cc. mit 2 At. Wasser. *Magister. Bismuthi* zwischen 60—80° C. gebildet.

dd. mit 4 At. Wasser. *Magister. Bismuthi* durch Zersetzung des neutralen Salzes mittelst Wassers bei 100° C. gewonnen. (Becker's $\frac{5}{6}$ -saures Nitrat.)

7) Eine Verbindung von drei Atomen vierfach-basischem Salze mit 4 At. wasserfreiem neutralem Salze und 4 At. Wasser repräsentirt das Duflos'sche *Magister. Bismuthi* (Becker's $\frac{3}{4}$ -saures Nitrat.)

8) Durch vorsichtige Anwendung sehr verdünnter Lösungen ätzender Alkalien lässt sich aus den Lösungen des neutralen Salzes in Salpetersäure ein Salz gewinnen, welches dem *Magister. Bismuthi* identisch ist.

9) Das endliche Product der Einwirkung der Alkalien oder des gepulverten Wismuths auf die salpetersauren Salze desselben besteht aus Wismuthoxydhydrat.

(Schluss folgt.)

Tinctura Ferri acetici aetherea;

von

C. E. Janssen in Altona.

Schon vor mehreren Jahren hatte ich es mir zur Aufgabe gestellt, zu obigem Medicamente eine Vorschrift zu entwerfen, durch deren genaue Befolgung ich ein Präparat von stets gleicher Beschaffenheit zu erhalten hoffte. Obgleich nun der damals bezeichnete Weg in Bezug auf die in der Tinctur enthaltene immer gleiche Quantität Eisen seinem Zwecke entsprach, so wurde doch in anderer Beziehung mancher Einwurf gegen die Vorschrift gemacht. Ein grosser Uebelstand hatte sich nämlich sehr bald herausgestellt, dass nämlich die Tinctur trotz aller Vorsichtsmaassregeln über kurz oder lang dem Gelatiniren unterworfen war. Diesem zu begegnen, wurden verschiedene Abänderungen der Vorschrift vorgeschlagen. Statt des Eisenchlorids wurde salpetersaures Eisenoxyd, statt des kohlensauren Natrons Ammoniak empfohlen, um die-

sem Uebelstande sicher zu begegnen. Andere suchten dasselbe durch Vermehrung des concentrirten Essigs zu bewirken, dessen Menge in den späteren Vorschriften so verschieden angegeben wurde, dass sie für 4 Unze Eisen von $2\frac{1}{2}$ — 42 Unzen variirte. Die Anwendung des salpetersauren Eisenoxyds und Ammoniaks schien die Gerinnung allerdings zu verzögern, niemals aber konnte ich die Nothwendigkeit der Vermehrung des Essigs bestätigt finden, einerseits, weil sich mir das Eisenoxyd in der angegebenen Menge stets vollkommen löste, andererseits das Gelatiniren dadurch nicht verhindert, sondern nur ein unnöthiger Säureüberschuss in das Präparat gebracht wurde. Obige Verbesserungsvorschläge erhielten nun aber in einem von Becker im Archiv der Pharm. (Septb. 1849) niedergelegten Aufsätze eine rationellere Begründung, die mich bewog, den Gegenstand nochmals wieder aufzunehmen. Ein anderer Beweggrund lag für mich noch in der Beobachtung, dass ich unter mir noch unbekannten Verhältnissen zuweilen eine Lösung des essigsäuren Eisenoxyds erhalten hatte, welche, ohne sich zu zersetzen, in verdünnteren Lösungen gekocht, in concentrirteren bei gelinder Wärme sogar zur Trockne abgedampft werden konnte und eine leicht in Wasser lösliche Masse lieferte, zu anderen Zeiten aber das Kochen durchaus nicht vertrug und eine Masse lieferte, die vom Wasser nicht im Geringsten angegriffen wurde.

