

Umwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid mittels Salpetersäure;

von

Dr. Geiseler,
Apotheker zu Königsberg i. d. N.

Das Eisenchlorid wird gewöhnlich mittelst Salpetersäure nach der auch in der Preussischen Pharmakopöe unter *Liquor ferri sesquichlorati* gegebenen Vorschrift durch Erhitzen einer mit Salzsäure vermischten Eisenchlorürlösung und allmäligen Zusatz von Salpetersäure bereitet. Jeder praktische Pharmaceut weiss, dass, wenn so verfahren wird, ein Zeitpunkt eintritt, in welchem die Flüssigkeit stark aufschäumt und, falls nicht ein sehr grosses Gefäss bei der Bereitung angewendet ist, übersteigt. Mit dem aufgehörenden Aufschäumen ist fast immer die Operation beendet, die Ueberführung des Chlorürs in Chlorid vollständig bewirkt. Das Aufschäumen hat darin seinen Grund, dass alle auflösbaren Eisenoxydulsalze und die denselben entsprechenden Chlorüre, Bromüre u. s. w. die Eigenschaft haben, sobald nur etwas Salpetersäure von ihnen zu Stickstoffoxyd reducirt ist, dieses festzuhalten und mit ihm zu einer schwarzen Verbindung zusammenzutreten, die bei fortgesetztem Erhitzen und bei Anwesenheit überschüssiger Säure plötzlich zersetzt und rasch zerlegt, auch plötzlich eine grosse Menge Stickgas entbindet, das die ganze Flüssigkeit durchdringend ein starkes Aufschäumen zur Folge hat. Dass das dabei entweichende Gas nicht Stickstoffoxyd, sondern Stickstoff ist, lässt sich aus Peligot's Ermittlungen schliessen, der die schwarze Verbindung des Stickstoffoxyds mit dem Eisenoxydul als eine constante, aus 1 Aeq. Stickstoffoxyd und 4 Aeq. des Oxyduls bestehende erkannt hat, in der also gerade so viel Stickstoffoxyd enthalten ist, dass der Sauerstoff desselben hinreicht, um das Oxydul in Oxyd (resp. das Chlorür in Chlorid) zu verwandeln. $4(\text{FeO}) + \text{NO}^2 = 2(\text{Fe}^2\text{O}^3) + \text{N}$.

Um nun das unangenehme und oft Verlust zur Folge habende Aufschäumen und Uebersteigen der durch Salpetersäure in Eisenchloridlösung zu verwandelnden Eisenchlorürlösung zu vermeiden, schien es mir zweckmässig, die Flüssigkeit nur sehr schwach zu erwärmen. Ich erreichte indessen dadurch meinen Endzweck nicht, machte aber die Bemerkung, dass das Aufschäumen immer bei einem gewissen Grade der Concentration der Eisenchlorürlösung eintrat. Diesen Concentrationsgrad suchte ich festzustellen und fand, dass das Aufschäumen immer eintrat, wenn die Eisenchlorürlösung bei $+ 14^{\circ}$ R. ein spec. Gew. von 1,30 erreicht hatte; ich fand aber auch, dass bei diesem Concentrationsgrade die Eisenchlorürlösung sehr gut ohne Erhitzung durch Salpetersäure in Eisenchloridlösung verwandelt wurde. Gewöhnlich setzt man der Eisenchlorürlösung, sobald sie erwärmt ist, Salpetersäure zu und fährt mit diesem Zusatze in Zwischenräumen fort. Die Oxydation macht dadurch aber nur geringe Fortschritte und da durch die allmäligen Zusätze von Salpetersäure diese in ziemlich bedeutender Menge vorhanden ist, so erfolgt bei dem eben erwähnten Concentrationsgrade die Einwirkung sehr stürmisch. Das stürmende Aufbrausen mildert sich dagegen bedeutend, wenn mit dem Zusatze von Salpetersäure und zwar tropfenweise erst begonnen wird, nachdem die angeführte Concentration erreicht ist. Man kann dann die Flüssigkeit immerhin ganz erkalten lassen und allmähig Salpetersäure hinzumischen. Bei jedem Zusatze entsteht schwarze Färbung und Aufschäumen, das aber bei Anwesenheit einer geringen Menge von Salpetersäure nur schwach ist und sich so lange, ohne dass ein Uebersteigen zu befürchten ist, wiederholt, bis alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt ist; es ist nur dafür zu sorgen, dass freie Salzsäure vorhanden ist und insofern ist es gerathen, die Eisenchlorürlösung für sich zu concentriren und dann ein Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure und Salpetersäure zur Bewirkung der Oxydation allmähig hinzuzusetzen. Dass hierbei das stickstoffoxydhal-

