

CDXXXIV.

Infusum laxativum, Laxiraufguss. Aqua laxativa Viennensis. Infusum Sennae compositum. Potio laxans Viennensis.

Rp. Alexandrische Sennesblätter . . . sechs Drachmen,
 heisses Brunnenwasser sechs Unzen.
 (Aufzugiessen und eine Viertelstunde digeriren zu lassen)
 Auserlesene Manna eine Unze.
 (In der ausgepressten Colatur aufzulösen und abgeklärt auszufolgen).

CDXXXV.

Jodum, Jod.

Krystallinische, schuppenförmige glänzende, dem Graphit sehr ähnliche weiche, schwarzgraue Blättchen, von eigenthümlichem chlorartigen Geruche und herbem reizenden Geschmacke. Es ist in kaltem Wasser kaum, in Weingeist dafür leicht löslich und giebt eine intensiv rothbraune Flüssigkeit. Es färbt in geringster Menge die Stärke blau, die Haut vorübergehend braun, und entwickelt in der Hitze violette Dämpfe. Zu vermeiden sind Verfälschungen mit Grauspiessglanzerz, Braunstein, Graphit, Coaks u. s. w. Auch beachte man dass man beim Einkauf nicht ein, zur Gewichts fälschung mit Wasser befeuchtetes Jod erhalte.

Das Jod am Anfange dieses Jahrhunderts von Courtois, einem Salpetersieder in Paris entdeckt, wird vorzüglich aus der Soda der Strandpflanzen, aus den Gattungen *Salsola Atriplex* und der Seepflanzen aus der Familie der *Fucaceen*, die in Gruben eingeäschert werden, dargestellt. Diese Soda, für deren Darstellung Dalmatien ein vortreffliches Gebiet abgab, wird derzeit fast nur an den spanisch französischen Küsten, vorzüglich in Biscaya gewonnen, und kommt namentlich unter dem Namen Kelp Varech oder Soda di Barilla im Handel vor. Diese Asche wird mit Wasser ausgelaugt und zur Krystallisation eingedampft; die Mutterlauge dieser Krystallisation enthält alles Jod und die Sulfurete und die Hyposulfite des Natriums, sie wird mit circa 12 Volumprozenten englischer Schwefelsäure angesäuert, und das neuerdings gebildete Glaubersalz auskrystallisiren gelassen; die abermalig gebildete Mutterlauge von saurer Reaction wird mit 10% Braunstein gemischt, in eine Retorte gegeben und

