

Τὸ φωσφορικὸν Ἀντιμόνιον διαλύεται ἐλάχιστα εἰς τὸ ὕδωρ ἐκ δὲ τοῦ προκύπτοντος διαλύματος δι' ἐξατμίσεως ἐν οὐχὶ μεγάλῃ θερμοκρασίᾳ ἀποβάλλεται ἐκ νέου τὸ σῶμα χωρὶς νὰ ὑδρολυθῇ. Εἰς τὸ οἰνόπνευμα 96° τὸ σῶμα εἶναι τελείως ἀδιάλυτον.

**ΧΗΜΕΙΑ.**—Τὸ βάμμα ἰωδίου, αἱ ἀλλοιώσεις καὶ ἡ νόθευσις αὐτοῦ. —Εἰδικαὶ παρατηρήσεις διὰ τὸ ἐκ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος βάμμα ἰωδίου\*, ὑπὸ κ.κ. Γεωργ. Θ. Πανοπούλου καὶ Ἰωάν. Μεγαλοικονόμου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κωνστ. Βέη.

ΤΟ ΕΚ ΚΑΘΑΡΟΥ ΟΙΝΟΠΝΕΥΜΑΤΟΣ ΒΑΜΜΑ ΙΩΔΙΟΥ  
ΚΑΙ ΑΙ ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΑΥΤΟΥ

Μέχρι πρὸ ὀλίγου τὸ βάμμα ἰωδίου παρεσκευάζετο διὰ διαλύσεως 10 γρ. καθαροῦ ἰωδίου εἰς 90 γρ. καθαροῦ οἰνοπνεύματος 96°, ἐσχάτως ἕως ἐτροποποιήθη διὰ διαλύσεως 6,5 γρ. καθαροῦ ἰωδίου καὶ 2,5 γρ. ἰωδιούχου καλίου εἰς 91 γρ. οἰνοπνεύματος καθαροῦ 90°.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ ἐν τῷ καθαρῷ οἰνοπνεύματι διαλυόμενον ἰώδιον ἐπιδρᾷ προϊόντος τοῦ χρόνου σχηματιζομένου ὑδροϊωδίου καὶ ἰωδιούχου αἰθυλίου<sup>1</sup>. Οὕτω κατὰ τὴν χημικὴν ἐξέτασιν βάμματος ἰωδίου μὴ προσφάτου παρατηρεῖται λίαν φυσικῶς ἅφ' ἑνὸς μὲν ἐλάττωσις τοῦ ἐλευθέρου ποσοῦ ἰωδίου ἅφ' ἑτέρου δὲ σχηματισμὸς σημαντικοῦ ποσοῦ ὑδροϊωδίου καὶ μικρᾶς ποσότητος ἰωδιούχου αἰθυλίου, χαρακτηριζομένου ἐκ τῆς ἐστερώδους αὐτοῦ ὁσμῆς. Ἡ ἐπομένη γραφικὴ παράστασις I παριστᾷ τὴν ἀλλοίωσιν ἣν ὑφίσταται τὸ ἐκ καθαροῦ οἰνοπνεύματος βάμμα ἰωδίου κατὰ τὴν παραμονὴν παρασκευασθὲν ὑφ' ἡμῶν. Ἡ καμπύλη α παριστᾷ τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ἐλευθέρου ποσοῦ ἰωδίου, ἡ δὲ β τὸ ποσὸν τοῦ περιεχομένου ἰωδίου ἐν τῷ ἀναπτυσσομένῳ ὑδροϊωδίῳ.

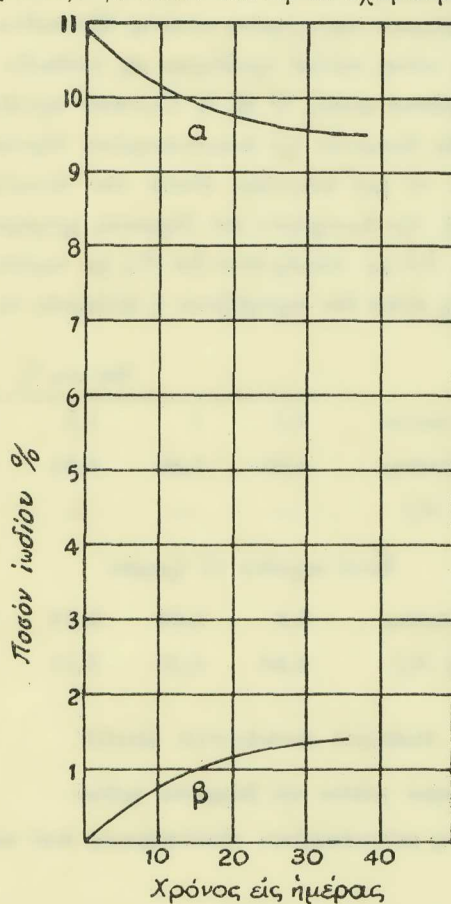
Ἐκ τῆς ἔναντι γραφικῆς παραστάσεως ἐμφαίνεται ὅτι ἐφ' ὅσον τὸ βάμμα παραμένει ἐπὶ τοσοῦτον αὐξάνει τὸ ποσὸν τοῦ ὑδροϊωδίου οὕτινος ἡ ἐπίδρασις εἶναι λίαν βλαβερὰ διὰ πᾶσαν χρῆσιν τοῦ βάμματος. Τὸ φῶς οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἐξασκεῖ ἐπὶ τοῦ βάμματος ἰωδίου κατὰ τὴν διατήρησιν αὐτοῦ. Τὴν τοιαύτην παρατήρησιν γενομένην ὑπὸ τοῦ C. H. LAWALL<sup>2</sup> ἐπιστοποιήσαμεν καὶ ἡμεῖς παρασκευάσαντες

\* GEORG PANOPOULOS und JOHANN MEGALOIKONOMOS.—Die Jodtinktur Veränderungen und Ihre Verfälschung. Spezielle Bemerkungen über die aus denaturierten Alkohol hergestellte Jodtinktur.

