

*) J. Lefort, welcher in letzter Zeit eine neue Arbeit über das Emetin veröffentlicht hat, giebt für die Zusammensetzung der von ihm analysirten salzsauren Verbindung die Formel $C^{10}H^{14}N^2O^{10}, HCl$ (vgl. *Hager's pharm. Centralhalle*. 1869. S. 220, wo auch die von Lefort befolgte Bereitungsmethode mitgetheilt ist).

Ferrum. (Mars, Chalybs. Eisen.)

Fe = 28.

Ein sehr strengflüssiges Metall von mittlerem spec. Gew. (= 7,7) und bekanntem äusseren Ansehen, wird in der Pharmacie in der Form von Feilspänen (*Limatura Ferri*) und von äusserst feinem Pulver, welches entweder auf mechanischem Wege (*Ferrum subtilissime pulveratum s. alcoholisatum*), oder auf chemischem Wege (*Ferrum hydrogenio reductum*) gewonnen worden, benutzt.

Officinelle
Formen.

Limatura Ferri ist als solche leicht am äussern Ansehen zu erkennen. Soll dieselbe zur Darstellung von Eisenpulver benutzt werden, so muss man beim Einkauf wesentlich darauf sehen, dass die Eisenfeile von sandigen und ähnlichen Einmengungen möglichst frei sei, auch von Schmiedeeisen, nicht aber von Gusseisen abstamme, somit bei der Digestion mit der 6fachen Menge offic. reiner Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt worden, möglichst wenig Ungelöstes zurückbleibe und dabei nicht sehr übelriechendes Wasserstoffgas sich entwickle. Aus Werkstätten entnommen, wo nicht ausschliesslich Eisen, sondern auch Kupfer und Messing verarbeitet werden, können die Eisenfeilspäne Kupfer- und Messingtheile eingemengt enthalten. Eine einfache Lupe reicht mehrentheils schon hin, um solche Einmengungen zu erkennen; am unzweifelhaftesten können sie aber allerdings auf chemischem Wege, wie weiterhin näher angegeben, nachgewiesen werden. Bei Verwendung der Eisenfeilspäne zur Bereitung von nachträglich zu filtrirenden Eisenlösungen ist übrigens die Anwendung von Gusseisenspänen und ebenso ein geringer Kupfergehalt der Späne ohne Belang, da bei überschüssig vorhandenem metallischen Eisen Kupfer in die Lösung nicht übergeht, weniger sicher ist aber dies mit Zink der Fall.

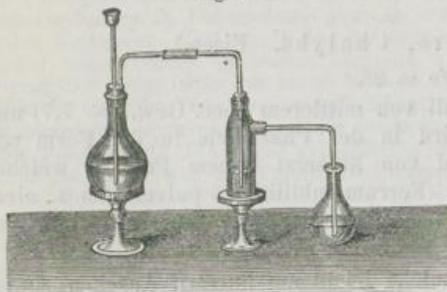
Ferrum pulveratum ist ein sehr feines eisengraues, metallischglänzendes schweres Pulver; auf einem flachen dünnen Porzellanschälchen bis zum Glühen erhitzt zu einem röthlichen Rückstand verglimmend; in der 6fachen Menge offic. reiner Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt wird, eingetragen, unter Entwicklung von mehr oder weniger riechendem Wasserstoffgas und Zurücklassung eines nur geringen Rückstandes sich lösend zu einer Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren blassbläulichgrün gefärbt erscheint und worin, auch nach sehr starker Verdünnung, aufgelöstes rothes Blutlaugensalz eine tiefblane Färbung veranlasst. — Behufs näherer Prüfung des Präparats verfährt man folgendermaassen.

a. Man wägt 6 Grmm. von dem Eisenpulver ab, schüttet es in einen Kolben von passender Grösse, übergiesst mit etwas destillirtem Wasser, verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstöpsel, in dessen eine Oeffnung eine lange Trichterröhre, welche bis in das Wasser reicht, in die andere der kurze Schenkel eines Gasableitungsrohres eingelassen ist, giebt dann durch die Trichterröhre allmählig höchstens das fünffache Gewicht (30 Grmm.), d. h. eine zur Auflösung alles Eisens unzureichende Menge offic. reiner Salzsäure von 25% Säuregehalt hinzu und lässt das sich entwickelnde Gas zunächst durch eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd (etwa 1 Grmm. Salz in 100 Grmm. Wasser und die erforderliche Menge Salmiakgeist, um den anfangs entstehenden Niederschlag wieder zu lösen), und darauf durch

Prüfung auf
Schwefel.

Arsen und Phosphor. eine in gleichem Grade verdünnte Lösung von Hüllenstein strömen (Fig. 17). Eine in ersterer Flüssigkeit entstehende gelbe Trübung verräth Schwefelwasserstoffgas, folglich einen Schwefelgehalt des Eisens; eine in der letztern Lösung entstehende Schwärzung verräth Arsenwasserstoff oder auch Phosphorwasserstoffgas, somit einen Gehalt des Eisens an Arsen oder an Phosphor oder an beiden zugleich. Im erstern Falle enthält die Flüssigkeit neben überschüssigem Silbersalz arsenige Säure, im zweiten Phosphorsäure. Um erstere zu erkennen, fällt man das Silber heiss durch Salzsäure aus, filtrirt und giebt zu dem silberfreien Filtrate Schwefelwasserstoffwasser. Behufs Erkennung der Phosphorsäure kann die

Fig. 17.



von dem etwaigen Schwefelarsen-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit nach geschickterer theilweiser Verdunstung und Uebersättigung mit Aetzammoniak mit ammoniakalischer Bittersalzlösung geprüft werden.

Prüfung auf Kupfer und Blei.

b. Sobald bei dem vorhergehenden Versuche die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Eisenpulver aufgehört hat und der Apparat auseinander genommen ist, verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit (α) von dem Ungelösten behutsam ab, spült letzteres in ein Becherglas ein, lässt von Neuem absetzen und giebt die überstehende Flüssigkeit der erstern zu. Auf den Rückstand giesst man nun $\frac{1}{3}$ soviel Salzsäure auf, als zuerst angewandt worden, fügt ein wenig Salpetersäure hinzu und lässt das Ganze bei gelinder Wärme eintrocknen. Die zurückgebliebene Salzmasse wird mit destillirtem Wasser, dem ein wenig Salzsäure zugesetzt wird, ausgekocht und in einen Setzkolben abfiltrirt. Das klare Filtrat darf beim Vermischen mit einem Uebermaasse von gutem Schwefelwasserstoffwasser keinerlei farbige Trübung (eine weisse Trübung entsteht jedenfalls und rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her) und ähnliche Fällung erleiden, welche auf anderweitige fremde Metalle hinweisen und somit eine weitere specielle Prüfung des farbigen Niederschlages erfordern würde. Wenn in solchem Falle der Niederschlag dunkelfarbig erscheint, so wird die nähere Prüfung wesentlich auf Kupfer zu richten sein. Zu diesem Behufe lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit so weit wie thunlich ab, giesst nochmals Schwefelwasserstoffwasser auf, lässt absetzen, giesst ab, giebt den Niederschlag in ein Porzellanschälchen, giesst etwas offic. reine Salpetersäure auf, lässt im Wasserbade abdunsten und nimmt den nunmehrigen Rückstand mit Salmiakgeist auf — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die ammoniakalische Mischung blau oder bläulich. — Ist eine blaue oder bläuliche Färbung nicht eingetreten, Kupfer folglich nicht vorhanden, so gebe man zu der ammoniakalischen Mischung, gleichviel ob dieselbe klar oder trübe erscheint, etwas reine Aetzkalklösung, koche auf, bis alles Ammoniak ausgetrieben, verdünne die alkalische Flüssigkeit mit Wasser, filtrire und versetze das Filtrat mit etwas Natriumsulphhydratlösung — eine eintretende schwarze Trübung weist auf die Anwesenheit von Blei hin.

Zur speciellen Prüfung des Eisenpulvers auf Blei schreibt H. Hager folgendes Verfahren vor: man übergiesst in einem Porzellanschälchen $\frac{1}{2}$ Grmm. von dem Eisenpulver mit einigen C. C. Wasser, giebt nach und nach 4 C. C. offic. reine Salzsäure von 25% Säuregehalt, später 3 C. C. offic. reine Salpetersäure hinzu und lässt nach erfolgter Lösung bis auf etwa $\frac{1}{4}$ Volum verdunsten. Der Rückstand wird durch tropfenweisen Zusatz von Aetzammoniak fast neutralisirt, darauf 5–6 Grmm. essigsäures Natron und 35–40 C. C. Wasser hinzugegeben, das Gemisch 4–5 Minuten gekocht, filtrirt und das Filtrat mit aufgelöstem chromsauren Kalk geprüft — je nach der Menge vorhandenen Bleies entsteht sofort oder nach mehreren Minuten eine gelbe Trübung oder ein solcher Niederschlag (Pharm. Centralhalle. 1870. S. 103.)

