Vierte Gruppe.

PRÄPARATE DER ERZMETALLE*).

A. Eisenhaltige Präparate.

1) Eisenpulver. Alkoholisirte Eisenfeile.

Ferrum pulveratum. Limatura martis präparata.

$Fe = 27{,}28$.

Darstellung. Man feilt dünnes Stabeisen, stöst die Eisenfeile in einem blanken eisernen Mörser, beutelt sie durch feinen Flor oder Leinwand und hebt das feine Pulver in trockenen, gut verschlossenen Gläsern auf.

Das Stabeisen ist das reinste Eisen. Eisenfeile, wie solche bei den Arbeiten der Schlosser und Mechaniker abfallen, sind häufig kupfer- und messinghaltig und dürfen nicht angewendet werden.

Eigenschaften und Prüfung. Das feine, metallisch glänzende, graue Pulver muss sich vollständig in Salzsäure auflösen und 27 Gran desselben müssen dabei gegen 41 Rheinl. Kub. Z. Wasserstoffgas liefern. Mit Aetzammoniakflüssigkeit geschüttelt, darf sich diese nicht blau färben, sonst deutet dies auf einen Kupfergehalt hin.

2) Eisenoxyduloxyd. Schwarzes Eisenoxydul. Eisenmohr.

Ferrum oxydulato-oxydatum. Ferrum oxydulatum nigrum. Aethiops martialis.

a) $(FeO + Fe_2 O_3) + Aq$.
b) $(FeO + Fe_2 O_3) + xFe + xC$.

Darstellung. Man kennt noch keine Methode, sich ein chemisch-reines Eisenoxydul zu verschaffen. Die Affinität des Eisens zum Sauerstoff ist so gross, dass das freie Eisenoxydul bei Gelegenheit sich rasch wieder oxydirt und je nach den Umständen mehr oder weniger Eisenoxyd bildet, so dass man ein Gemeng von Eisenoxydul und Eisenoxyd bekommt. Auch das officinelle Präparat ist so beschaffen und insbeson-

*) Bd. II., S. 104.

dere das nach Vorschrift der Pharmacopöen auf pyrochemischem Wege dargestellte. Es enthält, wie die Formel b) ausdrückt, Eisenoxydul-oxyd mit einer abweichenden Quantität metallischen Eisens und Kohle. Ein gleichförmig zusammengesetztes Präparat bekommt man auch nach Wöhlers Wahrnehmungen auf hydrochemischem Wege, nämlich eine Verbindung von 1 At. Eisenoxydul mit 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Wasser, wie in der Formel a) angegeben ist.

a) Man präcipitirt eine Lösung, die 1 At. schwefelsaures Eisenoxydul und 1 At. schwefelsaures Eisenoxyd enthält, mit Aetzammoniakflüssigkeit, wäscht den Niederschlag gehörig mit Wasser aus, sammelt und trocknet ihn in gelinder Wärme und hebt ihn in verschlossenen Gläsern auf.

Zu diesem Behufe löst man 129,5 Gew.-Th. reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in 200 Theilen Wasser in einer Porzellanschale auf, setzt 24 Gew.-Th. Schwefesäurehydrat zu, erwärmt die Lösung und fügt nun solange Salpetersäure in kleinen Antheilen hinzu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit Kaliumeisencyanidlösung nicht mehr blau präcipitirt, sondern nur bräunlich färbt. Durch diese Operation wird das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt und findet in der zugezugesetzten Schwefelsäure die erforderliche Quantität von Schwefelsäure zur Sättigung neben der schon vorhandenen. Wird nun diese Lösung mit einer andern Lösung von 1 At. oder 129,5 G. Th. krystallisirten Eisenvitriols vermischt, so ist 1 At. Eisenoxydul neben 1 At. Eisenoxyd in der Flüssigkeit enthalten, welche in chemischer Verbindung mit 1 At. Wasser durch Ammoniak als Eisenoxydul-Oxyd-Hydrat präcipitirt werden.

b) Nach den Vorschriften der Pharmacopöen reibt man rothes Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat mit Olivenöl zu einer Masse an, gibt sie in einen Schmelztiegel, kittet einen blos mit einer kleinen Oeffnung versehenen Deckel auf und glüht den Tiegel hierauf so lange, bis durch die Oeffnung kein Dampf mehr entweicht.

Es wird hiebei das Oel zersetzt, der Wasserstoff und Kohlenstoff desselben wirken desoxydirend auf das Eisenoxyd, so dass dieses zum Theil zu Eisenoxydul reducirt wird, mit Eisenoxyd verbunden Eisenoxyduloxyd bildet, und als schwarzes Pulver zurück bleibt. Bei diesem Verfahren wird aber stets etwas Eisenoxyd zu Metall reducirt und aus dem Oele Kohle abgeschieden.