<sup>1</sup> Beilstein. B. I. S. 304.

<sup>2</sup> Annales de Pharm. et de Chimie 1908. 27, p. 72.

βάμμα ιωδίου περιέχον 10,9 % ιώδιον και ἀφ' οὗ ἐχωρίσαμεν εἰς δύο τὸ ἐν ἀφέθῃ



Πίναξ I.

εἰς τὸ σκότος καὶ τὸ ἕτερον εἰς τὸ φῶς. Ἀμφότερα ἐξητάσθησαν μετὰ πάροδον 15 ἡμερῶν καὶ εἶτα δύο μηνῶν, ἔδωκαν δὲ τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα:

Μετὰ 15 ἡμέρας ἀπὸ τῆς παρασκευῆς αὐτοῦ

	Εἰς τὸ φῶς	Εἰς τὸ σκότος
Ἐλεύθ. ἰώδιον	9,8	9,8
Υδροῖώδιον	1,1	1,1

Μετὰ 60 ἡμέρας ἀπὸ τῆς παρασκευῆς αὐτοῦ

	Εἰς τὸ φῶς	Εἰς τὸ σκότος
Ἐλεύθ. ἰώδιον	9,3	9,3
Υδροῖώδιον	1,6	1,6

Ἡ ἀλλοίωσις τοῦ βάμματος ἰωδίου ἐφ' ὅσον τὸ χρησιμοποιηθὲν οἰνόπνευμα δὲν

είναι απόλυτον παρατηρήσαμεν ὅτι εἶναι ἡ αὐτὴ δι' οἰνόπνευμα ἀπὸ 85-96°. Γνωστοῦ ὄντος ὅτι ἡ ἐν τῷ βάμματι περιεχομένη ποσότης ὑδροϊωδίου ἔχει βλαβερὰν ἐπίδρασιν κατὰ τὴν χρῆσιν αὐτοῦ πολλοὶ προέβησαν εἰς ὑπόδειξιν μέσων παρεμποδίζόντων τὴν ὡς ἄνω ἀλλοίωσιν αὐτοῦ. Ὁ Μ. Α. CLARET προτείνει τὴν προσθήκην τετραβορικοῦ νατρίου πρὸς δέσμευσιν τοῦ ἀναπτυσσομένου ὑδροϊωδίου.

Ἐτεροι προτείνουνσι τὰ μετ' ἀλογόνων ἄλατα τῶν ἀλκαλίων εἰδικῶς δὲ τὸ ἰωδιοῦχον κάλιον. Τὸ διὰ τὴν διατήρησιν τοῦ βάμματος χρησιμοποιοῦμενον ἰωδιοῦχον κάλιον δεόν νὰ εἶναι 2,5 γρ. τοῦλάχιστον διὰ 6% γρ. περίπου ἰωδίου καθ' ὅσον διὰ μικροτέρας ποσότητος αὐτοῦ δὲν περιορίζεται ἡ ἀλλοίωσις ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ κάτωθι πίνακος:

	Ἐπὶ τοῖς %				
Ποσὸν ἰωδιούχου καλίου	0,5	1	1,5	2	2,5
» ἐλευθέρου ἰωδίου	5,85	5,86	5,84	5,84	5,85
» ἰωδίου τοῦ HJ	—	—	—	—	—

Μετὰ πάροδον 15 ἡμερῶν

Ποσὸν ἐλευθέρου ἰωδίου	5,4	5,64	5,73	5,76	5,85
» ἰωδίου τοῦ HJ	0,44	0,22	0,11	0,07	—

ΝΟΘΕΙΑΙ ΒΑΜΜΑΤΟΣ ΙΩΔΙΟΥ

Δύο εἶναι αἱ κυριώτεραι νοθεῖαι τοῦ βάμματος ἰωδίου:

1) Ἡ χρησιμοποίησις μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος ἀντὶ καθαροῦ τοιοῦτου ἐν μέρει ἢ ἐν ὅλῳ.