nur aus dem Wasserbade in kalt gehaltene Vorlagen destillirt, um jedem Verluste durch Bildung von Chlorjod und jeder Verunreinigung durch Bromspuren bei höherer Temperatur zu begegnen. Das in den Vorlagen verdichtete Jod wird durch Sublimation gereinigt, und stellt dann metallglänzende, graphitähnliche Krystallblättchen dar, die widrig chlorähnlich riechen, scharf schmecken, eingeathmet Husten, Asthma und Brustkrämpfe hervorrufen, bei 108° schmelzen, bei 180° lebhaft, unter Sieden, aber namentlich im feuchten Zustande schon bei mässiger Wärme zu purpurrothen oder violetten Dämpfen sich verflüchtigen, von deren Farbe $\frac{108}{180}$ veilchenblau der Körper seinen Namen hat. Das Jod färbt die Haut und fast alle Gewebe vorübergehend braun, ist im Wasser schwer, in Alkoholen, Aethern, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Oelen und vielen Salzlösungen, namentlich den Jodiden, Chloriden und Nitraten der Alkalien leicht löslich, gegen organische Körper, namentlich wasserstoffreiche verhält es sich gewöhnlich so, dass es Wasserstoffatome zu Jodwasserstoff ausscheidet und bindet, und an deren Stelle substitutionsweise in die organische Sippe eintritt, und mannigfaltige Jodungsstufen bildet; theils allein, theils unter Mitwirkung von Kalilauge entstehen (unter Bildung von Jodkalium) aus diesen secundär, höhere Oxyde der organischen Substanz, so aus dem Amygdalin, Bittermandelöl und Ameisensäure, aus dem Salicin spiroylige Säure, aus dem Kartoffelfuselöl Baldriansäure; Holzgeist und Weingeist aber liefern mit Jod, schneller noch unter Mitwirkung granulirten, gelben Phosphors, eine dem Chloroform ähnliche Verbindung, das Jodoform $C_2H_3J_3$; viele organische Körper, namentlich Gerbsäuren, die dadurch scheinbar die Löslichkeit des Jods in Wasser erhöhen, Proteinstoffe und die thierischen Secrete maskiren das freie Jod, so dass es Stärke nicht mehr bläuet; Chlorwasser und Untersalpetersäure zerlegen aber stets die Larve und rufen die Stärke - Reaction sogleich hervor. Quesneville's Jodstärke und Jodsymp sind bereits unter dem Artikel Amylum erwähnt und abgeurtheilt. Will man das Jod angenehmer für den innerlichen Gebrauch zurichten, so geschähe diess, indem man gereinigte Holzkohle mit ätherischer Jodlösung tränken, und den Aether bei gewöhnlicher Wärme evaporiren liesse; solche jodirte Holzkohle enthält freies Jod in einer für Geschmack und Geruch minder lästigen Form molecular gebunden. Von allen diesen Geheimmitteln und Präparaten gilt dasselbe was wir am geeigneten Orte über die seiner Zeit so beliebten Jodcigarren veröffentlichten. Die Jodtherapie hat überhaupt nur ein einziges berechtigtes Präparat für die interne Anwendung, und das ist das Jodkalium oder Jodammonium, und ein einziges für die externe Application, und das ist die gesättigte geistige Jodtinctur, und alles Andere ist vom Uebel.

Pulveriges Jod absorbirt trockenes Ammoniakgas und liefert damit eine braune Flüssigkeit, die eine braune Lösung von Jod in Jodammonium darstellt; bringt man Jod in Uhrgläschen vertheilt

mit Ammoniakflüssigkeit zusammen, so entsteht als bräunlich schwarzes Pulver der höchst explosive Jodstickstoff, der entweder aus NJ_3 oder NHJ_2 , oder aus NH_2J besteht. Die gefahrloseste und beste Darstellung des in chronischen Metallvergiftungen sehr empfehlenswerthen Jodammoniums geschieht durch Verreiben von 4 Theilen Jod mit einem Theile reiner Eisenfeile unter Wasser, rasches Aufkochen der gebildeten Verbindung mit Wasser Filtriren und Fällen des grünen Filtrates mit Aetzammoniak, Digeriren der Masse bis alles Eisen zu Oxyduloxyd oder Oxydulhydrat oxydirt ist und abermaliges Eindampfen des nunmehrigen farblosen Filtrates von Jodammonium im Wasserbade bis zur Krystallisation. Das wie immer dem Körper einverleibte Jod, wird als Haloid in allen Secreten des Körpers wieder gefunden, mit Ausnahme der Galle und der Saamenflüssigkeiten; auch Jodsaures Kali, wie ich an mir selbst zu beweisen Gelegenheit hatte, und Einathmungen von Jodoform liefern das Jod im Harn als Haloid. Das Jod und seine Präparate gehören im humoralpathologischen Sinne, zu den freizügigsten Medicamenten, die in raschster Zeit die grösste Verbreitung in der gesamten Säftemasse erfahren, und eben desshalb durch den gesteigerten endosmotischen Verkehr; viele abgelagerte Phisconien wieder flott machen, ja selbst das eigenste Gewebe der Colatorien und organischen Filtrirapparate der Drüsen angreifen, schmelzen und verflüssigen und desshalb in einer rationellen und experimentalen Therapie zu den verwendbarsten und eingreifendsten Arzneien gehören. Nichts desto weniger darf man sich nicht beikommen lassen, darin eine spezifische, exclusive Wirkung des Jodes zu suchen, da eigentlich nichts anderes vorliegt, als die graduell gesteigerte Wirkung des inquilinen Kochsalzes und der übrigen Haloide. Epidermatisch wirkt nur das freie Jod oder solche binäre Verbindungen desselben, die bei gewöhnlicher Temperatur schon flüchtig sind; bei Mitteln, die scheinbar eine Ausnahme statuiren, beruht der Erfolg auf einer chemischen Täuschung, d. h. auf einer unbekannten und unabsichtlichen Ausscheidung freien Jodes wie z. B. bei der gewöhnlichen Kropfsalbe aus Jodkalium und Schweinefett, die um so besser wirkt, je älter und ranziger sie ist, d. h. je mehr Jodwasserstoff und Jod aus dem Jodkalium durch die neugebildeten Fettsäuren abgeschieden wurden.

