Beitrag zur Kenntniss der Eisenweinsteine;

von

Th. Marsson,
Apotheker in Wolgast.

Die ältere württembergische Pharmakopöe von 1771, ein für ihre Zeit treffliches Werk, hatte zwei Eisenweinsteine, die *globuli martiales* und den *Tartarus chalybeatus*. Das 10 Jahre später erschienene *Dispensatorium Borusso-Brandenburgicum* nahm nur das erste Präparat, die *globuli martiales* auf, ebenso die zweite und dritte Auflage der *Pharmacopoea borussica*. Erst in der vierten Auflage erscheint wieder der *Tartarus chalybeatus* als *T. ferruginosus seu martiatus* in veränderter Vorschrift, und in die kaum verschiedene fünfte Auflage ging diese Vorschrift mit über, doch gehört dies Präparat zu der Abtheilung der »*medicamenta, quae in officinis praesto esse non debent.*« Die neue sechste Auflage folgt wieder der dritten und lässt es weg, wofür die Herausgeber der Pharmakopöe den Dank des medicinischen Publicums verdienen, weil eines Theils doch noch eine hinreichende Menge ebenso wirksamer Eisenpräparate in den Apotheken vorrätbig ist, andern Theils dieser *Tart. ferrugin.* zu den Arzneimitteln gehört, die nie von derselben Zusammensetzung darzustellen sind. Auch hat Schacht es nicht einmal in den zur neuen Pharmakopöe erschienenen Appendix*) aufgenommen.

Die *globuli tartari ferruginosi* sind also officinell geblieben und zwar unter dem neuen Namen: *Ferro-Kali tartaricum*.

Die Vorschrift zur Bereitung derselben ist in der neuen Pharmakopöe nicht geändert, nur soll die Digestion jetzt so lange fortgesetzt werden, bis eine Probe mit grünlich-schwarzer Farbe aufgelöst wird, während früher die Auflösung eine grünlich-gelbe Farbe haben sollte. Auch

*) Praeparata chemica et pharmaca composita in pharmacopoeae borussicae editionem sextam non recepta curavit S. E. Schacht.

ist es dem Apotheker erlassen, die Masse in Kugel zu formen, sie soll jetzt ausgetrocknet und zu einem groben Pulver gebracht werden.

Was diese Vorschrift anbetrifft, so ist es die ursprüngliche von Meyer*) und Bucholz**) herrührende, welche beide im Jahre 1811 das Verhältniss der Eisenfeile zum Weinstein wie 1 zu 4 feststellten, welches Verhältniss auch schon die dritte Auflage der *Pharmacop. boruss.* von 1813 aufgenommen hatte.

Dass die neue Pharmacopöe, die so sehr für die Reinheit der Arzneimittel besorgt ist, noch den *Tartarus crudus* in der Vorschrift gelassen hat, dürfte kaum Billigung finden. Der rohe Weinstein ist ein zu unreines Product, enthält gewöhnlich 45 bis 46 Proc. weinsauen Kalk, ausserdem Sand, Thon, hefige Theile und Pflanzenreste. Dennoch verlangt die Pharmacopöe, dass die Digestion so lange fortgesetzt werde, bis eine Probe sich mit grünlich-schwarzer Farbe auflöst. Dies ist aber selbst bei Anwendung eines chemisch reinen Weinstein nicht zu erreichen, und die Stahlkugeln dürften sehr gut zu nennen sein, wenn sie nur die Hälfte lösliche Bestandtheile enthielten.

Seit Bucholz sind wohl keine Versuche über Bereitung der Stahlkugel angestellt, welche die Ermittlung des Verhältnisses zwischen Eisen und Weinstein zum Zwecke gehabt hätten. Nur hat Wittstein***) in aller neuester Zeit eine ausführliche Arbeit über die Zusammensetzung der Eisenweinsteine bekannt gemacht, wobei er aus der gefundenen Zusammensetzung die Quantität Eisen berechnen will, die eigentlich erforderlich ist, um allen Weinstein in Stahlkugel zu verwandeln. Er ist hierbei zu dem Schlusse gekommen, dass wenn Eisen mit Weinstein und Wasser in Berührung gesetzt wird, sich 1 Aeq. Eisen auf Kosten des Wassers oxydirt und mit dem zweiten Aeq. Weinsteinsäure des Weinstein verbindet, worauf dann ein

*) Meyer, J. C. F., Berliner Jahrbuch 1811. S. 108

**) Bucholz-Trommsdorff's Journal. XXI. S. 40.

***) Buchner's Repertorium B. 87. S. 145.

Theil Oxydul höher oxydirt wird, und mit dem entstandenen neutralen weinsteinsauen Kali in der Auflösung bleibt. Der grösste Theil des weinsteinsauen Eisenoxyduls soll sich als unlösliches Pulver abscheiden.

Man bedarf nach dieser Voraussetzung auf 1 Theil Eisen nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, 4 Theile, sondern 7 Theile oder genauer 6,7 Theile Weinstein. Befolgt man das bisherige Verhältniss, so verwandelt sich das überschüssige Eisen theilweise in Aethiops und der Rest desselben bleibt dem Präparate metallisch beigemengt.