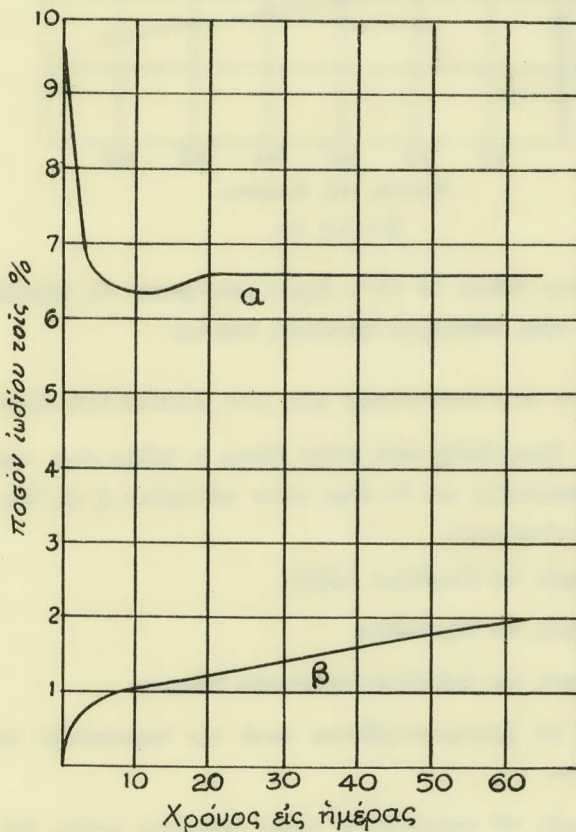
2) Ἡ μὴ χρησιμοποίησις τοῦ καθοριζομένου ποσοῦ ἰωδίου καὶ ἰωδιούχου καλίου κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βάμματος.

Τὸ ἐν Ἑλλάδι κυκλοφοροῦν μετουσιωμένον οἰνόπνευμα παρασκευάζεται ἐκ τοῦ καθαροῦ διὰ προσθήκης 5% ξυλοπνεύματος περιέχοντος 25% ἀκετόνην, 0,5% πετρελαίου καὶ χρωστικῆς τινος οὐσίας.

Τὸ ἐκ τοῦ οἰνοπνεύματος τούτου παρασκευαζόμενον βάμμα ἀλλοιοῦται λίαν ταχέως σχηματιζομένου σὺν τῷ χρόνῳ ἀφ' ἐνὸς μὲν ὑδροϊωδίου ἀφ' ἑτέρου δὲ ἰωδιούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων κυρίως δὲ μονοϊωδακετόνης ἐκ τῆς ἐπίδράσεως τοῦ ἰωδίου ἐπὶ τῆς ἐν τῷ οἰνοπνεύματι περιεχομένης ἀκετόνης καθ' ὅσον ἤχθημεν εἰς τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα δι' ἐξετάσεως βάμματος ἰωδίου ἐκ καθαροῦ οἰνοπνεύματος περιέχοντος ἀκετόνην ἐν ἣ ἀναλογία περιέχεται αὕτη εἰς τὸ μετουσιωμένον οἰνόπνευμα. Ἐπὶ τοῦ μεθυλικοῦ πνεύματος δὲν ἐπιδρᾷ οὐδὲν τὸ ἰώδιον.



Ἡ γραφικὴ παράστασις II παριστᾷ τὴν ἀλλοίωσιν ἣν ὑφίσταται τὸ ἐκ μετουσιωμένου οἶνοπνεύματος βάμμα ἰωδίου προϊόντος τοῦ χρόνου ὡς τοῦτο ἐξηκριδύθη ὑφ' ἡμῶν.

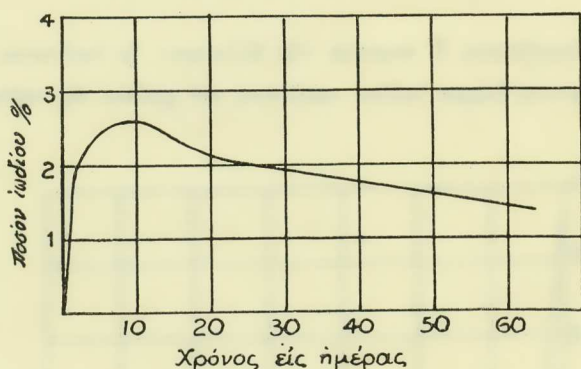


Πίναξ II.

Ἡ καμπύλη α παριστᾷ τὴν ἐλάττωσιν ἣν ὑφίσταται τὸ ἐλεύθερον ἰώδιον κατὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου, ἡ δὲ β τὸ ποσὸν τοῦ ἰωδίου ἐν τῇ ἀναπτυσσομένῃ ὑδροϊωδίῳ.

Ἡ γραφικὴ παράστασις III παριστᾷ τὸ κατὰ τὸν προσδιορισμὸν λαμβάνον ποσὸν ἰωδίου τὸ ὁποῖον εἶναι ἡνωμένον μετὰ ὀργανικῶν ἐνώσεων περιεχομένων ἐν τῷ μετουσιωμένῳ οἶνοπνεύματι.

Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ βάμμα ἔχει παρασκευασθεῖ ἐκ μετουσιωμένου οἶνοπνεύματος ὑπὸ προσθήκην ἰωδιούχου καλίου ἡ ἀλλοίωσις τοῦ τοιοῦτου βάμματος περιορίζεται, οὕτως ὥστε τὸ ποσὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου ἐλαττοῦται ἐντὸς τῶν πρώτων 8 ἡμερῶν μόνον κατὰ 16% καὶ ἐντεῦθεν παραμένει σταθερόν. Ἐκ τοῦ



Πίναξ III.

οὕτω καταναλισκομένου ιωδίου τὰ 19% ἔχουν μετατραπεῖ εἰς ὑδροϊώδιον καὶ τὰ ἕτερα 81% ἐνοῦνται πρὸς ιωδιούχους ὀργανικὰς ἐνώσεις.

#### ΑΝΑΛΥΤΙΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΟΥ ΒΑΜΜΑΤΟΣ ΙΩΔΙΟΥ

Προκειμένου νὰ ἐξακριβωθῇ κατὰ πόσον βάμμα τι ιωδίου εἶναι σύμφωνον πρὸς τοὺς ὅρους τῆς φαρμακοποιᾶς καὶ ἂν εἶναι τοῦτο νοθευμένον ἢ οὐ, δεόν νὰ ἐκτελεσθῶσιν οἱ κάτωθι προσδιορισμοί:

- 1<sup>ov</sup>) Προσδιορισμὸς τοῦ ἐλευθέρου ιωδίου.
- 2<sup>ov</sup>) Προσδιορισμὸς τοῦ ὑδροϊωδίου.
- 3<sup>ov</sup>) Προσδιορισμὸς τῶν ιωδιούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων.
- 4<sup>ov</sup>) Ἀνεύρεσις τοῦ χρησιμοποιηθέντος κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βάμματος ποσοῦ ιωδίου.
- 5<sup>ov</sup>) Προσδιορισμὸς τοῦ περιεχομένου ποσοῦ ιωδιούχου καλίου διὰ τὴν συντήρησιν τοῦ βάμματος.

**1<sup>ov</sup>) Προσδιορισμὸς τοῦ ἐλευθέρου ιωδίου.**— Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἐλευθέρου ιωδίου, ὡς πᾶσα φαρμακοποιᾶ ὀρίζει, ἐκτελεῖται ὡς ἑξῆς: 2 γρ. βάμματος ιωδίου μετὰ 0,5 γρ. ιωδιούχου καλίου καὶ 25 κ. ἐ. ὕδατος ἀπεσταχμένου ὀγκομετροῦνται διὰ  $\frac{1}{10}$  κανονικοῦ διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου. Ἐκ τῶν καταναλωθέντων κ. ἐ. δι' ὑπολογισμοῦ εὐρίσκεται τὸ ποσὸν τοῦ ἐλευθέρου ιωδίου τοῦ περιεχομένου ἐν τῷ βάμματι.

Κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ιωδίου βάμματος ἐκ καθαροῦ οἶνοπνεύματος περὶ τὸ τέλος τῆς ὀγκομετρήσεως συντελουμένης τῆς ἀποχρώσεως τοῦ διαλύματος, τοῦτο παραμένει ἐπὶ μακρὸν ἄχρουν, ἐν ᾧ ἐν βάμματι ιωδίου ἐκ μετουσιωμένου

οίνοπνεύματος ἅμα τῇ ἀποχρώσει ἡ κυανὴ χροιά τοῦ ἀμύλου ἐπανέρχεται καὶ τὸ διάλυμα εἶναι θολόν.

Ἡ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου τούτου λίαν χαρακτηριστικοῦ διὰ τὰ ἐκ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος βάμματα ἰωδίου εἶναι ἡ ἀκόλουθος: Ἡ ἐν τῷ ἐκ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος βάμματι περιεχομένη ποσότης κυρίως μονοϊωδακετόνης μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου ὑπὸ τὴν ἀναγωγικὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὑδροϊωδίου ἀποβάλλει ἰώδιον παρεχομένης οὕτω τῆς χρώσεως τοῦ ἀμύλου.

Πρὸς ἀποδείξιν τῆς ἄνω δοθείσης ἐξηγήσεως ἐξετελέσθησαν τὰ κάτωθι πειράματα:

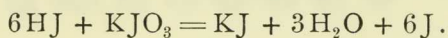
α') Ἐπὶ τῇ προϋποθέσει ὅτι τὸ ἐν τῷ βάμματι περιεχόμενον ὑδροϊώδιον πιθανῶς νὰ διασπᾶται λόγῳ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτός καὶ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἄερος παρεσκευάσαμεν βάμμα ἰωδίου ἐν καθαρῷ οἰνοπνεύματι προσθέσαντες ὑδροϊώδιον ἐν ἀναλογίᾳ 2 % καὶ μετὰ τὸ πέρας τῆς ὀγκομετρήσεως οὐδεμίαν παρετηρήθη ἀποβολὴ ἰωδίου.

β') Παρεσκευάσαμεν βάμμα ἰωδίου ἐκ καθαροῦ οἰνοπνεύματος περιέχοντος μεθυλικὸν πνεῦμα ἐν ᾗ ἀναλογίᾳ περιέχεται ἐν τῷ μετουσιωμένῳ οἰνοπνεύματι καὶ προσθέσαντες τὴν ὡς ἄνω ποσότητα ὑδροϊωδίου δὲν παρετηρήθη ἐπάνοδος τῆς χροιάς, γενομένων δοκιμῶν ἀνὰ διάφορα χρονικὰ διαστήματα ἀπὸ τῆς παρασκευῆς αὐτοῦ.

