Ueber arsensaures Eisenoxyduloxyd;

von

G. C. Wittstein *).

Zu den Präparaten, welche in neuerer Zeit Eingang in die Medicin gefunden haben, gehört auch das arsensaure Eisenoxyduloxyd, gewöhnlich kurzweg *Ferrum arsenicum* genannt. Es fehlt aber noch in den meisten Pharmakopöen, selbst in den neuesten, der *Pharmacopoea Germaniae*. Die bayerische Pharmakopöe lässt es durch Fällan von Eisenvitriol mit dem Producte der Verpuffung von gleichen Theilen arseniger Säure und Salpeter darstellen; dieses Fällungsmittel kann aber keinen Anspruch auf Reinheit machen und muss ein variables Präparat liefern, über dessen Constitution überdiess nichts Näheres bekannt ist.

Ich stellte mir daher die doppelte Aufgabe, eine zweckmässige Darstellungsmethode des arsensauren Eisenoxyduloxyds und seine chemische Zusammensetzung zu ermitteln. Als Leitstern dienten mir hier die mannigfachen Erfahrungen, welche ich bereits vor 20 Jahren an den phosphorsauren Eisenverbindungen gemacht hatte**), und ich gelangte dabei zu dem, übrigens keineswegs unerwarteten Resultate, dass die Arseniate des Eisens die vollständigste Analogie mit den Phosphaten dieses Metalls besitzen.

Das nächste Bedürfniss zur Erreichung meiner Zwecke war ein reines und constantes Fällungsmittel des Eisenvitriols; die Wahl eines solchen bot keine Schwierigkeiten dar, denn nichts lag wohl näher als das dem gewöhnlichen Phosphate $2 \text{NaO} + \text{HO} + \text{PO}^5$ entsprechende arsensaure Natron $2 \text{NaO} + \text{HO} + \text{AsO}^5$, welches uns durch die Untersuchungen von Clark, Gmelin und Mitscherlich so genau bekannt geworden ist. Zu

*) Von Hrn. Dr. Wittstein als Separatabdruck eingesandt. D. R.

**) Repertor. f. d. Pharmacie. LXXXIX. 145 und XCI. 32.

seiner Bereitung löste ich reine Arsensäure in einer Porcellanschale in der fünffachen Menge Wasser auf, erhitzte die Solution zum Kochen und setzte portionenweise so lange reines kohlensaures Natron hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entstand. Der Sättigungspunct lässt sich nicht mit Lackmuspapier ermitteln, denn, da die beabsichtigte Verbindung entschieden alkalisch reagirt, so enthält die Flüssigkeit nach dem Aufhören der sauren Reaction noch nicht genug Basis, treibt daher auf weitem Zusatz von Soda noch Kohlensäure aus und zwar so lange, bis das Verhältniss der Säure zur Basis nach Aequivalenten wie 1 zu 2 geworden ist. Dieser Sättigungspunct kann aber nur in der Hitze erreicht werden. Nach erfolgter Sättigung wurde die Salzlauge zur Trockne verdunstet. Das Salz ist zwar krystallisirbar, aber wegen seiner leichten Löslichkeit nur schwierig; erwägt man dann noch, dass es verschiedene Mengen Krystallwasser bindet, nämlich, wenn die Lösung concentrirter und wärmer ist, 14, wenn sie verdünnter und kälter ist, 24 Aeq., so muss vom praktischen Standpuncte aus, das Eindampfen der Salzlauge zur Trockne dem Krystallisiren unbedingt vorgezogen werden.

Wie bei dem phosphorsauren Eisenoxyduloxyd, bedarf man zur Präcipitation des Arseniats auf 4 Aeq. Eisenvitriol (der selbstverständlich noch nicht höher oxydirt sein darf) 2 Aeq. arsensaures Natron, und die gegenseitige Einwirkung erfolgt dann nach folgender Gleichung:

Niederschlag,

Lösung.

Demgemäss wurden 3 Gewth. krystallisirter Eisenvitriol in 60 Gewth. kalten Wassers, andererseits 2 Gewth.

eingetrocknetes arsensaures Natron in 40 Gewth. kalten Wassers gelöst, letztere Lösung zu der ersteren unter beständigem Umrühren gesetzt, der entstandene Niederschlag nach erfolgtem Ablagern auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis dasselbe auf Zusatz von Baryumchlorid keine Trübung mehr erlitt, dann das Filter auf einer mehrfachen Lage von Druckpapier ausgebreitet, an der freien Luft ohne künstliche Wärme getrocknet, hierauf fein gerieben und in ein Glas verschlossen.

Der Niederschlag sieht, wie das analoge Phosphat, im Anfange weiss aus; während aber dieses bei seiner theilweisen höheren Oxydation an der Luft eine blaue Farbe annimmt, geht die Farbe des arsensauren Eisenoxyduls unter denselben Umständen in dunkles Olivengrün über. Ein anderer Unterschied dieser beiden Präparate ist der, dass das Phosphat beim Trocknen seine lockere Beschaffenheit behält und sich leicht vom Papiere abtrennen lässt, das Arseniat dagegen beim Trocknen zu festen Stücken zusammenschrumpft, an denen das Papier so stark haftet, dass es nur theilweise davon zu befreien ist. Will man daher am Arseniat nichts verlieren und auch keine Papierfasern darin haben, so thut man am besten, es noch feucht vom Filter auf eine Glasplatte oder einen flachen Porcellanteller zu streichen und dann vollends austrocknen zu lassen.