Ich kann Wittstein's Schlüsse nicht für richtig erkennen. Es ist überhaupt sehr zu bedauern, dass Wittstein bei seiner Arbeit, die den ersten Augenblick so gründlich und erschöpfend scheint, nicht mehr Rücksicht auf Analysen der Producte verschiedener Darstellungen genommen hat, er würde dann zu ganz andern Resultaten gelangt sein. So haben seine Formeln durchaus keinen Werth. Wir haben überhaupt bei Körpern, die nicht krystallisiren, kein anderes Kriterium ihrer Reinheit, als wenn die zu verschiedenen Malen dargestellte Verbindung dieselbe Zusammensetzung zeigt. Wenn aber ein nicht krystallisirbarer Körper zu verschiedenen Zeiten auf dieselbe Weise dargestellt nicht dieselbe Zusammensetzung zeigt, so haben wir allen Grund anzunehmen, dass keine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung existirt, oder dass wir es mit untrennbaren Gemengen bestimmter Verbindungen zu thun haben, oder dass Zersetzungen dabei vorkommen, die der Arbeiter nicht bewältigen kann. Letztere beiden Fälle dürften Anwendung auf die Eisenweinsteine finden.

Wir wollen nun zuerst die Stahlkugel in Betracht ziehen und dann zu dem mit Eisenoxyd bereiteten Eisenweinstein übergehen.

Die erste Frage, die bei der Bereitung der Stahlkugel aufgeworfen werden kann, ist:

Wie viel Eisen ist erforderlich, um eine bestimmte Quantität Weinstein in Eisenweinstein zu verwandeln.

Die zweite Frage:

Welchen Einfluss hat die Temperatur und die Quantität des angewandten Wassers auf die Beschleunigung der Arbeit und die Güte des Präparats?

Es lassen sich diese beiden Fragen bei den Versuchen zusammenfassen.

Vor allen Dingen schien es nöthig zu sein, durch directe Wägung zu ermitteln, wie viel Eisen von einer bestimmten Quantität Weinstein aufgelöst werde. Zu diesen Versuchen lässt sich nun keine Eisenfeile anwenden weil es schwer hält, sich eine von allen Unreinigkeiten freie Feile zu verschaffen, und dann, weil die Stahlkugeln selbst im reinsten Zustande nicht vollständig in Wasser löslich sind, um die zurückbleibende Eisenfeile wägen und in Abzug bringen zu können. Ich bediente mich dazu eines dünnen blanken Claviersaiten-Draths, der spiralförmig zusammengewunden mit dem Weinstein und Wasser in Berührung gebracht wurde, leicht abgespült und gewogen werden konnte. Er darf natürlich nicht zu dünn gewählt werden, weil er sonst leicht in mehrere Stücke zerfällt, die nicht so gut von der unlöslichen Verbindung der Stahlkugeln getrennt werden können. Auf der andern Seite bietet aber ein dünner Drath wieder mehr Berührungspuncte dar, und verdient daher den Vorzug. Ich liess ihn daher nur so lange in Berührung als er noch festen Zusammenhang hatte und ersetzte ihn dann durch neuen. Zu den Versuchen wurde nun ein völlig chemisch reiner Weinstein angewandt, der aus dem Weinstein des Handels dadurch bereitet war, dass das gepulverte Salz wiederholt mit verdünnter reiner Salzsäure digerirt, und so lange ausgewaschen wurde, bis Silbersalz keine Reaction auf Salzsäure mehr ergab. Das übrig bleibende Salzpulver wurde zum Ueberfluss noch aus heissem Wasser umkrystallisirt und die Krystalle vollständig getrocknet. Der Weinstein war völlig kalkfrei.

Zur Bestimmung der Quantität Eisen, welche vom Weinstein aufgelöst werden kann, wurden folgende Versuche angestellt:

I. 5,038 Grm. Weinstein wurden mit wenig Wasser und Eisendrath bei gelinder Wärme in Berührung gebracht, das verdunstete Wasser stets ersetzt und dabei oft umgerührt. Die Temperatur stieg bisweilen bis nahe zum Kochpuncte des Wassers.

Der Eisendrath hatte an Gewicht verloren:

Nach 8 Tagen	0,6885 Grm.	
" weitem 4 Tagen.	0,2460 "	
" 3 Tagen	0,0330 "	Nun fand weiter kein Verlust statt.
<hr/>		
Total-Verlust . .	0,9675 Grm.	Eisen.

II. 4,569 Grm. Weinstein gleich anfangs mit vielem Wasser und Eisendrath im Sandbade bei sehr ungleicher Temperatur behandelt. Wenn das Wasser ganz verdunstet war, wurde wieder stark verdünnt.

Nach 25 Tagen fand weiter kein Verlust statt.

Der Drath hatte verloren 0,644 Grm. Eisen.

III. 5,336 Grm. Weinstein bei gewöhnlicher Lufttemperatur zwischen 16°—28° C. breiförmig mit Eisendrath in Berührung gesetzt, erst gegen das Ende der Operation bei erhöhter Temperatur digerirt, die den Kochpunct des Wassers nicht ganz erreichte.

Verlust des Eisendraths:

Nach 18 Tagen	1,0185 Grm.	
" weitem 7 Tagen	0,0560 "	Dann kein Verlust mehr.
<hr/>		
Total-Verlust . .	1,0745 Grm.	Eisen.

IV. 4,424 Grm. Weinstein breiförmig mit Eisendrath warm digerirt, gab folgendes Resultat:

Verlust des Eisens:

Nach 10 Tagen	0,6660 Grm.
" 2 "	0,0695 "
" 10 "	0,0300 "
<hr/>	
Total-Verlust	0,7655 Grm. Eisen.