γ') Παρεσκευάσαμεν βάμμα ἰωδίου ἐκ καθαροῦ οἰνοπνεύματος περιέχοντος ἁκετόνην ἐν ᾗ ἀναλογίᾳ αὕτη περιέχεται ἐν τῷ μετουσιωμένῳ οἰνοπνεύματι, ὅποτε ἐν αὐτῷ παρετηρήθησαν τὰ αὐτὰ φαινόμενα, ὡς καὶ ἐν βάμματι ἐκ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος. Ἄρα ἡ ἐξήγησις ἣτις ἐδόθη ὅτι τὰ ἰωδοπαράγωγα τῆς ἁκετόνης τὰ ἐν τῷ βάμματι σχηματιζόμενα ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδίου εἶναι ἐκεῖνα ἅτινα ὑπὸ τὴν ἀναγωγικὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὑδροϊωδίου ἀποβάλλουσι τάχιστα ἰώδιον, εἶναι ἡ πραγματικὴ, καθ' ὅσον δι' ἐξουδετερώσεως τοῦ ὑδροϊωδίου ἐν τῷ βάμματι, μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου δὲν παρετηρήθη τὸ φαινόμενον τῆς ταχείας ἐπαναφορᾶς τῆς χροιάς. Κατὰ τὴν προσθήκην νέας ποσότητος ὑδροϊωδίου παρετηρήθη ἀποβολὴ ἰωδίου.

2<sup>ον</sup>) Προσδιορισμὸς ὑδροϊωδίου. — Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὑδροϊωδίου ἐν βάμματι ἰωδίου δύο εἶναι αἱ κυριώτεραι μέθοδοι:

α') Δι' ὀγκομετρήσεως τοῦ ἀποβαλλομένου ἰωδίου ἐκ τῆς ἐπιδράσεως ἰωδικοῦ καλίου<sup>1</sup>, μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐν τῷ βάμματι ἐλευθέρου ἰωδίου. Ἡ μέθοδος αὕτη συνιστᾶται διὰ τὰ ἐκ καθαροῦ οἰνοπνεύματος βάμματα ἰωδίου,



<sup>1</sup> Ε. ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, Ἀναλ. Χημ. σ. 436.



β') Δι' ὀγκομετρήσεως μετὰ  $\frac{1}{10}$  κανονικοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου τῆς δξύτητος<sup>1</sup>, μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου.

Ἡ μέθοδος αὕτη συνιστᾶται ὑφ' ἡμῶν διὰ τὰ ἐκ μετουσιωμένου οἶνοπνεύματος βάρμματα, καθ' ὅσον ἐφαρμοζομένης τῆς πρώτης μεθόδου τὸ εὐρισκόμενον ποσὸν ὑδροῦωδίου εἶναι μεγαλύτερον τοῦ πραγματικοῦ λόγῳ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδικοῦ καλίου ἐπὶ τῶν ἰωδιούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων τῶν ἐν τῇ βάρμματι περιεχομένων.

Ἡ ὀξυμέτρησις δεόν νὰ γίνεται ταχέως, καθ' ὅσον τὸ ἄλκαλι ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν παραγῶγων τῆς ἀκετόνης καὶ εἶναι δυνατόν νὰ εὑρεθῇ ἡῶξημένον τὸ ποσὸν τοῦ ὑδροῦωδίου.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὑδροῦωδίου τόσον εἰς βάρμματα ἐκ καθαροῦ οἶνοπνεύματος, ὅσον καὶ εἰς ἐκ μετουσιωμένου ἐγένετο δι' ὀγκομετρήσεως τῆς δξύτητος, εἰς τὸ διάλυμα μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου περιέχοντος μικρὰν περίσσειαν διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου.

3<sup>ον</sup>) Προσδιορισμὸς ἰωδιούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων. — Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη τὸ ποσὸν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐν τῇ βάρμματι ἐκ μετουσιωμένου οἶνοπνεύματος εἶναι σημαντικόν, ἐν ᾧ εἰς τὸ ἐν καθαρῷ οἶνοπνεύματι βάρμμα εἶναι ἐλάχιστον, ἐπομένως ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὀργανικῶς ἡνωμένου ποσοῦ ἰωδίου εἶναι ἀπαραίτητος, καθ' ὅτι ἐκ τοῦ εὐρισκομένου ποσοῦ ὀργανικῶς ἡνωμένου ἰωδίου σαφῶς δυνάμεθα νὰ ἀποφανθῶμεν ὅτι πρόκειται περὶ βάρμματος παρασκευασθέντος ἐκ μετουσιωμένου οἶνοπνεύματος.

Παρασκευάσαντες βάρμμα ἰωδίου ἐκ μετουσιωμένου οἶνοπνεύματος μὲ περιεκτικότητά ἰωδίου 10 % προέδωμεν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου καὶ τοῦ ὑδροῦωδίου κατὰ τὴν ἄνω μέθοδον ἀνὰ διάφορα χρονικὰ διαστήματα, ὧν τὰ ἀποτελέσματα εἶναι τὰ ἑξῆς:

Ποσὸν ἰωδίου	10,0	9,6	8,4	7,3	7,0	6,75	6,45	6,35	6,5	6,65	6,6	6,6	6,6
Ἰώδιον ὑδροῦωδίου	—	0,3	0,6	0,7	0,8	0,85	0,95	1,1	1,2	1,3	1,45	1,6	2,0

Ἐκ τοῦ ἄνω πίνακος συνάγεται ὅτι τὸ ἄθροισμα τοῦ εὐρεθέντος ἐλευθέρου ποσοῦ ἰωδίου σὺν τῇ ἰωδίῳ τῇ περιεχομένῃ ἐν τῇ ὑδροῦωδίῳ δὲν δίδει τὸ ποσὸν τοῦ ἀρχικῶς χρησιμοποιοῦθέντος ἰωδίου. Ἡ διαφορὰ αὕτη ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὸ ἐλείπον ἰώδιον ἡνώθη μετ' ὀργανικῶν ἐνώσεων ὡς κάτωθι:

Ἀθροισμα ἐλ. ἰωδίου + ἰωδίου τοῦ ὑδροῦωδίου	10,0	9,9	9,0	8,0	7,8	7,6	7,4	7,45	7,7	7,95	8,05	8,2	8,6
---	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	------	------	-----	-----

Ὅργαν. ἡνωμένον ἰώδιον	—	0,1	1,0	2,0	2,2	2,4	2,6	2,55	2,3	2,05	1,95	1,8	1,4
------------------------	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	------	------	-----	-----

<sup>1</sup> Vasterling. Zentralblatt. 1926, B 1, s. 3567.