Die vermischten salzsauren Flüssigkeiten (α) werden in einem Becherglase ebenfalls mit Salpetersäure versetzt und bei gelinder Wärme eintrocknen gelassen.

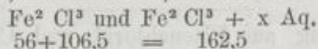
Der Rückstand wird mit einem Uebermaasse von verdünnter Aetzkali- oder Aetz-
natronlösung ausgekocht, darauf filtrirt und das Filtrat mit Natriumsulphydratlösung
geprüft — es darf keine weisse Trübung eintreten. Gegenfalls ist Zink vor-
handen. Prüfung auf
Zink.

Ferrum hydrogenio reductum ist ein sehr feines, schwarzes,
glanzloses schweres Pulver, beim Erhitzen an der Luft zu Eisenoxyd ver-
glimmend. In erwärmter verdünnter Salzsäure rasch und vollständig lös-
lich unter Entwicklung von fast geruchlosem Wasserstoffgase zu einer
blassbläulichgrünen Flüssigkeit, welche auch nach sehr starker Verdünnung
durch eine Lösung von rothem Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird. —
Geht die Lösung ohne Gasentwicklung vor sich und ist dieselbe gelb
gefärbt, so ist das betreffende Präparat nicht aus Eisenoxyd durch Wasser-
stoffgas reducirtes Eisen, sondern Eisenoxydoxydul (Eisenmohr).

Anderweitige Prüfungen können erforderlichenfalls wie bei dem vor-
hergehenden Präparate ausgeführt werden.

Ferrum chloratum fuscum.

(Ferrum sesquichloratum, Chloretum ferricum. Anderthalb-
Chloreisen, Eisenchlorid, salzsaures Eisenoxyd.)



Metallisch glänzende irisirende Blättchen oder dunkelbraune strahlig-
krystallinische Massen, wenn auf trockenem Wege gewonnen, oder orange-
farbene, krystallinische, in der Wärme schmelzende Massen von abwei-
chendem Wassergehalte, wenn auf nassem Wege dargestellt. In Wasser,
Weingeist und Aether löslich; die wässrige Lösung ist braungelb, röthet
Lackmuspapier, wird auch nach sehr grosser Verdünnung durch gelbes
Blutlaugensalz tiefblau, durch Silberlösung käsigweiss gefällt.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Eine wässrige Lösung von Eisenchlorid (nahehin 44 % wasserleeres
Chlorid oder 15 % Eisen enthaltend) führt in Ph. Bor. (ed. VII) den
Namen Ferrum sesquichloratum solutum (Liquor Ferri sesqui-
chlorati Ph. Bor. ed. VI., Oleum Martis Antiq.); deren specif. Gew. soll
sein = 1,480 bis 1,484 bei 15° C. Die chemische Constitution dieses
Präparats ist demnach ausdrückbar durch die Formel $\text{Fe}^2 \text{Cl}^3 + 210 \frac{1}{2} \text{ Aq.}$
= 373.

Flüssiges
Eisenchlorid
der Pharma-
kopöen.

Hiermit stimmt überein Ph. Germ., nicht aber Ph. Helv., welche ein spec.
Gew. = 1,283, also einen Gehalt von nur 30 % trockenem Chlorid (= 10 % Eisen),
verschreibt, ferner Ph. Austr. und Gall. mit einem spec. Gew. = 1,26 und 27 $\frac{1}{2}$ %
trockenen Chlorid (= 9 % Eisen). Das Präparat der Ph. Ross. soll ein spec. Gew.
= 1,365—1,370 haben; der Eisenchloridgehalt beträgt in solchem Falle 36 bis
36 $\frac{1}{2}$ %, der Eisengehalt 12 $\frac{1}{2}$ % (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 832). Der
Ferri perchloridi Liquor Ph. Brit. soll ein spec. Gew. haben = 1,338 bei 15° C.,
was nahehin 33 $\frac{1}{2}$ % Eisenchlorid = 11 $\frac{1}{2}$ % Eisen entspricht.

Es ist eine dunkelgelbrothe schwere Flüssigkeit, wovon ein Tropfen
mit mehr denn 100 C. C. Wasser verdünnt diesem die Eigenschaft ertheilt,
durch Höllesteinlösung käsig weiss, durch gelbes Blutlaugensalz blau ge-
fällt zu werden.

Behufs näherer Prüfung verdünnt man etwa 4 Grmm. von dem Liquor mit
60—80 C. C. Wasser, giesst die Mischung in ein anderes Gefäss, worin sich 12—15
Gramme (oder 15 C. C.) Aetzammoniakflüssigkeit befinden, erwärmt unter Um-

schütteln, filtrirt dann, lässt das farblose Filtrat bis auf etwa den vierten Theil verdunsten und prüft diesen Rest auf

Prüfung der Eisenchloridlösung. feuerbeständige Einmengungen: durch Verdunsten einer kleinen Probe auf Platinblech und Glühen des Rückstandes — es darf nichts zurückbleiben;

fremde Metalle (Kupfer, Zink): durch Vermischen eines Theils mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Trübung noch Fällung eintreten;

Salpetersäure: durch Vermischen eines Theils mit gesättigter Eisenvitriollösung und nachherigem behutsamen Zusatz eines gleichen Volums reiner concentrirter Schwefelsäure — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine dunkle Zone sich zeigen;

Schwefelsäure: man verdünnt in einem Reagircyliner etwas Chlorbaryumlösung mit Wasser, giebt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und dann etwas von der concentrirten Flüssigkeit — es darf keine Fällung stattfinden.

Die Eisenchloridlösung kann unter Umständen eine nicht unerhebliche Menge von Eisenoxyd oder von Chlorwasserstoffsäure enthalten. Das erstere erkennt man daran, dass das Präparat mit dem mehrfachen Gewichte stärksten Weingeistes keine dauernde klare Mischung liefert; bei nicht vorhandenem Eisenoxyd ergibt sich das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure, wenn etwas von dem Präparate nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser mit gleichviel dreibasisch-phosphorsaurer Magnesia (vgl. S. 65) digerirt und die Mischung darauf filtrirt wird — das eisenfreie Filtrat darf kaum sauer reagieren.

Eisen-Salmiak.

Ein inniges Gemeng aus Eisenchlorid und Chlorammonium in dem Verhältnisse von 1:12 ist der sogenannte Eisensalmiak (Ammoniacum hydrochloratum ferratum Ph. Bor., Sal Ammoniacum martiatum, Ferrum sesquichloratum c. Ammonio chlorato), welcher ehemals durch Sublimation bereitet, daher auch Flores Salis ammoniaci martiales genannt wurde.

Es ist ein krystallinisches, orangegelbes Pulver, mit Wasser eine ähnlich gefärbte Lösung liefernd, womit Aetzkalkflüssigkeit einen starken Geruch nach Ammoniak entwickelt unter Bildung eines voluminösen rostfarbenen Niederschlages. Etwas von der sehr stark verdünnten und, wenn nöthig, klar filtrirten Lösung in einzelnen Antheilen mit gelbem Blutlaugensalz und mit Höllensteinlösung versetzt, wird im ersten Falle tiefblau, im zweiten käsig weiss gefällt.

Die nähere Prüfung geschieht erforderlichen Falls mit

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkölbchen einige Gramme von dem Präparate mit der 4–6fachen Menge destillirten Wassers und schüttelt — die Lösung muss vollständig oder doch fast vollständig geschehen. Ein reichlicher rostfarbener unlöslicher Rückstand würde auf eine theilweise Zersetzung in Folge zu starker Erhitzung beim Eintrocknen hinweisen.

b. Schwefelammonium: man versetzt die im Vorhergehenden gewonnene, gleichviel klare oder trübe Lösung, nachdem sie noch etwas verdünnt worden und dieselbe bei Prüfung einer kleinen Probe mit aufgelöstem rothen Blutlaugensalz als frei von Eisenchlorid sich erwiesen, mit Salmiakgeist in Uebermaass, schüttelt das Gemisch wohl um, filtrirt und giebt zu dem farblosen Filtrate etwas Schwefelammoniumflüssigkeit — es darf keinerlei Trübung eintreten, welche, wenn weiss, auf Zink, wenn schwarzbraun, auf Kupfer hinweisen würde.

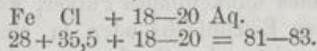
Quantitative Prüfung.

