filtrirt und zur Krystallisation gebracht.*

Diese von Hermann gegebene Vorschrift ist zwar durch das in Anwendung gebrachte Material sehr billig; allein die geringe Ausbeute macht das Präparat zu einem theuren, und H. selbst glaubt, daß diese Bereitungsart keine Empfehlung verdiene.

Vier Unzen Jod wurden in einer Porcellanschale so lange unter Umrühren mit einem dickflüssigen Brei aus frisch gebranntem und geglühtem Kalke versetzt, bis die weiße Masse eine leichte Färbung erhalten hatte.

Wenn 12 At. Jod auf Kalkhydrat einwirken, so werden 5 At. Kalkerde so zersetzt, daß die darin enthaltenen 5 At. Calcium sich mit 10 At. Jod zu 5 At. Jodcalcium verbinden, während die freigewordenen 5 At. Sauerstoff sich mit den noch übrigen 2 At. Jod zu 1 At. Jodsäure vereinigen, welche nun ihrerseits mit 1 At. Kalkerde zu 1 At. jodsauren Kalk eine Verbindung eingeht.

Diese Bildung von jodsaurem Kalk scheint H. übersehen zu haben, da derselbe in seiner Vorschrift (*Buchn. Repertor. Bd. XLIX, Pag. 146.*) ihrer nicht erwähnt. Da aber der jodsaure Kalk sehr schwerlöslich in Wasser ist, so muß man, um nicht 2 At. Jod, also den 6ten Theil, ganz und gar zu verlieren, die breiige Masse zur Trockne verdampfen und hierauf so lange glühen, bis kein Sauerstoff mehr entweicht; denn der jodsaure Kalk wird, analog dem jodsauren Kali, durch Glühen in Jodcalcium verwandelt.

Die geglühte Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, filtrirt und mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali

so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von kohlen-saurem Kalk erfolgte. Die abermals abfiltrirte Flüssigkeit reagierte von überschüssig zugesetztem kohlen-sauren Kali alkalisch und wurde mit so viel Hydriodsäure neutralisirt, als $2\frac{1}{2}$ Drachm. Jod gleich kam. Während des Verdampfens schied sich noch zu wiederholten Malen kohlen-saurer Kalk als ein weißes Pulver ab und mußte abfiltrirt werden, bis endlich die klare Flüssigkeit zur Trockne verdampft werden konnte. Ich erhielt 4 Unz. 3 Drachm. Jodkalium, welches, auf 4 Unz. Jod reducirt, 4 Unz. 28 Gran beträgt.

Da H. die Operation des Glühens hier nicht vorge-schrieben hat, so muß er jedenfalls einen bedeutenden größern Verlust an Präparat gehabt haben, denn der gebildete jodsaure Kalk ist als ein sehr schwer auflösliches Salz jedenfalls zum großen Theile, wenn nicht ganz, mit dem Kalkbrei zurückgeblieben. Deshalb muß man auch, wenn man nicht den darin enthaltenen Antheil Jod opfern will, die ganze Masse glühen, während man, wenn es leichtlöslich wäre, viel leichtere Arbeit haben würde. Ist nun aber die Masse geglühet, so ist das Kalkhydrat wiederum seines Wassers beraubt, beim Auslaugen löscht sich der Kalk von Neuem und man bekommt in die Auflösung nebst Jodcalcium auch viel kaustischen Kalk; daher nach dem Versetzen mit kohlen-saurem Kali die beständige Ausscheidung von kohlen-saurem Kalk und die Möglichkeit, das zur Trockne verdampfte Präparat noch mit Kalk verunreinigt zu bekommen. Ich habe deshalb, wie der Verfasser selbst, die Ueberzeugung, daß diese Methode nicht anwendbar ist, sondern mehren andern Vorschriften weit nachsteht.

7) Jod und Eisenfeile werden mit Wasser in Berührung gebracht und der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Die anfangs dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wird, wenn alle Reaction vorüber ist, wieder hell, worauf sie dann filtrirt und mit kohlen-saurem Kali gefällt wird. Nach abermaligem Filtriren und Aussüßen wird die neutrale Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht.

Dies ist die Vorschrift von Baup, welche von allen vielleicht die allgemeinste Anwendung gefunden hat; denn sie findet sich angegeben in der Englischen und Französischen Pharmakopöe, desgleichen in der Hessischen, Hamburger, Holsteiner und mehreren andern. Es sollen 1 Theil Jod mit $\frac{1}{2}$ Theil Eisenfeile und 3 — 4 Theilen Wasser in einem geräumigen Gefäße übergossen und der gegenseitigen Einwirkung überlassen werden. Die Verwandtschaft des Jods zum Eisen ist sehr groß und die Vereinigung erfolgt deshalb unter bedeutender Wärmeentwicklung. Das Eisenjodür, welches sich bildet, besteht aus:

1 At. Eisen	=	339,21
2 „ Jod	=	1579,50
<hr/>		
1 At. Eisenjodür	=	1918,71.

Es brauchen also eigentlich auf 1579,50 Jod nur 339,21 Eisen, mithin nicht einmal der 4te Theil vorhanden zu sein. Deshalb ist in den genannten Pharmakopöen auch die Quantität Eisen verschieden angegeben; die geringste Menge giebt die Französische Pharmakopöe, auf 100 Th. Jod 30 Th. Eisen, also auch noch einen nicht unbedeutenden Ueberschuß an; ein Ueberschuß aber schadet nichts, er vermehrt im Gegentheil die Berührungspunkte. Da die Wärme-Entwicklung so bedeutend ist, daß die Mischung oftmals die Temperatur des siedenden Wassers erreicht, und daß man bei Bearbeitung größerer Mengen sogar schon eine Lichterscheinung beobachtet hat, so setzte ich dem in Wasser vertheilten Eisen das Jod nach und nach in kleinen Portionen zu, und zwar 4 Unz. Jod, 2 Unz. Eisenfeile und 1 Pfd. Wasser.

