Man kann daher nicht verkennen, dass die kalte Digestion von fein zerriebenem krystallisirtem essigsaurem Kupferoxyd in geringem Ueberschusse mit Weingeist von genau bestimmter Stärke in einer verschlossenen Flasche auf rationelle Weise eine stets gleichförmige und gleich starke *Tinct. cupri acetici* geben müsste.

Ueber Liquor Ferri acetici *);

von

C. H. Bolle,

Apotheker in Angermünde.

Dass die Bereitung des *Liq. Ferri acet.* nicht immer gelingt und der endlich gewonnene *Liquor* sich in längerer oder kürzerer Frist zersetzt, ist eine bekannte Thatsache. Die Bestrebungen, sicher zu einem haltbaren Präparate zu gelangen, geben sich in den neueren Arbeiten über diesen Gegenstand, unter mehreren in denen von Trautwein, Geiseler und Becker deutlich kund. Einverstanden war man darüber, dass zum Gelingen der Bereitung der essigsauren Eisenflüssigkeit, wie zur Haltbarkeit derselben, ein gewisser Hydratzustand des anzuwendenden Eisenoxys nothwendig sei; Viele aber auch suchten die Ursache der Zersetzbarkeit in der Gegenwart fremder Körper, z. B. des Eisenoxys, Chlorids, der Kiesel-erde u. s. w.

So lange die 5. Auflage der Preuss. Pharmacopöe Geltung hatte, bereitete ich den *Liq. ferri acet.* bei gerin-

*) Der Verfasser theilte diese Arbeit im Auszuge in der Generalversammlung zu Hamburg im Monat Mai v. J. mit, hat aber durch später angestellte Versuche dieselbe noch vervollständigt, woher denn eine Abweichung mit der protocollirten Relation nicht auffallen kann.

L. Bley.

gem Verbrauch mir ohne Anstoss und Schwierigkeit, wie gewiss alle Apotheker, zum Extemporiren der immer leicht zersetzbaren *Tinct. Ferri acet. aether.* Diese Pharmakopöe hatte keinen besondern Artikel für den *Liquor Ferri acet.* und gab also auch dessen spec. Gewicht nicht an. Einerseits geht aus dem bei ihrer *Tinct. Ferri acet. aeth.* angegebenen spec. Gew. hervor, dass ihre essigsaurer Eisenflüssigkeit viel leichter gewesen sein müsse, als die der jetzigen Pharmakopöe; denn sie setzte solches zu 1,020 bis 1,030 an, während letztere dasselbe zu 1,065 bis 1,070 an giebt. Andererseits lässt sich das wahrscheinliche spec. Gewicht nach der früheren Pharmakopöe berechnen, da von dem zur Mischung der *Tinct. Ferri acet. aeth.* gekommenen Spiritus und Essigäther, die resp. spec. Gewichte bekannt sind *). Werden die mittlern spec. Gewichte dieser der Rechnung zum Grunde gelegt, so erhält man für den *Liquor Ferri acet.* der älteren Pharmakopöe das spec. Gew. von 1,093, während die neuere es zu 1,143 im Mittel haben will. Die Differenz beider Zahlen ist 0,050.

Auch seit der Geltung der neuesten Preuss. Pharmakopöe wurde bei mir die essigsaurer Eisenoxydflüssigkeit einige Male ohne Anstoss bereitet, wobei ein gutes, wenn auch immer nicht sehr haltbares Präparat erhalten wurde, so dass ich mich wunderte, als von mehreren Seiten her allerlei Klagen über dasselbe, allerlei Vorschläge zur Bereitung desselben veröffentlicht wurden. Jedoch im Sommer v. J., zu welcher Zeit ein ungewöhnlicher Gebrauch des Präparats eintrat und dessen Neubereitung häufig nothwendig wurde, stiess ich auf alle möglichen Widerwärtigkeiten, die theils in der Unauflöslichkeit des Eisenoxydhydrats, theils in der baldigsten Zersetzung der dargestellten Eisenflüssigkeit eintraten. Am gewöhnlichsten war das Eisenoxydhydrat