V. 4,203 Grm. Weinstein breiförmig mit Eisendrath bei gewöhnlicher Lufttemperatur zwischen 16°—28° C. in Berührung gelassen, erst zuletzt bei allmählig gesteigerter Wärme digerirt, gab als Resultat:

Verlust des Eisens in 10 Tagen	0,4935 Grm.	
" " " in weitem 9 Tagen.	0,2070 "	
" " " in 4 Tagen	0,1900 "	Weiter kein Verlust.
<hr/>		
Total-Verlust	0,8905 Grm.	Eisen.

VI. 4,9705 Grm. Weinstein mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, mit Eisendrath zwischen 20° und 50° C. digerirt.

Verlust an Eisen:

Nach 12 Tagen	0,2215	Grm.
" 10 "	0,5235	"
" 12 "	0,2960	"
<hr/>		
Total-Verlust	1,0410	Grm. Eisen.

Berechnet man die Quantitäten Eisen, die in diesen 6 Versuchen von 100 Theilen Weinstein aufgelöst wurden, so erhält man folgende Zahlen:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
19,20	14,02	20,13	18,57	21,11	20,94

Proc. Eisen.

Die grosse Verschiedenheit dieser Zahlen, die eine Differenz in Nr. II. und V. von 7,09 Proc. zeigen, scheint den ersten Augenblick unerklärlich, doch werden wir im Verlaufe der Untersuchung die Ursache auffinden.

Wir sehen zu gleicher Zeit hieraus, dass das Verhältniss der Pharmakopöe, 1 Theil Eisen auf 4 Theile Weinstein, kein richtiges ist, es ist mehr Eisen in diesem Verhältniss, als aufgelöst werden kann. 1 Theil Eisen auf 5 Theile Weinstein würde am besten zutreffen, besonders wenn man bedenkt, dass man bei Anwendung eines rohen Weinstein, ja selbst noch eines *Cremor tartari*, Sand, Thon und weinsteinsauren Kalk in Abzug bringen muss, wenn auch der weinsteinsaurer Kalk vielleicht eine ähnliche Verbindung mit Eisen bildet. Das nach der Pharmakopöe dargestellte Präparat muss demnach stets noch eine Quantität metallisches Eisen oder Aethiops, worin es durch Oxydation unter Vermittelung des Wassers übergegangen ist, enthalten.

Nach den so eben erhaltenen Resultaten liess sich wohl annehmen, dass die Ausbeute an Eisenweinstein gleichfalls in einem gewissen Verhältnisse zur Temperatur und Quantität des aufgelösten Eisens stände, und desshalb wurde die Ausbeute in diesen 6 Versuchen genau bestimmt. Ich muss hierbei bemerken, dass die Eisenweinsteinmasse, die aus einer leichtlöslichen und einer unlöslichen

Verbindung besteht, nur sehr schwierig auszutrocknen ist. Die im Wasserbade völlig eingedampfte Flüssigkeit wurde im Trocken-Apparat bei 100° C. so lange erhitzt, bis zwei Wägungen übereinstimmten, wozu gewöhnlich ein Austrocknen von 6 bis 40 Stunden erforderlich war. Die Wägungen geschahen immer in dem mit einem Uhrgläschen bedeckten Schälchen, weil sonst die Masse schon auf der Waage Feuchtigkeit anzieht und schwerer wird.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I.	5,038 Grm.	Weinstein	gaben	5,101 Grm.	roh. Eisenweinst.	(Stahlkugel).
II.	4,569	"	"	4,043	"	"
III.	5,336	"	"	5,716	"	"
IV.	4,121	"	"	4,109	"	"
V.	4,203	"	"	4,534	"	"
VI.	4,9705	"	"	5,261	"	"

Auf 100 Theile Weinstein berechnet würde die Ausbeute gewesen sein:

I.	101,25 Proc.
II.	88,49 "
III.	107,12 "
IV.	99,70 "
V.	107,87 "
VI.	105,84 "

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass auch die Ausbeute zu dem aufgelösten Eisen in einem gewissen Verhältnisse steht, aber zu gleicher Zeit erkennen wir auch das merkwürdige Resultat, dass die Ausbeute in keinem der 6 Versuche gleich ist der Summe des angewandten Weinsteins und Eisens. Wenn wir auch das basische Wasser, welches der Weinstein noch in dem zweiten Atome Weinsteinsäure enthält und 4,76 Proc. beträgt, abrechnen, so nimmt das Eisen wieder Sauerstoff auf, um als Oxydoxydul die Stelle des Wassers zu vertreten. Denken wir uns nur das Eisen als Oxydul im Eisenweinstein, so müssten z. B., wenn wir Versuch Nr. V. zu Grunde legen, die aufgelösten 24 Proc. Eisen 6,5 Sauerstoff aufnehmen und es wird mehr aufgenommen, weil die Verbindung auch Oxyd enthält, mithin ist die Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs noch grösser, als die Menge des ausgeschiedenen basischen