Anm. Will man den vorschriftsmässigen Eisengehalt des Präparats ($2\frac{1}{2}\%$ Ph. Bor.; $2\frac{1}{4}\%$ Ph. Germ.; $1\frac{1}{2}\%$ Ph. Helv.) durch quantitative Bestimmung controliren, so kann es auf die Art geschehen, dass man eine gewogene Menge (etwa 3 Grmm.) davon in einem Becherglase abwägt, in Wasser löst, die Lösung heiss mit Salmiakgeist in Ueberschuss versetzt, den Niederschlag durch Absetzenlassen, Abgiessen des überstehenden Wassers, wiederholtes Aufgiessen heissen Wassers u. s. w.

aussüsst, endlich in einem Filter von geglättetem Filtrirpapier sammelt, darin noch weiter aussüsst, endlich trocknet, glüht und wägt. Das Gewicht des geglähten Eisenoxyds durch 1,428 getheilt ergibt die entsprechende Menge reinen Eisens.

Ferrum chloratum viride.

(Chloretum ferrosum, Ferrum chloratum Ph. Bor. Eisenchlorür, Einfach-Chloreisen, salzsaures Eisenoxydul.)



Blassbläulichgrünes oder gelblichgrünliches, krystallinisch-krümeliges Pulver, in Wasser leicht löslich zu einer etwas trüben Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren eine bläulichgrüne Farbe zeigt und auch nach sehr grosser Verdünnung durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz blau gefärbt, durch Höllesteinlösung käsig weiss gefällt wird.

Erkennung
und Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkolben einige Gramme von dem Salze mit nahehin gleichviel oder etwas mehr Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure — es muss eine klare Lösung von blassbläulichgrüner Farbe geben. Neigt sich die Farbe stark in das Gelblichgrüne, so deutet dies auf einen übermässigen Gehalt an Eisenchlorid, dessen Anwesenheit übrigens nicht vollständig vermieden werden kann.

b. Weingeist: man tröpfelt etwas von der vorhergehenden klaren Lösung in höchstrectificirten Weingeist — es darf keine Fällung eintreten, gegenfalls sind im Weingeist unlösliche Salze (z. B. schwefelsaures Eisenoxydul) vorhanden.

c. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen Theil von der Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers es darf nur eine geringe weisse Trübung, in keinem Falle aber eine farbige sich zeigen.

d. Schwefelammonium: man giesst die eben erwähnte weisslich-trübe Mischung in eine Porzellanschale, kocht auf, giebt ein wenig Salpetersäure hinzu und fährt mit dem Erwärmen fort, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe mit etwas von einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz zusammengebracht nicht mehr blau reagirt, verdünnt hierauf mit etwas Wasser, fällt mit einem Ueberschuss von Salmiakgeist aus, filtrirt und giebt zu dem Filtrate einige Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit — die Mischung muss ungetrübt bleiben. Ein weisser Niederschlag würde auf Zinkgehalt hinweisen. — Die schwefelammoniumhaltige Mischung darf ferner auch durch kohlenensaures Natron weder unmittlbar noch beim Erwärmen gefällt werden (Abwesenheit von alkalischen Erden und Magnesia).

Eine wässrige Lösung von Eisenchlorür ist unter dem Namen Ferrum chloratum solutum (Liquor Ferri chlorati, fälschlich auch Liquor ferri oxydulati muriatici) officinell. Nach Ph. Bor. (ebenso Ph. Germ. und Russ.) soll das spec. Gew. = 1,226-1,230 sein, und der Eisengehalt nahehin 10% betragen. Die chemische Constitution des Präparats entspricht somit den Verhältnissen $\text{FeCl} + 216, 5 \text{ Aqu.} = 280$. — Es ist eine klare blassgrüne Flüssigkeit, welche durch Weingeist nicht getrübt, nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz dunkelblau gefärbt, durch Höllesteinlösung käsig weiss gefällt wird. Die nähere Prüfung kann wie im Vorhergehenden geschehen.

Eisen-
chlorür-
lösung.

Ferrum cyanatum coeruleum.

(Cyanetum ferroso-ferricum. Blaues Cyaneisen, reines Berlinerblau, Eisencyanür-cyanid mit veränderlichen Mengen Kalium-Eisencyanürs und Wassers.)

Erkennung
und

Mehr oder weniger grosse Massen von tiefblauer Farbe, auf dem frischen Bruche Kupferglanz zeigend, welcher jedoch beim Reiben verschwindet, oder, wenn zerrieben, feines dunkelblaues Pulver, wovon eine kleine Probe auf einem Streifen dünnen Eisenblechs oder in einem dünnen Porzellanschälchen über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt unter Verbreitung ungefärbter (nächster Unterschied von Indigo), gleichzeitig nach Ammoniak und Blausäure riechender Dämpfe verglimmt mit Hinterlassung einer rostfarbenen Asche, welche feuchtes Curcumapapier bräunt. Das Präparat ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich, ebenso auch in officineller Salpetersäure, durch welche auch die Farbe nicht zerstört wird, selbst beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser. Mit verdünnter Kalilauge erwärmt, geht die blaue Farbe in eine rostfarbige über.

Prüfung.

a. Chlorwasserstoffsäure: man breitet 1—2 Grmm. von dem fein zerriebenen Präparate in einem flachen dünnen Porzellanschälchen aus, erhitzt über der Lampe allmähig bis zum Glühen und lässt vollständig verglimmen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in erwärmte offic. reine Salzsäure eingetragen — unter schwachem Brausen muss die Lösung vollständig vor sich gehen. Gegenfalls enthält das Präparat in Salzsäure unlösliche Einmengungen (z. B. Gyps, Schwerspath).

b. Schwefelammonium: zu der vorstehenden salzsauren Flüssigkeit, gleichviel ob die Lösung vollständig ist oder nicht, wird ein wenig von einer gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali zugefügt, dann mit der Erwärmung bis zum Verschwinden allen Chlorgeruchs fortgefahren, die Flüssigkeit hierauf mit etwas Wasser verdünnt und, wenn nöthig, filtrirt. Das Filtrat wird in zwei Portionen getheilt, die eine Portion in erwärmte verdünnte Aetzkalilösung, die andere in erwärmten Salmiakgeist eingetragen. Beide alkalische Mischungen werden nach tüchtigem Schütteln filtrirt und beide Filtrate mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt — es darf in keinem Falle irgend eine Trübung eintreten, welche auf fremde metallhaltige Beimengungen hinweisen würde (Blei, wenn die kalihaltige Flüssigkeit schwarz, Kupfer, wenn die ammoniakalische Flüssigkeit, welche auch in solchem Falle bläulich gefärbt erscheinen würde, dunkelbraunschwarz getrübt wurde, Zink, wenn die eine oder die andere Flüssigkeit eine weisse Trübung erleidet).

c. Kohlensaures Natron: die im Vorhergehenden gewonnene ammoniakalische Flüssigkeit, gleichviel ob die ursprüngliche oder die bereits mit Schwefelammonium versetzte, nöthigenfalls aber klar filtrirte, wird mit aufgelöstem kohlensauren Natron vermischt — die Mischung muss ungetrübt bleiben. Ein weisser Niederschlag würde auf alkalische Erden (kohlensaurer Kalk, Baryt, Magnesia) hinweisen.

Cyaneisen-
haltige
Malerfarben.

Die im Handel unter dem Namen Pariserblau^{*)}, Berlinerblau, Erlangerblau, Hamburgerblau, Neublau vorkommenden blauen Malerfarben, ebenso auch manche Sorten Mineralblaues enthalten als färbendes Material blaues Cyaneisen, sind aber mehrentheils mit andern unwesentlichen Substanzen von geringem Werthe vermischt, lediglich um einen geringen Preis zu ermöglichen, dürfen

daher, wo es sich um die arzneiliche Anwendung des reinen blauen Cyaneisens handelt, niemals diesem letztern substituirt werden. Ein allgemeines Erkennungszeichen solcher blaues Cyaneisen enthaltenden Farbmaterialien ist deren Verhalten gegen erwärmte verdünnte Kalilauge, wodurch die blaue Farbe sogleich zerstört wird, was darauf beruht, dass das darin enthaltene Eisencyanürcyanid mit Kalihydrat in Kalium-Eisencyanür (gelbes Blutlaugensalz), welches in Lösung übergeht, und braunes Eisenoxydhydrat, welches abgeschieden wird, sich umsetzt. Die weitere nähere Untersuchung geschieht am besten in der unter a und b beschriebenen Weise. — Auch auf durch Cyaneisen blau gefärbten Stoffen wird durch verdünnte Kalilauge die blaue Farbe zerstört und in eine rostfarbige übergeführt, während Chlorwasser und Chlorkalklösung die Farbe unverändert lassen. Noch ein anderes Mittel, um an einem blau gefärbten Stoffe zu erkennen, ob das färbende Material Berlinerblau ist, hat neuerdings Nicklés angegeben. Man betupft den Stoff mit dem nassen Stöpsel eines Fläschchens, worin eine wässrige Lösung von Fluorkalium enthalten, und leitet einen Strom von Wasserdampf auf die befeuchtete Stelle — bei Gegenwart von Berlinerblau entsteht ein weisser Flecken durch Zersetzung desselben. Indigblau und Anilinblau werden nicht verändert (Dingler's Journ. B. 190. S. 341).

