Ueber einige Eisenpräparate; von *Gustav Schmidt*.

Das Eisen und seine Präparate haben von jeher, besonders aber in der neuern Zeit, vielfach die Thätigkeit der Aerzte und Chemiker in Anspruch genommen. Man denke nur an seine specifische Wirkung gegen Chlorosis und andere ähnliche, derselben verwandte, von Schwäche herrührende Krankheiten; an die Wirkung des Eisenoxydhydrats gegen Arsenikvergiftung etc., und man wird leicht begreifen, warum dieses Metall, das uns auch in so mancher andern Hinsicht ganz unentbehrlich ist, auch in medicinischer Hinsicht eine solche Wichtigkeit erhalten hat. Daher rühren auch die Menge Vorschriften zur Bereitung der verschiedenen Eisenpräparate, um dieselben dem Organismus assimilirbar zu machen.

Schon seit einer Reihe von Jahren habe ich mich in freien Stunden mit der Darstellung verschiedener Eisenpräparate beschäftigt, und bin auch insofern glücklich gewesen, daß ich durch Hülfe eines sehr einfachen Apparats manche derselben so dargestellt habe, wie es bisher noch nicht möglich war, weil man immer den Sauerstoff der Luft nicht gehörig abhalten konnte. Hierunter gehören vorzüglich Eisenoxydul, kohlensaures Eisenoxydul und ein kohlensaures Eisenoxyduloxyd. (?)

Ich will jetzt erst den zur Bereitungsart nöthigen Apparat beschreiben, alsdann ist die Darstellung der Präparate sehr leicht einzusehen.

Eine im Sand- oder Wasserbade sitzende tubulirte Retorte ist mittelst eines Kautschuckrohrs luftdicht mit einem über 28 Zoll hohen Glasrohr verbunden, dessen unteres Ende in ein Gefäß unter Quecksilber taucht. Zur Abkühlung des

Glasrohrs läßt man aus einem etwas höher stehenden Gefäße einen dünnen Wasserstrahl darauf fließen.

Dieses ist der Apparat, wie ich ihn zuerst anwendete; später kittete ich an den Hals der Retorte ein Messingrohr, das mit einem Hahn versehen war und verband dieses Messingrohr mittelst der Kautschuckröhre mit dem Glasrohr. Hat man jetzt eine Substanz zu trocknen, wobei man den Sauerstoff vermeiden will, so bringt man die Substanz in die Retorte, übergießt sie mit etwas Aether (vorausgesetzt, daß derselbe nicht zersetzend auf die Substanz einwirkt) und giebt gelindes Feuer, daß der Aether ins Kochen kommt. Die Aetherdämpfe entweichen nebst der atmosphärischen Luft durch das Quecksilber und es entsteht auf diese Weise ein luftleerer Raum, der nur durch die sich bildenden Dämpfe erfüllt wird, (wenn das Feuer fortgesetzt wird) und welche ebenfalls durch das Quecksilber entweichen. Kühlt man nun das Glasrohr mittelst eines Wasserstrahls ab, so steigt das Quecksilber in der Röhre, zugleich aber condensiren sich die Dämpfe, bis die Röhre bis zu dem Punkt gefüllt ist, an welchem die Abkühlung anfängt. Man unterbricht jetzt die Abkühlung, worauf die sich nicht mehr condensirenden Dämpfe das gebildete Wasser durch das Quecksilber treiben. Dieses wiederholt man so oft, bis sich kein Wasser mehr bildet, alsdann ist die Substanz trocken und man schließt den Hahn. Ein Zurücksteigen des Quecksilbers in die Retorte hat man natürlich nicht zu fürchten, da es nur 28" steigen könnte, was aber nicht einmal geschieht da immer noch etwas Dampf in dem Gefäße bleibt. Auf diese Weise geht das Austrocknen schon bei niedriger Temperatur äußerst rasch, und man muß sich nur vor zu starker Erwärmung hüten, da in diesem Apparate alles sehr leicht kocht und manche breiartige Substanzen leicht übersteigen würden.

