Ueber einige Eisenpräparate ;

von

Berthemot.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Die Darstellung des schwefelsauren Eisenoxyduls erfordert nur einige Sorgfalt, die Aufbewahrung dieses Salzes aber, so dafs es unzersetzt bleibt, wie man es bei der Krystallisation erhalten hat, hat seine Schwierigkeiten. Die Farbe, die bläulich sein mufs, wird oft grünlichgelb und es läfst sich dann nicht mehr zur Darstellung eines reinen kohlen sauren Eisenoxyduls anwenden.

Die Darstellung von kohlen sauren Eisenoxydul zu Pillenmassen, sowie des schwefelsauren Eisenoxyduls, nach v. Bonsdorff, welche Klauer als die zweckmässigste angiebt, um, durch Zersetzung dieses Salzes mit einem kohlen sauren Alkali, ein Oxydulsalz darzustellen, welches schwefelsaure Eisenoxydulsalz aber auch nicht beständig ist, und nach einiger Zeit ein okrigtes und grünliches Ansehen annimmt, wie der Vitirol des Handels, bewogen mich, meine Aufmerksamkeit auf die Darstellung eines reinen schwefelsauren Eisenoxyduls zu richten. Folgendes Verfahren führte zum Zweck :

550 Theile Wasser bringt man zum Kochen, löst dann 500 schwefelsaures Eisen, frei von Kupfer und Zink, darin auf, setzt darauf 8 Th. reine Eisenfeile hinzu und filtrirt, nachdem man noch einige Minuten lang hat kochen lassen; die Filter tränkt man vorher mit Wasser, damit die Flüssigkeit desto leichter durchgeht. Man läfst die Auflösung in ein Glas filtriren, worin sich 375 Theile Alkohol von 33 — 36 ° und 8 Th. Schwefel-

säure befinden; man rührt während dieser Zeit oft mit einem Glasstabe um, worauf sogleich das schwefelsaure Eisenoxydul in Form eines bläulich-weißen krystallinischen Pulvers sich niederschlägt. Nach Erkalten wird die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salze abgessen und letztes zwischen oft zu erneuenden Lagen von Papier getrocknet.

Bei dieser Operation wird die Flüssigkeit so sehr als möglich mit Eisen gesättigt. Der Alkohol hat zum Zweck, das Oxydulsalz zu präcipitiren und das allenfalls entstandene Oxydsalz aufgelöst zu halten. Die mit dem Alkohol vermischte Schwefelsäure verhindert die Bildung eines ockrigen Pulvers, welches sich sonst gleichzeitig mit dem Oxydulsalz beim Erkalten der Flüssigkeit absondern würde.

Das schwefelsaure Eisenoxydul, welches sich in den alkoholischen Flüssigkeiten niederschlägt, enthält dieselbe Menge Krystallwasser, wie das aus Auflösung in Wasser krystallisirte. Nach den Beobachtungen von Mitscherlich verliert dieses Salz erst bei 80°C , und wenn man es eine Zeitlang mit Alkohol kochen läßt, sein Krystallwasser.

Will man das krystallisirte schwefelsaure Eisen durch eine Auflösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure nach v. Bonsdorff ersetzen, so reicht es hin, letztere in den angesäuerten Alkohol zu filtriren.

Nach dem Vorstehenden ergibt sich, wie leicht es ist, das schwefelsaure Eisenoxydul auf dem Minimum der Oxydation zu erhalten, und da die Farbe das empfindlichste Reagens dafür ist, so kann man sich überzeugen, daß das auf die angegebene Weise dargestellte Salz vollkommen dieser Bedingung entspricht. Es erscheint in kleinen Krystallen von der bläulichen Farbe des

Berylls; getrocknet und gepulvert hat es die Weise des Quecksilberchlorides. Seit mehrmonatlicher Aufbewahrung hat es seine Farbe nicht verändert, während das auf gewöhnliche Art dargestellte Salz sehr bald diese Farbe annimmt, selbst wenn man es unmittelbar nach seiner Bereitung in Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt.