Eigenschaften. Das nach a) bereitete Präparat besitzt eine schwarze Farbe, spielt beim Druck etwas ins Bräunliche und löst sich vollständig und ohne Aufbrausen in Salzsäure auf.

Das nach b) bereitete besitzt ebenfalls eine schwarze Farbe, löst sich unter schwacher Entwicklung von Wasserstoffgas und mit Hinterlassung von etwas Kohle auf.

Prüfung. Ein starkes Aufbrausen beim Auflösen in Salzsäure, ein bedeutender Rückstand dabei, zeigen eine fehlerhafte Darstellung an. Färbt sich Ammoniakflüssigkeit beim Schütteln mit dem Präparate blau, so war ein unreiner kupferhaltiger Eisenvitriol angewendet worden. Entwickelt sich beim Auflösen in Salzsäure ein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, so war das Eisenoxyd nach der Präcipitation nicht gehörig ausgewaschen

worden, es enthielt noch Schwefelsäure, so dass beim Glühen mit Kohle Schwefeleisen gebildet worden war.

3) Eisenoxydhydrat. Braunes Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum hydratum. Ferrum oxydatum fuscum.

$$Fe_2 O_3 + 3 Aq. = 105,6.$$

Darstellung. Die Bereitung dieses Präparates kann auf mehrfache Weise vorgenommen werden, man bekommt jedoch hienach eine Verbindung von Eisenoxyd bald mit mehr bald mit weniger Wasser. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit kohlensaurem Kali oder Natron präcipitirt wird, so geht das zuerst sich abscheidende kohlensaure Eisenoxydul rasch, unter Entbindung von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff, in Eisenoxyd über, so dass man nach der Art des Trocknens, nach der Art der Präcipitation, ob diese kalt oder heiss vorgenommen wird, eine Verbindung von Eisenoxyd mit mehr oder weniger Wasser erlangt. Die geeignetste Methode ist deshalb die nachstehende. Es wird dadurch ein Präcipitat gewonnen, welches nach dem Trocknen durch die obige Formel ausgedrückt werden kann und eine Verbindung von 1 At. Eisenoxyd mit 3 At. Wasser bildet.

Man verschafft sich eine reine schwefelsaure Eisenoxydlösung nach der beim Eisenoxydul angezeigten Weise, präcipitirt dieselbe mit Ammoniakflüssigkeit, wäscht das Präcipitat gehörig aus, sammelt und trocknet dasselbe.

Da das Eisenoxydhydrat als ein wirksames Mittel bei Arsenvergiftungen erkannt worden ist, so kann man dasselbe in verschlossenen Gläsern an dunkeln Orten unter Wasser aufbewahren, um es in fein zertheilter Gestalt gleich anwenden zu können.

Eigenschaften. Es bildet ein feines, zart anzufühlendes, rothbraunes Pulver, wenn es nach dem Trocknen zerrieben worden ist, ohne Geschmack und Geruch, aber vollkommen löslich in Salzsäure.

Prüfung. Beim Behandeln mit Salzsäure darf es nicht aufbrau- und beim Schütteln mit Wasser nichts an dasselbe abgeben, so dass das Wasser durch Chlorbariumlösung nicht getrübt wird, sonst enthält es noch Schwefelsäure.

4) Eisenoxyd. Rothes Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum rubrum. Oxydum ferricum.

$$Fe_2 O_3 = 78,5.$$

Darstellung. Man glüht in einem leicht bedeckten Schmelztiegel bei Anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer Eisenoxydhydrat eine halbe Stunde lang und hebt das Präparat nach dem Erkalten auf.

Es entweicht hiebei das Hydratwasser, so dass nur reines Eisenoxyd zurückbleibt.

Eigenschaften. Es unterscheidet sich vom Eisenoxydhydrat durch seine dunkle, fast carminrothe Farbe, durch schwerere Löslichkeit in Salzsäure und dadurch, dass sich in einer pyrochemischen Glas-

röhre etwas davon erhitzt, im vorderen Theile der Röhre kein Wasser absetzt, wie dies bei ähnlicher Behandlung des Eisenoxydhydrats der Fall ist.

5) Eisenchlorür. Salzsaures Eisenoxydul.

Ferrum chloratum. Ferrum muriaticum oxydulatum.

$$Fe + Cl = 62,75.$$

Darstellung. Man trägt so lange reine Eisenfeile in eine beliebige Menge von Salzsäure, bis diese nichts mehr davon auflöst, verdampft hierauf die hellgrüne Lösung, nachdem sie filtrirt und mit etwas Salzsäure noch versetzt worden ist, möglichst rasch in einer Porzellanschale bis zur Trockne und hebt das trockne Pulver in gut verschlossenen Gläsern auf.