Hat man kein Messingrohr mit einem Hahn angebracht, so muß man das Kautschukrohr luftdicht unterbinden. Wenn alles erkaltet ist, kann man alsdann jede beliebige Gasart in die Retorte treten lassen, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zu verhüten.

Um jetzt das *ferrum carbonicum oxydulatum* darzustellen, bereitet man sich eine oxydfreie neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch Kochen mit Eisenfeile, läßt erkalten und filtrirt rasch; die in einem eisernen Kessel wieder bis zum Sieden erhitzte Auflösung schlägt man mit der nöthigen Menge doppelkohlensauren Natrons, das in gut ausgekochtem und bis zu 60° Reaumur wieder erkaltetem Wasser gelöst worden, nieder. Zur Fällung muß man sehr geräumige Gefäße anwenden, weil durch das Entweichen der Kohlensäure ein starkes Aufbrausen entsteht und bei zu kleinen Gefäßen die Flüssigkeit übersteigen würde. Es ist hierbei eben nicht nöthig, sehr sorgfältig auf den Ausschluss der Luft zu sehen, weil das sich an der Oberfläche bildende Oxyd sich auf der Flüssigkeit schwimmend erhält, und leicht dadurch weggeschafft werden kann, daß man das Gefäß ganz mit heißem Wasser anfüllt, so daß es zuletzt überläuft; hierdurch wird das Oxyd weggeschwemmt, während das kohlensaure Eisenoxydul sich schon in einigen Minuten vollständig zu Boden setzt. Ist die obenstehende Lauge klar, so zieht man sie mittelst eines zweischenkligen Hebers bis auf eine etwa zollhohe Schicht ab, und füllt das Gefäß sogleich wieder mit gut ausgekochtem Wasser an, rührt um und läßt wieder absetzen; diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Auswaschwasser nicht mehr merklich auf Schwefelsäure reagirt, dann läßt man gut absetzen, zieht die Flüssigkeit möglichst ab und bringt den Niederschlag mittelst eines Saughebers in den Apparat; in die Retorte hat man schon vorher etwas Aether geschüttet, der sich sogleich auf

der Oberfläche des breiartigen Niederschlags ausbreitet und die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft verhindert; man lutirt den Tubulus gut und trocknet, wie ich oben angeführt habe. Ist der Niederschlag trocken und der Hahn geschlossen, so läßt man, wenn die Retorte erkaltet ist, trockne Kohlensäure in dieselbe streichen. Am einfachsten trocknet man die Kohlensäure, indem man sie durch Schwefelsäure leitet. Würde man atmosphärische Luft hinzulassen, so würde sich das Präparat erhitzen und zu Oxyd werden, während, wenn es erst mit Kohlensäure in Berührung kommt, es sich kurze Zeit unverändert an der Luft erhält und sich ganz bequem in Gläser füllen läßt, die man sogleich gut verkorkt und den Hals in geschmolzenes Wachs taucht.

Man erhält auf diese Weise ein fast weißes, ziemlich schweres, feines Pulver, das sich in verdünnten Säuren unter heftiger Kohlensäureentwicklung schnell und leicht auflöst; aus der Auflösung schiefen beim Verdampfen die entsprechenden Eisenoxydulsalze an, so wie Alkalien aus derselben Eisenoxydul fällen. In verschlossenen Gefäßen geglüht, wird es zersetzt in Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Eisenoxyduloxyd und Wasser. Das Eisenoxyduloxyd wird ohne Zweifel durch Zersetzung eines Antheils Kohlensäure gebildet, die ein Atom Sauerstoff abgibt und dadurch selbst zu Kohlenoxyd wird. An der Luft geglüht wird es zum rothen Oxyd; bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, wird es in einigen Tagen roth, unter Verlust von Kohlensäure. Das durch Glühen in verschlossenen Gefäßen erhaltene Oxyduloxyd hat die Eigenschaft, sich bei Berührung der Luft zu entzünden und zu Oxyd zu verbrennen; reducirtes Eisen kann nicht die Ursache dieser Erscheinung seyn, da sich beim Auflösen in Säuren kein Wasserstoffgas entwickelt. Merkwürdig ist es, daß selbst nach starkem Glühen in verschlossenen Gefäßen, dieses Eisenoxyduloxyd noch Kohlen-