Man könnte einwerfen, daß der Alkohol diese Operation kostbar mache, da man aber $\frac{2}{3}$ davon wieder gewinnen kann, wenn man die von dem Eisensalz abfiltrirten Flüssigkeiten, nachdem man die freie Säure durch Kalkmilch gesättigt hat, destillirt, so ist der Verlust nicht in Betracht zu ziehen, besonders gegen den Vortheil, auf diese Weise ein stets gleiches und beständiges Präparat zu erhalten.

Man hat schon früher den Alkohol zur Darstellung des schwefelsauren Eisenoxyduls gebraucht, wie z. B. das *Sal martis de Rivière* zeigt. Man liefs in einem eisernen Topf ein Gemisch von 1 Schwefelsäure und 2 Alkohol stehen, die Säure wirkte auf das Eisen und mit dem Verdampfen des Alkohols bildete sich eine Salzhaut, die abgenommen wurde; diese Operation ist aber so langwierig als unbequem.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Dieses Präparat hat man bis jetzt nicht in einer trocknen Form darstellen können, ohne daß sich seine Natur verändert hätte und neue Verbindungen entstanden, in welchen das Eisen und die Kohlensäure nicht mehr in constanten Atomenverhältnissen sich fanden.

Die Form des hydratischen blaulichweißen Niederschlages ist die einzige, unter welcher dieses Präparat existiren kann. Es hält sehr schwer, dasselbe unzersetzt

aufzubewahren, wenn man nicht durch Mittel seine große Neigung zu schwächen sucht, sich weiter zu oxydiren, sowohl durch Absorbition von Sauerstoff als auch durch Zersetzung von Wasser, womit es imprägnirt ist.

Die früheren Methoden, die zur Einführung eines kohlensauren Eisenoxyduls in die medicinische Praxis vorgeschlagen wurden, geben sämmtlich nur ein unvollkommenes Präparat. Erst durch Becker und Klauer haben wir eine bessere Darstellung dieses Salzes kennen gelernt.

Sie gingen bekanntlich von der Ansicht aus, das kohlensaure Eisenoxydul mittelst zuckriger Materien gegen weitere Oxydation zu schützen, was durch ihren Eisenzucker realisirt wurde. Sie geben dem Zucker vor dem Honige den Vorzug, weil sie dessen zu große reducirende Kraft, nach seiner Einwirkung auf die Kupferoxyd- und Quecksilberoxydsalze zu schließeln, fürchteten. Diese Arbeit wurde bekanntlich von Vallet aufgenommen, welcher dem von Luft befreieten Wasser zuckerhaltiges Wasser substituirt, um noch mehr der höheren Oxydation des Eisens entgegenzuwirken, und als er weiter den Honig als desoxydirenden Körper wählte, wurde er nothwendig darauf geführt, die Pillenform anzunehmen.

Man muß jedoch nicht glauben, daß die zuckrigen Materien durchweg als Präservativ für das Präparat wirken. Das kohlensaure Eisenoxydul, unter gekochtem und zuckerhaltigem Wasser aufbewahrt, zersetzt sich immer langsamer, als unter allen anderen Umständen. Das Pulver, nach Klauer, hat eine grünliche Farbe, Zeichen einer anfangenden Zersetzung, und das eisenhaltige Honigpräparat für die Eisenpillen nimmt dieselbe

Farbe an, wenn man es nicht durch ein absorbirendes Pulver und durch festen Verschluss der Einwirkung der Luft zu entziehen sucht.

Crocus martis aperitivus.

Dieses Präparat (*Sous-trito-carbonate de fer*) ist schon seit langen Zeiten im Gebrauch, so daß man nicht glauben sollte, darauf zurückkommen zu müssen: da man aber über die wahre Farbe eines richtig dargestellten Präparats noch nicht einig ist, so werde ich einige Worte über die Darstellung desselben sagen.

Der Name: kohlensaures Eisen, welchen man dem *Crocus martis aperitivus* gegeben hat, drückt nicht richtig die Zusammensetzung dieses Körpers aus. Gut bereitet ist das Eisen darin fast gänzlich als Eisenoxydhydrat enthalten, und findet man, nach den Analysen, noch Kohlensäure darin, so ist es eine so unbedeutende Menge, daß sie eher zufällig als für die chemische Constitution des Präparats erforderlich erscheint.