Wassers. Statt also in diesem Beispiele mindestens 121 Proc. Ausbeute zu erhalten, betrug dieselbe nur 107,87 Proc., es hatte also ein Verlust von ungefähr 14 Proc. statt gefunden. Noch viel auffallender stellt sich dieser Verlust bei den übrigen Versuchen. So wurde in Nr. II. aus 88,49 Proc. Ausbeute erhalten, also ungefähr 26 Proc. weniger als das Gewicht der dazu angewandten Substanzen. Ich darf wohl kaum bemerken, dass alle diese Versuche mit der Vorsicht angestellt wurden, dass ein Verlust durch Ausschütten, Ueberspritzen u. s. w. nicht möglich war. Wir sind daher genöthigt den Verlust auf eine Zersetzung der Weinsteinsäure zu schieben, die theilweise eine andere elementare Zusammensetzung angenommen haben muss und zwar so, dass gewisse Elemente sich zu flüchtigen Producten vereinigt haben. Diese Zersetzung steht nun mit der Temperatur in einem Verhältnisse. Wurde gleich im Anfange eine höhere Temperatur und grössere Quantität Wasser angewandt, so trat die Zersetzung früher ein, und je früher dies geschah, um so weniger Weinsteinsäure konnte auflösend auf das Eisen wirken. Diese Zersetzung ganz zu vermeiden, ist nicht möglich, doch wird sie sehr vermindert, wenn im Anfange die Digestion nur bei gewöhnlicher Lufttemperatur vorgenommen wird, wie wir aus den Versuchen III., V. und VI. gesehen haben.

Wie ich schon andeutete, besteht der Eisenweinstein aus zwei Verbindungen, einer sehr leicht schon in kaltem Wasser mit grünlich braunschwarzer Farbe löslichen und einer unlöslichen Verbindung. Es schien von Interesse zu erfahren, in welchem Verhältnisse beide Verbindungen in der rohen Stahlkugelmasse zu einander stehen, und ob die verschiedene Behandlung bei der Darstellung einen Einfluss darauf ausübt.

Es wurde zu diesem Zwecke die rohe Kugelmasse in 5 Versuchen so lange mit kaltem Wasser ausgelaugt, als das Wasser noch merklich gefärbt ablief, das Filtrat im Wasserbade abgedampft, und bei 400° C. ausgetrocknet, bis zwei Wägungen übereinstimmten. Eine absolut genaue

Trennung beider Verbindungen ist nicht möglich, weil die unlösliche Verbindung bei Berührung der Luft etwas löslich wird, und das Waschwasser, was schon farblos ablief, sich wieder zu färben beginnt. Die lösliche Verbindung bildet in Wasser eine tief grünlich braunschwarze Lösung, und liefert zur Trockne gebracht, eine glänzende, fast schwarze, harzähnliche Masse, deren Pulver eine braungrünliche Farbe besitzt.

II.	4,043	Grm.	Stahlkugel	gaben	2,180	Grm.	lösliche	Verbindung.
III.	5,716	"	"	"	2,181	"	"	"
IV.	4,109	"	"	"	2,692	"	"	"
V.	4,534	"	"	"	2,923	"	"	"
VI.	5,261	"	"	"	3,074	"	"	"

Hiernach enthalten 100 Theile Stahlkugelmasse an löslicher Verbindung beide bei 400° C. getrocknet:

II.	53,92	Proc.
III.	51,71	"
IV.	65,51	"
V.	64,48	"
VI.	58,43	"

Diese Ausbeuten stimmen, wie die Zahlen anzeigen nicht mit der Quantität des aufgelösten Eisens überein, und es ist schwer zu sagen, warum in Nr. IV., wo nur 18,57 Proc. Eisen aufgelöst wurden, gerade am meisten von der löslichen Verbindung erhalten wurde.

Wenden wir uns nun zur Zusammensetzung der Stahlkugel.

1) Unlösliche Verbindung.

Wenn Weinstein mit Eisen und Wasser in Berührung gebracht wird, so findet unter Wasserstoffgas-Entwicklung eine Einwirkung statt, das Eisen wird auf Kosten des Wassers oxydirt, und es beginnt eine Abscheidung eines weisslichen Pulvers, das gewöhnlich für weinsteinsaures Eisenoxydul gehalten wird, aber eben so gut eine Doppel-Verbindung von weinsteinsaurem Eisenoxydul und weinsteinsaurem Kali sein kann. Diese Verbindung ist vom Weinsteinpulver kaum zu trennen, und wegen seiner leichten Oxydirbarkeit an der Luft, wodurch zu gleicher Zeit

eine lösliche Verbindung entsteht, nicht gut zu analysiren. Bei längerer Einwirkung der Luft geht nun ein Theil der abgeschiedenen weissen weinsteinsäuren Eisenverbindung wieder in die lösliche Eisenweinstein-Verbindung über, und färbt sich dabei immer dunkler grünlichbraun. Gleichzeitig beginnt aber auch die Abscheidung eines käsigen, dem Chlorsilber nicht unähnlichen, weissgrünlich gefärbten Niederschlags, der sich bis zur Beendigung des Processes zu bilden scheint. Ausgewaschen sieht, dieser Niederschlag grünlichgrau aus, wird aber beim Trocknen gelblich, offenbar ein Zeichen höherer Oxydation und dadurch etwas in Wasser mit hellgelblicher Farbe löslich, doch gelingt es nicht durch wiederholtes Abdampfen und Auflösen daraus die lösliche Verbindung der Stahlkugel darzustellen.