4) Nimmt man eine oxydulfreie Lösung des salpetersauren Eisenoxyds (1 Th. Eisen auf 70 Th. Flüssigkeit) und giesst dieselbe in so viel einer Mischung von 1 Th. *Liq. ammonii caustic.* und 20 Th. Wasser, dass das Ammoniak noch vorwaltet, so bekommt man einen hellbraunen Niederschlag von pulverförmiger Beschaffenheit, der sich leicht auswaschen und durch Pressen zwischen Löschpapier leicht vom Wasser befreien lässt und eine zimmtfarbene pulverige, glanzlose Masse liefert. Diese Masse löste sich aber in concentrirtem Essig nur theilweise auf, wenn ich letzteren in dem von mir früher angegebenen Verhältnisse anwandte, nämlich 48 Drachmen von 1.045

oder 44 Drachmen von 1,060 spec. Gewicht auf 1 Unze metallisches Eisen.

2) Viel leichter löste sich das Oxyd, wenn die verdünnte Ammoniakflüssigkeit in die Eisenlösung gegossen wurde, in welchem Falle der sich bildende Niederschlag eine mehr gallertartige Beschaffenheit zeigte und nach dem Auswaschen und Pressen eine zusammenhängende, brüchige, glänzende Masse von rothbrauner Farbe lieferte. Selbst nach längerem Stehen setzte sich noch ungelöstes Oxydhydrat als gallertartige Masse ab. Essig und Eisen in demselben Verhältnisse wie im vorigen Versuche.

Betrachtet man beide Niederschläge bei 400 facher Linearvergrößerung unterm Mikroskop, so lässt sich keine bedeutende Verschiedenheit wahrnehmen. Letzterer zeigte sich als eine höchst zarte, formlose, schwach gelbliche, fast farblose, durchsichtige Masse, während Ersterer, durch Eingiessen der Eisenlösung in die Ammoniakflüssigkeit erhaltene Niederschlag als eine faltige, braune, häutige Materie erschien, also einen dichteren Aggregatzustand zu erkennen gab. Krystallinische Beschaffenheit wurde nicht einmal angedeutet und selbst an einem mehrere Jahre alten, in feuchtem Zustande aufbewahrten Oxydhydrate nicht wahrgenommen, welches vielmehr dem zuletzt beschriebenen vollkommen ähnlich sah.

3) Da in beiden Fällen das Ammoniak beim Präcipitiren vorgewaltet hatte, so war nach einer natürlichen Folgerung anzunehmen, dass die Gegenwart des überschüssigen Ammoniaks auf die Bildung des Eisenoxydhydrats derart nachtheilig eingewirkt habe, dass es die Aufnahme der grösstmöglichen Menge Hydratwassers verhindert und die Erzeugung eines weniger Wasser enthaltenden Hydrats begünstigt habe, welches von dem Essig schwieriger angegriffen wird. Der Umstand, dass in dem ersten Falle, wo die Eisenlösung anfänglich mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak in Berührung kommen musste, dieser Uebelstand in erhöheterem Grade hervortrat, die mehr pulverige Beschaffenheit des Niederschlags und das com-

pactere Aussehen unterm Mikroskope schienen diese Ansicht gleichfalls zu rechtfertigen.

4) Diesem Uebelstande zu begegnen, wurde nun zu einer neuen Quantität Eisenlösung eine verdünnte Ammoniakflüssigkeit (1 Th. auf 60 Th. Wasser) hinzugefügt, und Sorge getragen, keinen Ueberschuss derselben anzuwenden. Anfangs brachte das Ammoniak keinen Niederschlag hervor, später löste sich derselbe beim Umschütteln zu einer klaren dunkelbraunen Lösung wieder auf, und erst die letzten Antheile des Fällungsmittels bewirkten fast plötzlich einen constanten Niederschlag, der in einer trüben bräunlichen Flüssigkeit gleichsam aufgeschwemmt erschien, sich sehr langsam setzte, sich aber mittelst eines Papierfilters von der klaren ungefärbten Salzlösung trennen liess. Als derselbe aber nach dem Abtröpfeln derselben mit Wasser übergossen wurde, fing das Filtrat alsbald an sich gelblich zu färben, wurde dann bräunlich und lief immer schwieriger ab, indess der Niederschlag zu einer durchsichtigen Gallerte aufquoll. Zwischen Papier gepresst, liess derselbe die anhängende Flüssigkeit nur sehr langsam fahren, die dunkelbraune gelatinöse Masse aber löste sich mit der grössten Leichtigkeit in concentrirtem Essig auf. Setzte man dem Waschwasser auf jede Unze 4—2 Tropfen Aetzammoniak hinzu, so erfolgte die Auflösung des Niederschlags nicht, die Löslichkeit desselben in Essigsäure wurde aber sogleich dadurch beeinträchtigt. Führt man beim Fälln mit dem Zusatz des Ammoniaks fort bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt, so lässt sich der Niederschlag zwar auswaschen, ohne sich aufzuschwemmen, erfordert dann aber schon die doppelte Menge an concentrirtem Essig zur Lösung.