Was die Farbe betrifft, die nach den Zubereitungsmethoden stets sehr veränderlich erscheint, so ist diese immer ein Gegenstand von Schwierigkeiten gewesen, so daß man im Handel bald dieses, bald jenes Product verwarf oder annahm, wenn es im letzteren Falle auch weit entfernt war von der Farbe, die ihm eigenthümlich ist. Man erhält es bald röthlich, bald röthlich braun, bald gelblich braun.

Der Eisenniederschlag, welcher sich anfangs bei der Darstellung des *Crocus martis aperitivus* bildet, kann mehr oder weniger diese verschiedenen Farben annehmen, ehe er die richtige Farbe und den Oxydationsgrad erreicht, welchen dieses Präparat besitzen muß. Dieses liegt meistens in der Darstellung, indem man den

Niederschlag nicht lange genug an der Luft liefs, damit er sich weiter oxydiren konnte, oder dafs man das Austrocknen zu sehr beeilte und ihn zu lange einer mehr oder weniger starken Hitze aussetzte. Die Verbindung, welche man sonst mit dem Namen *Crocus martis aperitivus* bezeichnete, bot nicht diese Verschiedenheiten dar. Man erkannte derselben nur eine und dieselbe Farbennüance zu, und ihre Zusammensetzung konnte nur wenig abändern. Aus diesen Gründen mufs man sich also in Bezug auf dieses Product an die Vorschriften der alten Practiker halten, welche als gut zubereitet nur das Präparat annehmen, welches an der Luft eine völlig ockrige Beschaffenheit angenommen hatte, und dessen Farbe sie mit der des Spaniols bezeichneten.

Wenn der Oxydationsgrad und die Farbe zwei wesentliche Punkte sind, um den Werth dieses alten Medicamentes zu schätzen, so ist es nicht minder wichtig, auch auf die Wahl reiner Substanzen zu dessen Darstellung mehr Sorgfalt zu verwenden, als oft geschieht.

Im Handel kommen zwei Sorten *Crocus martis aperitivus* vor, die eine unter dem Namen *Sous-carbonate de fer pur*, die andere unter dem Namen *Sous-carbonate de fer ordinaire*.

Zur Darstellung der ersten wendet man reine Substanzen an, bei der zweiten nimmt man darauf wenig Rücksicht. Man nimmt Vitriol, der Kupfer und andere fremde Körper enthält, die Auflösungen werden kaum filtrirt und der Niederschlag wird nicht ordentlich ausgewaschen; es enthält ein solches Präparat schwefelsaures Alkali, basisches schwefelsaures Oxydul-Oxyd, schwefelsauren Kalk, kohlsaures Kupferoxyd und andere Metalle oft eingemengt; ein solches Präparat darf daher

nicht angewendet werden, wenn es sich um dessen Gebrauch als Medicament handelt*).

Kohlensaures Eisenoxydul.

Unabhängig von den vorhin erwähnten Eisenpräparaten, welche die einzigen bis jetzt mit dem Namen kohlensaures Eisen bezeichneten Präparate sind, hat man mehrmals von uns doppelt kohlensaures Eisen verlangt, und da ich nicht glaube, daß diese Verbindung dargestellt werden kann, so werde ich einige Worte darüber sagen, um Mißverständnisse über die Verbindungen des Eisens mit der Kohlensäure zu beseitigen.

Wenn man das Verhalten des Eisens gegen Kohlensäure unter allen Umständen erwägt, so sieht man leicht die Schwierigkeiten ein, welche mit der Darstellung dieser Verbindung verbunden sind.

Das einfach kohlensaure Eisenoxydul wird in den Mineralwässern bekanntlich durch einen Ueberschuß von Kohlensäure in Auflösung erhalten, dieser Ueberschuß entweicht an der Luft und das Eisen fällt dann als Eisenoxydhydrat nieder.