Ich unterwarf die unlösliche Verbindung von verschiedenen Bereitungen auf folgende Weise der Analyse. Die bei 100° C. getrocknete Verbindung wurde im Platintiegel verbrannt, bei Luftzutritt bis zur gänzlichen Zerstörung der Kohle geglüht, der Glührückstand dann im Kolben in Salzsäure unter Hinzufügung einiger Tropfen Salpetersäure aufgelöst und aus der Lösung durch Ammoniak das Eisenoxyd gefällt, das vollständig ausgewaschen, geglüht und gewogen wurde. Aus dem zur Trockne abgedampften Waschwasser wurde durch Glühen im Platintiegel der Salmiak verjagt und das Kali als Chlorkalium bestimmt. Auf diese Weise habe ich alle Eisenweinstein-Verbindungen analysirt.

Die bei 100° C. getrocknete unlösliche Verbindung von den Darstellungen Nr. II., III., IV. und VI. gab:

II. 0,266 Grm. gaben 0,0945 Grm. Eisenoxyd u. 0,0925 Grm. Chlorkalium entsprechend 0,0574432 Kali.

III. 1) 0,407 Grm. gaben 0,145 Grm. Eisenoxyd, ferner 0,1225 Grm. Chlorkalium entspr. 0,077397 Grm. Kali.

2) 0,858 Grm. gaben 0,305 Grm. Eisenoxyd, ferner 0,2625 Grm. Chlorkalium entspr. 0,1658526 Grm. Kali.

IV. 0,392 Grm. gaben 0,1365 Grm. Eisenoxyd, ferner 0,1275 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,08055703 Grm. Kali.

VI. 1) 0,472 Grm. gaben 0,1765 Eisenoxyd, ferner 0,129 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,0815047 Grm. Kali.

2) 0,715 Grm. gaben 0,268 Grm. Eisenoxyd, ferner 0,198 Grm. Chlorkalium entsprechend 0,1251002 Grm. Kali.

100 Theile lieferten hiernach:

	II.	III.		IV.	VI.		
		1	2		1	2	
Eisenoxyd	34,39	— 35,62	— 35,54	— 34,82	— 37,39	— 37,48	Proc.
Kali	21,59	— 19,01	— 19,33	— 20,55	— 17,26	— 17,49	"

Die Zahlen von den verschiedenen Darstellungen stimmen nun so wenig überein, dass es nicht möglich ist, sich eine Vorstellung von der Zusammensetzung zu machen. Sie zeigen aber auch zu gleicher Zeit, dass eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung gar nicht existirt. Das Eisen dürfte in dieser Substanz zum grössten Theil als Oxydul enthalten sein, wovon noch mehr bei der Berührung mit der Luft in Oxyd verwandelt wird. Die Auflösung in Salzsäure giebt mit Kaliumeisencyanür und -Cyanid einen blauen Niederschlag doch mit ersterem am meisten. Ob nun noch wirklich die Säure in dieser Verbindung Weinsteinsäure ist, oder ob aus derselben theilweise eine andere entstanden ist, die als solche in dem Körper enthalten ist, muss dahin gestellt bleiben, da es nicht gelingt in zwei Bereitungsarten dieselbe Verbindung von derselben Zusammensetzung zu erhalten.

2) Lösliche Verbindung.

Es war im Voraus zu vermuthen, dass die lösliche Verbindung der Stahlkugel keine constante Zusammensetzung besitze, wenn man bedenkt, dass bei derselben Quantität Kali in der rohen Stahlkugelmasse das eine Mal 18 Proc., das andere Mal 21 Proc. Eisen enthalten sein konnte. Dass die Analyse daher kein Ergebniss haben würde, welches zur Aufstellung einer Formel füh-

ren könnte, war als bestimmt anzunehmen. Die Formel, welche Wittstein aufgestellt hat, kann wohl zufällig als der Ausdruck der Analyse des gerade von ihm analysirten Körpers betrachtet werden, wenngleich der Eisengehalt im Verhältniss zu dem von mir erhaltenen Resultat so gering ist, dass man glauben könnte, die so sehr hygroskopische Masse sei vor der Analyse nicht vollständig getrocknet worden. Zu einem allgemeinen Schlusse berechtigt Wittstein's Formel keinesweges, da man es bei diesem Präparate fortwährend mit Zersetzungsproducten zu thun hat, und doch die Zersetzung nur die Weinsteinsäure allein treffen kann. Wittstein's Formeln gehen aber alle von der Voraussetzung aus, dass die Weinsteinsäure noch unzersetzt in der Verbindung enthalten ist.

Wenn man die rohe Stahlkugelmasse mit kaltem Wasser auslaugt, die Lösung filtrirt und im Wasserbade zur Trockne eindampft, so löst sie sich nicht mehr klar in Wasser auf. Dampft man die vom Bodensatze abfiltrirte Lösung wieder im Wasserbade zur Trockne ein, so findet beim Auflösen in Wasser, wenn man die Lösung die Nacht über stehen lässt, wieder die Abscheidung eines Niederschlages statt, und es ist ein vier- bis fünfmaliges Auflösen erforderlich, bis die Lösung klar bleibt, und beim 24stündigen Stehen nichts absetzt. Diese Bemerkung hat Wittstein auch schon gemacht, und er erklärt den Niederschlag für weinsteinsaures Eisenoxyduloxyd, welches durch das wiederholte Abdampfen und Auflösen ausgeschieden wird. Jedenfalls beruht diese Abscheidung auf einer Zersetzung, denn der abgeschiedene Niederschlag löst sich in Wasser fast gar nicht auf, und musste also in einer andern Verbindung in dem löslichen Theile der Stahlkugel enthalten sein.

Die zur Analyse angewandte Substanz war durch so häufiges Auflösen, bis die Lösung klar blieb, erhalten und wurde stets bei 100°C. so lange getrocknet, bis zwei Wägungen übereinstimmten.