*) Unter dem Namen Bleu de Paris ist auch in letzterer Zeit ein Farbmaterial in den Handel gekommen, welches der Gruppe der Anilinfarben angehört.

Ferrum iodatum.

(Iodetum s. Ioduretum ferrosus. Eisenjodür.)

FeJ = 155.

Grauschwarze plattenförmige Masse oder Bruchstücke davon, auf dem frischen Bruche strahlig-krystallinisch erscheinend, den Geruch nach Jod darbietend und beim Erhitzen eines Bruchstückchens in einem trockenen Reagircylinder violette Joddämpfe ausgebend. In Wasser, wenn seit kurzem bereitet, zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit löslich, wovon ein Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Nach längerer Aufbewahrung, besonders in undichten Gefässen, ist das Präparat nur theilweise zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit löslich, wovon ein Tropfen zunächst mit einigen Tropfen Chloroform, dann mit Wasser versetzt und geschüttelt, ersterem durch Abgabe von Jod eine carmoisinrothe Farbe ertheilt.

Charakteristische Kennzeichen.

Wegen der eben berührten Unbeständigkeit wird das Eisenjodür nur in Vermengung mit Milchzucker (1:4) als Ferrum iodatum saccharatum in den Apotheken vorräthig gehalten. Es ist, wenn zweckmässig bereitet (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 552), ein graulichweisses oder auch blassgelbliches Pulver, riecht schwach nach Jod, ist in Wasser vollständig löslich zu einer kaum oder wenig gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche durch Stärkelösung violettblau, durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird.

Ferrum oxydatum.

(Oxydum ferricum, Ferrum oxydatum rubrum, Crocus Martis adstringens. Eisenoxyd.)

Fe²O³ = 80.

Ein sehr feines rothes Pulver, welches beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder keine wahrnehmbare Veränderung zeigt, auch keine sauer reagirenden Dämpfe ausgiebt. In erwärmte officinelle Salzsäure eingetragen, wird es allmähig vollständig zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit gelöst, welche in vielem Wasser getropfelt diesem die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz gebläuet zu

Charakteristische Kennzeichen.

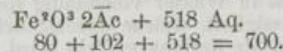
werden, und in Schwefelwasserstoffwasser getrüpfelt dieses nur weiss trübt. Wird der übrige Theil der Lösung mit einem Uebermaass von verdünntem Salmiakgeist versetzt, geschüttelt und filtrirt, so muss das Filtrat farblos erscheinen und darf durch Schwefelammonium und kohlen-saures Natron keine weitere Fällung erleiden.

*Rohes
Eisenoxyd.*

Unreines Eisenoxyd macht den wesentlichen Bestandtheil gewisser im Handel vorkommender rother Anstrichfarben, so des Colcothars, des Englischroths, des rothen Ockers, des Berlinerrothes und der Eisenmennige (ein Gemeng aus gemahlenem Blutstein und geschlemmtem rothen Bolus). — In einem Reagircylinder bis zum Glühen erhitzt, liefern diese Eisenoxyde häufig Lackmus rühende Dämpfe. Von Salzsäure werden sie mehrentheils nur unvollständig aufgenommen, die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit verhält sich gegen gelbes Blutlaugensalz wie im Vorhergehenden angegeben. Nicht selten sind dieselben aber auch arsensäurehaltig, und wohl auch kupfer- und zinkhaltig. Behufs specieller Prüfung nach diesen Richtungen hin übergiesst man in einer Porcellan- oder Eisenblechschaale 10 Grmm. von der fraglichen Anstrichfarbe mit dem Dreifachen einer Mischung aus 1 Th. officineller Kalilauge und 3 Th. Wasser, lässt unter Umrühren eintrocknen, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrirt und schneift Schaale, Filter und dessen Inhalt wiederholt mit Wasser aus. Von dem in einem Setzkolben aufgefangenen Filtrate giesst man zunächst etwas in Schwefelwasserstoffwasser — eine weisse Trübung würde auf Zink, eine schwarze auf Blei hinweisen. Der übrige Theil des alkalischen Filtrats wird mit reiner Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, ein bohngrosses Stückchen schwefelig-saures Natron hinzugegeben, das Ganze eine Zeit lang digerirt, darauf in eine Porzellanschale ausgegossen und bis nahe zur Trockne verdunsten gelassen. Man übergiesst den salzigen Rückstand mit nahehin 30 Grmm. offic. reiner Salzsäure, rührt um, giesst dann die Flüssigkeit von dem ungelösten Salze in einen kleinen Destillirkolben ab, destillirt in der S. 139 angegebenen Weise ab und versetzt das Destillat mit einem gleichen Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers — eine sich einstellende gelbe Färbung und Fällung beweist die Anwesenheit von Arsen. — Behufs der Prüfung auf Kupfergehalt bringt man das beim Abfiltriren der alkalischen Flüssigkeit in dem Filter zurückgebliebene Eisenoxyd in ein Kölbchen, übergiesst mit verdünntem Salmiakgeist, digerirt eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln und filtrirt abermals — das Filtrat erscheint bei Abwesenheit von Kupfer farblos, erleidet auch durch Schwefelammonium keine farbige Fällung; gegenfalls ist das ammoniakalische Filtrat bläulich gefärbt und wird durch Schwefelammonium dunkelfarbig getrübt.

Ferrum oxydatum aceticum solutum.

(Acetas ferri liquidus, Liquor Ferri oxydati acetici.
Essigsäure Eisenoxydflüssigkeit.)



*Erkennung
und Prüfung.*

Klare, dunkelbraunrothe Flüssigkeit, welche besonders beim Erwärmen stark nach Essigsäure riecht, und wovon ein Tropfen nach vorgängigem Zusatze eines Tropfens Salzsäure vielem Wasser die Eigenschaft ertheilt, durch eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalze tief blau gefärbt zu werden.

Specif. Gewicht: 1,134 bis 1,138 bei 15° C., und dem entsprechend ein Eisengehalt = 8 % (Ph. Bor., Germ., Russ.).

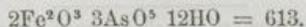
Aetzammoniak: man verdünnt eine Probe (4—5 Grmm.) mit destillirtem Wasser, erwärmt, fügt Aetzammoniakflüssigkeit in Ueberschuss hinzu, schüttelt und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein, darf durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Reaction erfahren und beim Verdunsten

keinen merklichen Rückstand zurücklassen. Ein klebriger, bei stärkerem Erhitzen verkohlender Rückstand würde auf eine Fruchtsäure oder auf Zucker hinweisen, welche bei nicht zu bedeutender Menge die vollständige Fällung des Eisenoxyds keinesweges verhindern.

Durch Verdunstenlassen der vorstehenden essigsäuren Eisenoxydlösung auf flachen Tellern in trockener Luft, bei sehr gelinder Wärme und Ausschluss der directen Sonnenstrahlen erhält man das trockene zweidrittelessigsäure Eisenoxyd (*Ferrum oxydatum aceticum siccum* = $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Ac}$, HO = 191) in feinen durchscheinenden Lamellen oder, wenn zerrieben, als glänzendes braunrothes Pulver von schwachem Geruche nach Essigsäure. Auf Platinblech erwärmt, giebt es saure entzündliche Dämpfe aus und hinterlässt braunschwarzes Eisenoxyd, woraus Wasser und destillirter Essig nichts aufnehmen. In Wasser ist es langsam aber fast vollständig löslich zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche mit Weingeist ohne Trübung mischbar ist.

Ferrum oxydatum arsenicum.

(*Arsenias ferrius*. Arsensaures Eisenoxyd.)

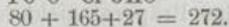
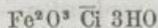


Weisses geruchloses Pulver; in einem trockenen Reagircyylinder erhitzt, Wasser abgebend und eine gelblichrothe Farbe annehmend; wird dieser gelbrothe Rückstand oder etwas davon mit etwas frisch gegläuhter Kohle gemengt und dieses Gemenge in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre oder in einem Reductionskölbchen (S. 14. Fig. 7) stark erhitzt, so sublimirt metallisches Arsen auf. In erwärmte offic. reine Salzsäure eingetragen, wird es mit gelber Farbe gelöst zu einer Flüssigkeit, wovon etwas in Wasser getropft diesem die Eigenschaft ertheilt, durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Wird der Rest der salzsauren Lösung in einem kleinen Setzkolben mit Wasser verdünnt, das Gefäss hierauf in heisses Wasser gestellt, dann Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen gelassen, so entsteht zunächst ein weisser (Schwefel), später ein gelber Niederschlag. — Wird etwas von dem Präparate mit dem mehrfachen Gewichte kohlsauren Kali-Natrons (vgl. unter Natro-Kalitar-taricum) gemengt im eisernen Löffel gegläuht, dann mit Wasser ausgezogen, filtrirt und das Filtrat nach vorgängiger schwacher Ansäuerung mit Essigsäure mit Höllesteinlösung geprüft, so entsteht ein braunrother Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd.