*) Die Formel zur Berechnung heisst wörtlich: Die bekannten spec. Gewichte multiplicire mit den resp. absoluten Gewichten; die Producte addire; deren Summe ziehe ab von dem Producte aus dem absoluten Gewichte durch das spec. Gewicht des ganzen Gemisches. Der Rest dividirt durch das absolute Gewicht derjenigen Flüssigkeit, deren specifisches gesucht wird, giebt solches im Quotienten.

unauflöslich, ob ich dasselbe nach Trautwein's, Geiseler's oder den Vorschriften der Pharmakopöe bereiten mochte. Die Zersetzung des *Liquor Ferr. acet.* hat sich mir nur in dem Absetzen eines ockerfarbigen, mehr oder weniger braunen Niederschlags, nie in dem sogenannten Gelatiniren der Flüssigkeit gezeigt, was indessen nach Erwärmung derselben bis zu 20° R. beim Erkalten hervorgerufen wurde.

Die Arbeit wurde zur angegebenen Zeit im Laboratorio, das nicht allein jedem Temperaturwechsel von Aussen zugänglich ist, vielmehr noch einer Temperaturerhöhung durch allerlei Feuerungen ausgesetzt ist, vorgenommen. Nachdem um jene Zeit Becker in seiner interessanten Arbeit über die essigsaure Eisenflüssigkeit den Einfluss der Temperatur auf dieselbe nachgewiesen hatte, nahm ich die Bereitung derselben in einem Keller vor, dafür sorgend, dass alle dabei verwendeten Flüssigkeiten die Temperatur des Kellers hatten. Und wirklich erhielt ich, folgend der gesetzlichen Vorschrift, einen, wenn auch nicht vollkommen haltbaren *Liquor Ferri acet.* Ein ganz haltbares Präparat erlangte ich, als ich bei noch niedrigerer Temperatur in der Herbstzeit im Keller arbeitete. Dieselbe stieg nie über 41° R. Als ich indessen noch später an demselben Orte zur Winterzeit die essigsaure Eisenflüssigkeit bereitete, während die Temperatur zuweilen unter 4° R. ging, erlangte ich wiederum einen Liquor, der schon nach einigen Tagen einen Absatz bildete. Seit ich nun die Bereitung der Eisenflüssigkeit so vornehme, dass alle dabei gebrauchten Flüssigkeiten nie über 42° erwärmt und nie unter 4° R. erkältet wurden, ist mir nie wieder die Unauflöslichkeit des Eisenoxydhydrats, wohl aber die Zersetzbarkeit des fertigen Eisenliquors vorgekommen. Ueber die Ursachen dieser Zersetzbarkeit werde ich später reden.

Als eine sehr wesentliche Beihülfe zum Gelingen der Arbeit muss ich ein schnelles und umsichtiges Auswaschen des Niederschlags empfehlen. Dieses aber lässt sich am besten auf einem leinenen angehängten Spitzbeutel bewirken, indem man das durch die Niederschlagung des Eisen-

chlorids mit Ammoniak gewonnene Magma sogleich dar-aufgiebt, gut ablaufen lässt, aus dem Spitzbeutel den Niederschlag, durch Umkehren desselben unter Wasser bringt, darin tüchtig durchrührt, auf den Spitzbeutel zurück-giebt, abermals ablaufen lässt und sofort bis zur vollstän-digen Auswaschung. Diese kann man jedoch selten in einem Tage vollenden, daher man zur Nacht eine tüchtige Waschflasche auf den Beutel stürzt, um das stellenweise Abtrocknen des Niederschlags möglichst zu verhindern.

Eine Erscheinung ist mir bei diesem Auswaschen sehr auffällig geworden. Wenn nämlich, vielleicht schon nach dem dritten oder vierten Aufbringen des Niederschlags auf den Spitzbeutel ein unverhältnissmässig verlangsamtes Ablaufen des Wassers eintrat, so erlangte ich entweder gar kein genügend auflösliches Eisenoxydhydrat, oder einen sehr bald sich zersetzenden *Liquor Ferri acet.* Dies ver-langsamte Ablaufen des Wassers kann ich einem Verstopfen der Poren des Spitzbeutels nicht zuschreiben, denn der-selbe wurde jedesmal, in dem zum Auswaschen aufzuwen-denden Wasser, tüchtig durchgespült. Vielmehr kann das Ablaufen nur in einem andern Aggregatzustande des Eisen-oxdhydrats gesucht und dieser wiederum nur durch den Hydratzustand selbst bedingt werden.