Die Auflösung des Eisens in Salzsäure erfolgt unter Entwicklung von Wasserstoffgas, es bildet sich Einfachchloreisen, d. h. eine Verbindung aus 1 At. Chlor und 1 At. Eisen. Wird diese Lösung möglichst rasch verdampft und sorgt man dafür, dass dieselbe stets freie Salzsäure enthält, so entsteht nur gegen das Ende des Verdampfens, wenn die Masse trocken zu werden anfängt, etwas Eisenchlorid, welches dem Eisenchlorür beigemengt bleibt. Will man diese Beimischung vermeiden, so muss das Verdampfen der Lösung in einer Retorte vorgenommen, und endlich bis zum Schmelzen der Masse fortgesetzt werden, worauf man die Retorte zerbricht und die weissgraue, fast metallisch glänzende Masse herausnimmt und in trocknen Gläsern gut verschlossen aufhebt.

Setzt man das Verdampfen der Lösung nur bis zu einem bestimmten Punkte der Concentration fort und überlässt sie hierauf in gut verschlossenen Gefässen der Ruhe, so bilden sich hellgrüne rhombische durchsichtige Pyramiden.

Eigenschaften. Das durchs Abdampfeu und Schmelzen gewonnene Eisenchlorür ist ist ein wasserfreies Salz, absorbirt an der Luft Wassergas und Sauerstoff und verwandelt sich unter Abscheidung von Eisenoxyd allmälig in Eisenchlorid. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf und lässt sich in verschlossenen Gefässen vollständig sublimiren.

Das in einer Porzellanschale zur Trockne gebrachte Salz enthält gegen 2 At. Wasser und etwas Eisenchlorid, besitzt eine gelblich weisse Farbe und verhält sich gegen Weingeist, Wasser und Luft wie das wasserfreie Chlorür.

Das krystallisirte Eisenchlorür enthält 4 At. Krystallisationswasser.

Prüfung. Eine Lösung des Salzes darf durch bersteinsaures Ammoniak nicht gefällt werden, sonst enthält es Eisenchlorid. Auf Kupfer und Schwefelsäure wird es wie das Eisenoxydul geprüft.

6) Eisenchlorid. Salzsaures Eisenoxyd. Anderthalb Chloreisen.

Ferrum sesquichloratum. Ferrum perchloratum. Ferrum muriaticum oxydatum.

$$Fe_2\ Cl_3 = 160,9.$$

Darstellung. Man löst Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung in Salzsäure und verdunstet die Lösung in einer Porzellanschale unter be-

ständigem Umrühren so weit, bis ein herausgenommener Tropfen au einer kalten Glasfläche sogleich erstarrt, worauf man die Schale unter einer gut schliessenden Glasglocke, damit die Luft nicht einwirke, erkalten lässt. Nach 24 Stunden ist alles zu einer krystallischen festen Masse erstarrt, die man herausnimmt und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Man kann auch, wenn die Erstarrung eines herausgenommenen Tropfens rasch erfolgt, die Masse vom Feuer entfernen, bis zum Erkalten umrühren und hierauf rasch in Gläser bringen.

Wohlfeiler gewinnt man dieses Präparat, wenn reine Eisenfeile in Salzsäure gelöst wird, worauf man der Lösung noch halbmal so viel Salzsäure als bereits angewendet worden war nebst $1^1/_2$ Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. zumischt, und das Ganze auf vorbeschriebene Weise zur Trockene bringt.

Die erste Lösung enthält Eisenchlorür, empfängt sie nun noch Salzsäure und Salpetersäure, so wird die Salzsäure durch die Salpetersäure zersetzt und so viel Chlor frei, dass dadurch das Chlorür in Chlorid oder in eine Verbindung von 1 At. Eisen mit $1^1/_2$ At. Chlor verwandelt wird, während Salpetersäure dabei zu Stickstoffoxyd desoxydirt entweicht, aber in demselben Momente wieder durch den Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt wird und gelb- und rothbraune Dämpfe bildet. Da die Theilbarkeit der Atome undenkbar ist, so wählt man zur Bezeichnung des Eisenchlorids, in welchem mit derselben Gewichtswenge von Eisen noch halb mal so viel Chlor als im Eisenchlorür enthalten ist, weshalb man das Präparat auch Anderthalb Chloreisen genannt hat, nicht die Formel $Fe + 1^1/_2 Cl$, sondern $2 Fe + 3 Cl$, oder kürzer $Fe_2 Cl_3$.

Gibt man das trockene Eisenchlorid in eine mit einem kurzen und weiten Halse versehene Retorte und setzt dieselbe vollkommen mit Sand bedeckt einer mässigen Hitze aus, so destillirt zuerst flüssiges Eisenchlorid nebst etwas freier Salzsäure und Wasser über, dann aber erheben sich in der Retorte eine Menge krystallinischer, buntfarbiger metallisch glänzender Blättchen, die sich in dem Retortenhalse anlegen und mittelst eines Glas- oder Porzellanspatels herausgenommen und in bereit gehaltene trockene Gläser gebracht werden. In der Retorte bleibt etwas Eisenoxyd zurück, wenn man die Sublimation fortsetzt.