Charakteristische Kennzeichen.

Ferrum oxydatum citricum.

(*Citras ferrius*. Citronsaures Eisenoxyd.)



Durchscheinende, hellbraunrothe, unkrystallinische, schuppenförmige Massen oder, wenn zerrieben, ein Pulver von röthlichgelber Farbe. Auf Platinblech erhitzt, verkohlend, ohne vorher zu schmelzen, und bei weiterem Glühen rothes Eisenoxyd zurücklassend, welches nach dem Erkalten feuchtes Curcumapapier nicht bräunen darf (nächster Unterschied von Eisenwein-stein). In einem Reagircyylinder mit Wasser übergossen und durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmt, wird es zu einer röthlichgelben Flüssigkeit gelöst, wovon ein Tropfen in Wasser gegeben, diesem die Eigenschaft ertheilt, durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Wird der übrige Theil der Lösung mit Aetzkalkflüssigkeit bis

Charakteristische Kennzeichen.

zur alkalischen Reaction versetzt, so entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag, welcher beim Erhitzen bis zum Kochen zunimmt. Wird nun das Ganze auf ein Filter gegeben, so ist das Filtrat farblos. Theilt man dasselbe in zwei Theile, übersättigt die eine Portion mit Essigsäure und fügt dann essigsaure Kalilösung hinzu, so entsteht auch nach längerer Zeit kein Niederschlag (Abwesenheit von Weinsäure). Wird die zweite Portion mit einer Lösung von Chlorcalcium ausgefällt, filtrirt und das Filtrat gekocht, so entsteht eine weisse Trübung und ein flockiger Niederschlag (citronsaurer Kalk).

Citronsaures Eisenoxyd giebt mit citronsaurem Ammon ein Doppelsalz (Ferro-Ammonum citricum s. Ferrum oxydatum citricum ammoniatum), welches mit dem vorhergehenden Präparate im äussern Ansehen und dem chemischen Verhalten viel Uebereinstimmendes zeigt, aber wesentlich dadurch sich unterscheidet, dass es sowohl beim Erwärmen für sich allein, als auch mit Aetzkali-lösung Ammoniak, durch den Geruch wahrnehmbar, ausgiebt, auch an der Luft leichter Feuchtigkeit anzieht.

Das citronsaure Ammon-Eisenoxyd und ebenso auch das einfache citronsaure Eisenoxyd sind in der Ph. Ross. aufgenommen (vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 827).

Ferrum oxydatum hydricum.

(Hydras ferrius, Ferrum oxydatum fuscum, Crocus Martis aperitivus. Eisenoxydhydrat, braunes Eisenoxyd.)

Im Wesentlichen: $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{HO}$.

Erkennung
und

Sehr feines amorphes rothbraunes Pulver, geruch- und geschmacklos. Beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagireylinder über der Gas- oder Weingeistlampe Wasser abgebend, welches jedoch Lackmuspapier nicht röthen darf, dabei etwas röther werdend, sonst aber keine weitere Veränderung erleidend. In erwärmte officinelle reine Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen, unter schwachem Brausen sich lösend zu einer gelben Flüssigkeit, wovon etwas in vieles Wasser getropfelt, diesem die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz gebläuet zu werden, nicht aber durch rothes, es sei denn nach der ältern Vorschrift (Ph. Bor. ed. VI.) bereitet. Denn dieses letztere Präparat, das ursprünglich arzneilich angewandte, enthält stets etwas kohlen-saures Eisenoxydul.

Prüfung.

a. Wasser: man kocht in einem Kölbchen mit flachem Boden einige Gramme von dem Präparate mit reinem Wasser aus, lässt absetzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und lässt das Filtrat in einem Schälchen (Platin, Silber, Glas) verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgewaschen.

b. Kohlen-saures Ammon: man übergiesst den Rückstand in dem Kölbchen mit einer verdünnten Lösung von kohlen-saurem Ammon, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt abermals ab — das Filtrat muss vollkommen farblos sein (eine bläuliche Färbung würde auf Kupfer deuten), auch beim Hinzufügen einiger Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit farblos und ungetrübt bleiben (eine weisse Trübung würde auf Zink hinweisen).

Die Prüfung auf Arsengehalt (ebenso auch auf Blei) kann erforderlichen Falls ganz in der S. 158, wo von Eisenoxyd die Rede, beschriebenen Weise vorgenommen werden.

In der sechsten Ausgabe der preuss. Pharmakopöe war unter dem Namen Ferrum hydricum in aqua als Antidot bei Arsenikvergiftungen ein Präparat aufgenommen, welches aus ungetrocknetem in Wasser suspendirten amorphen Eisenoxydhydrat bestand. Die siebente Ausgabe der Pharmakopöe enthält dieses Präparat nicht, sondern an dessen Stelle und unter gleichem Namen ein Gemisch aus Eisenoxydhydrat, Magnesiahydrat, salzsaurer Magnesia und Wasser. Durch den Gehalt an letzterem Salz ist diese Mischung auch geeignet, bei Vergiftungen durch alkalische arsenikalische Präparate (z. B. Solutio Fowleri, Aqua arsenicalis Pearson, Kali arsenicum Macqueri) wirksam zu sein. Wirksamer als die salzsaure Magnesia in letzter Beziehung ist übrigens die essigsäure Magnesia, daher zur Darstellung des Präparats die essigsäure Eisenoxylösung der Eisenchloridlösung vorzuziehen sein dürfte. Das Präparat soll übrigens, nach Angabe der erwähnten Pharmakopöe, nicht vorrätzig gehalten, sondern in vorkommenden Fällen ex tempore durch Mischen von 30 Th. offic. Eisenchloridlösung mit einem sorgfältig bereiteten Gemisch aus 7 Th. gebrannter Magnesia und 133 Th. Wasser bereitet werden, weil Erfahrungen vorliegen, dass in Wasser suspendirtes amorphes Eisenoxydhydrat bei längerer Aufbewahrung in den dichtern krystallinischen Zustand übergeht und in Folge dessen seine absorbirende Wirksamkeit der arsenigen Säure gegenüber einbüsst. Da aber in den meisten Fällen, wo man des Präparats bedarf, Gefahr im Verzug ist, das sorgfältige Zerrühren der gebrannten Magnesia mit dem Wasser aber doch eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, so dürfte es jedenfalls sehr zweckmässig sein, mindestens die Magnesiamischung (Magnesia usta s. hydrica in aqua) vorrätzig zu halten, so dass es bei vorkommendem Falle nur des Zusammengiessens bedürfte. Giebt man aus dem oben erwähnten Grunde dem flüssigen essigsäuren Eisenoxyde vor dem flüssigen Eisenchloride den Vorzug, so würden an Stelle von 30 Th. des letztern 60 Th. von letzterem zu nehmen sein.

Antidot bei
Arsenikver-
giftungen.

In Betreff des in letzter Zeit als Heilmittel empfohlenen löslichen Eisenoxydhydrats (Ferrum oxydatum hydricum solutum s. dialysatum) hat H. Hager durch sehr sorgfältige Versuche nachgewiesen, dass es kein reines Eisenoxydhydrat, sondern ein überbasisches Eisenchlorid enthält, dessen Zusammensetzung nahehin den Verhältnissen $12(\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{HO}) + \text{FeCl}^3$ entspricht. Die Darstellung geschieht, bequemer als durch Dialyse, in folgender Weise. Man nimmt 85 Th. officinelle Eisenchloridlösung (spec. Gew. 1,480), verdünnt sie mit nahehin 800 Th. destillirten Wassers und füllt daraus das Eisenoxyd mit 120 Th. offic. Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960), welche zuvor mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt worden. Beide Flüssigkeiten werden bei einer 20° C. nicht übersteigenden Temperatur zusammengebracht und zwar die Eisenlösung unter Umrühren der verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt. Den durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit ausgewaschenen Eisenoxydhydratniederschlag sammelt man auf einem leinenen Seihetuche, lässt die Flüssigkeit gut abfliessen, giebt ihn nochmals noch nass und ohne ihn auszudrücken in einen Setzkolben und vermischt ihn darin mit 10 Theilen derselben Eisenchloridlösung, welche man vorher mit der 4fachen Menge destillirten Wassers verdünnt hat. Man stellt das Gefäss an einem kalten Orte ungefähr 4—6 Tage bei Seite, indem man täglich 3—5mal umschüttelt. Nach dieser Zeit ist entweder völlige Lösung erfolgt, oder es hat sich, wie zuweilen geschieht, ein geringer gelbbräunlicher Bodensatz gebildet. In solchem Falle giesst man die Flüssigkeit ab und bringt das Trübe auf ein genässtes Filter, es mit etwas reinem Wasser auswaschend. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man nun aufs Neue den ausgewaschenen frischen Eisenoxydhydratniederschlag aus 20 Th. der Anfangs erwähnten Eisenchloridlösung und setzt unter häufigem Umschütteln die Maceration an demselben Orte eine Woche hindurch fort. Ist dann die Lösung erfolgt, so setzt man wiederum den frischen Eisenoxydhydratniederschlag aus 10 Theilen Eisenchloridlösung hinzu und macerirt wieder einige Tage, was nochmals wiederholt werden kann, bis dass eine mit Eisenoxydhydrat im Maximum gesättigte Lösung gewonnen ist. Jedenfalls aber muss eine Temperatur über 20° C. vermieden werden. Das fertige Präparat wird soweit mit Wasser verdünnt, dass dessen spec. Gew. = 1,046 bei 17° C. sei, in welchem Falle es nahehin 5% Eisenoxyd enthält (Pharm. Centralhalle. 1868. S. 217 u. ff.).