Auch dieser Versuch schien die Annahme zu bestätigen, dass ein Ueberschuss an Ammoniak das Eisenoxydhydrat verändere. Die Auflöslichkeit des Niederschlags beim Auswaschen jedoch liess vermuthen, dass die grössere oder geringere Löslichkeit desselben in Essig einen anderen Grund haben könnte. Es konnte nämlich ein Gehalt des gefällten Eisenoxydhydrats an salpetersaurem Eisenoxyd

die Löslichkeit desselben in Essig befördert haben. Zeigt ja das Eisen so schon eine so grosse Neigung basische Salze zu bilden, und wie sollte man jene Löslichkeit des Hydrats beim Auswaschen anders, als durch die Gegenwart eben eines basischen salpetersauren Eisenoxyds in demselben erklären? Die grössere Löslichkeit solchen Niederschlags in Essig konnte nicht befremden, die mindere Löslichkeit des reinen Eisenoxydhydrats nichts Auffälliges mehr haben. Und in der That, setzt man zu einem Gemenge von schwerlöslichem Eisenoxydhydrat und concentrirtem Essig in oben angegebenem Verhältnisse nur wenig salpetersaures Eisenoxyd, so erfolgt die Lösung desselben sehr rasch, ebenso beim Hinzufügen weniger Tropfen Salpetersäure.

Es war nun zuvörderst zu untersuchen, wie sich das vom salpetersauren Eisenoxyde völlig freie Eisenoxydhydrat gegen Essigsäure verhalte; denn dass der im vorigen Versuche erwähnte, in Essig so leicht lösliche Niederschlag bei der Untersuchung einen grossen Gehalt an Salpetersäure zu erkennen gab, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Nachdem in einem neuen Versuche das Eisen, wie im vorigen angegeben, niedergeschlagen war, wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und der Niederschlag wiederholentlich mit einer der zum Füllen verbrauchten gleichen Menge Ammoniakflüssigkeit (1 auf 60 Wasser) übergossen, und jedes Mal 42 Stunden lang mit derselben macerirt, in der Erwartung, auf diese Weise einen vom basischen Salze freien Niederschlag zu bekommen.

Um so überraschender war es mir nun aber, bei genauer Prüfung zu finden, dass selbst in diesem Falle, wo ein so grosser Ueberschuss von Ammoniak wiederholt angewandt worden war, das Eisenoxydhydrat nach sorgfältigem Auswaschen, nach dem Auflösen in Schwefelsäure, Fällen und Auskochen mit Ammoniak, und Behandeln des Filtrats mit Indiglösung und Schwefelsäure noch einen Gehalt an Salpetersäure zu erkennen gab. Auch die in Versuch 1 und 2 erhaltenen Niederschläge, ja sämtliche

bisher erhaltenen Niederschläge, enthielten noch basisch-salpetersaures Eisenoxyd. Das so erhaltene Eisenoxydhydrat erforderte noch mehr als die doppelte Menge concentrirten Essigs zur Lösung.

5) Als dieser Versuch mit der Abänderung wiederholt wurde, dass das Hydrat mit Ammoniakflüssigkeit bei 65° C. digerirt wurde, zeigte sich dasselbe zwar frei von Salpetersäure, war aber selbst in einem Ueberschuss von concentrirtem Essig selbst nach mehrtägiger Maceration nicht aufzulösen.