Eigenschaften. Das Eisenchlorid erscheint nach den angegebenen Darstellungen als feste krystallische Masse, oder als gelblichweisses Pulver, oder in pfauenschweifartigglänzenden Blättchen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf und muss wegen seines hygroscopischen Verhaltens in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Eine Lösung desselben in Wasser von 1,5 sp. G. wird mit dem Namen Liquor ferri muriatici oxydati (sonst Oleum martis) bezeichnet und zur Darstellung einiger Eisentincturen angewendet.

Prüfung. Sie kommt mit der des Eisenoxydes überein.

3) Eisenjodür. Jodeisen.

Ferrum jodatum. Ferrum hydrojodicum.

$$Fe + J = 153,8.$$

Darstellung. Das Jod verbindet sich ähnlich dem Chlor in zwei Verhältnissen mit Eisen, ein Eisenjodür und ein Eisenjodit bildend, wovon nur das erstere officinell ist.

Man giebt in einen Glaskolben 27 Theile reine gepulverte Eisenfeile und etwa 200 Theile Wasser und trägt nun unter Umschütteln nach und nach 127 Theile Jod ein, filtrirt und verdampft die grünliche Flüssigkeit in einer eisernen Schale rasch so weit, bis ein Tropfen auf einer Fläche erstarrt, worauf man sie auf eine eiserne Platte ausgiesst und nach dem Erstarren in trockene Gläser einträgt.

Das Jod vereinigt sich in der beschriebenen Operation unmittelbar mit dem Eisen zu Eisenjodür, das sich im Wasser auflöst. Es muss nach und nach eingetragen werden, weil bei der Verbindung mit dem Eisen Wärme frei wird, und zwar beim Eintragen grosser Quantitäten von Jod in solchem Maasse, dass dadurch die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erhitzen und sich Jod verflüchtigen würde. Das Verdampfen der Lösung muss rasch und in einer eisernen Schale stattfinden, weil sich das Präparat an der Luft unter Abscheidung von Eisenoxyd und Bildung von Eisenjodit partiell zersetzt, durch die eiserne Schale aber die Bildung von Eisenjodit, die bei alledem doch nicht ganz verhindert werden kann, möglichst beseitigt wird.

Eigenschaften. Es erscheint als eine trockene krystallinische Masse von graugrüner Farbe, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt. In Wasser und Weingeist ist es leichtlöslich, wobei die Lösung eine grünliche, keine gelbe Farbe besitzen muss. Beim schwachen Erhitzen schmilzt es, bei starkem Erhitzen aber wird es zersetzt, das Jod verflüchtigt sich und es bleibt Eisenoxyd zurück.

Prüfung. Wenn es Eisenjodit enthält, so löst es sich mit Hinterlassung von Eisenoxyd auf und die Lösung besitzt eine mehr oder weniger intensiv gelbe Farbe.

8) Schwefelsaures Eisenoxydul. Eisenvitriol.

Ferrum oxydulatum sulphuricum. Vitriolum martis.

$$FeO + SO_3 + 7\ Aq. = 138,5.$$

Darstellung. Das schwefelsaure Eisenoxydul wird wegen seiner vielfachen technischen Benutzung fabrikmässig dargestellt, entweder auf den sogenannten Vitriolwerken, wo man Eisen- und Magnetkies verwittern lässt, auslaugt, die Lauge in eisernen Pfannen verdunstet und hierauf in hölzernen Gefässen krystallisirt, oder in chemischen Fabriken, wo man altes, nicht mehr brauchbares Eisen in hölzernen Kübeln in verdünnter Schwefelsäure unter Mitwirkung von Wasserdämpfen auflöst und sodann zur Krystallisation bringt. Der auf den Vitriolwerken gewonnene Eisenvitriol ist unrein und enthält häufig schwefelsaures Kupfer- und Zinkoxyd. Der aus altem Eisen bereitete ist diesen Verun-

reinigungen weniger ausgesetzt, doch enthält er gewöhnlich Eisenoxydoxydul und wird besonders in den Färbereien angewendet. Zum Arzneigebrauche jedoch und für chemische Zwecke muss man das schwefelsaure Eisenoxydul in den Laboratorien aus Eisen und gewässerter Schwefelsäure darstellen.