tige Eisenoxydul zuerst in Oxyd und dann durch das Chlor der Salzsäure, deren Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Oxyds Wasser bildet, in Eisenchlorid übergeführt wird, bedarf keiner weiteren Erörterung; ebenso versteht sich von selbst, dass durch Abdampfen die Eisenchloridlösung auf den gewünschten Concentrationspunct gebracht werden kann.

Die Ueberführung der Eisenchlorürlösung, die bis auf ein spec. Gew. von 1,3 concentrirt ist, in Eisenchloridlösung kann auch nach einer sehr interessanten, zu einem Collegienversuche sich eignenden Methode bewirkt werden, wenn man auf 12 Theile derselben ein Gemisch aus 3 Theilen Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 3 Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. so giesst, dass das Säuregemisch über der Eisenchlorürlösung steht. Es bildet sich da an den Berührungsflächen der beiden Flüssigkeiten eine Schicht der schwarzen Verbindung des Eisenoxyduls mit dem Stickstoffoxyd. Diese Schicht löst sich in dem überstehenden Säuregemisch auf und wird Eisenchlorid, während an der Grenze beider Flüssigkeiten eine neue Schicht entsteht, die wiederum aufgelöst wird und so die Bildung und Auflösung der schwarzen Verbindung so lange veranlasst, bis alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt ist. Wie bei der Darstellung der Schwefelsäure das Stickstoffoxydgas den Sauerstoff auf die schweflige Säure überträgt und diese in Schwefelsäure verwandelt, so vermittelt das Stickstoffoxyd hier sichtlich den Uebergang des Eisenoxyduls in Eisenoxyd.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wenn der nach Vorschrift der *Pharmacopoea borussica* bereitete, also verdünnte, *Liquor ferri chlorati* mit 3 Theilen Salzsäure und 3 Theilen Salpetersäure gemischt in einem offenen Gefässe einige Monate sich selbst überlassen bleibt, die Verwandlung in Chlorid ohne weiteres Zuthun von selbst geschieht. Salpetersäure und Salzsäure können unzersetzt nicht neben einander bestehen, das bei der Zersetzung frei werdende

Chlor verwandelt allmählig alles Eisenchlorür in Eisenchlorid.



Ueber Ausmittlung einer Arsenikvergiftung;

von

Zippel in Stargard.



Es ist neuerdings von verschiedenen Seiten auf die Nothwendigkeit hingewiesen worden, dass man sich bei chemisch-gerichtlichen Untersuchungen nicht darauf beschränken solle, bloss den Magen nebst Contentis zu untersuchen, sondern dass es nothwendig sei, die Untersuchung auf andere Organe auszudehnen. Dr. A. L. Buchner führt an, dass er bei einer Untersuchung auf Arsenik im Magen nur Spuren, dagegen in den untersten Theilen des Dickdarms eine leicht erweisliche Menge Arsenik gefunden habe. Hierzu führe ich an, dass ich im Jahre 1851 Gelegenheit hatte, eine ähnliche Wahrnehmung zu machen. Im Februar 1851 wurde mir die chemische Untersuchung der Eingeweide einer jungen Frau, welche muthmaasslich an Arsenik gestorben war, übertragen. Der Frau waren beim Erkranken Emulsionen mit *Natrum phosph.* und später *Ferrum hydr. in aq.* gereicht worden; der Tod war am vierten Tage erfolgt, nachdem sie, wie natürlich, anhaltende und heftige Ausleerungen gehabt hatte. Die Ausgrabung der Leiche war nach vier Jahren geschehen. Behufs der Untersuchung wurden übergeben: 1) Magen und Darmcanal, 2) Leber, Milz und Nieren. Arsenik in Substanz konnte im Magen nicht vorgefunden werden. Die Untersuchung wurde zuerst mit dem Magen und Darmcanale nach der Anleitung von Wöhler und Siebold unternommen (die Schneider'sche Methode war damals noch nicht bekannt); das Arsen konnte deutlich durch den Marsh'schen Apparat nachgewiesen werden, indem deutliche, wenn auch schwache Arsenikspiegel erhalten wurden. Es wurde von