Die Erhitzung war, da ich die Vorsicht beobachtete, nicht eher eine neue Portion Jod hineinzuworfen, bis die leise Bewegung, welche durch die gegenseitige Einwirkung in der Flüssigkeit hervorgerufen wurde, aufgehört hatte, und die dunkle Farbe beinahe wieder verschwunden war, so unbedeutend, daß die Temperatur nicht über 40° C. stieg. Bei jedesmaligem Eintragen wurde die Flüssigkeit momentan dunkelrothbraun, hellte sich

aber immer sehr bald auf, und auch der letzte Antheil Jod wurde aufgenommen, ohne dafs ich nöthig gehabt hätte, die Einwirkung durch künstliche Wärme zu unterstützen. Als nun sämmtliches Jod eingetragen war, wurde die Flüssigkeit filtrirt, noch mit 6 Pfd. destillirtem Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt, dann aber mit einer in 6 Th. destillirtem Wasser bereiteten Auflösung von kohlen-saurem Kali versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgte. Die Auflösungen sehr verdünnt anzuwenden und die Eisenjodürauflösung zu erhitzen, bevor die Fällung mit kohlen-saurem Kali geschieht, ist deshalb nothwendig, weil der entstehende Niederschlag von kohlen-saurem Eisenoxydul sonst zu voluminös ausfallen und das Aussüfsen desselben ungemein erschweren würde. Die Kalilösung muß vorsichtig in kleinen Portionen zugesetzt werden, damit ein zu grofser Ueberschufs desselben vermieden wird. Das Eisenjodür = 1918,71 besteht, wie schon angegeben ist, aus 1 At. Eisen = 339,21 und 2 At. Jod = 1579,50. Diese letztere bedürfen 1 At. Kalium = 489,92, um 1 At. Jodkalium = 2069,42 zu bilden. Mit diesem 1 At. Kalium war 1 At. Sauerstoff = 100,00 verbunden, welcher mit dem 1 At. Eisen = 339,21 1 At. Eisenoxydul = 439,21 bildet, welches seinerseits nun wieder das 1 At. Kohlensäure = 276,44, welches vorher mit dem Kali zu 1 At. kohlen-saur. Kali = 866,44 verbunden war, sich aneignet, und als 1 At. kohlen-saures Eisenoxydul = 715,65 niederfällt. 1918,71 Eisenjodür, welche gleich sind 1579,50 Jod, bedürfen also 866,44 kohlen-saures Kali zur Zersetzung, mithin 4 Unz. Jod etwas über 2 Unz., und man thut deshalb am besten, da das Kali doch nicht chemisch rein und ohne allen Wassergehalt angewandt wird, etwa $2\frac{1}{2}$ Unze kohlen-saures Kali in der oben angegebenen Menge destillirten Wassers aufzulösen. Die Englische Pharmakopö giebt auf 6 Unz. Jod 4 Unz. kohlen-s. Kali, also beinahe die doppelte Menge an.

Als die Präcipitation vollkommen erfolgt war, wurde der Niederschlag so rasch als möglich auf einem Filtrum

gesammelt und mit heißem destillirten Wasser ausgesüßt. Ein rasches Verfahren ist dabei nothwendig, weil das Eisenoxydul sich sehr schnell durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft höher oxydirt und nach Berzelius dann Jod mit sich niederschlagen soll*) — Als das Aussüßen so weit geschehen war, daß Quecksilbersublimat kein Jodkalium mehr anzeigte, wurde das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali mit Hydriodsäure, wovon soviel nöthig war, daß sie 3 Drachm. 5 Gran Jod entsprach, neutralisirt und die Flüssigkeiten dann bei raschem Feuer zur Trockne verdampft. Die Ausbeute war 4 Unz. 6 Drachm. 32 Gran, welches, da die Hydriodsäure abgerechnet werden muß, auf 4 Unz. Jod 4 Unz. 3 Drachm. beträgt.

Bei Befolgung dieser Vorschrift ist es nothwendig, daß man ein Eisen nimmt, welches frei ist, sowohl von Rost als auch von Oxydul und Kohle, weil die Operation sonst nicht gelingt, oft sogar nicht einmal eine Einwirkung wahrzunehmen ist, daß man ferner die Einwirkung langsam vor sich gehen läßt, weil die Erhitzung sonst so stark werden kann, daß Jod sich verflüchtigt, wodurch Verlust entstände, und daß man das Aussüßen hinreichend lange fortsetzt, theils um alles Jodkalium zu gewinnen, theils um das Nebenproduct nicht mit Jodkalium verunreinigt zu bekommen; denn in den meisten Officinen möchte dieses Nebenproduct, welches beim Trocknen den größten Theil seiner Kohlensäure verliert, dafür aber sich höher oxydirt und das *ferrum oxydatum fuscum* oder *ferrum carbonicum* der Preufs. Pharm. darstellt, wohl Anwendung finden können.

Bei dieser Methode ist das, was ich bei No. 5. erinnete, daß man nämlich im Verhältniß zum Jodka-

*) Diese Thatsache suchte ich zu ermitteln, indem ich Niederschlag und Flüssigkeit recht lange mit einander in Berührung ließ, bis sich eine Menge Oxyd gebildet hatte. Dieses filtrirte ich ab, süßte es aus und digerirte es mit kohlensaurem und ätzendem Kali, konnte aber kein Jod darin entdecken.

lium eine zu große Menge Flüssigkeit zu verdampfen bekommt, ebenfalls wohl der Berücksichtigung werth; außerdem aber sind beim Filtriren, Aussüßen etc. die Verluste bedeutender, und möchten wohl kaum durch das nutzbar gemachte Nebenproduct gedeckt werden.