Man ist darüber einig, dass ein besonderer hydra-tischer Zustand des Eisenoxys nothwendig sei. Ein Jeder sucht diesen auf seine Weise herbeizuführen, aber man versuchte nicht, denselben während des Auswaschens zu erhalten. Längst ist es bekannt, dass das längere Zeit unter Wasser aufbewahrte Eisenoxydhydrat andere Formen annimmt, und Niemand wird bezweifeln, dass diese so lockere Verbindung unter dem Einflusse der Temperatur Veränderungen erleidet, die ihrer Auflöslichkeit in Essig-säure und der Beständigkeit der Verbindung Eintrag thun.

Die Zersetzung des *Liq. Ferr. acet.* hängt aber, ausser von dem Hydratzustande des Eisenoxys noch von der Concentration und dem Ueberschuss an Säure ab.

Durch die ganz bequeme, wenn nur umsichtig vor-breitete Destillation von gleichen Atomen concentrirter

Schwefelsäure und krystallisirten essigsauren Natrons erhält man einen concentrirten Essig *) von 1,059—1,060 spec. Gew. Bei Anwendung desselben zu der essigsauren Eisenflüssigkeit erhält man diese von 1,178—1,179 spec. Gew. Zuweilen in sehr unerwartet kurzer Zeit gingen aber solche concentrirte essigsaure Eisenlösungen in Zersetzung über, indem sich der okerfarbige Niederschlag in Menge einstellte. Wurde derselbe, sobald er sich nur bemerkbar machte, abgesondert und die Auflösung bis zu dem spec. Gew. von 1,140—1,141 verdünnt, so kam die Zersetzung in Stillstand und die Flüssigkeit blieb gewöhnlich bis zu ihrem Verbrauche unverändert. War indessen die Zersetzung schon sehr vorgeschritten, so war das Mittel der Verdünnung fruchtlos, wahrscheinlich weil dann der Ueberschuss an Säure sich geltend machte. Auch der *Liq. Ferr. acet.* von dem höchsten spec. Gew. der Pharmakopöe 1,145 zersetzt sich fort und fort und nur durch die allerbaldigste Verdünnung bis auf 1,140 spec. Gew. sistirt das Fortschreiten des Zersetzungsprocesses.

Da nun die kleine Differenz zwischen 1,140 und 1,145 spec. Gew. eine sehr bemerkbare Abweichung in der Haltbarkeit des Präparats hervorruft, so wird es erklärlich, woher die Klagen über dasselbe seit der Geltung der neuen Pharmakopöe entstanden sind, und mochte ich wünschen, dass die Herausgeber der Pharmakopöe von dem hohen spec. Gew. des *Liq. Ferr acet.* nachliessen und solches von nur 1,135—1,140 vorschrieben.

Noch habe ich Versuche angestellt zur Beantwortung folgender Fragen, zu denen ich sowohl durch Anderer, als auch durch eigene Meinungen veranlasst wurde.

Welchen Einfluss haben

- a) die Eisenart,
- b) die Darstellungsart der Essigsäure,

*) Die Schwefelsäure muss so rasch und plötzlich wie möglich auf das Salz gebracht und ebenso durchgeschwenkt werden. Erhitzung findet wenig und Verdampfung fast gar nicht statt.

- c) die relativen Verhältnisse des Eisenoxyds und der Essigsäure,
- d) die Temperatur bei der das Eisenoxyd hergestellt wurde und
- e) die Verdünnung des *Liq. Ferr. acet.* auf die Haltbarkeit dieses Präparats.

Es wurde ein *Liquor Ferri sesquichlorati* aus feinem Clavierdrath (*A.*) und ein anderer aus Eisenbohrspänen (*B.*) dargestellt; ferner Essigsäure von 1,059 — 1,060 aus selbstbereitetem und nicht geschmolzenem, aus selbstbereitetem geschmolzenem und aus käuflichem essigsaurem Natron. Die Fällung des Eisenoxydhydrats wurde nach der Pharmakopöe mit Ammoniak bewirkt.