Da sich aus obigen Versuchen einerseits die Leichtigkeit ergibt, mit der sich, selbst bei einem Ueberschuss des Fällungsmittels, basische Eisenoxydsalze dem Hydrat beimengen, andererseits aber auch die Schwierigkeit herausstellte, diese Einmischung wieder zu entfernen, so musste das Hauptaugenmerk dahin gehen, die Bildung dieser basischen Salze möglichst zu verhindern. Es wurde zu diesem Zwecke ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels angewandt, zugleich aber die Eisenlösung ganz bedeutend verdünnt und dann in den unverdünnten *Liq. ammonii caust.* gegossen, nämlich 4 Th. Eisen auf 480 Th. Eisenlösung und 46 Th. *Liq. ammonii caust.* — Nachdem beide Flüssigkeiten gemischt waren, wurde das Gemenge 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren hingestellt, dann sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das dunkelbraune gallertartige Oxydhydrat, auf Salpetersäure geprüft, erwies sich nun vollkommen frei von jeder Beimischung eines basisch-salpetersauren Salzes. Gepresst, erforderte der Niederschlag jetzt aber die dreifache Menge Essig nämlich die Unze Eisen 4½ Unzen *Acet. conc.* (4,060) und löste sich nur langsam auf, lieferte dann aber eine völlig klare dunkelroth braune Flüssigkeit. Dieser Versuch zeigt zugleich, dass ein Ueberschuss an Ammoniak auf den Wassergehalt des Eisenoxydhydrats keinen Einfluss hat, sondern die zu grosse Concentration der Eisenlösung die Erzeugung eines unlöslichen Hydrats bedingte.

Es ergeben sich aus dem Angeführten einige praktische Fingerzeige:

1) Dass die Einmischung basisch-salz- oder salpetersauren Eisenoxyds die Löslichkeit des Eisenoxydhydrats in concentrirtem Essig befördern.

2) Dass ein Ueberschuss des Fällungsmittels kein Kriterium für die Reinheit des Eisenoxydhydrats abgiebt, namentlich dann nicht, wenn man das Fällungsmittel in die Eisenlösung giesst.

3) Dass aber bei einem umgekehrten Verfahren ein reines Hydrat erhalten wird, wenn man einen Ueberschuss des Fällungsmittels und stark verdünnte Eisenlösungen anwendet.

4) Dass zu concentrirte Lösungen oder ein Erwärmen derselben ein Oxydhydrat liefern, welches zu wenig Wasser enthält und dadurch unlöslich in concentrirtem Essig wird.

Hat man zum Auflösen des Eisenoxydhydrats so viel concentrirten Essig genommen, dass sich auf 4 Unze metallisches Eisen $4\frac{1}{2}$ Unze *Acet. conc.* (1,060, $\frac{1}{3}$ $\bar{A}$ enthaltend) in Lösung befinden, so besteht das Salz aus: 4 Atom neutralem essigsauerm Eisenoxyd und 4 Atom Eisenoxydhydrat oder aus einfach-basisch-essigsauerm Eisenoxyd:

und enthielt das Hydrat nach Becker 9 At. Aq.

Dampft man die Lösung in dünnen Schichten zur Trockne ab, so verliert das Salz Essigsäure und Wasser, leider aber in sehr unbestimmten Verhältnissen.

Der Analyse unterworfen, wurde das Oxyd bestimmt, indem die verdünnte Lösung mit überschüssigem Ammoniak gekocht, gewaschen, getrocknet und geglüht wurde.

Zur Bestimmung der $\bar{A}$ wurde die Salzlösung mit überschüssigem kohlensaurem Baryt zur Trockne verdunstet, der Rückstand ausgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und aus dem schwefelsauren Baryt die $\bar{A}$ berechnet.

Das Wasser wurde nach dem Verlust berechnet.

10 Gran Salz gaben	5,95 Gran Oxyd	}	5,835 = 58,35 Proc. Oxyd.
10 " " "	5,93 " "		
10 " " "	5,67 " "		
10 " " "	5,79 " "		

20 Gran Salz gaben 12,32 Gran $\text{BaO} + \text{SO}^3 = 5,482$
Gran $\bar{\text{A}} = 27,41$ Proc. $\bar{\text{A}}$.

	Gefunden.		Berechnet.
$\text{Fe}^2 \text{O}^3$	58,35 = 4 Atome		57,09
$\bar{\text{A}}$	27,41 = 3 "		28,21
Aq	14,24 = 9 "		14,70.

Darnach besteht das trockne Salz aus dreifach-basisch-essigsaurem Eisenoxyde oder:

Ein anderes Salz gab jedoch nur 6,4 Proc. Aq und 59,4 Proc. $\text{Fe}^2 \text{O}^3$, aber 34,2 Proc. $\bar{\text{A}}$.