Caillot giebt eine Vorschrift zu Jodkalium, die im Wesentlichen die von Baup ist, und sich nur dadurch unterscheidet, daß er, nachdem er mit kohlen-saurem Kali *größtentheils* gefällt hat, die Fällung mit Aetzkali vollendet, und daß er das überschüssig zugesetzte Kali mit Eisenjodürlösung wieder weggeschafft haben will. Den Grund, weshalb die schließliche Fällung mit Aetzkali geschehen soll, kenne ich nicht und finde ihn auch nicht, da das kohlen-saure Kali die Eisen-oxydulsalze eben so vollkommen fällt, wie das Aetzkali, dieses dagegen nur bewirkt, daß der Niederschlag sich noch schneller beim Aussüßen und Filtriren oxydirt, als der reine kohlen-saure Niederschlag; daß aber das Eisenoxyd Jod mit sich niederschlagen soll, habe ich bereits erwähnt, und dieser Verlust würde demnach nur um so unausbleiblicher herbeigeführt werden. Die Neutralisation des überschüssigen Kalis mit Eisenjodürlösung möchte ebenfalls wohl weniger zweckmäßig sein, als die mit Hydriodsäure, weil höchst wahrscheinlich die Auflösung wieder eisenhaltig werden würde, da zur vollkommenen Fällung der Eisenoxydulsalze etwas Kaliüberschuß erforderlich ist.

8) *Jod und Eisenfeile werden wie vorher mit Wasser behandelt, die Auflösung ebenfalls mit kohlen-saurem Kali gefällt, dann aber die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und mit Alkohol digerirt. Der alkoholischen Auflösung wird dann durch Destillation der Weingeist wieder entzogen, der Rückstand zur Trockne verdampft, bis zum Fließen erhitzt, ausgegossen, wieder aufgelöst und nun krystallisirt.*

Winckler hat auf diese Weise die Baup'sche Darstellungsmethode modificirt. Nach ihm sollen gleiche Theile Jod und Eisenfeile mit der achtfachen Menge

Wasser in einer Porcellanschale übergossen werden.

Bei der Vorschrift No. 7. nach Baup habe ich bereits auseinander gesetzt, daß nicht einmal der 4te Th. Eisen der Berechnung nach nöthig ist, der Ueberschuß aber nicht schadet, im Gegentheil die Berührungspunkte vermehrt. Ich nahm deshalb nach Winckler's Vorschrift 4 Unz. Jod, 4 Unz. Eisenfeile und 2 Pfd. Wasser, beobachtete aber dieselbe Vorsicht, wie vorher, daß die Erhitzung nicht zu groß wurde.

VV. schreibt zwar vor, daß Eisen und Jod auf einmal mit Wasser übergossen werden sollen und bemerkt, daß die Reaction sehr schnell eintritt; da aber bei dieser Reaction die Temperatur so hoch wird, daß Jod sich verflüchtigen und Verlust herbeigeführt werden kann, so ist kein Grund vorhanden, warum hier anders als bei Baup's Methode verfahren werden soll. Nach Beendigung der gegenseitigen Einwirkung wird dann weiter verfahren wie früher, dann aber, um das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali zu entfernen, nicht mit Hydriodsäure neutralisirt, sondern mit Weingeist von 80% so lange digerirt, bis kein Jodkalium mehr aufgenommen wird. Ich gebrauchte zu dieser Operation über 4 Pfd. Alkohol, welchen ich zum Theil durch Destillation wieder gewann. VV. macht darauf aufmerksam, daß bei dieser Arbeit vorsichtig verfahren werden muß, damit nicht das kohlensaure Kali Wasser anzieht und beim Abgießen der alkoholischen Auflösung diese wieder mit kohlensaurem Kali verunreinigt wird. Dieser Fall möchte aber wohl schwerlich eintreten; denn selbst wenn das kohlensaure Kali feucht oder halbflüssig wird, was schon durch das Wasser geschieht, welches dem Alkohol entzogen wird, so wird doch derjenige Antheil Spiritus, welcher zuletzt kein Jodkalium mehr ausgezogen hat, entweder nicht mehr zur Jodkaliumlösung gegossen werden, oder jedenfalls sich von dem feuchten kohlensauren Kali ganz abgießen lassen. Nachdem der Spiritus abdestillirt und der Rückstand zur Trockne verdampft war, brachte ich denselben in einem hessi-

schen Schmelztiegel bei gelindem Feuer in Fluß und goß ihn dann auf einer Marmorplatte aus. Dieses Schmelzen ist nothwendig, weil durch den angewandten Alkohol das Jodkalium irgend eine organische Verunreinigung erleiden mag; denn die Masse erscheint nach dem Schmelzen schmutziggrau. Nachdem sie wieder aufgelöst, filtrirt und zur Trockne verdampft war, erhielt ich 3 Unz. 6 Drachm. 17 Gran Jodkalium.

Es ist schwer einzusehen, warum W. diese weitläufige Behandlung der einfachern Baup'schen Vorschrift, das Kali mit etwas Hydriodsäure zu neutralisiren, vorgezogen hat. Jedenfalls möchten die Thatsachen nicht zu bestreiten sein, daß das Präparat durch den Alkohol-Aufwand viel theurer zu stehen kommt, daß die Behandlung viel längere Zeit erfordert, und daß endlich aber durch diese weitläufige Behandlung größere Verluste herbeigeführt werden müssen, woher es denn auch kommt, daß ich weniger Jodkalium als angewandtes Jod, W. selbst aber nur eine gleiche Menge als Ausbeute erhielt.