Man übergiesst zu diesem Behufe in einer Porzellanschale Eisenfeile, aus reinem Stabeisen hergestellt, mit gewässerter Schwefelsäure, die aus 1 Theil Schwefelsäurehydrat und 4 Theilen Wasser besteht, erwärmt die Schale mässig, sorgt dafür dass stets ein Ueberschuss von Eisenfeile vorhanden ist und filtrirt, sobald die Gasentwickelung aufhört, die heisse Flüssigkeit in mit Schwefelsäure benetzte Gefässe, wo nach dem Erkalten das gebildete Salz herauskrystallisirt, das man nun von der Lösung sondert, mit schwefelsauren Wasser abspült, zwischen Fliesspapier trocknet, und in gegen die Luft geschützten Gläsern aufbewahrt.

In diesem Processe wird Wasser zerlegt. Der Sauerstoff desselben verwandelt das Eisen in Eisenoxydul, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, und nach dem Erkalten mit 7 At. Wasser herauskrystallisirt. Der Wasserstoff des zersetzten Wassers entweicht hiebei als Wasserstoffgas und als Kohlenwasserstoffgas, das Eisen gewöhnlich noch etwas Kohlenstoff, bisweilen auch wohl noch Spuren von Schwefel und Phosphor enthält, in welchem Falle auch Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas gebildet werden.

Sobald ein Ueberschuss von Eisen vorhanden ist, wird nur Eisenoxydul, kein Eisenoxyd gebildet, so gross auch die Affinität des Eisenoxyduls zum Sauerstoffe ist. Setzt man vor dem Filtriren der Lösung etwas Schwefelsäure zu und benetzt man den Boden der Krystallisirgefässe mit Schwefelsäure, so schützt diese besonders das Eisenoxydul gegen höhere Oxydation in der Flüssigkeit, gleichsam eine Decke gegen die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildend.

Die abgegossene Flüssigkeit wird wieder auf Eisenfeile zurückgegossen, wo unter Hinzufügung von gewässerter Schwefelsäure die Operation von Neuem fortgesetzt werden kann.

Eigenschaften. Es erscheint in hell grünlich blauen, schiefen rhombischen Säulen, die sich in $1^3/_4$ Th. kaltem und in der Hälfte ihres Gewichtes heissen Wasser auflösen, an der Luft aber verwittern, dabei 6 At. ihres Krystallwassers entlassen, sich mit einem weissen mehligen Pulver $= FeO + SO_3 + Aq.$ bedecken und endlich ganz zerfallen. Beim Erhitzen des Salzes schmilzt es, es entweicht zuerst das Wasser, hierauf die Schwefelsäure und endlich hinterbleibt nur, indem das Eisenoxydul sich dabei höher oxydirt, rothes Eisenoxyd mit Spuren von Schwefelsäure.

Prüfung. Ein reines schwefelsaures Eisenoxydul darf keine hellgrüne oder gar eine gelbliche Farbe besitzen und mit Kaliumeisencyanid keinen kirschrothen, so wie mit bernsteinsaurem Ammoniak keinen braungelben Niederschlag geben, sonst enthält es Eisenoxyd. Ein blankes Eisenblech darf in eine Lösung des Salzes gestellt, keinen Kupferüberzug erhalten, auch darf die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas kein schwarzes Präcipitat geben.

9) Kohlensaures Eisenoxydul.

Ferrum carbonicum oxydulatum.

$FeO + CO_2 + x\ Aq.$

Darstellung. Das kohlensaure Eisenoxydul, das in der Natur als Eisenspath in weissen, ziemlich luftbeständigen Krystallen vorkömmt, lässt sich künstlich nur sehr schwierig und dabei doch nie vollkommen chemisch rein und frei von Eisenoxyduloxyd darstellen. Begnügt man sich mit einem kohlensauren Eisenoxyduloxyd, das sich ziemlich hält, wenn es in kleinen Gläsern gut verschlossen aufbewahrt wird, damit beim Gebrauche so wenig als möglich Luft damit in Berührung komme, weil es durch den Sauerstoff derselben höher oxydirt und Kohlensäure abgeschieden wird, so kann man in einem eisernen Kessel eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch kohlensaures Natron zersetzen, den Niederschlag nach dem Auswaschen pressen, in Kälberblase eingeschlossen trocknen und sodann in Gläsern aufbewahren. Es wird in diesem Processe zunächst kohlensaures Eisenoxydul präcipitirt, das sich aber zum Theil schon durch die einwirkende Luft höher oxydirt und dabei einen Theil der Kohlensäure wieder abgibt, so dass das Präcipitat nach dem Trocknen als eine Verbindung von kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxyduloxyd und Wasser anzusehen ist.