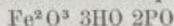
Ferrum oxy-
datum dialy-
satum.

Es bildet eine tiefdunkelbraunrothe in dünner Schicht klare Flüssigkeit von mildem styptischen Geschmacke, giebt mit Höllesteinlösung keinen Niederschlag

(beim Erhitzen bis zum Sieden tritt aber die Reaction ein, und noch mehr, wenn etwas davon mit einer Auflösung von kohlenurem Natron eingetrocknet, der Rückstand dann mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat nach vorgängiger Ansäuerung mit reiner Salpetersäure mit Höllesteinlösung versetzt wird). Beim Vermischen mit concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Wein- und Citronensäure entstehen Niederschläge, welche jedoch nichts von der Säure enthalten. Mit Essigsäure und in Wasser gelöster arseniger Säure ist es mischbar, daher als Antidot bei Vergiftung durch arsenige Säure von zweifelhafter Wirksamkeit. — Kohlensäurefreies und kohlenures Alkali fällen braunes Eisenoxydhydrat aus. Die Gegenwart von Zucker hindert die Fällung. — Gelbes Blutlaugensalz und Rhodankalium sind anfangs ohne Wirkung, allmählig tritt aber die Reaction ein, besonders bei vorgängigem Zusatze von wenig Salzsäure. Gerbsäurelösung ist anfangs ohne Reaction. Schwefelammonium fällt Schwefeleisen aus (a. a. O. S. 175 u. 180).

Ferrum oxydatum hypophosphorosum.

(Hypophosphis ferricus. Unterphosphorigsaures Eisenoxyd.)



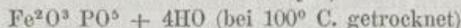
$$80 + 27 + 78 = 185.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Dieses Präparat, welches in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung gekommen ist, wird durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche keine überschüssige Säure enthält (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 539), durch eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Natron bereitet. Es stellt ein gelblichweisses Pulver dar, ist geruchlos, giebt beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem Kölbchen unter starkem Aufblähen selbst entzündliche phosphorische Dämpfe. Von verdünnter Salzsäure wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, welche durch eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz blau gefärbt und gefällt wird. Es ist in einem Ueberschusse sowohl der Eisenoxydlösung als auch der Lösung des unterphosphorigsauren Natrons löslich.

Ferrum oxydatum phosphoricum.

(Phosphas ferricus, Ferrum phosphoricum album. Phosphorsaures Eisenoxyd.)



$$80 + 71 + 36 = 187.$$

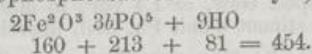
Erkennung und Prüfung.

Weisses Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche, geruchlos; in einem trockenen Reagireylinder erhitzt, giebt es Wasser ab, sintert zusammen und wird braun. Es ist in Wasser unlöslich, ebenso auch in einer Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit nach vorgängiger schwacher Ansäuerung durch Salzsäure beim Zusatze von aufgelöstem gelbem Blutlaugensalz nicht gebläuet wird (Unterschied vom pyrophosphorsauren Eisenoxyd, wovon etwas in die Lösung übergeht in Folge der Entstehung von pyrophosphorsaurem Natron). Es ist löslich in officineller Chlorwasserstoffsäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche auch bei grosser Verdünnung durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt wird, nicht aber durch rothes. Beim Vermischen der sauren Lösung mit gutem Schwefelwasserstoffwasser darf sogleich und auch nach längerer Zeit nur eine weisse Trübung (Schwefel) stattfinden. Mit einer Lösung von reinem kohlenurem Natron gekocht, wird das Präparat rothbraun, die Mischung giebt ein fast farbloses Filtrat, welches nach schwacher Ansäuerung mit verdünnter Essigsäure durch Höllesteinlösung gelb (nicht roth), durch ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird; der

letztere Niederschlag wird durch Salmiaklösung nicht aufgenommen. Die durch Kochen mit verdünnter Aetzkalklösung und nachheriges Filtriren gewonnene alkalische Flüssigkeit darf durch Schwefelammonium gar nicht verändert werden — eine weisse Trübung in solichem Falle würde auf Zink hinweisen.

Ferrum oxydatum pyrophosphoricum.

(Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.)



Weisses geruchloses Pulver; in einem trockenen Reagircylinder allmählig bis zum Glühen erhitzt, giebt es zunächst Wasser ab, sintert zusammen, bleibt aber weiss. Wasser nimmt nichts davon auf, wird es aber mit einer wässerigen Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron eine Zeit lang geschüttelt (wobei in Folge eines Wechseltausches etwas pyrophosphorsaures Natron entsteht), das Gemisch dann auf ein Filter gegeben, das Filtrat mit etwas Salzsäure schwach angesäuert, darauf aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz hinzugegeben, so färbt sich die Flüssigkeit blau (Unterschied von gewöhnlichem phosphorsauren Eisenoxyd). Von Salzsäure wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, welche auch nach sehr grosser Verdünnung mit gelbem Blutlaugensalz eine blaue Reaction giebt. Mit einer Auflösung von reinem kohlen-sauren Natron gekocht, nimmt es eine rothbraune Farbe an und giebt auch ein ebenso gefärbtes Filtrat, welches bei schwacher Uebersättigung mit verdünnter Essigsäure fast farblos wird und hierauf durch Höllensteinlösung eine weisse Trübung erleidet (weiterer Unterschied vom gewöhnlichen phosphorsauren Eisenoxyd).

Charakteristische Kennzeichen.

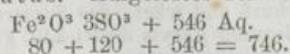
Frisch gefälltes pyrophosphorsaures Eisenoxyd ist in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron auflöslich; solche Lösung (Liquor Ferro — Natri pyrophosphoricæ) wird als Arzneimittel angewandt. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit von schwach salzigem, kaum eisenhaftem Geschmacke, schwach alkalischer Reaction, welche durch Blutlaugensalz, Rhodankalium und kohlen-saure Alkalien nicht verändert, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwärzlichgrün, durch Gallustinktur violett gefärbt und gefällt wird. Nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure bringt gelbes Blutlaugensalz eine blaue Fällung hervor.

Ferro-Natrium pyrophosphoricum.

Durch Eintrocknenlassen der eben beschriebenen Flüssigkeit auf flachen Schüsseln in gelinder Wärme oder durch Fällen der vorgängig concentrirten Lösung mit Weingeist und Trocknen des Niederschlages auf einer Thonplatte in gelinder Wärme kann das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natron (Ferro-Natrium pyrophosphoricum siccum) in fester Form gewonnen werden. — Es stellt zerrieben ein gelblichweisses Pulver dar, welches in Wasser zu einer anfangs weisslichtrüben, allmählig sich klärenden Flüssigkeit löslich ist. Die klare Lösung verhält sich gegen Reagentien wie im Vorhergehenden angegeben. Das lufttrockene Präparat hält 22% Wasser zurück (W. H. Milk). Das durch Fällung mit Weingeist gewonnene und dann bei 100° C. getrocknete Präparat hat nach Fleitmann und Henneberg die Zusammensetzung $2\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{bPO}^5 + 2(2\text{NaO}, \text{bPO}^5) + 7\text{HO}$, enthält somit nur 9% Wasser.

Ferrum oxydatum sulfuricum solutum.

(Sulfas ferricus solutus. Aufgelöstes schwefelsaures Eisenoxyd.)



Klare bräunlichgelbliche Flüssigkeit, wovon ein Tropfen mit vielem Wasser, dem einige Tropfen reiner Salzsäure zugesetzt worden, verdünnt,

Erkennung

diesem die Eigenschaft ertheilt, durch Chlorbaryumlösung weiss, durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt zu werden.