Freies Jod färbt die Stärke tief blau bis violett; gebundenes Jod der Haloide gibt diese Reaction erst nach dem Zumischen von Chlorwasser oder Untersalpetersäure mit Schwefelsäure, die man am besten für diese Reaction erhält, wenn man salpetrigsaures Kali, oder rothrauchende Salpetersäure mit Schwefelsäure mischt; die blaue Jodstärke wird durch starken Alkohol, Aether, Ueberschuss von Chlor und Brom, und durch die blosse Erwärmung zerlegt und gebleicht, was in analytischer Beziehung zu berücksichtigen ist. Verreibt man reine Weizen- oder Kartoffelstärke mit dem doppelten Gewichte rothrauchender Salpetersäure, und lässt den zähen Schleim durch 10 Stunden

in der Kälte stehen, wobei sich die anfänglich gelbe Masse von NO_3 und NO_4 oft schön grün färbt, übergiesst dann dieselbe mit der 100 fachen Menge heissen Wassers, unter stetem Umrühren, und filtrirt durch grobes Filter, so fällt starker Alkohol aus dem Filtrate, eine in fast krystallinisch schimmernden, in der Wärme zu asbestartigen Fäden zusammenbackenden, schneeweissen Flocken erscheinende Masse, die nichts anderes ist, als eine, aller cellulösen Hülle beraubte, in kaltem und heissem Wasser vollständig lösliche, höchst aufgeschlossene Stärke, die mir bei der Elementaranalyse dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Amidon oder reine Amylum gab, aber in ihrer Barytverbindung eine zweibasisch-saure Natur verrieth, und deshalb die Formel $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{O}_{20}$ arrogirt. Die wässrige Lösung dieser Substanz ist das empfindlichste Reagenz auf Jod, unter Anwendung der früher erwähnten Salpeterschwefelsäure zum Ansäuern, und vielleicht das empfindlichste Reagenz der gesammten Chemie, sie entdeckt durch deutliche röthliche Färbung mit aller Bestimmtheit controllirt durch volumetrische Verdünnungen ein Zehnmillionstel Jod; mit ihr vermochte ich in dem nativen Wasser des See's Tiberias in Palästina ohne weitere Operationen die Gegenwart von Jod nachzuweisen. Zu analytischen Zwecken ist die kostspielige Fällung mit Alkohol einfach dadurch zu umgehen, das man die filtrirte, salpetersaure Amidonlösung mit Kali oder Ammoniak genau neutralisirt, in Flaschen zur Reaction aufbewahrt, wobei man noch den Vortheil hat, bei der unmittelbaren Reaction auf gebundenes Jod nur einfach mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern zu müssen. Glüht man Salpeter in einem hessischen Tiegel eine Stunde über das Aufhören jeder Gasentwicklung hinaus, pulvert die erkaltete, aus salpetrigsaurem Salze und ätzendem Alkali bestehende Schlacke, und löst sie im Wasser, kocht man ferner in dieser Lösung circa 5% vom trocknen Salze reiner Stärke, und filtrirt die Lösung, so hat man ein fertiges Jodreagenz von gleichfalls hoher Empfindlichkeit, das bei Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und selbst schon mit Radicalessig in aller Schärfe auf gebundenes Jod reagirt. Mischt man eine jodhaltige Lösung in einem nach unten zu etwas verengtem Rohre mit einem Tropfen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, und säuert hierauf mit Chlorwasser oder Salpeterschwefelsäure an, so scheidet sich nach tüchtigem Schütteln der Schwefelkohlenstoff oder das Chloroform mit deutlicher Rubin- bis Amethystfarbe wieder aus. Die Empfindlichkeit dieser Reaction lässt noch einen Milliontheil entdecken. Die quantitative Bestimmung des Jods, geschieht am Genauesten und unabhängig von der Gegenwart anderer Haloide durch die braune Lösung des salpetersauren Palladiumoxyduls, das schwarzes Jodpalladium fällt, das mit siedenden Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht wird; beim Glühen verliert das Jodpalladium alles Jod, und Palladregulus bleibt zurück; multiplicirt man das Gewicht des rückständigen regulinischen Palladiums mit der Zahl 2,39 so erhält man die