Bereitung:

- Nro. IV. 1) 0,7065 Grm. gaben 0,163 Grm. Eisenoxyd, ferner 0,340 Grm. Chlorkalium entsprechend 0,214818 Kali.
 2) 0,5525 Grm. gaben 0,1275 Grm. Eisenoxyd ferner 0,2655 Grm. Chlorkalium entsprechend 0,16774809 Grm. Kali.
 Nro. V. 0,756 Grm. gaben 0,192 Grm. Eisenoxyd, ferner 0,348 Grm. Chlorkalium entsprechend 0,21987335 Grm. Kali.
 Nro. VI. 0,8975 Grm. gaben 0,233 Grm. Eisenoxyd, ferner 0,4195 Grm. Chlorkal., entsprechend 0,26504847 Grm. Kali.

Auf 100 Theile berechnet giebt diess:

	IV.		V.	VI.
	1	2		
Eisenoxyd	23,07	— 23,06	— 25,39	— 25,96 Proc.
Kali.	30,40	— 30,36	— 29,08	— 29,53 "

Bei der Bereitung dieser Präparate wurde in

Nro. IV.	V.	VI.	
18,57	21,11	20,94	Proc. Eisen

aufgelöst. Mit diesem aufgelösten Eisen steht auch die Zusammensetzung der löslichen Verbindung in Verhältniss, wenngleich der Unterschied in der Zusammensetzung nicht so sehr verschieden ist, wie bei der unlöslichen Verbindung. In Nro. IV., wo das wenigste Eisen aufgelöst wurde, ist der Kaligehalt am grössten und der Eisengehalt am kleinsten, in V. und VI. stimmen die Analysen so ziemlich genau überein, dass man beide gleich zusammengesetzt betrachten kann, aber die Quantität des aufgelösten Eisens war auch fast gleich, da eine Differenz von 0,17 Proc. Eisen, welches Nro. V. mehr enthielt, in die Grenze der Beobachtungsfehler fällt. Doch, glaube ich, berechtigt dies übereinstimmende Resultat keineswegs zu der Annahme, dass hierdurch die wahre Zusammensetzung der löslichen Stahlkugelmasse gefunden werden könne. Wie wir schon früher gesehen haben, fand bei der Bereitung ein Verlust von mindestens 14 Proc. statt, der auf Zersetzung der Weinsteinsäure geschoben werden musste,

und es wäre vielleicht möglich, durch besondere Vorichtsmaassregeln dahin zu gelangen, noch eine grössere Quantität Eisen aufzulösen, aber dann würde die Analyse wieder andere Resultate geben.

Dass die Verbindung gleichzeitig Oxyd und Oxydul enthält, ist bekannt. Ich habe es für überflüssig gehalten, das Verhältniss beider zu einander zu bestimmen, da das Resultat doch nicht übereinstimmend ausfallen konnte.

Werfen wir nun noch am Schlusse die Frage auf, wie viel Eisen 1 Aeq. Weinstein aufzulösen im Stande wäre, so ist diese Frage allerdings wegen der dabei statt findenden Zersetzung der Weinsteinsäure nicht mit Gewissheit zu beantworten, doch scheint das Verhältniss 2 Aeq. Weinstein auf 3 Aeq. Eisen der Wahrheit am nächsten zu kommen. Es würden dann 100 Theile Weinstein 22,3 Theile Eisen erfordern, das Maximum in den Versuchen war 21,11.

II. Der mit Eisenoxyd bereitete Eisen- weinstein.

Zum innerlichen Gebrauche hatte die preussische Pharmakopöe bis jetzt unter dem Namen *Tartarus ferruginosus seu martiatus* ein Präparat, welches aus Eisenoxydhydrat und *Cremor Tartari* dargestellt wurde. Es sollten $1\frac{1}{2}$ Unzen der officinellen Eisenchloridlösung mit Aetzkali gefällt werden, das sorgfältig ausgesüsste Eisenoxydhydrat mit einer Unze gereinigten Weinstein und 8 Unzen Wasser bis zur Hälfte gekocht, darauf bei gelindem Feuer bis zum dünnen Extract eingedampft werden. Die erkaltete Masse wurde dann in drei Unzen Wasser aufgelöst und die Lösung zur Trockne abgedampft.

Diese Vorschrift liess manches zu wünschen übrig; die Fällung des Eisenoxyds durch Kali war nicht zweckmässig, die Eisenchloridlösung enthielt nicht immer dieselbe Quantität Eisen, wesshalb auch die Menge des angewandten Eisenoxydhydrats nicht dieselbe sein konnte.

Jeder, der nach dieser Vorschrift den *Tart. ferrug.* darstellte, wird bei einiger Aufmerksamkeit die Erfahrung gemacht haben, dass die Quantität Eisenoxydhydrat lange nicht hinreichend ist, um den Weinstein zu sättigen, und

dass das Wiederauflösen der erkalteten Masse, welches ursprünglich wohl zur Abscheidung des weinsteinsäuren Kalks dienen sollte, gleichzeitig auch die Abscheidung des überschüssigen Weinstens zur Folge hat, der von einem Niederschlage einer weinsteinsäuren Eisenverbindung begleitet ist.