Reiner, aber auch mühsamer erlangt man das Präparat, wenn man 1 At. schwefelsaures Eisenoxydul = 138,5 Gewichtstheile durch 1 At. krystallisirtes reines kohlensaures Natron = 148,5 Gew. Th. präcipitirt, das ausgewachsene Präcipitat zwischen Fliesspapier rasch auspresst und im Vacuo der Luftpumpe über Schwefelsäure trocknet. Hiebei muss man mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser, dem man etwas Zucker zugesetzt hat, und in ganz angefüllten und verschlossenen Flaschen arbeiten. Man wäscht in derselben Flasche, in welcher die Präcipitation vorgenommen worden ist, den Niederschlag mit ausgekochtem zuckerhaltigen Wasser dergestalt aus, dass man denselben durch Ruhe sich ablagern lässt, mittelst eines Hebers die Flüssigkeit entfernt, von Neuem gleiches Wasser hinzufügt und die Operation wiederholt.

Um das kohlensaure Eisenoxydul unzersetzt aufzubewahren und zugleich zum innerlichen Gebrauche angenehmer zu machen, reibt man dasselbe noch feucht, nach dem Pressen, mit gepulverten Zucker in einer Porzellanschale zusammen. Es wird dadurch flüssig, indem der Zucker das Wasser anzieht und nimmt eine dunkelgrüne Farbe an. Wird die Flüssigkeit langsam bis zur Trockne verdunstet, wobei keine Zersetzung stattfindet, so lässt sich die trockne Masse zu Pulver zerreiben und unzersetzt aufbewahren.

Eigenschaften. Es bildet ein grünlich weisses Pulver, das sich vollkommen, unter Aufbrausen, in Salzsäure löst. 5 Gran des Pulvers müssen mit Salzsäure übergossen gegen 3 rheinl. D. D. Kub. Zoll Kohlensäuregas ausgeben. Verunreinigungen werden, wie beim Eisenoxydul angegeben, ermittelt.

10) Essigsaures Eisenoxyd.

Ferrum aceticum oxydatum.

Darstellung. Das essigsaure Eisenoxyd wird nur im tropfbarflüssigem Zustande vorräthig gehalten urd insbesondere zur Bereitung der von Klaproth 1803 empfohlenen Eisentinctur, der Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothi, angewendet.

Man löst bei gewöhnlicher Temperatur, unter mehrtägigem Hinstellen und Umschütteln eine beliebige Menge frisch bereitetes Eisenoxydhydrat, das man nach gehörigem Auswaschen so lange zwischen Fliesspapier presst, bis dieses dadurch nicht mehr feucht wird, in Essigsäure von 1,06 spec. Gew. auf, wobei man etwas mehr Eisenoxydhydrat anwendet, als die Essigsäure aufzunehmen vermag, und gewinnt dadurch eine Lösung von 1,12 sp. Gew., von dunkelrothbrauner Farbe, einem stark adstringirenden, sauern, eisenhaften Geschmack und essigsäuerlichen Geruch. Eine Mischung von 9 Theilen dieser Lösung mit 2 Th. Alkohol von 80 p. C. und 1 Th. Essigäther bilden die oben genannte Klaprothische Eisentinctur.

Wenn man Eisenfeile mit concentrirter Essigsäure digerirt, so lösen sie sich allmälig auf und man gewinnt beim langsamen Verdampfen der Lösung grüne säulenförmige Krystalle von essigsaurem Eisenoxydul. Dieses Salz, das nicht officinell ist, bildet den Hauptbestandtheil der ehemals officinellen Tinctura martis adstringens.

11) Aepfelsaures Eisenoxyduloxyd.

Ferrum malicum oxydulato-oxydatum.

Ein reines äpfelsaures Eisenoxyd oder Oxydul ist nicht officinell, es kommen jedoch diese Verbindungen in dem Extractum ferri s. martis vor, zu dessen Darstellung reine Eisenfeile mit Aepfelsaft bis zur Sättigung gekocht werden, worauf man das Filtrat bis zur Extractconsistenz verdunstet und ein dunkelschwarzes Extract erhält. Der Aepfelsaft enthält neben Pectin, Zucker etc. Aepfelsäure, Citron- und Weinsäure, die sich mit dem Eisenoxyduloxyd, das sich auf Kosten des Sauerstoffs des bei der Digestion zerlegt werdenden Wassers bildet, verbinden und gemeinsam das Extract darstellen.

12) Milchsaures Eisenoxydul.

Ferrum oxydulatum lacticum.

$$Fe\,O + \overline{L} + 3\,Aq. = 143{,}3.$$

Darstellung. Man digerirt reines Eisenpulver mit einer Lösung von Milchsäure, bis keine Wasserstoffgasentwickelung mehr stattfindet, filtrirt hierauf die erhitzte Lösung und bringt sie zum Krystallisiren, wo sich das milchsaure Eisen in zarten Krystallnadeln absetzt, die man mit Weingeist abwäscht und in gelinder Wärme trocknet.