Obwohl das Abpressen des gewonnenen Eisenoxydhydrats vermeintlich möglichst gleichmässig bewirkt wurde, so gaben doch 48 Unzen *Liq. Ferr. sesquichlorat.* aus Bohrspänen 45, und 9 Unzen eines solchen aus Clavierdrath nur $6\frac{3}{4}$ Unzen Eisenoxydhydrat. Bei der Darstellung des ersteren wechselte die Temperatur des Arbeitsraumes zwischen 41 und $42\frac{1}{2}^{\circ}$ R.; bei der des letzteren waren 44° R. beständig.

Jeder Niederschlag, der aus Clavierdrath entsprungene mit *A.*, der aus Bohrspänen mit *B.* bezeichnet, wurde mittelst der Waage in 3 gleiche Theile getheilt und mit einer berechneten, gleichen Menge des bezeichneten concentrirten Essigs aus

- I. selbstbereitetem geschmolzenem essigsaurem Natron,
- II. selbstbereitetem, nicht geschmolzenem essigsaurem Natron und aus

III. käuflichem essigsaurem Natron,

in Glasflaschen übergossen und während 24 Stunden unter öfterm Durchschütteln bei Seite gestellt. Als nach dieser Zeit noch eine sehr bedeutende Menge Hydrats unaufgelöst war, wurde jeder Flasche noch eine relativ gleiche Menge der entsprechenden Essigsäure zugegeben, worauf das Hydrat bis auf einen kleinen Rückstand gelöst war. Nach vollständigem Absetzen der Flüssigkeiten in hohen Cylindern wurden sie durch zuvor angefeuchtete Leinwand

colirt, ihr spec. Gew. bei 14° R. bestimmt und dies zu 1,178 — 1,179 gefunden.

Eine Anzahl Flaschen, etwa 1 Unze fassend, wurde mit den Eisenflüssigkeiten gefüllt und zwar

- 1) unverdünnt,
- 2) unverdünnt mit Zusatz von 10 Tropfen der entsprechenden Essigsäure,
- 3) verdünnt bis zu dem spec. Gew. von 1,142,
- 4) verdünnt und mit Zusatz von 10 Tropfen der entsprechenden Essigsäure.

Die 24 Flaschen standen im Keller an einem Orte beisammen und waren ihrem Inhalte gemäss mit den Buchstaben und Zahlen bezeichnet, welche im Vorstehenden zur Bezeichnung der Mischungen, resp. Zustände und Verhältnisse gebraucht wurden.

Während nun die Eisenflüssigkeiten aus Bohrspänen (*B.*) erst nach 14 Tagen den Anfang einer Zersetzung zeigten, trat diese bei denen aus Clavierdrath (*A.*) schon nach 3 Tagen, und in beiden Flüssigkeiten zuerst ein in den Flaschen, welche mit *A. I. 2.* und *B. I. 2.*, d. h. in den concentrirten mit einem Ueberschuss von Essigsäure versehenen Eisenflüssigkeiten. Während ferner an diesem Ende der Reihe der Versuchsflaschen sich die äusserste Zersetzbarkeit zeigte, machten die Flaschen *A. II. 3.* und *B. II. 3.*, also die, in welchem verdünnte, mit Essigsäure aus nicht geschmolzenem essigsaurem Natron bereiteten Eisenflüssigkeiten, das andere Ende der Reihe, wobei *B. II. 3.* (Eisenflüssigkeit aus Bohrspänen) die äusserste Spitze bildete, indem diese Flüssigkeit Monate lang ganz unverändert blieb, indessen *A. II. 3.* schon sehr merklich zersetzt war.

In Bezug auf die Zersetzung bildeten sich in den Flaschen ferner, durch beide Reihen *A.* und *B.*, Mittelglieder, in welchen sich: Essig aus geschmolzenem essigsaurem Natron, Concentration der Eisenflüssigkeit und überschüssige Essigsäure als Zersetzungsfactoren von umgekehrt höherem Werthe zeigten, als die Folge, in welcher sie eben genannt wurden. Alle Eisenflüssigkeiten, die mit

Säure aus käuflichem essigsaurem Natron bereitet waren, zeigten eine Zersetzbarkeit von mittlerer Grösse.