9) *Jod und Zink werden mit Wasser der gegenseitigen Einwirkung überlassen, das erhaltene Zinkjodür durch kohlensaures Kali gefällt, die Jodkaliumlösung von etwaigem Metallgehalte durch Schwefelwasserstoff gereinigt, filtrirt und zur Krystallisation verdampft.*

Obgleich Jod und Zink sich in der electro-chemischen Reihe entfernter stehen, als Jod und Eisen, so scheint doch die Verwandtschaft des Jods zum Zink weniger stark zu sein, da die gegenseitige Einwirkung minder heftig erfolgt. Das Zinkjodür, welches sich durch diese gegenseitige Einwirkung bildet, besteht aus 1 At. Zink = 403,23 und 2 At. Jod = 1579,50. Da aber das Zink im gepulverten oder gefeilten Zustande nicht leicht in größerer Quantität zu verschaffen sein möchte, so nimmt man es jedenfalls am bequemsten in granulirtem Zustande, kann dann aber natürlich nicht berücksichtigen, daß auf 1579,50 Jod nur 403,23 Zink

nothwendig sind, sondern man muß einen großen Überfluß an Zink anwenden, um dem Jod möglichst viele Berührungspunkte darzubieten. Man kann dies um so eher thun, da das Zink, wenn es seine Dienste geleistet hat, nach dem Abspülen mit Wasser wieder sein gewöhnliches Ansehen bekommt und zu jedem andern Gebrauche, wozu es früher tauglich, angewandt werden kann.

Ich nahm 4 Unzen Jod und 4 Unzen granulirtes Zink, übergoss dies mit 8 Unzen Wasser und überließe es einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Es erfolgt gar keine Einwirkung. Ich erwärmte deshalb die Phiole, in welcher das Gemisch behandelt wurde, allmählig und bemerkte, wie die Einwirkung *ganz langsam* vor sich ging. Die Flüssigkeit wurde erst weingelb gefärbt, dann dunkler und war nach einer Stunde dunkelrothbraun geworden. Ich fuhr fort, das Gemisch in dieser etwas erhöhten Temperatur zu lassen, die dunkle Farbe erhielt sich etwa 2 Stunden, alsdann hellte sich die Flüssigkeit eben so allmählig, wie sie sich verdunkelt hatte, wieder auf und wurde endlich wasserhell. Die Flüssigkeit wurde nun abfiltrirt, das Zink mit destillirtem Wasser gehörig abgewaschen, sämtliche Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt und dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali gefällt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Da das basisch-kohlensaure Zinkoxyd zusammengesetzt ist aus 3 At. Zindoxydhydrat und 2 At. neutralem kohlensauren Zinkoxyd, so ist der Zersetzungsproceß folgender:

5 At. Zinkjodür geben ihre 5 At. Zink her, welche sich mit 5 At. Sauerstoff aus 5 At. Kali zu 5 At. Zinkoxyd verbinden müssen. Hierdurch sind nun 10 At. Jod, 5 At. Kalium und 5 At. Kohlensäure frei geworden. Die 10 At. Jod verbinden sich mit den 5 At. Kalium zu 5 At. Jodkalium, während 2 At. Kohlensäure sich mit 2 At. Zinkoxyd zu 2 At. neutralem kohlensauren Zinkoxyd vereinigen, die nun mit den andern 3 At. Zinkoxyd und noch 3 At. Wasser (welche zusammen

3 At. Zinkoxydhydrat bilden) als 1 At. basisch-kohlensaures Zinkoxyd niederfallen. Die übrig gebliebenen 3 At. Kohlensäure entweichen gasförmig.

Man muß deshalb zum Niederschlagen geräumige Gefäße anwenden, da die entweichende Kohlensäure bedeutendes Aufbrausen verursacht, und es muß kohlen-saures Kali im Ueberschuß zugesetzt werden, damit alles Zink gefällt wird. Um in dieser Hinsicht ganz sicher zu gehen und nicht Gefahr zu laufen, das Jodkalium mit Zink verunreinigt zu erhalten, muß man die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf Zink prüfen und nöthigenfalls das Präcipitat mit dem überschüssigen kohlen-sauren Kali einige Zeit in der Wärme digeriren.

Der Niederschlag wurde nun mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis Quecksilber-Sublimat nicht mehr auf Jodkalium reagirte. Da der Niederschlag nicht so voluminös ist, als der nach der Baup'schen Methode erhaltene, und da ferner eine Veränderung desselben durch den Einfluß der Luft nicht zu befürchten ist, so ist das Ausfüßen hier viel leichter zu bewerkstelligen und braucht nicht übereilt zu werden. Nachdem alles Jodkalium ausgewaschen und die Flüssigkeiten zusammen gegossen waren, wurde der Kaliüberschuß mit Hydriodsäure neutralisirt, wozu ich soviel gebrauchte, daß sie 5 Drachmen 1 Scrupel Jod entsprach. Hierauf leitete ich Schwefelwasserstoff durch die Auflösung, um jeden möglichen Metallgehalt zu entfernen, und dampfte dann wie immer die Flüssigkeit zur Trockne ab, worauf ich 5 Unzen 7 Drachmen Jodkalium erhielt, welches auf 4 Unzen Jod reducirt, da die Jodwasserstoffsäure in Rechnung gebracht werden muß, eine Ausbeute von 5 Unzen 17 Gran ergab.