Letzteres hat Duflos *) schon hinlänglich beobachtet und um diesen Verlust zu vermeiden, die Vorschrift geändert. Er schlägt vor, 6 Theile krystallisirtes kohleensaures Natron in der zehnfachen Menge Wasser zu lösen, und unter Kochen 4 Theile officinelle Eisenchloridlösung hinzuzugiessen. Den ausgewaschenen Niederschlag von Eisenoxydhydrat vermischt er mit $2\frac{1}{2}$ Theilen gepulverten mit Salzsäure gereinigten Weinstens und digerirt in gelinder Wärme bis zur Auflösung, dann setzt er noch $4\frac{1}{4}$ Theile trocknes neutrales weinsteinsäures Kali hinzu und bringt die Flüssigkeit zur Trockne. Nach ihm soll die mit Hülfe des Weinstens bewirkte Auflösung des Eisenoxydhydrats $K\bar{O}\bar{T} + Fe^2O^3\bar{T}$ enthalten, verdünnt man aber die Auflösung mit Wasser und lässt erkalten, so scheidet sich eine grosse Menge des weinsteinsäuren Eisenoxyds ab. Trocknet man jetzt die Auflösung ein und löst sie dann wieder in Wasser auf, so scheidet sich abermals ein Antheil Eisenoxydsalz aus und dieses wiederholt sich nach Duflos, bis in der Verbindung das weinsteinsäure Eisenoxyd zum weinsteins. Kali sich verhält wie $Fe^2O^3\bar{T} : 4K\bar{O}\bar{T}$.

Auf diese Weise würde also $\frac{3}{4}$ des weinsteinsäuren Eisenoxyds verloren gehen, was man vermeidet, wenn der Lösung von vornherein noch 3 Aeq. neutrales weinsteinsäures Kali zugefügt werden.

Zur Erforschung des besonderen Verhaltens dieses Präparats wurde reines durch Ammoniak gefälltes Eisenoxydhydrat mit einem Ueberschuss von reinem Weinstein und Wasser im Wasserbade erhitzt. Nach Auflösung des Eisenoxyds wurde die Flüssigkeit von dem überschüssigen Weinsteinpulver abfiltrirt. Sie hatte eine rein braune

*) Duflos, Apothekerbuch 2. Aufl. Bd. 1. S. 315.

Farbe, ohne einen Stich ins Grünliche, gab mit Salzsäure bis zur Auflösung des abgeschiedenen basischen weinsteinsäuren Eisenoxyds und dann mit Kaliumeisencyanid versetzt eine deutliche Reaction auf Eisenoxydul. Beim Abdampfen nahm sie eine mehr grünliche Farbe an, und trocknete und zu einer glänzenden grünbraunen harzartigen Masse aus, die sich aber nicht mehr klar in Wasser auflöst, sondern ein gelbliches Pulver fallen lässt. Dampft man die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ein, so findet beim Auflösen in Wasser wieder eine Abscheidung statt, die besonders hervortritt, wenn man sie 24 Stunden stehen lässt. Aller Wahrscheinlichkeit nach musste diese Abscheidung eine Grenze haben und dann eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden. Ich setzte daher das Auflösen und Abdampfen sechzehn Mal fort, ohne dass sich nun die Verbindung in Wasser klar auflöste, und beim Stehenlassen klar blieb, es fand noch immer eine Abscheidung statt, die um so grösser zu sein schien, je vollständiger die Masse vorher ausgetrocknet war.

Die Verbindung wurde jetzt analysirt.

1) 0,825 Grm. Substanz bei 100 ° C. getrocknet, gaben 0,214 Grm. Eisenoxyd und 0,353 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,223032 Kali.

2) 0,672 Grm. gaben 0,171 Grm. Eisenoxyd und 0,287 Grm. Chlorkalium entsprechend 0,181332 Kali.

Auf 100 Theile berechnet:

	1	2
Eisenoxyd	25,57	25,44
Kali	27,03	26,98.

Dass die Verbindung auch Oxydul enthält, bemerkte ich schon vorher.

Dulk fand einen *Tart. ferrug.* der Pharmakopöe zusammengesetzt aus:

Kali	31,49
Eisenoxyd	13,06
Weinsteinsäure	55,45

woraus zu gleicher Zeit ersichtlich ist, dass das Präparat jedesmal von anderer Zusammensetzung erhalten wird

und eine bestimmte Verbindung sich bei einem Ueberschuss von Weinstein nicht darstellen lässt.

Die Niederschläge, die sich beim Auflösen des Eisenweinsteins abscheiden, scheinen ebenfalls keine bestimmte Zusammensetzung zu haben. Wenn die Niederschläge ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und im Platintiegel bei Luftzutritt verbrannt wurden, so erhielt ich in 3 Versuchen folgende Glührückstände:

38,72 Proc. 58,31 und 63,52 Proc.

Die beiden letzten brausten stark mit Säuren, enthielten also kohlen-saures Kali, die Abscheidung besteht daher nicht immer aus reinem weinsteinsaurem Eisenoxydul, sondern enthält auch weinsteinsaures Kali.