Die fünf gestellten Fragen aber wurden durch die Versuche dahin beantwortet:

a) Die geringere oder grössere Reinheit des Eisens scheint die Zersetzbarkeit des *Liq. Ferr. acet.* nicht zu bedingen. Während Clavierdrath als ein reineres Eisen, als die Bohrspäne angesehen werden muss, hat sich gerade der Liquor aus dieser ersteren Eisenart am frühesten zersetzt, indessen der aus Bohrspänen beziehungsweise unzersetzt blieb.

b) Auch die Frage: Uebt die Essigsäure verschiedenen Ursprungs verschiedenen Einfluss auf die Zersetzbarkeit der essigsauren Eisenflüssigkeit? glaubte ich aufstellen und beantworten zu müssen, weil es mir möglich schien, dass die Essigsäure, gleich andern bekannten Verbindungen, z. B. Terpentinöl, Phosphorsäure u. dergl. m. durch die Einwirkung einer höheren Temperatur, der sie bei dem Schmelzen in der Verbindung als essigsaures Natron, ausgesetzt wird, einer Modification unterliege. Die Resultate meiner Versuche scheinen wirklich das Dasein einer solchen Modification anzudeuten, denn von allen essigsauren Eisenflüssigkeiten begann die Zersetzung zuerst in denen, welche mit Essigsäure aus geschmolzenem essigsaurem Natron dargestellt waren, während diejenigen, welche mit Essigsäure aus nicht geschmolzenem essigsaurem Natron entsprungen waren, der Zersetzung ganz oder theilweise widerstanden. Das essigsaure Natron beider aber war durch die Sättigung desselben kohlensauren Natrons mit demselben rohen Essigsprit gewonnen.

c) Die Zersetzung der Eisenflüssigkeit wird durch einen Ueberschuss von Essigsäure auf das Auffälligste beschleunigt.

d) Wenn auch aus dem Versuche zur Beantwortung der Frage: Welchen Einfluss die Temperatur während der Bereitung des Eisenoxydhydrats auf die Haltbarkeit der essigsauren Eisenflüssigkeit habe, das Resultat hervorzugehen scheint, dass eine höhere Temperatur eine

leichtere Zersetzbarkeit der Eisenflüssigkeit bedinge, so wird das Ausschliessliche dieser Antwort doch dadurch etwas geschwächt, dass das bei höherer Temperatur dargestellte Eisenoxydhydrat, auch stärker abgepresst, also trockner geworden war.

e) Zweifellos aber ist die Beantwortung der Frage: Welchen Einfluss hat die Concentration der essigsauren Eisenflüssigkeit auf deren Zersetzbarkeit? Die Antwort lautet dahin: Je höher das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit ist, desto mehr ist sie der Zersetzung unterworfen.

Im Ganzen werden die Erfahrungen Becker's über die essigsaure Eisenflüssigkeit durch die meinigen bestätigt. Auch von Becker werden Temperatur, Concentration und Ueberschuss von Essigsäure als Ursachen der Zersetzung angegeben; nur muss ich noch hinzufügen, dass eine ungünstige, entweder zu hohe oder zu niedere Temperatur bei Darstellung des Eisenoxydhydrats von vorn herein, wo nicht das Misslingen der Arbeit, d. h. eine fast gänzliche Unauflöslichkeit des Hydrats in Essigsäure, so doch die Disposition der fertigen Eisenauflösung zur Zersetzung zur Folge hat.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf den *Liq. Ferr. acet.* habe ich keine Versuche angestellt. Sie scheinen schwierig, weil die Wirkung des Lichtes von der gleichzeitigen Wirkung der Wärme kaum zu trennen sind.

Ueber Aschenbestandtheile und Destillationsproducte einiger Torfarten aus der Nähe Berlins;

von

Dr. H. Jaeckel.

Bereits seit längerer Zeit mit Untersuchung der chemischen Verhältnisse des in der Nähe von Berlin auftretenden Torfes beschäftigt, erlaube ich mir hier eine kurze Zusammenstellung der bisher von mir erhaltenen Resultate,