Παρατηρήσαμεν ὅτι κατὰ τὴν προσθήκην μικρᾶς ποσότητος ὑδροχλωρίου (10 %) μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου ἐν βάμματι ἐκ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος ἀπεβάλετο ἰώδιον. Τὸ ἀποβληθὲν ἰώδιον προσδιωρίσαμεν διὰ  $\frac{1}{10}$  κανονικοῦ διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου μέχρις ὅτου τὸ διάλυμα παρέμεινεν ἄχρουν. Τὸ εὑρεθὲν ποσὸν τοῦ ἀποβληθέντος ἰωδίου εἰς σειρὰν μετρήσεων ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ ὀργανικῶς ἡνωμένον τοιοῦτον, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ κάτωθι πίνακος:

Προσδιορισθὲν ἰώδιον 0,08 1,02 2,0 2,19 2,38 2,63 2,54 2,25 1,99 1,87 1,77 1,38

Υπολογισθὲν ὀργαν. ἡνωμένον ἰώδιον 0,1 1,0 2,0 2,2 2,4 2,60 2,55 2,30 2,05 1,95 1,80 1,40

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων προτείνομεν τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐν τῇ βάμματι δεσμευθέντος ἰωδίου μετ' ὀργανικῶν ἐνώσεων ὡς ἑξῆς:

Μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου προστίθενται 2 κ. ἐ. διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 10 % καὶ ὀγκομετεῖται δι' ὑποθειώδους νατρίου  $N/_{10}$  μέχρις ὅτου νὰ μὴ ἐπανερχηται ἡ κυανὴ χροιά καὶ παραμείνῃ τὸ διάλυμα ἄχρουν τοῦλάχιστον ἐπὶ ἐν λεπτὸν τῆς ὥρας.

4<sup>ον</sup>) Ἀνεύρεσις τοῦ χρησιμοποιηθέντος ποσοῦ ἰωδίου κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βάμματος.—Τὸ ποσὸν τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἰωδίου κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βάμματος εἶναι ἄθροισμα τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου, τοῦ ἰωδίου τοῦ περιεχομένου ἐν τῇ ὑδροϊωδίῳ καὶ τοῦ ὀργανικῶς ἡνωμένου τοιοῦτου.

5<sup>ον</sup>) Ἀνεύρεσις τοῦ χρησιμοποιηθέντος ποσοῦ ἰωδιούχου καλίου διὰ τὴν συντήρησιν τοῦ βάμματος.—Ὡς ἄνω ἐλέχθη διὰ τὴν συντήρησιν τοῦ βάμματος ἐσχάτως προϋτάθη, κατὰ τὴν διεθνῇ ἐν Βρυξέλλαις σύμβασιν τῆς 29/9/1925, ἦν ὑπέγραψε καὶ ἡ Ἑλλάς, ἡ προσθήκη ἰωδιούχου καλίου ἐν ἀναλογίᾳ 2,5 %.

Ὁ προσδιορισμὸς τούτου γίνεται διὰ ζυγίσεως 5 γρ. βάμματος ἐντὸς φιαλίδιου, ἐξατμίσεως τοῦ οἰνοπνεύματος καὶ ξηράνσεως αὐτοῦ εἰς 100° C.

Τὸ ἀπομένον ὑπόλειμμα πρέπει νὰ ἐξετάζηται ἂν εἶναι ἰωδιοῦχον κάλιον.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Ἐκ τῆς παρούσης μελέτης συνάγεται ὅτι, τὸ ἐκ καθαροῦ οἰνοπνεύματος βάμμα ἰωδίου ὅταν τοῦτο περιέχῃ ἰωδιοῦχον κάλιον δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἀκινδύνως ἀκόμη καὶ μὴ πρόσφατον διὰ πᾶσαν χρῆσιν. Ἵνα ἐξακριβωθῇ ὅμως τοῦτο δεόν νὰ γίνουν οἱ κάτωθι προσδιορισμοὶ ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ὁποίων ἀποδεικνύεται ἂν ἔχῃ παρασκευασθῇ συμφώνως πρὸς τοὺς ὅρους τῆς φαρμακοποιίας.



- 1<sup>ον</sup>) Προσδιορισμός ἐλευθέρου ἰωδίου.
- 2<sup>ον</sup>) Προσδιορισμός ὑδροϊωδίου.
- 3<sup>ον</sup>) Προσδιορισμός ἰωδιούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων.
- 4<sup>ον</sup>) Ἀνεύρεσις τοῦ χρησιμοποιοιθέντος ποσοῦ ἰωδίου κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βάμματος.
- 5<sup>ον</sup>) Προσδιορισμός τοῦ περιεχομένου ποσοῦ ἰωδιούχου καλίου διὰ τὴν συντήρησιν τοῦ βάμματος.