säure, und zwar in beträchtlicher Menge, zurückhält, weshalb es mit Säuren in Berührung gebracht, noch stark braust. Auch noch ein Umstand, der Bemerkung verdient, ist der: Schlägt man eine Eisenoxydulsalzlösung mit anderthalb kohlen-sauren Alkalien nieder, so entsteht kein Aufbrausen, der Niederschlag ist und bleibt ebenfalls weiß, (natürlich muß man gut ausgekochtes Wasser anwenden) allein er ist ebenso voluminös, als der durch einfach kohlensaure Alkalien erhaltene.

Schlägt man eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer gleichfalls verdünnten Lösung eines doppeltkohlen-sauren Alkali's in der Kälte nieder, so entsteht kein Niederschlag und kein Aufbrausen; die Kohlensäure wird nämlich vom Wasser aufgenommen und das kohlensaure Eisenoxydul ist in diesem sauren Wasser aufgelöst; kann der Sauerstoff der Luft auf diese Auflösung wirken, so bildet sich nach und nach ein Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxyduloxyd und es entweicht Kohlensäure; erhitzt man dagegen diese Auflösung, so schlägt sich kohlensaures Eisenoxydul nieder, und es entweicht ebenfalls Kohlensäure. Ob nun beim Trocknen das eine ganze Atom Kohlensäure der doppeltkohlen-sauren Alkalien weggeht, oder nur die Hälfte, muß erst näher untersucht werden; mir scheint es, daß dieses kohlensaure Eisenoxydul anderthalb Atome Kohlensäure enthält, bin jedoch noch nicht durch die Analyse überzeugt.

Das kohlensaure Eisenoxyduloxyd erhält man dadurch, daß man eine Eisenoxydulsalzlösung durch einfach kohlensaure Alkalien niederschlägt, den Niederschlag bei möglichst abgehaltener Luft mit heißem ausgekochten Wasser auswäscht und eben so trocknet, wie den obigen.

Man bekommt so eine schwarzgrüne, bröcklige Masse,

die sich ebenfalls unter starkem Aufbrausen in verdünnten Säuren auflöst; die Auflösung läßt durch Zusatz von Alkalien Eisenoxyduloxyd fallen; deshalb nannte ich dieses Präparat *ferrum carbonicum oxydulato-oxydatum*.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen entwickelt es Kohlensäure und Wasser und wird zu Eisenoxyduloxyd, das sich ebenfalls an der Luft entzündet und sich gerade so verhält, wie wenn man das vorige Präparat so erhitzt. An freier Luft erhält es sich lange Zeit unverändert; selbst nach wochenlangem Aussetzen an dieselbe fand ich es noch fast ebenso wenig oxydirt als vorher. In Wasser läßt es sich mit hellerer Farbe zertheilen; in kohlensäurehaltigem Wasser ist es ebenfalls auflöslich.

Um Eisenoxydul darzustellen, wird eine Auflösung irgend eines Eisenoxydulsalzes mit einer Auflösung von kaustischem Kali oder Natron (nicht Ammoniak) versetzt; beide Flüssigkeiten müssen verdünnt und zuvor gut ausgekocht seyn. Die Fällung geschieht in einem Gefäß, das gerade beide Auflösungen faßt, oder man schüttet noch so viel heißes, ausgekochtes Wasser nach, bis es ganz angefüllt ist, worauf man verstopft und absetzen läßt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit mittelst eines Hebers bis auf eine kleine Schicht leise ab, damit der Niederschlag nicht aufgerührt wird; dann füllt man das Gefäß wieder mit kochendem Wasser an und zwar so, daß man dasselbe mittelst eines dünnen leinenen Beutels, der bis auf die Flüssigkeit reicht, langsam hinaulaufen läßt; das heiße Wasser bleibt so auf der unteren kalten Schicht schwimmen, ohne daß der Niederschlag mit der Luft in Berührung kommt; ist das Gefäß ganz angefüllt, so rührt man schnell um und verstopft. Dieses wird so oft wiederholt, bis der Niederschlag ausgewaschen ist. Man muß das Auswaschen möglichst beschleu-