Eigenschaften. Das milchsaure Eisenoxydul ist ein luftbeständiges, in kaltem Wasser schwerlösliches, in Weingeist unlösliches, et-

was ins Gelblichgrüne spielendes weisses, fein krystallinisches Pulver, von einem herben, eisenartigen, süsslichen Geschmack. Es löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure auf, die Lösung darf sich aber beim Vermischen mit Weingeist nicht trüben, sonst deutet dies auf eine Beimischung von Milchzucker hin. Von kaltem Wasser erfordert es 48 von siedendem 12 Theile zur Auflösung. Im Platinlöffelchen erhitzt, bläht es sich auf, schwärzt sich, stösst nach verbranntem Zucker riechende Dämpfe aus und hinterlässt Eisenoxyd. Es enthält 3 At. Krystallwasser und besteht aus 1 At. Milchsäure, 1 At. Eisenoxydul und 3 At. Wasser.

13) Baldriansaures Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum valerianicum.

$$3\ Fe_2O_3 + 7\ \overline{V} + 2\ Aq.\ ^{*)}$$

Darstellung. Das baldriansaure Eisenoxyd ist kein neutrales sondern ein basisches Salz, das durch die obige Formel ausgedrückt werden muss.

Man neutralisirt mit Wasser vermischte Baldriansäure in einer Porzellanschale mit fein zerriebenem krystallisirten kohlensaurem Natron, erhitzt die Lösung zur Verjagung der letzten Antheile von Kohlensäure bis zum Sieden, und setzt dieser vollkommen wieder erkalteten Lösung von neutralem baldriansaurem Natron so lange eine schwefelsaure Eisenoxydlösung, oder eine Eisenchloridlösung zu, bis keine Trübung mehr erfolgt. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird er auf ein Filter gebracht und mit der möglichst kleinsten Menge kalten Wasser ausgewaschen, ohne Erwärmung bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Wenn baldriansaures Natron mit einer schwefelsauren Eisenoxyd- oder einer Eisenchloridlösung zusammen gebracht wird, so werden beide Lösungen zersetzt, es bildet sich neutrales baldriansaures Eisenoxyd und schwefelsaures Natron oder Chlornatrium. Das baldriansaure Eisenoxyd zersetzt sich aber unmittelbar nach seiner Entstehung, indem sich ein Theil Baldriansäure daraus abscheidet, so dass ein basisches Salz sich präcipitirt. Dieser Vorgang lässt sich auf folgende Weise erklären: Das neutrale baldriansaure Eisenoxyd ist $= Fe_2O_3 + 3\ \overline{V}$, enthält also auf 1 At. Eisenoxyd 3 At. Baldriansäure. Verdreifacht man diese Formel, so hat man $3\ Fe_2O_3 + 9\ \overline{V}$, oder 3 At. Eisenoxyd und 9 At. Baldriansäure. Von 3 At. baldriansaurem Eisenoxyd scheiden sich unmittelbar nach seiner Entstehung 2 At. Baldriansäure ab und bleiben in der Flüssigkeit gelöst; diese beiden Atome werden aber durch 2 At. Wasser ersetzt, so dass das Präcipitat als ein basisches Salz zu betrachten ist, das aus 3 At. Eisenoxyd, 7 At. Baldriansäure und 2 At. Wasser besteht und folglich durch die Formel $3\ Fe_2O_3 + 7\ \overline{V} + 2\ Aq.$ ausgedrückt werden muss.

---

*) Ein Atom wasserfreie Baldriansäure enthält 10 At. Carbon, 9 At. Hydrogen, 3 At. Oxygen und wird also durch die Formel $C_{10}H_9O_3$ oder durch das Zeichen $\overline{V}$ ausgedrückt.

Bei der Präcipitation darf eben so wenig, wie beim nachherigen Trocknen des Präparates Wärme einwirken, weil sich dasselbe sonst unter Abscheidung von Baldriansäure zersetzt. Aus gleichem Grunde muss man auch ein Auswaschen mit vielem Wasser vermeiden.

Eigenschaften. Das Präparat besitzt eine brennrothe Farbe, eine feine, lockere Beschaffenheit und einen Geruch und Geschmack nach Baldrian. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich die Baldriansäure ab, eben so beim schwachen Erwärmen. Bei raschem Erhitzen in einem Platinlöffelchen entzündet es sich und verbreitet nach Buttersäure riechende Dämpfe, die dabei gebildet wird, während reines Eisenoxyd zurückbleibt.