Αἱ κυριώτεραι νοθεῖαι εἶναι, ἀφ' ἐνὸς μὲν ἢ μὴ χρησιμοποίησις τοῦ ὀριζομένου ποσοῦ ἰωδίου καὶ ἰωδιούχου καλίου αἵτινες ἐκ τῶν ὡς ἄνω ἐκτεθέντων εὐχερῶς ἀνευρίσκονται, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἢ χρησιμοποίησις μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος ἀντὶ καθαροῦ τοιούτου. Τὸ ἐκ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος εἴτε ἐκ μίγματος μετὰ καθαροῦ καὶ ἄνευ ἰωδιούχου καλίου βάμμα λίαν ἐπικίνδυνον εἰς τὴν δημοσίαν ὑγίαν χαρακτηρίζεται ἐκ τοῦ ὅτι πλὴν τοῦ ἀναπτυσσομένου ὑδροϊωδίου σχηματίζεται σημαντικὸν ποσὸν ἰωδιούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐλαττωμένης ἀντιστοίχως τῆς περιεκτικότητος τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου ἀπὸ τῶν πρώτων ἡμερῶν τῆς παρασκευῆς αὐτοῦ. Ἡ ἐλάττωσις φθάνει μέχρι 38% περίπου τοῦ κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βάμματος χρησιμοποιοιθέντος ποσοῦ ἰωδίου, ἐξ ὧν τὰ 40% εἶναι ἠγνωμένα πρὸς ὑδροϊώδιον, ἐνῶ τὰ ἕτερα 60% τῆς διαφορᾶς εἶναι ἠγνωμένα πρὸς ὀργανικὰς ἐνώσεις σχηματιζομένης κατὰ τὸ πλεῖστον μονοϊωδακετόνης χαρακτηριζομένης ἐκ τῆς δηκτικῆς αὐτῆς ὁσμῆς. Ἀπὸ τῆς δεκάτης ἡμέρας καὶ ἐντεῦθεν ἐνῶ τὸ ποσὸν τοῦ ὑδροϊωδίου αὐξάνει τὸ ποσὸν τοῦ ὀργανικῶς ἠγνωμένου ἰωδίου ἐλαττοῦται καὶ μετὰ 45 ἡμέρας ἀπὸ τῆς παρασκευῆς ἡ ἀναλογία γίνεται 50%, διὰ τὸ ἰώδιον τοῦ ὑδροϊωδίου καὶ 50% διὰ τὸ ἰώδιον τὸ ἠγνωμένον μετ' ὀργανικῶν ἐνώσεων. Κατὰ τὴν περαιτέρω παραμονὴν ἐνῶ τὸ ποσὸν τοῦ ὑδροϊωδίου βαίνει αὐξανόμενον, ἐλαττοῦται ἀντιστοίχως τὸ ποσὸν τοῦ ἰωδίου τοῦ ἠγνωμένου μετ' ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Σημειωτέον ὅτι τὸ ἐκ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος βάμμα χαρακτηρίζεται καὶ ἐκ τοῦ φαινομένου ὅτι διαρκούσης τῆς ὀγκομετρήσεως καὶ περὶ τὸ τέλος αὐτῆς ἅμα τῇ ἀποχρώσει τοῦ διαλύματος ἐπανέρχεται τάχιστα ἢ χροιά ὡς ἐκ τῆς ἀναγωγικῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὑδροϊωδίου ἐπὶ τῶν ἰωδιούχων παραγῶγων τῆς ἀκετόνης. Ἔτερον χαρακτηριστικὸν εἶναι ὅτι τὸ βάμμα λίαν δηκτικῆς ὁσμῆς προκαλοῦν πρὸς τούτοις ἰσχυρὸν ἐρεθισμὸν εἰς τοὺς ὀφθαλμούς, κατὰ τὴν ἀνάμειξιν μεθ' ὕδατος ὡς π. χ. κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου εἶναι θολόν. Ἡ διαύγεια ὅμως δὲν δύναται νὰ τεθῇ ὡς μέσον γνωματούσεως καθ' ὅσον διὰ καταλλήλου χωρισμοῦ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως τοῦ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος δύναται νὰ παρασκευασθῇ βάμμα ἰωδίου ὅπερ ἀναμειγνύμενον μεθ' ὕδατος εἶναι μόνον ἀσθενῶς θολόν.

Δι' επιβεβαίωσιν τοῦ ἂν ἔχῃ χρησιμοποιηθῇ καθαρὸν οἰνόπνευμα ἢ μετουσιωμένον πρὸς παρασκευὴν τοῦ βάμματος συνιστῶμεν ὅπως ἐκτελῇται μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου ἰωδίου ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ποσοῦ τοῦ ἰωδίου τοῦ ἡνωμένου μετ' ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος 10%, τὸ ὅποῖον δὲν πρέπει νὰ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ 0,1% εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἔχει χρησιμοποιηθῇ καθαρὸν οἰνόπνευμα. Ἄν τοῦτο εἶναι μεγαλύτερον τοῦ 0,1% τότε ἀσφαλῶς ἀποδεικνύεται ὅτι ἔχει χρησιμοποιηθῇ μετουσιωμένον οἰνόπνευμα.