Diese bis jetzt wenig angewandte, von Duflos in seiner Theorie und Praxis empfohlene Methode, das Jodkalium zu bereiten, möchte ohne Zweifel wohl mehr Aufmerksamkeit verdienen. Die Arbeit ist einfach, durch die wenig heftige Einwirkung des Jods auf das Zink

wird man vor Verlust an Jod durch zu starke Erhitzung gesichert; man hat keinen Verlust dadurch zu befürchten, daß das Präcipitat, durch den Einfluß der Atmosphäre verändert, Jod mit sich niederschlägt, weshalb man nicht genöthigt ist, die Arbeit zu sehr zu übereilen; das Auswaschen des Niederschlages aber muß sehr lange und mit viel Wasser geschehen, um alles Jodkalium auszuziehen. Das als Nebenproduct erhaltene basisch-kohlensaure Zinkoxyd ist sehr wohl nutzbar zu machen; wenn es nicht gelingen sollte, den Niederschlag von allem Jod zu befreien, so daß er leicht auf Zinkoxyd verarbeitet werden konnte, so ist er jedenfalls zur Bereitung eines Chlorzinks anwendbar, welches entweder für sich Anwendung finden mag, oder zur Darstellung des *Zincum oxydatum album, via humida paratum* dienen kann. Jedenfalls ist es ein Vortheil, daß das angewandte Zink unverloren ist.

10) *Antimonjodür wird mit heissem Wasser behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand mit kohlen-saurem Kali gekocht, die alkalische Flüssigkeit mit der zuerst erhaltenen sauren neutralisirt und dann durch Verdampfen zur Krystallisation gebracht.*

Es ist dies eine von Serullas gegebene Vorschrift zur Darstellung des Jodkaliums, die wahrscheinlich nur selten in Anwendung gebracht werden möchte. Sie gründet sich auf die Eigenschaft des Antimonjodürs, beim Eintragen in Wasser gleichzeitig mit diesem zersetzt zu werden, und zwar so, daß ein Antimonoxydjodür als unauflösliches Pulver sich absetzt und Jodwasserstoffsäure vom Wasser aufgelöst wird.

Das Antimonjodür besteht aus 2 At. Antimon und 6 At. Jod. Wird dies mit Wasser in Berührung gebracht, so müßten eigentlich 3 At. desselben zersetzt werden, welche aus 6 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff bestehen. Die 6 At. Wasserstoff sollten dann sich mit 6 At. Jod zu 6 At. Hydriodsäure verbinden, während die 3 At. Sauerstoff an die 2 At. Antimon zu 1 At.

Antimonoxyd gehen müßten. Allein die Zersetzung entspricht dieser Theorie nicht ganz; es bleibt ein Theil Antimonjodür unzersetzt und vereinigt sich mit dem neugebildeten Antimonoxyde zu dem unauflöslichen Niederschlage, während die sich bildende Menge Hydriodsäure dann natürlich auch geringer ausfallen muß.

Da das Antimonjodür aus 2 At. Antimon und 6 At. Jod besteht, so müssen auch zur Darstellung 2 At. Antimon = 1612,90 und 6 At. Jod = 4738,50 genommen werden. Die Atomenzahlen verhalten sich aber beinahe wie 1 : 3 und deshalb schreibt Serullas auf 1 Th. Antimon $2\frac{1}{2}$ Th. Jod vor, Berthelot aber läßt das Antimonjodür aus gleichen Theilen Antimon und Jod darstellen. Dieser Ueberschuß des Antimons ist vortheilhaft, weil nun um so sicherer alles Jod aufgenommen wird, das überschüssige metallische Antimon aber sich im Wasser wieder abscheidet.

Es ist nicht nöthig, das Antimonjodür durch Schmelzen des Antimons mit Jod zu bereiten; die gegenseitige Verwandtschaft ist so groß, daß schon beim bloßen Zusammenreiben die Masse flüssig wird und die Verbindung unter Entwicklung von Jod- und Antimonjodür-Dämpfen vor sich geht. Brandes machte die Erfahrung, daß, ohne Wärme anzuwenden, die Vereinigung plötzlich unter heftiger Explosion erfolgte, und deshalb verfuhr ich hier ähnlich, wie ich es bei Befolgung der Baup'schen Vorschrift gethan hatte. Ich übergoss nämlich 4 Unzen Jod mit 1 Pfd. destillirtem Wasser und fügte dann 4 Unzen gepulverten *Regulus Antimonii* hinzu, erhitzte das Gemenge, so weit es sich ohne Verlust an Jod thun liefs, liefs nachdem die Flüssigkeit wieder wasserhell geworden war, diese absetzen, filtrirte, wusch den Rückstand einige Male mit destillirtem Wasser aus und kochte ihn dann mit einem Ueberschuß von kohlen-saurem Kali. Gleichwie das Oxyjodür des Antimons dem Oxychlorür (gewöhnlich Algarothpulver genannt) ähnlich zusammengesetzt ist, hat es auch mit diesem die Eigenschaft gemein, durch kohlensaure Alkalien zer-

setzt zu werden; das Jod verbindet sich mit Kalium zu Jodkalium, der Sauerstoff tritt an das frei gewordene Antimon und bildet Antimonoxyd, die Kohlensäure entweicht. Der Rückstand wird gut ausgesüßt u. besteht jetzt nur aus Antimonoxyd und dem überschüssig zugesetzten metallischen Antimon. Die alkalische Lauge wird nur dazu verwandt, die früher erhaltene Hydriodsäure zu neutralisiren, und deshalb ist es nothwendig, daß man zur Zersetzung des Oxydjodürs nur so viel Kali nimmt, als die Hydriodsäure zu sättigen vermag, indem man im andern Falle von der alkalischen Lauge, die doch bereits Jod aufgelöst hatte, übrig behalten würde. Obgleich 1579,50 Jod und 866,36 kohlensaures Kali die entsprechenden Mengen sind, so nahm ich doch nur, um dies zu vermeiden, auf 4 Unzen angewandtes Jod 2 Unzen kohlensaures Kali. Das zurückgebliebene Antimonoxyd war zwar von Jod so weit frei, daß ein wesentlicher Verlust an Präparat nicht wohl durch das zurückgehaltene Jod angenommen werden kann; allein es zeigte doch noch nach öfterm Kochen mit Kali einen Rückhalt an Jod, bedeutend genug, das Antimonoxyd nicht so unbedingt zur Brechweinsteinbereitung nehmen zu können. Die saure und die alkalische Flüssigkeit wurden nun mit einander vorsichtig, daß durch die entweichende Kohlensäure kein Verlust herbeigeführt werden konnte, gemischt, ein geringer Ueberschuß an Säure noch durch einige Gran Kali abgestumpft, dann filtrirt und zur Trockne verdampft. Das Resultat war 3 Unzen 7 Drachmen 25 Gran Jodkalium.