Spec. Gewicht: bei dem spec. Gew. = 1,33 enthält das Präparat $7\frac{1}{2}\%$ Eisen, somit halbsoviel als Ferrum sesquichloratum solutum Ph. Bor., und dessen chemische Constitution entspricht den durch die obige Formel ausgedrückten Verhältnissen.

Bei einem spec. Gew. = 1,34 (Ph. Germ.) beträgt der Eisengehalt 8%. Die Ph. Ross. schreibt ein spec. Gew. = 1,4 vor, in diesem Falle beträgt der Eisengehalt 10%; sehr nahe stimmt damit Ph. Brit. überein.

und
Prüfung.

a. Aetzammoniak: man verdünnt etwa 8 Grmm. mit der 10fachen Menge Wasser, giesst die Mischung in ein anderes Gefäss, worin sich 15 Grmm. officinelle Aetzammoniakflüssigkeit und doppelt soviel Wasser befinden, erwärmt, filtrirt und prüft das Filtrat auf

feuerbeständige Einmengungen durch Verdunsten einer kleinen Probe auf Platinblech und Glühen des Rückstandes;

fremde Metalle (Zink, Kupfer) durch Vermischen eines Theils mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Färbung noch Trübung eintreten;

Salpetersäure durch Hinzugeben von etwas krystallinischem Eisenvitriol zu einem Theile des vorgängig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Filtrats und nachheriges langsames Einfließenlassen eines gleichen Volums reiner concentrirter Schwefelsäure — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten weder Röthung noch Bräunung sich zeigen.

Salzsäure durch Eintröpfeln in etwas stark verdünnte Höllesteinlösung, welche vorher durch Salpetersäure angesäuert worden — es darf keine weisse käsige Trübung eintreten.

b. Prüfung auf freie Säure: man zerreibt etwas dreibasisch-phosphorsaure Magnesia (vgl. S. 65) mit Wasser, fügt etwa dreimal soviel, als von dem Magnesiasalz genommen worden, von dem Präparate hinzu und nachträglich noch etwas Wasser, digerirt eine Weile und prüft mit Lackmuspapier — es darf nicht geröthet werden.

Sogenanntes
salpetersau-
res Eisen
des Handels.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Ueberschuss an letzterem wird in der Seide- und Baumwollenfärberei als Beizmittel benutzt und kommt zu diesem Zwecke im Handel vor, aber unter dem falschen Namen salpetersaures Eisen, weil unter Anwendung von Eisenvitriol und Salpetersäure gewonnen. Das Präparat stellt eine dicke Flüssigkeit von dunkelbraunrother Farbe bei auffallendem Lichte, in dünnen Schichten bräunlich roth, von hohem specif. Gew. (1,500—1,530; 50° B.) dar. Es enthält keine oder doch nur geringe Spuren von Salpetersäure, und in ersterem Falle Spuren von Eisenoxydul, wohl aber wesentlich Schwefelsäure (20—23%) und Eisenoxyd (durchschnittlich 18—20%). Nicht selten findet man darin ausserdem geringe Mengen von Thonerde, Magnesia, Kupfer- und Zinkoxyd aus dem zur Bereitung angewandten rohen Eisenvitriol herrührend. — Behufs näherer Prüfung kann man erforderlichen Falls folgendermaassen verfahren:

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure: man wägt in einem Becherglase 2 Grmm. von dem Präparate ab, giebt nahehin ebensoviel offic. reine Salzsäure und die 20fache Menge Wasser hinzu, erhitzt bis zum Sieden, fällt mit Chlorbaryumlösung vollständig aus, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit behutsam ab, sammelt den Niederschlag in einem vorher benästen doppelten Filter, von je gleicher Schwere, süsst aus, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, trocknet dann scharf und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts durch 2,91 getheilt ergiebt den Schwefelsäuregehalt von 2 Grmm. des Präparats.

Quantitative Bestimmung des Eisenoxyds: man giebt in eine mehr tiefe als flache Porzellanschale mit Ausguss 10 Grmm. von dem Präparate, darauf

viermal soviel offic. essigsäure Ammonflüssigkeit und nahehin 100 C. C. Wasser. Man erhitzt die Mischung über der Weingeistlampe bis zum Kochen und fährt damit fort, bis bei Entfernung des Feuers der entstandene Niederschlag sich klar absetzt. Man giesst hierauf die siedend heisse Mischung auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere und angemessener Grösse, süsst zu wiederholten Malen mit siedend heissem Wasser aus, lässt dann bei 100° C. vollständig austrocknen und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Von dem gefundenen Gewichte des also gewonnenen Eisenniederschlags wägt man nun in einem tarirten kleinen Platintiegel den fünften Theil ab, bedeckt den Tiegel mit seinem Deckel, erhitzt bis zum Glühen, lässt erkalten und wägt von Neuem. Die Gewichtszunahme des Tiegels ergiebt den Gehalt von 2 Grmm. des Präparats an Eisenoxyd (möglicher Weise etwas Thonerde enthaltend), welches in der normalen Verbindung zur Schwefelsäure in dem Verhältnisse von 1 : 1,5 steht.

Quantitative
und

Um über die Ab- oder Anwesenheit von Thonerde Gewissheit zu erlangen, zerreibt man den übrigen Theil des Eisenniederschlags fein, wiegt davon eine gleiche Portion wie im Vorhergehenden ab und schmilzt diese mit dem 4–5fachen Gewichte trockenen reinen Kalihydrats in einem kleinen Silbertiegel. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung von Eisenoxyd abfiltrirt, zunächst mit Salzsäure schwach übersättigt, darauf heiss mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon versetzt — bei Anwesenheit von Thonerde entsteht in letzter Instanz eine Trübung und ein gallertartiger Niederschlag.

Die von basischem essigsäuren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, nebst Aussüsswasser, wird behufs weiterer Prüfung bis auf einen geringen Rückstand verdunsten gelassen und dieser letztere portionsweise geprüft:

qualitative
Prüfung.

auf Salpetersäure: etwas von der eingemengten Flüssigkeit wird in einem Kelchglase mit gleichviel concentrirter Eisenvitriollösung vermischt, darauf ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure langsam einfließen gelassen — bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht eine dunkelfarbige Zone zwischen beiden Flüssigkeitsschichten;

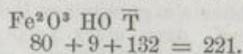
auf Kupfer: man giebt etwas von der concentrirten Flüssigkeit in ein Kelchglas und darauf Aetzammoniak in Ueberschuss — bei Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Flüssigkeit blau;

auf Zink: hat bei der soeben beschriebenen Prüfung keine Färbung stattgefunden, so giebt man zu der ammoniakalischen Mischung einige Tropfen Schwefelammonium — bei Anwesenheit von Zink entsteht eine weisse Trübung. Hatte jedoch die Flüssigkeit durch Ammoniak eine Färbung, vielleicht auch eine Trübung erlitten, so muss in letzterem Falle dieselbe abfiltrirt, das Filtrat dann durch tropfenweisen Zusatz von wässriger Blausäure entfärbt und dann erst Schwefelammonium zugefügt werden;

auf Magnesia: man versetzt den letzten Rest von der eingemengten Flüssigkeit zunächst mit Ammoniak im Ueberschuss, filtrirt, wenn nöthig, ab und giebt zu dem Filtrate etwas aufgelöstes phosphorsaures Ammon — bei Anwesenheit von Magnesia entsteht allmählig eine Trübung und darauf ein weisser krystallischer Niederschlag.

Ferrum oxydatum tartaricum.

(Tartras ferrius. Weinsaures Eisenoxyd.)



Unkrystallinische, durchscheinende schuppenförmige Blättchen von rothgelber Farbe oder röthlichbraunes Pulver; auf Platinblech oder einem dünnen Eisenblech erhitzt, entwickelt es den bekannten Geruch nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt endlich rothes Eisenoxyd, welches, nach dem Erkalten mit feuchtem Curcumapapier berührt, dieses nicht bräunt. In einem Reagircylinder mit Wasser übergossen, wird es nur langsam zu einer gelbrothen Flüssigkeit gelöst, wovon ein Tropfen in

Erkennung

und Prüfung. etwas Wasser gebracht diesem die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Wird dem übrigen Theil von der wässerigen Lösung Aetzkalkflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt, so färbt sich die Mischung grünlichbraun, bleibt aber klar; wird diese alkalische Mischung nun bis zum Kochen erhitzt, so entsteht ein tiefbrauner Niederschlag und die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos. Wird dieses farblose Filtrat mit Essigsäure stark angesäuert, so entsteht nach längerer Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag (Weinstein).