Τὸ ἐκ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος βάμμα εἰς ὃ κατὰ τὴν παρασκευὴν ἔχει προστεθῇ ἰωδιούχον κάλιον χαρακτηρίζεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ ὀλικὸν ποσὸν ἰωδίου κατὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου ἐλαττοῦται ἐντὸς τῶν πρώτων ὀκτῶ ἡμερῶν κατὰ 16% περίπου καὶ ἐκεῖθεν παραμένει σταθερόν. Ἐκ τοῦ ποσοῦ τούτου τῆς ἐλαττώσεως τοῦ ἰωδίου τὰ 19% καταναλίσκονται πρὸς σχηματισμὸν ὕδροῦ ἰωδίου καὶ τὰ 81% ἐνοῦνται πρὸς ἰωδιούχους ὀργανικὰς ἐνώσεις.

Τὸ ἐκ καθαροῦ οἰνοπνεύματος παρασκευασθὲν βάμμα περιέχον τὸ ὀριζόμενον ποσὸν ἰωδιούχου καλίου κατὰ τὴν παραμονὴν δὲν ὑφίσταται οὐδεμίαν ἀξίαν λόγου ἀλλοίωσιν.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Jodtinktur aus reinem Alkohol und ihre Veränderungen.

Es ist bekannt, dass das in reinem Alkohol lösliche Jod mit der Zeit auf denselben wirkt und bildet Jodäthyl und Jodwasserstoff, unabhängig von der Einwirkung des Lichtes. Bei unseren Versuchen haben wir konstatiert, das selbst beim Alkohol bis 85° die Veränderungen dieselben sind. Gas Diagramm I zeigt uns wie im Laufe der Zeit in einer 11% Jodlösung sich die Menge des freien Jod vermindert (a) und wie gleichzeitig die Menge des HJ zunimmt als J berechnet (b).

Bei einem Zusatz einer bestimmten Menge von KJ in einer Jodtinktur wird kein HJ gebildet. Bei der Jodtinktur welche 6,5% freies Jod enthält, muss 2,5% KJ zugesetzt werden, damit sich kein HJ bildet.

Menge	KJ	0,5 %	1, %	1,5 %	2, %	2,5 %
» freies J		5,85	5,86	5,84	5,84	5,85
» J der HJ		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

#### Nach 15 Tagen

Menge freies Jod	5,4	5,64	5,73	5,76	5,85
» J der HJ	0,44	0,22	0,11	0,07	0,0

Zwei sind die hauptsächlichsten Verfälschungen bei der Jodtinktur-Herstellung.



- 1) Die Verwendung von denaturiertem Alkohol, und
- 2) Die Verwendung einer geringeren Menge von Jod und KJ.

In Griechenland wird der Alkohol durch den Zusatz von 5% Holzgeist, der 25% Aceton enthält, von 0,5% Petroleum und Spuren von Farbstoffen denaturiert. Die aus solchem Alkohol hergestellte Jodtinktur verändert sich sehr rasch und bildet HJ und organische Jodverbindungen. Die grösste Menge der so gebildeten organischen Jodverbindungen entsteht durch die Einwirkung des Jod auf den in Holzgeist enthaltenen Aceton (Monojodaceton).

Diagramm II zeigt wie im Laufe der Zeit in einer 10% Jodlösung in denaturiertem Alkohol sich die Menge des freien Jod vermindert (a) und wie gleichzeitig die Menge des HJ zunimmt als J berechnet (b).

Diagramm III zeigt die Menge der gleichzeitig gebildeten organischen Jodverbindungen als Jod berechnet.

**Analytische Bemerkungen.**—Bei der Bestimmung des freien Jod mit  $N_{10}$  Thiosulfatlösung in einer Jodtinktur aus denaturierten Alkohol tritt nach der Abfärbung bei der Titration die Färbung der Stärke sofort ein.

Wir geben die folgende Erklärung: Das nach der Titration des freien Jod in der Lösung enthaltene HJ wirkt reduzierend auf die organischen Jodverbindungen unter Abscheidung vom freien Jod, denn bei der Neutralisation des HJ tritt keine Färbung ein.

Die bei der Herstellung von Jodtinktur aus denaturierten Alkohol verbrauchte Jodmenge wird aus der Bestimmung des freien Jods des in HJ und des in den organischen Verbindungen enthaltenen Jods gefunden. Nach der Bestimmung des freien Jod durch Titration mit  $N_{10}$  Thiosulfat wird das HJ bestimmt durch Titration mit  $N_{10}$  Natronlauge.

In der, bei der Bestimmung des freien Jod durch Titration mit  $N_{10}$  Thiosulfat verwendeten Jodtinktur (2 gr) werden 2 ccm. 10% HCl zugesetzt und das so langsam abscheidende freie J mit  $N_{10}$  Thiosulfat titriert so lange, bis im Laufe 1 Minute keine Färbung eintritt.

Berechnete Jodmenge aus der Differenz.	0,1	1,0	2,0	2,2	2,4	2,6	2,55	2,30	2,05	1,95	1,80	1,40
Gefundene Jodmenge durch Versetzen mit HCl.	0,08	1,02	2,0	2,19	2,38	2,63	2,54	2,25	1,99	1,87	1,77	1,38