Diese geringe Ausbeute, ungeachtet derselben Vorsicht beim Arbeiten wie bei den andern Vorschriften, ferner das Umständliche der Bereitung, und endlich der Umstand, daß das als Nebenproduct erhaltene Antimonoxyd wohl sehr schwer von jeder Spur Jod befreit werden kann, wodurch seine Anwendung zum Brechweinstein immer sehr mißlich wird, geben mir die Ueberzeugung, daß die Vorschrift von Serullas wohl schwerlich eine allgemeine Anwendung finden wird, vielmehr

nur zu denen gehört, die theoretisch interessant sind, aber praktisch sich nicht bewähren.

IV. Gruppe. Darstellung einer alkoholischen Jodauflösung und weitere Zersetzung derselben.

11) *Jod wird in Alkohol aufgelöst und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, bis die Flüssigkeit entfärbt ist; alsdann wird sie filtrirt, mit einer Auflösung von Kali in Weingeist neutralisirt und nach abermaligem Filtriren zur Krystallisation verdunstet.*

Diese von Du Menil gegebene Vorschrift ist im Grunde keine andere, als die schon unter No. 1. angeführte, nämlich directe Neutralisation des Kalis mit Jodwasserstoffsäure, nur mit dem Unterschiede, daß Du-Mênil nicht wässrige, sondern weingeistige Auflösungen nimmt. Hierdurch hat er vor der gewöhnlichen Methode, Jodwasserstoffsäure zu bereiten, den Vorthail, daß die Verbindung des Jods mit Wasserstoff, da ersteres in aufgelöstem Zustande sich befindet, leichter vor sich geht und nicht durch den sich zusammenballenden Schwefel gehindert wird; allein ich habe schon zu Anfange dieser Arbeit erwähnt, wie man nach Brandes's Methode diesen Uebelstand vermeidet, ohne gerade Jod in Spiritus auflösen zu müssen und das Präparat dadurch kostspieliger zu machen. Was die Auflösung des Kalis in Spiritus anbetrifft, so möchte diese vielleicht mehr gegen sich als für sich haben. Sie ist vollkommen frei von kohlensaurem Kali; allein einestheils ist auch hier wieder ein ganz unnöthiger Aufwand an Spiritus, andertheils aber eine solche Auflösung wohl kaum als eine bloße weingeistige Kalilösung zu betrachten, da bei der Einwirkung des Kalis auf den Alkohol der letztere eine theilweise Zersetzung erleidet.

Ich löste 4 Unzen Jod in 4 Pfd. Weingeist von 80% auf und leitete in diese Auflösung Schwefelwasserstoffgas, welches aus Schwefeleisen entwickelt war. Nach einer halben Stunde war alles Jod hydrogenirt, die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel weiß und nach

dem Filtriren wasserhell. Ich fertigte nun eine Auflösung von Aetzkali in Weingeist an, und zu dem Ende nahm ich 3 Unzen Aetzkali (die nach der Berechnung nothwendige Menge Jod habe ich schon früher angegeben), zerrieb dieses in einem erwärmten eisernen Mörser und löste es durch öfteres Schütteln in einem Pfunde Weingeist von 80 % auf. Die Auflösung erfolgte unter beträchtlicher Erwärmung und war dunkelweingelb gefärbt. Beide Auflösungen, die des Jods und des Kalis, wurden nun bis zur vollkommenen Neutralisation gemischt, der größte Theil des Spiritus durch Destillation entfernt, dann filtrirt und zur Trockne verdampft. Das erhaltene Jodkalium betrug 4 Unzen 2 Drachm. 4 Gran; es war nicht schön weiß, hatte vielmehr eine gelbliche Farbe, ungefähr so, wie weiße Salze durch einen geringen Eisengehalt gefärbt werden und einen eigenthümlich dumpfigen Geruch. Ich suchte das Präparat deshalb durch Digestion mit Blutlaugenkohle zu verbessern; dies gelang mir aber nur hinsichtlich der Farbe, den Geruch konnte ich nicht ganz entfernen. Vielleicht rührt dieser Geruch von den durch die Einwirkung des Kalis auf den Alkohol entstandenen Producten her, vielleicht von einem sich gebildet habenden *Minimum* von Jodschwefel; obgleich ich in dem Präparate keinen Schwefel habe nachweisen können, so scheint mir dies doch nicht unwahrscheinlich, da der Geruch, welchen das Jodkalium angenommen hatte, zwischen Jod und Schwefelwasserstoff die Mitte zu halten scheint.

Die Auflösung des Kalis in Weingeist muß so bereitet werden, daß möglichst wenig Wärme dabei frei wird, weil sie sonst immer dunkler gefärbt erhalten wird. Die in der Preuss. Pharmacopöe aufgenommene *Tinctura kalina* ist weiter Nichts, als eine Auflösung von Kali in Weingeist, die aber einige Tage hindurch einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden muß, damit sie eine *gesättigte rothe* Farbe bekommt. Sie erhält diese nur durch eine sich durch die Zersetzung des Alkohols gebildet habende harzartige Substanz (Aldehyd-

harz) und es ist sonach leicht einzusehen, daß man bei der Darstellung der alkoholischen Kalilösung zu dem hier besprochenen Zwecke nicht vorsichtig genug sein kann.