nigen, weil das Eisenoxydul, ähnlich dem Titanoxydul, bei längerer Berührung das Wasser zersetzt und sich in Eisenoxyduloxyd umwandelt. Man erhält so einen hellgrünen Niederschlag, den man möglichst schnell in den Trockensapparat bringt und ihn trocknet. Man muß jedoch beim Öffnen statt Kohlensäure, Wasserstoffgas in die Retorte treten lassen, indem die Kohlensäure mit Heftigkeit absorbiert und wie es mir scheint, theilweise zersetzt wird, denn einmal wurde mir das Präparat dadurch ganz schwarz und erhitze sich bedeutend. Das Ausfüllen in kleine weitmündige Gläser geschieht unter einer Glocke mit Wasserstoffgas (indem man beständig noch Gas darunter streichen läßt) und zwar so schnell als möglich, sonst hat man Oxydation zu fürchten. So getrocknet behält das Oxydul seine schöne grüne Farbe und bildet eine bröcklige, leicht zerreibliche Masse, die sich an der Luft sogleich unter starker Erhitzung, die manchmal bis zum Glühen kommt, oxydirt und roth wird. Öffnet man ein Glas unter einer verdünnten Säure, so verbindet sich das Oxydul mit derselben zum entsprechenden Oxydulsalz, wobei ebenfalls viel Wärme frei wird. Es ist wohl einer der Körper, die mit am meisten Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, da er denselben sogar der Kohlensäure entzieht, und in manchen Fällen sogar dem Wasser. Dieses ist nämlich der Fall, wenn man eine Eisenoxydulsalzlösung durch Ammoniak niederschlägt, wobei jedoch das Ammoniak auch mitzuwirken scheint; auf welche Weise, mag ich nicht entscheiden, allein es entwickeln sich nach längerem Stehen Blasen von Wasserstoffgas, während die helle Farbe des Oxyduls immer dunkler wird. Will man diesen Niederschlag auf die beschriebene Art trocknen, so wird er jedesmal schwarz und man erhält Eisenoxyduloxyd, welches Ammoniak enthält; denn löst man dieses Oxyduloxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung ab

und fügt Aetzkali hinzu, so entwickelt sich deutlich Ammoniak; es scheint demnach das Ammoniak mit dem Eisenoxydul sich verbunden zu haben, allein wie, kann ich mir nicht erklären. Auch bemerkte ich, als ich diesen Versuch wiederholte und Aetzammoniak im Ueberschuss hinzufügte (beim Füllen nämlich) daß die erste, vom Niederschlag abgezogene Lauge bedeutend Eisenoxyd bei Berührung der Luft fallen liefs. Ob nun das Eisenoxydul, gleich dem Kupferoxyd, in Ammoniak löslich ist, will ich unentschieden lassen, allein es scheint mir wahrscheinlich und spätere Versuche mögen darüber entscheiden.

So weit gehen die von mir gemachten Beobachtungen; ich zweifle nicht, daß noch manches andere Präparat mittelst dieses Apparats dargestellt werden könnte, woran ich bis jetzt noch nicht dachte, und wozu ich bei dem besten Willen weder die Zeit noch die Mittel besitze. Besonders in organischer Chemie möchten manche Substanzen, die sich beim Austrocknen in freier Luft oft bedeutend verändern, in diesem Apparate sich leicht und ohne Veränderung trocknen lassen, ebenso wie noch manche andere Metalloxyde, welches Andere, die mehr Zeit und Mittel besitzen, als ich, untersuchen können.

Straßburg den 10 August 1840.

Ueber die specifische Wärme der einfachen Körper;

von *V. Regnault.*

Der Begriff der specifischen Wärme erhielt für die
8 Chemie seine größte Wichtigkeit durch die Arbeiten von