Der Niederschlag, welchen man durch Zersetzen eines Eisenoxydulsalzes mittelst eines kohlensauren Al-

*) Aus den schon 1812 von Phillips angestellten Versuchen ergibt sich, daß der *Crocus martis aperitivus* ein sehr veränderliches Gemenge ist von Eisenoxyd, Eisenoxydul und kohlensaurem Eisenoxydul. Das Präparat kann 1–14% Kohlensäure enthalten. Aus einer Auflösung in kaltem Wasser dargestellt, enthält es immer weniger Kohlensäure, als wenn es aus einer heißen Auflösung gefällt wurde, weil ein Theil des kohlensauren Eisens in Auflösung bleibt, nachdem das Oxyd gefällt ist, während beim Fällen einer warmen Auflösung ein Theil der Kohlensäure entweicht, und so basisches Carbonat gemengt mit dem Oxyd niederfällt.

kalis erhält, nimmt zuletzt immer die Ockerfarbe eines Eisenoxydes an, indem er die Kohlensäure, die das kohlen-saure Oxydul constituirte, fast gänzlich verliert.

Bei der Zersetzung eines Eisenoxydsalzes, z. B. des rothen schwefelsauren Eisenoxydes, entsteht nach Soubeiran's Versuchen, wenn sich auch erst ein kohlen-saures Eisenoxyd bildet, unmittelbar eine Zersetzung, die Kohlensäure der Verbindung nimmt wieder Gasform an, und in der Flüssigkeit, in welcher die Präcipitation bewirkt ist, bleibt nur ein Doppelsalz von neutralem schwefelsauren Alkali und basischem schwefelsauren Eisenoxyd.

Nimmt man, statt der einfach kohlen-sauren, die doppelt kohlen-sauren Alkalien zur Präcipitation, so erhält man eben so wenig doppelt kohlen-saures Eisen. Der Niederschlag hat dieselbe Natur oder erleidet dieselben Veränderungen, wie in den vorigen Fällen; er ist nur weniger reichlich, weil ein Theil in Auflösung bleibt zur Bildung von Doppelsalzen. Wenn man ein kohlen-saures Eisenoxyd erzeugt, indem man das Oxyd mittelst doppelt kohlen-saurer Alkalien, womit es sich verbindet, auflöst, so kann man das Eisen daraus nur durch kaustisches Alkali abscheiden, und wenn man die Verbindung einer Rothglühhitze aussetzt. Man kann also auch unter diesen Umständen kein doppelt kohlen-saures Eisen darstellen.

Wir sehen also aus der Untersuchung aller Phänomene, die das Eisen mit der Kohlensäure darbietet, daß man stets nur eine wenig beständige Verbindung erhält, deren Säure unter dem geringsten Einflusse entweicht, oder daß Doppelsalze von kohlen-saurem Eisen und kohlen-saurem Alkali sich bilden, aus welchen es nicht möglich ist, die Eisenverbindung abzuscheiden, ohne ihre Natur zu verändern. Diese steten Umänderungen

machen es übrigens klar, warum man bis jetzt kein doppelt kohlen-saures Eisen darstellen konnte.

Wenn ich so lange bei diesem Präparat verweilte, so geschah es, weil ich die Gewissheit habe, daß man unter der Form eines röthlichen Pulvers ein Eisenpräparat verkauft, welches man mit dem Namen doppelt kohlen-saures Eisen bezeichnet. Ich glaube daher, daß es von Wichtigkeit ist, dieses Mißbrauchs wegen, daran zu erinnern, daß ein solches Präparat nicht existirt (*Journ. de Pharmac. XXV, 206*).

Ueber das *Antimonium diaphoreticum*;

von

Oscar Figuier.

Das *Antimonium diaphoreticum* unter dem Namen weißes Antimonoxyd bekannt, ist diejenige Verbindung, welche die französische Pharmakopöe von 1818 mit dem Namen *Oxydum Stibii album mediante nitro confectum* bezeichnete. Die Ansichten der Pharmakologen sind weit entfernt, über die Zubereitung dieses Mittels ein-stimmig zu sein; eine Folge davon ist, daß die nach verschiedenen Methoden dargestellten Producte in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften abweichen.

Aus den Versuchen von Berzelius geht hervor, daß wenn man keinen großen Ueberschuß von Salpeter anwendet, das Product ein Gemenge verschiedener Antimonoxyside ist. Soubeiran hat eine Verbindung dieser Art in dem *Antimonium diaphoreticum* angenommen, welches nach der französischen Pharmakopöe von 1818