Die Vorschrift von Du Mênil möchte also wohl nicht geeignet sein, ein tadelloses und billiges Präparat zu liefern, und ich wende mich deshalb zu der jetzt folgenden Methode von Taddey.

12) *Jod wird in Weingeist aufgelöst, mit einer Auflösung von Schwefelkalium versetzt, filtrirt und durch Verdampfen zur Krystallisation gebracht.*

Diese Vorschrift ist von Taddey gegeben; sie giebt ein sehr weißes Präparat, aber wenig Ausbeute. 4 Unzen Jod digerirte ich mit 4 Pfd. starkem Weingeist von 80 % so lange, bis eine vollkommene Auflösung erfolgt war. Gleichzeitig bereitete ich eine Auflösung von 6 Unzen mittelst Schwefelblumen dargestellter gewöhnlicher Schwefelleber in 3 Pfd. Weingeist ebenfalls durch warmes Digeriren. Taddey schreibt vor, daß man Schwefelkalium, welches durch Reduction des schwefelsauren Kalis mit Kohle dargestellt ist, zu diesem Behufe anwenden soll; allein dieses hat nicht allein bei dem beabsichtigten Zwecke keine Vorzüge, sondern auch noch die Unbequemlichkeit, daß es sich sehr schwer, besonders in größerer Menge, darstellen läßt, da das schwefelsaure Kali erst nach längerer heftiger Glühhitze vollkommen reducirt wird. Angenommen aber, es sollte dieses Schwefelkalium genommen werden, so würde man, da dasselbe aus 1 At. Schwefel = 201,17 und 1 At. Kalium = 489,92 besteht (also die Atomenzahl 691,09 hat) 691,09 Theile nehmen müssen, um 2 At. Jod = 1579,50 in Jodkalium zu verwandeln. 4 Unzen Jod hätten demnach nur etwas über 2 Unzen Schwefelkalium nöthig. Die officinelle Schwefelleber aber besteht aus 1 At. Kalium = 489,92 und 5 At. Schwefel = 1005,50, hat also die Zahl 1495,72, welche Menge erforderlich wäre, um mit 1579,50 Jod Jodkalium zu bilden, und dieses stellt sich etwa auf gleiche Theile heraus. Allein die aus

unreinem Material gearbeitete Schwefelleber kann nicht rein sein; sie enthält theils schwefelsaures Kali, theils Kieselerde, beide aus der Pottasche herrührend, theils unzersetztes kohlen-saures Kali, theils unterschweflicht-saures Kali, und deshalb muß man bei einer so bedeutenden Menge fremder Bestandtheile nothwendig die Menge der Schwefelleber vermehren, weshalb ich zu 4 Unzen Jod 6 Unzen Schwefelleber auflöste. Da alle die fremden Beimischungen in Alkohol unauflöslich sind, so enthält die Auflösung dann nur das fünffach Schwefelkalium, welches bei der Verwendung zu Jodkalium sich von dem einfach Schwefelkalium nur dadurch unterscheidet, daß es mehr Schwefel, statt 1 Atom fünf, fallen läßt.

Nach und nach versetzte ich die Jodtinctur mit der Schwefelleberlösung, die dunkelrothe Farbe ging allmählig in eine rein weiße über, von dem sich ausscheidenden Schwefel herrührend. Als dieser sich etwas gesetzt hatte, war die Flüssigkeit noch milchig, nach dem Filtriren wasserhell; nachdem der Schwefel gehörig ausgesüßt und der Spiritus abdestillirt war, wurde sie zur Trockne verdampft. Ich erhielt nur 4 Unzen 10 Gran Jodkalium. Die Schwefelleberlösung hatte ich nicht ganz verbraucht. Sollte aus Versehen mehr Schwefelleber zugesetzt sein, als gerade zersetzt wird, so muß der Fehler mit einigen Granen Jod wieder verbessert werden, damit das Präparat nicht durch Schwefelkalium verunreinigt wird. Kostspielig ist auch bei dieser Bereitung der große Aufwand an Spiritus. Wenn auch der größte Theil wieder gewonnen wird, so geht doch viel verloren und macht dadurch das Präparat theuer. Geiger hat in der jetzt folgenden Vorschrift diesen Aufwand an Spiritus möglichst zu vermeiden gesucht.

13) *Schwefelkalium wird in Weingeist aufgelöst und Jod hineingeschüttet, bis die dunkle Farbe nicht mehr verschwindet, hierauf filtrirt und zur Krystallisation verdampft.*