Menge von Jod; in Ermangelung des in unserem Materialhandel noch immer sehr seltenen Palladiums muss die quantitative Bestimmung mit salpetersaurem Silberoxyde in schwach salpetersaurer Lösung geschehen; das fallende, gelblich weisse käsige Jodsilber wird in einem trocken tarirten Filter gesammelt, anfänglich mit verdünntem Ammoniak, zuletzt mit siedendem destillirten Wasser erschöpfend gewaschen, im Wasserbade und unter dem Exicator getrocknet und gewogen, das Gewicht des trockenen Jodsilbers multiplicirt mit 0,538 liefert die Menge von Jod.

Absichtliche Fälschungen des Jodes, feuerfester Natur, wie Graphit, Braunstein, Cocks und Antimonium crudum, bleiben beim Erhitzen einer Probe zurück, und lassen sich dann leicht einzeln bestimmen; der Wassergehalt der bis 13% betragen kann, wird am besten beim Erwärmen einer Probe in einer absolut trocknen Glasröhre durch die Bethauung des oberen Theils dieser Röhre nachgewiesen; ein beim gelinden Erwärmen auftretender, scharfer, sehr flüchtiger Dampf, der nadelförmige Krystalle sublimirt, beweist die aus dem Cyangelhalte der käuflichen Kelpsoda mögliche Gegenwart von Jodeyan. Will man aus jodhaltigen Medicamenten, Lösungen oder Bädern, das Jod wieder gewinnen, so eignet sich dazu am Besten folgende Methode:

Man versetzt eine Lösung von Kupfervitriol so lange mit schwefligsaurem Natron, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist; $2 \text{ SO}_3 \text{ Cu O} + \text{SO}_2 \text{ Na O} = \text{SO}_3 \text{ Na O} + (2 \text{ SO}_3) \text{ Cu}_2 \text{ O}$; die farblose Flüssigkeit enthält nunmehr: Glaubersalz und saures schwefelsaures Kupferoxydul; mischt man diese Flüssigkeit jodhaltigen Lösungen zu, so entsteht eine gelblich weisse Fällung von Kupferjodür, aus welcher durch Kochen mit Pottaschenlauge, Jodkalium, oder durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure das Jod wieder gewonnen werden kann: $(2 \text{ SO}_3) \text{ Cu}_2 \text{ O} + \text{JK} = (2 \text{ SO}_3) \text{ KO} + \text{Cu}_2 \text{ J}$; $\text{Cu}_2 \text{ J} + \text{CO}_2 \text{ KO} = \text{JK} + \text{CO}_2 \text{ Cu}_2 \text{ O}$, das sich sogleich an der Luft und bei Wassergegenwart zu Grünspan oxydirt: $\text{CO}_2 \text{ Cu}_2 \text{ O} + \text{O} + \text{HO} = \text{CO}_2 \text{ Cu O} \cdot \text{HO Cu O}$. oder: $\text{Cu}_2 \text{ J} + 2 \text{ Mn O}_2 + 4 \text{ SO}_3 = 2 \text{ SO}_3 \text{ Cu O} + 2 \text{ SO}_3 \text{ Mn O} + \text{J}$. Das schwefligsaure Natron kann bei diesem Prozesse auch, obwohl minder günstig durch die zwei- bis dreifache Menge krystallisirten Eisenvitriols substituirt werden.