Die getrockneten Stücke des Präparats besitzen eine tief grasgrüne Farbe, und geben durch Zerreiben ein dunkel olivengrünes Pulver. Bei 100° nimmt es unter Verlust des grösseren Theils Wasser eine graugrünliche Farbe an; in der Glühhitze entweicht der Rest des Wassers und der Rückstand sieht nun graubräunlich aus. Arsensäure geht dabei nicht fort. In Wasser löst es sich nicht; Salzsäure löst es leicht mit goldgelber Farbe auf, diese Lösung wird durch Kaliumeisencyanid dunkelblau gefällt und durch Kaliumschwefelcyanid blutroth gefärbt.

Zur Analyse wurde die Verbindung verwendet, nach-

dem sie fein gepulvert einige Tage unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium gelegen hatte.

I. 10 Gran davon löste man in Salzsäure, setzte der Lösung einige Blättchen chlorsaures Kali hinzu und erhitze, um alles Eisen in Oxyd überzuführen, fügte dann Kalilauge im Ueberschuss hinzu, verdampfte zur Trockne, glühte die Masse schwach und behandelte sie mit Wasser. Das dabei ungelöst gebliebene Eisenoxyd wog nach dem Glühen 3,872 Gran.

Die kalinische Flüssigkeit lieferte durch Uebersättigen mit Salzsäure, Zusatz von schwefelsaurer Magnesia nebst Salmiak, dann Ammoniak, und weitere Behandlung der gefällten arsensauren Ammoniak-Magnesia, 5,120 Gran $2 \text{ Mg O} + \text{As O}_5$, worin 3,799 Gran Arsensäure.

II. In den Eisenoxyduloxyd-Phosphaten hatte ich das neben dem Oxydule vorhandene Oxyd stets durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung und Berechnung aus dem Gewichte des dadurch ausgeschiedenen Schwefels quantitativ bestimmt. Da sich dieser Weg bei dem Arseniate nicht benutzen liess (weil dabei auch die Arsensäure mit in den Process gezogen wurde), so bediente ich mich hier des Kupferchlorürs nach dem vor Kurzem von Cl. Winkler im Journ. für prakt. Chem. Bd. XCV. S. 417 ausführlich beschriebenen Verfahren. Meine Kupferchlorürlösung war von der Beschaffenheit, dass 9,6 C.C. derselben 1,6 Gran Eisen aus dem Zustande des Oxyds in den des Oxyduls zurückführten, mithin 2,2857 Gran Eisenoxyd anzeigten. 10 Gran meines Arseniats in Salzsäure kalt gelöst, mit Wasser verdünnt und mit ein paar Tropfen Schwefelcyankaliumlösung versetzt, verlangten bis zu dem Punkte, wo die durch letzteres Reagens hervorgebrachte Röthung wieder verschwand, 8,1 C.C. Kupferchlorürlösung, welche daher 1,9285 Gr. Eisenoxyd entsprechen. Diese von den in I. erhaltenen 3,872 Gr. Eisenoxyd abgezogen, bleiben 1,9435 Gr., welche 1,7491 Gr. Eisenoxydul entsprechen.

Den Verlust von 10 Gran als Wasser angesetzt, er-

giebt sich folgende procentische Zusammensetzung des Präparates:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Eisenoxydul	17,491	6	17,938
Eisenoxyd..	19,285	3	19,931
Arsensäure..	37,990	4	38,214
Wasser.....	25,234	32	23,917
	<hr/> 100,000		<hr/> 100,000

und glaube ich, ungeachtet der Differenzen in den gefundenen und berechneten Zahlen für dasselbe die Formel $2(3\text{FeO} + \text{AsO}^5 + 8\text{HO})$, $3\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{AsO}^5 + 16\text{HO}$ aufstellen zu dürfen.

Eine andere Frage ist freilich, ob das Verhältniss von 2 Aeq. Oxydulsalz und 1 Aeq. Oxydsalz immer dasselbe bleibt oder, wie bei dem Phosphate, Schwankungen unterliegt, und muss die Beantwortung derselben weiteren Forschungen vorbehalten bleiben.

Sehen wir uns unter den in der Natur vorkommenden Arseniaten des Eisens um, so finden wir, dass unser Präparat dem Würfelerz am nächsten steht, welchem Berzelius die Formel

$3\text{FeO} + \text{AsO}^5, 3\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{AsO}^5 + 18\text{HO}$
gegeben hat. —

Die von dem Präparate getrennte Salzlauge trübt sich, wie beim Phosphate, und setzt einen gelblich weissen flockigen Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd ab, der nach dem Trocknen die Formel $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{AsO}^5 + 8\text{HO}$ hat und beim Glühen, unter Verlust des Wassers und eines Theils der Säure, eine braune Verbindung $= 3\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{PO}^5$ zurücklässt.