Geiger hat dadurch, daß er das Jod in unaufge-

löstem Zustande der spirituösen Schwefelkaliumlösung zusetzt, allerdings eine bedeutende Ersparung an Weingeist erzielt; allein es stellt sich hier der unangenehme Umstand ein, daß das zugeschüttete Jod besonders gegen das Ende zu schwer sich auflöst. Ich bereitete, wie vorher, eine Auflösung von 6 Unzen Schwefelleber in 3 Pfd. Alkohol, und versetzte, nachdem ich ungefähr 8 Unzen der Auflösung zurückgesetzt hatte, um den Neutralisationspunct genau treffen zu können, diese *unter starkem Schütteln* nach und nach mit 4 Unzen Jod. Anfangs löste sich dieses ziemlich schnell auf, jedoch je mehr sich die Operation dem Ende näherte, je mehr sich also Schwefel abgeschieden hatte, um so langsamer erfolgte die gänzliche Auflösung. Zwischen dem in weissen Flocken sich ausscheidenden Schwefel beobachtete ich immerfort kleine Stückchen von Jod, die der Auflösung widerstanden, und es bedurfte eines anhaltenden warmen Digerirens und starken Schüttelns, ehe diese verschwanden. Als nun alles Jod eingetragen und aufgelöst war, war die Flüssigkeit von überschüssigem Jod braun gefärbt und ich stellte nun mit der zurückgesetzten Schwefelleberlösung die genaue Sättigung her. Wie nothwendig es ist, daß weder Jod noch Schwefelkalium überschüssig vorhanden, ist zu einleuchtend, als daß dies einer Erwähnung bedürfte. Der Schwefel wurde abfiltrirt, ausgewaschen und die Flüssigkeit, nachdem der Weingeist größtentheils abdestillirt war, zur Trockne verdampft. Das erhaltene Jodkalium betrug 4 Unzen 6 Drachmen 15 Gran.

Die Zersetzung bei dieser Methode ist dieselbe, wie bei der vorhergehenden, und es ist deshalb in dieser Hinsicht nichts weiter zu bemerken. Die Ersparung an Weingeist ist bedeutend, da man kaum die Hälfte gebraucht, allein das Resultat ist nicht genügend. Ueberdies muß bei Verarbeitung größerer Mengen die *vollkommene* Auflösung des Jods noch mehr Schwierigkeiten mit sich führen, da ein starkes anhaltendes Schütteln, welches durchaus nöthig, damit das Jod nicht von

Schwefel zu sehr eingeschlossen wird, fast unmöglich ist.

Betrachte ich nun die Resultate der 13 bearbeiteten Methoden, das Jodkalium darzustellen, so ergibt sich die größte Ausbeute bei den Vorschriften No. 4. und 9. Es wurden nämlich erhalten bei der Vorschrift:

No. 1.	4 Unzen	7 Drachmen	20 Gran
» 2.	4	1	55
» 3.	4	1	33
» 4.	5	—	20
» 5.	4	4	24
» 6.	4	—	28
» 7.	4	3	—
» 8.	3	6	17
» 9.	5	—	17
» 10.	3	7	25
» 11.	4	2	4
» 12.	4	—	10
» 13.	4	6	15

Bei No. 9. ergibt es sich, daß die Bereitung nicht so umständlich und kostspielig als bei den andern Vorschriften ist, daß die Ausbeute sehr gut und das Präparat sehr rein ist, weshalb ich dieser unbedingt den Vorzug vor den andern Methoden geben möchte. Ich mache hierbei jedoch noch einmal die Bemerkung, daß das kohlen. Kali in nicht ganz unbedeutendem Ueberschuß zugesetzt werden muß, um das Zink ganz vollständig zu fällen.

Die Vorschrift No. 4., welche von der Preuss. Pharmakopöe aufgenommen ist, giebt allerdings eine gute Ausbeute, und zwar nach meinen Versuchen größer als die nahe verwandte Methode No. 5. von Turner. Da indessen die Quantität des erhaltenen Präparates nicht allein zu berücksichtigen, im Gegentheile die vorzüglichste Qualität dem Pharmaceuten der wichtigste Gegenstand sein muß, so möchte ich, in Betracht des oben Mitgetheilten, zunächst die von der Hannoverschen Pharmakopöe aufgenommene Turner'sche Methode für die zweckmäßigste halten.

Die Résultats, welche ich in der hier niedergeschriebenen Arbeit angegeben habe, haben sich bei mehreren Vorschriften auch herausgestellt, wenn ich das Jodkalium in größern Mengen bereitete. Bei No. 4. lieferten mir $6\frac{1}{2}$ Pfd. Jod 7 Pfd. 9 Unzen, bei No. 5. 4 Pfd. Jod $4\frac{3}{4}$ Pfd., bei No. 6. $4\frac{3}{4}$ Pfd. Jod $5\frac{1}{4}$ Pfd. und bei No. 9. 4 Pfd. Jod 4 Pfd. 14 Unzen *krystallisirtes* Jodkalium.

Einige Bemerkungen über die Nordhäuser Schwefelsäure als Reagens;

von

Alphons Dupasquier.

Wenn man in einer Flüssigkeit ein Jodür aufsuchen will, so ist der Zusatz von etwas Schwefelsäure und von einer Auflösung von Amylum das empfindlichste Mittel, wenigstens nach von mir angestellten vergleichenden Versuchen, dem Chlor, dem Königswasser, der Volta'schen Säule u. s. w. vorzuziehen. Zufällig habe ich aber bei meinen Versuchen bemerkt, daß es nicht gleichgültig ist, welche Schwefelsäure man anwendet. In einer meiner Vorlesungen an der medicinischen Schule in Paris wollte ich die Empfindlichkeit dieses Reagens zeigen, und war erstaunt, hierbei die erwartete blaue Farbe nicht zu erhalten. In dem Augenblick, wo ich der Flüssigkeit die Schwefelsäure zusetzte, erschien eine schwache violette Färbung, die aber alsbald wieder verschwand.

Der Ursache dieses unerwarteten Erfolgs nachforschend, vernahm ich von dem Präparator, daß er statt des Glases mit gewöhnlicher Schwefelsäure mir das mit Nordhäuser gegeben habe; ich schloß hieraus sogleich, daß die Nichtfärbung des Amylums von der *Schweflichtsäure* herrühren möchte, die gewöhnlich in der Nordhäuser Schwefelsäure enthalten ist. Bekanntlich wird das Jod durch Schweflichtsäure oder durch schweflichtsaures Alkali sogleich in Jodwasserstoffsäure verwandelt.