Ausser den erwähnten Strand- und Meerespflanzen, kommt das Jod noch spurenweise im Meereswasser, in vielen Seethieren, in manchen süssen, namentlich magnesia- und gypsarmen Quellen, in Salzsohlen und Mineralwässern, so namentlich im Wasser von Jvoniza und Hall in Oesterreich, am reichsten in der Adelheidquelle zu Heilbronn in Baiern, im Steinsalze von Wieliczka, in den mexicanischen Silbererzen, in californischen Quecksilbererzen und endlich obwohl nur spurenweise in den schlesischen Zinkerzen vor. Chatin's Jodomanie übrigens, welche die Atmosphäre und die gesammte organische

und anorganische Welt mit Joddämpfen wie mit gespenstischen Elfen-geistern erfüllte, und aus dem localen Mangel an Jod in Luft und Quelle, Gemüse, Brot und Fleisch die Endemie des Kropfes und Kretinismus zu erklären geneigt war, scheint sich nicht sattelfest vor der Experimentalkritik behaupten zu können; viel Täuschungen mögen der häufigen Jodhaltigkeit der als Reagentien angewandten Säuren und Basen aufgebürdet werden, vieles mag eine gewandte und feine wissenschaftliche und selbstgefällige Charlatanerie hinzuge- than haben. Näheres über das Jod theils in Beziehung auf Chatin, theils in Beziehung auf seine biochemische Statik und Dynamik ent- halten meine Arbeiten im Heller'schen Archive und in der Wiener medizinischen Wochenschrift.

CDXXXVI.

Kali aceticum solutum, Essigsäure Kalilösung. Liquor terrae foliatae Tartari. Acetas Lixivae solutus.

Rp. Reines kohlen-saures Kali ein Pfund,
concentrirte Essigsäure
(so viel als zur völligen Neutralisation nöthig ist)
(Eindampfen der Flüssigkeit bei gelindem Feuer
zum specif. Gewicht 1.200.

Von Verunreinigungen frei, ist sie eine völlig neu-
trale farblose und klare Flüssigkeit, von stechendem
salzig süßlichem Geschmacke.

Die vorgeschriebene Norm liefert ein chemisch reines Produkt, in Lösung, das sich nur durch Schmelzen vollständig trocken erhalten lässt; durch Zufügen von noch einem Aequivalent Radicalessig scheiden sich aus der concentrirten, wässerigen Lösung desselben nach einiger Zeit grosse blätterige Krystalle von Biacetat ab, die in Weingeist viel schwerer löslich sind als das einfache Salz und bei 200° das zweite Atom Essigsäure entlassen; aus der neutralen wässerigen Lösung krystallisirt das wasserhaltige, zerfließliche Salz ziemlich schwierig in platten Säulen, die sich in Weingeist sehr leicht lösen und deren wässerige Lösung unter Schimmelbildung zu kohlen-saurem Kali ver- west. Die biochemische Wirkung dieses Salzes ist dieselbe, wie die der pflanzensauren Alkalien überhaupt und der essigsauren insbeson- dere. In der officinellen Lösung darf nach der Ansäuerung mit ver- dünnter Salpetersäure, weder Silbersalpeter, noch Chlorbaryum irgend eine bemerkbare Fällung hervorbringen; die Reaction muss neutral sein und darf nach Ansäuerung mit etwas Salzsäure durch Hydro- thion keinerlei wie immer gefärbte Fällung entstehen.