Das Salz hatte im ersten Falle $\frac{1}{3}$ seiner Essigsäure beim Abdampfen eingeblüßt.

Beide Portionen Salz lösten sich in destillirtem Wasser leicht auf, hinterliessen jedoch eine geringe Quantität eines pulverförmigen Niederschlags.

Auffallend musste es sein, dass zum Auflösen des Eisenoxydhydrats mehr $\bar{\text{A}}$ erforderlich sein sollte, als das Salz zu seiner Constitution bedarf. Nach obiger Formel sind für 4 Unze Eisen 2 Unzen und 4 Drachme concentrirter Essig hinreichend, um ein Salz nach aufgestellter Formel zu bilden. Es wurde also eine neue Portion wohl-gewaschenen reinen Eisenoxydhydrats genau mit der, zur Bildung eines solchen Salzes nöthigen Menge Essigs über-gossen. Es bildete sich ein dickes trübes Gemisch. Als dasselbe jedoch 5—6 Tage unter öfterem Umschütteln gestanden hatte, wurde dasselbe nach und nach dünn-flüssiger, und bildete ohne Anwendung von Wärme eine durchaus klare vollkommene Lösung. Im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure abgedampft, bis die Masse nicht mehr an Gewicht abnahm, trocknete die Lösung zu einer zersprungenen glänzenden, rothbraunen, in Wasser vollkommen löslichen Masse ein, die nicht im geringsten sauer, sondern rein zusammenziehend schmeckte. Der Analyse unterworfen, gab sie folgende Resultate:

40 Gran Salz gaben 6,058 Gran Oxyd = 60,58 Proc. $\text{Fe}^2 \text{O}^3$.
20 Gran Salz gaben 13,79 Gran $\text{BaO} + \text{SO}^3 = 5,94$ Gran $\bar{\text{A}}$
= 29,7 Proc. $\bar{\text{A}}$.

Dies ergibt für 100 Th. Salz:

			Berechnet.
Fe^2O^3	60,58	= 4 At.	60,04
$\bar{\text{A}}$	29,7	= 3 "	29,60
Aq	9,72	= 6 "	10,35.

oder die Formel:

Dieses Salz unterscheidet sich von dem zuvor analysirten dadurch, dass das in demselben enthaltene Eisenoxydhydrat 4 At. Wasser weniger enthält.

Kann man von der Zusammensetzung des in der Natur vorkommenden Eisenoxydhydrats einen Schluss auf die Constitution des künstlichen machen, so liesse sich das dritte Atom Wasser auch als Krystallwasser des basisch-essigsäuren Salzes ansehen. Im natürlichen Eisenoxydhydrat ist das Eisenoxyd mit 4, $4\frac{1}{2}$ und 2 At. Aq verbunden. Ist letzteres die grösste Menge Wasser, die das Eisenoxyd im trocknen Zustande binden kann, so ist die Formel $(\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\bar{\text{A}}) + 3(\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{Aq})$ der Ausdruck für das wasserleere Salz, die Formel $(\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\bar{\text{A}}) + 3(\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{Aq})$ diejenige für das wasserhaltige, die dann folgendermaassen geschrieben werden müsste:

Ob letztere Ansicht richtig ist, bleibt dahin gestellt, der Umstand aber, dass das wasserhaltige Salz das Wasser in trockner Luft verliert, und das gepulverte wasserleere Salz mit etwas Wasser übergossen eine feste Masse damit bildet, scheint für die Richtigkeit derselben zu sprechen.

Verliert dieses Salz in seiner Berührung mit Alkohol und Aether, oder langsamer in seiner wässerigen Lösung, sei es durch den Einfluss der Wärme, des Lichtes, oder der Zeit, einen Theil seines Hydratwassers, so trübt sich die Tinctur oder die Eisenzlösung, indem die Essigsäure ein Eisenoxyd mit geringerem Gehalt an Hydratwasser nicht aufgelöst erhalten kann.

Enthält das zur Anfertigung des Präparats bereite Eisenoxydhydrat nicht Hydratwasser genug, so löst es sich in Essigsäure nur unvollkommen oder gar nicht auf.