Es liess sich aber nun wohl vermuthen, dass man eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung erhalten könne, wenn man Weinsteinlösung mit einem Ueberschuss von Eisenoxydhydrat behandelt. Auch hat Wittstein eine solche Verbindung analysirt und nach ihm soll der mit Ueberschuss von Eisenoxydhydrat bereitete Eisenweinstein folgende Zusammensetzung haben:

Kali	19,30
Eisenoxydul	4,04
Eisenoxyd	24,37
Weinsteinsäure	52,68

woraus er die Formel $4(KO + \bar{T}) + (FeO + \bar{T}) + 3(Fe^2 O^3 + \bar{T})$ entwickelt. Wittstein hat auch hier wieder den Fehler begangen, dass er sich nicht überzeugte, ob auch wiederholte Darstellungen dasselbe Präparat geben, er würde dann bald gesehen haben, dass diese Verbindung wohl möglich sei, wie noch viele andere, dass aber der Weinstein eine viel bedeutendere Quantität Eisenoxyd aufzunehmen im Stande sei. Ich stellte dies Präparat zu verschiedenen Malen mit einem Ueberschuss von Eisenoxyd dar, so dass beim Filtriren der Lösung Eisenoxyd auf dem Filter zurückblieb. Da aber die Analyse stets verschiedene Resultate gab, so löste ich den Weinstein im Wasserbade in hinreichender Menge Wasser auf, setzte dann so viel breiförmiges Eisenoxydhydrat hinzu, dass

das Ganze zu einem dünnen Brei gestand, der unter Umrühren zur Trockne gebracht wurde. Die trockne Masse wurde mit kaltem und heissem Wasser ausgelaugt, filtrirt, und wieder zur Trockne abgedampft. Die harzartige Masse ist glänzend, dunkel schwarzbraun, das Pulver hat eine reine braunrothe, dem reinen Eisenoxyde sehr ähnliche Farbe, ohne einen Stich ins Grünliche, wie beim officinellen Präparate. Die intensiv dunkelrothbraune Auflösung wird weder durch Kaliumeisencyanür noch -Cyanid verändert, setzt man aber vorher Salzsäure hinzu, bis das basische Eisenoxyd wieder aufgelöst ist, so geben beide Reagentien blaue Niederschläge. Die Verbindung enthielt also gleichzeitig Oxydul. Die Reduction des Oxyds zu Oxydul findet aber nicht allein gegen das Ende des Abdampfens statt, sondern schon, wenn die erste Quantität Eisenoxyd vom Weinstein gelöst ist. Bei diesem Präparat findet nun auch eine ganz ähnliche Erscheinung statt, wie beim vorhergehenden. Löst man die Verbindung auf, lässt über Nacht stehen, so findet die Abscheidung eines Niederschlages statt, der ebenfalls eine rein braunrothe Farbe besitzt. Dampft man ab und löst wieder auf, so wiederholt sich diese Abscheidung auch. Nach fünfmaligem Auflösen und Abdampfen zur Trockne konnte noch kein Präparat erhalten werden, was sich vollständig klar in Wasser löste. Hiernach war es auch vorauszusehen, dass die Analyse keine übereinstimmenden Resultate geben würde.

Bei 400°C. getrocknet gaben:

- I. 0,657 Grm. Substanz 0,2735 Grm. Eisenoxyd und 0,166 Chlorkalium, entsprechend 0,10488 Grm. Kali.
- II. 0,5595 Grm. gaben 0,270 Grm. Eisenoxyd und 0,1165 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,073609 Grm. Kali.
- III. 0,6665 Grm. gaben 0,3835 Eisenoxyd und 0,133 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,084032 Kali.
- IV. 0,595 Grm. gaben 0,342 Grm. Eisenoxyd und 0,105 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,066344 Kali.
- V. 0,610 Grm. gaben 0,361 Grm. Eisenoxyd und 0,112 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,0707638 Kali.

Auf 400 Theile berechnet giebt dies:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Eisenoxyd..	41,62	48,30	57,50	57,48	59,18
Kali	15,96	13,15	12,60	11,14	11,60.

Zu den drei letzten Darstellungen war ein ausserordentlich grosser Ueberschuss von Eisenoxyd angewandt, und sie enthalten auch die grösste Menge davon, aber die Zusammensetzung ist durchaus nicht übereinstimmend.

Man kann daher mit Bestimmtheit annehmen, dass eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung nicht darzustellen ist. Die Gründe dazu sind allerdings nicht leicht zu errathen. Jedenfalls spielt die durch die Weinsteinsäure bewirkte Reduction des Eisenoxyds eine Rolle hierbei, ein Entweichen von Gasarten habe ich dabei aber nicht bemerken können.

Kleine Mittheilungen;

von

Dr. Siepell in St. Petersburg.

Die *Pharm. castr. ruthenica* giebt unter *Potus acidus vegetabilis* folgende Vorschrift:

Rec. Decocti Hordei libras duas, Bitartratis Potassae drachmas duas, vel quantum satis ad fluidum saturandum, Syrupi simplicis semionciam. U. Synocha, synochus, varicella et alii sthenici morbi. Corticis citri medicae additamentum eundem gratiorem facit. Recte tamen huic potui substituitur posca, Ruthenis kbacz (Kwass) dicta.

Es lässt sich darüber Folgendes sagen. Der Kwass wird in russischen Hospitälern als Getränk allgemein gebraucht. Der Kwass ist das älteste Nationalgetränk der Russen und fast ein Jahrtausend ist sein Gebrauch schon bekannt; kein Land hat ein solches Nationalgetränk aufzuweisen, welches in allen Ständen so lange sich in der Mode erhalten hätte. In Nestor's russischen Geschichtsanalen 1767 Seite 89 heisst es, dass unter Wladimir dem Grossen (reg. von 980—1014) bei den Hoffesten an Kwass kein Mangel gewesen sei; Heberstein spricht gleichfalls in seinem *rerum Muscovitarum commentarius*