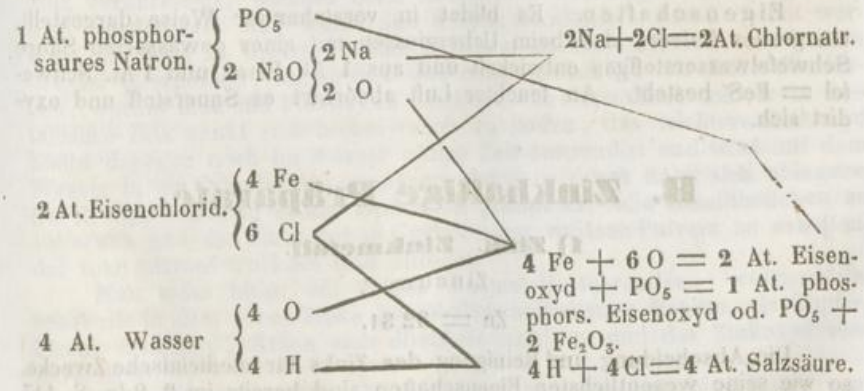
14) Phosphorsaures Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum phosphoricum.

$2\ Fe_2O_3 + PO_5 + 12\ Aq. = 336{,}5.$

Darstellung. Man setzt zu einer phosphorsauren Natronlösung solange, unter Umrühren, eine Lösung von Eisenchlorid oder von schwefelsaurem Eisenoxyd, bis keine weitere Trübung mehr erfolgt, worauf man das Präcipitat sammelt, auswäscht und trocknet.

Durch wechselseitige Zersetzung der beiden Salze bildet sich phosphorsaures Eisenoxyd, eine Verbindung von 2 At. Eisenoxyd und 1 At. Phosphorsäure, in der Flüssigkeit aber bleibt das entstandene saure schwefels. Natron nebst freier Schwefelsäure, also eine Mischung von 2 At. Natron und 6 At. Schwefelsäure zurück. Ist Eisenchlorid angewendet worden, so fällt ebenfalls die Verbindung von 2 At. Eisenoxyd und 1 At. Phosphorsäure heraus, während in der Flüssigkeit 2 At. Natriumchlorid und 4 At. Salzsäure zurückbleiben. Hiebei werden 4 At. Wasser zersetzt; der Sauerstoff derselben tritt nebst den beiden Atomen Sauerstoff des Natrons zum Eisen und bildet 2 At. Eisenoxyd, der Wasserstoff aber erzeugt mit 4 At. Chlor Salzsäure, während die beiden andern Atome Chlor mit dem Natrium Chlornatrium bilden.



Eigenschaften. Das phosphorsaure Eisenoxyd bindet bei sei-

ner Entstehung 12 At. Wasser, so dass dasselbe im trocknen Zustande mit der Formel $PO_5 + 2\ Fe_2O_3 + 12$ Aq. zu bezeichnen ist. Es erscheint als ein lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver von gelblich weisser Farbe, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit und wird durchs Kochen mit Kalilösung unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt.

15) Schwefeleisen.

Ferrum sulphuratum.

$FeS = 43{,}4$.

Darstellung. Das Schwefeleisen wird zwar nicht als Arzneimittel, jedoch zur Entbindung von Schwefelwasserstoffgas so häufig angewendet, dass seine Bereitung nicht füglich übergangen werden darf, die einfach und leicht auf folgende Art ausgeführt wird.

Man bringt in einen hessischen Schmelztiegel ein Gemeng von 27 Gew. Th. Eisenfeile und 18 Gew. Th. Schwefel, bedeckt den Tiegel einfach mit einem Deckel und setzt denselben in einen Windofen auf einen Ziegelstein zwischen glühende Kohlen, die man allmälig, nachdem der Tiegel geichförmig erhitzt worden ist, vermehrt. Bald hierauf schmilzt der Schwefel und sobald derselbe eine bestimmte Temperatur erreicht hat, beginnt seine Einwirkung auf das Eisen. Der Act der Verbindung beider Körper kündigt sich durch ein lebhaftes Erglühen an, das sich bald durch die ganze Masse hindurch verbreitet, ein schönes rothes Licht entwickelt, das erst nach ihrer völligen Vereinigung aufhört. Man lässt hierauf den Tiegel bedeckt, indem man die Kohlen entfernt, erkalten und hebt die poröse, leicht zu pulvernde, schwarzgraue Masse in verschlossenen Gläsern auf. Genau genommen erfordern 27 Eisen nur gegen 16 Theile Schwefel; während des Erglühens wird jedoch davon etwas theils verflüchtigt, theils zu schwefliger Säure oxydirt und der Verbindung entzogen, so dass man einen kleinen Ueberschuss anwenden muss.

Eigenschaften. Es bildet in vorstehender Weise dargestellt, ein graues Pulver, das beim Uebergiessen mit einer gewässerten Säure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und aus 1 At. Eisen und 1 At. Schwefel = FeS besteht. An feuchter Luft absorbirt es Sauerstoff und oxydirt sich.

B. Zinkhaltige Präparate.

1) Zink. Zinkmetall.

Zincum.

$Zn = 32{,}31$.

Die Abscheidung und Reinigung des Zinks für medicinische Zwecke, so wie seine wesentlichsten Eigenschaften sind bereits im 2. Bde. S. 117 angegeben worden.