Behufs der Bereitung von reinem weinsauren Eisenoxyd wird das, wie bei der Darstellung von essigsaurer Eisenoxydflüssigkeit verfahren (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 542), aus 10 Th. schwefelsaurer Eisenoxydlösung gewonnene noch feuchte Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von 2 Th. Weinsäure in 10 Th. Wasser in mässiger Wärme digerirt bis alles zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst ist, und diese dann auf flachen Tellern in gelinder Wärme verdunsten gelassen.

Eisenwein-
stein.

Weinsaures Eisenoxyd bildet mit weinsaurem Kali ein Doppelsalz ($\text{KOFe}^2\text{O}^3\text{T}$), welches Eisenweinstein (Tartarus martiatus purus), weinsaures Eisenoxydkali (Tartarus ferreo-kalicus, Ferro-Kali tartaricum) genannt wird. Es ist ein krümeliges Pulver von gelblicher oder gelblichgrünlicher Farbe, oder, wenn durch Verdampfen bei gelinder Wärme auf flachen Tellern gewonnen, glänzende schwarzbraune, bei durchfallendem Lichte rubinrothe Schuppen ohne krystallinische Structur. Auf Platinblech oder einem dünnen Eisenblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen erhitzt unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsäure verkohlend mit Zurücklassung eines stark alkalisch reagirenden Rückstandes. In Wasser vollständig löslich zu einer röthlichgelben Flüssigkeit, welche, in mit wenig Salzsäure angesäuertes Wasser getropft, diesem die Eigenschaft ertheilt, durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Wird die wässerige Lösung mit Aetznatronflüssigkeit stark alkalisch gemacht und bis zum Kochen erhitzt, so wird alles Eisen gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und giebt nach starker Uebersättigung mit Essigsäure nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein. — Die mit etwas Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser in Ueberschuss nur weiss (Schwefel), in keinem Falle aber farbig getrübt werden. Wenn das Präparat nur unvollständig in Wasser löslich ist, die Lösung auch durch rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt und gefällt wird, so deuten diese Erscheinungen auf eine zu starke Erwärmung beim Eindampfen hin, wodurch die Reduction einer bedeutenden Menge von Eisenoxyd zu Oxydul auf Kosten von Weinsäure veranlasst wird.

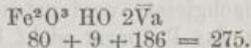
Stahlkugeln.

Die sogenannten Stahlkugeln (Globuli martiati), roher Eisenweinstein (Tartarus martiatus crudus, Ferro-Kali tartaricum crudum, Ferrum tartaratum crudum), unter Anwendung von Eisenfeile und rohem Weinstein bereitet, bestehen aus weinsaurem Eisenoxyd-Kali mit wechselnden Mengen von weinsaurem Eisenoxydul-Kali, und enthalten ausserdem alle fremden Beimengungen des rohen Weinstains und der angewandten Eisenfeile. — Es sind glänzende schwarze Kugeln, gegen 30 Grmm. schwer, oder ein graugrünes Pulver; beim Erhitzen auf einem dünnen Eisenblech erweichend, dann unter Verbreitung des der verbrennenden Weinsäure eigenthümlichen Geruchs verkohlend unter Zurücklassung eines stark alkalisch reagirenden Rückstandes. Mit Wasser eine trübe Lösung gebend, welche ein Filtrat von schwärzlichgrüner Farbe liefert, das nach vorgängiger starker Verdünnung durch gelbes und rothes Blutlaugensalz tief blau gefärbt wird. — Ein gutes Präparat darf bei der Behandlung mit Wasser keinen bedeutenden Rückstand zurücklassen und dieser auch beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure nur Spuren von Wasserstoffgas ausgeben. Das Gegentheil würde auf eine bedeutende Einnengung von unverändertem regulinischen Eisen hinweisen.

Dem weinsteinsäuren Eisenoxyd-Kali entspricht ein weinsaures Eisenoxyd-Ammon (Ferro-Ammonum tartaricum, Tartras ferrico-ammonicus), welches im Aeussern dem erstern gleicht, beim Erhitzen aber, und ebenso bei der Behandlung mit Kalilauge den Geruch nach Ammoniak wahrnehmen lässt.

Ferrum oxydatum valerianicum.

(Valerianias s. Valeras ferricus. Baldriansaures Eisenoxyd.)



Ziegelrothes krümeliges Pulver, nach Baldriansäure riechend, beim Erhitzen in einem dünnen Porzellanschälchen zunächst schmelzend, dann entzündliche Dämpfe ausgebend und Eisenoxyd zurücklassend, welches nach dem Erkalten feuchtes Curcumapapier nicht bräunt und mit verdünnter Essigsäure digerirt nichts an diese abgiebt. Mit Wasser nur nach vorgängigem Befeuchten mit Weingeist mischbar; wird die wässerige Mischung darauf bis zum Kochen erhitzt, darauf filtrirt, so ist das Filtrat farblos, röthet Lackmuspapier und wird durch Aetzammoniak weder vor noch bei nachherigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser getrübt.

Charakteristische Kennzeichen.

Das vorstehende Präparat wird erhalten, indem man zu schwefelsaurer Eisenoxydlösung tropfenweise Aetzammoniak zufügt, so lange, als die alsbald entstehende Trübung bei anhaltendem Umschütteln noch verschwindet (auf 4 Gewichtstheile schwefelsaurer Eisenoxydlösung von 1,33 spec. Gew. wird man nahehin 1 Theil Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. bedürfen), und mit der hierdurch gewonnenen dunkelgelbrothen Flüssigkeit eine ex tempore bereitete Lösung von baldriansaurem Natron (krystallisirtes kohleensaures Natron wird in der 6fachen Menge Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Umrühren mit einem Glasstabe Baldriansäure zugegeben, bis mittelst Lackmuspapiers eine schwache saure Reaction sich wahrnehmen lässt, auf 7 Theile von dem Natronsalz wird man nahehin 6 Th. dreifachgewässerte Baldriansäure bedürfen) ausfällt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn mit wenig kaltem Wasser aus und lässt auf einer Thonplatte bei gelinder Wärme trocken werden.

Bereitung.

Das sogenannte Ferrum valerianicum solubile von *Hanbury* ist, nach *Sutton*, neutrales oder normales baldriansaures Eisenoxyd ($\text{Fe}^2\text{O}^3 \text{3}\bar{\text{V}}\text{a } 10\text{HO}$), welches zwar nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist löslich ist. Es wird erhalten durch Ausfällung einer vollkommen neutralen concentrirten wässerigen Lösung von baldriansaurem Natron mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd welche keine überschüssige Säure enthält, Absetzenlassen des entstandenen Niederschlages, Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, Wiederaufgeben von kaltem Wasser, womit der Niederschlag jedesmal durchgerührt und wieder absetzen gelassen wird. Zuletzt wird der Niederschlag zu dünnen Schichten auf Glas- oder Porzellantellern ausgebreitet und an einem mässig warmen Orte trocken werden gelassen. In der Wärme und gegen Wasser verhält es sich wie das vorhergehende Präparat (*Wiggers' Jahresber.* 1866. S. 211).

Ferrum oxydulato-oxydatum.

(Ferrum oxydulatum nigrum, Oxydum ferroso-ferricum, Aethiops martialis. Eisenoxydul-Oxyd, Eisenmohr.)

Schwarzes oder braunschwarzes, schweres, sehr feines Pulver, im Wesentlichen aus Eisenoxyduloxyd in abweichenden Verhältnissen*) bestehend, wasserfrei oder wasserhaltig, je nach der Gewinnungsweise. Jedenfalls muss aber ein zur arzneilichen Anwendung bestimmtes Präparat beim Eintragen in mässig erwärmte officinelle Salzsäure leicht und vollständig löslich sein, dabei auch keine Gasentwicklung sich wahrnehmen lassen. Die gewonnene Lösung ist gelb, giebt auch bei grosser Verdünnung mit gelbem und mit rothem Blutlaugensalze einen blauen Niederschlag

Charakteristische Kennzeichen.

und beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser nur eine weisse Trübung (Schwefel). Die weitere Prüfung geschieht mit

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einer Kochflasche 4—5 Grmm. von dem Präparate mit 80—100 C. C. destillirtem Wasser, erhitzt bis zum Kochen, unterhält dieses eine Zeit lang, lässt absetzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und lässt das Filtrat in einem Porzellanschälchen, worin man es allmählig nachgiesst, verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgiesst.

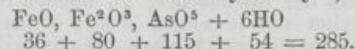
b. Aetzkali: auf den Rückstand in der Kochflasche wird von Neuem Wasser aufgegossen, darauf reine Aetzkaliflüssigkeit bis zur starken alkalischen Reaction hinzugegeben und abermals durch einige Minuten gekocht. Man lässt erkalten, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab, lässt das Filtrat in ein zweites Kölbchen abfließen und lässt Schwefelwasserstoffgas einströmen oder setzt etwas Natriumsulphhydratlösung hinzu — es darf hierbei keine Trübung eintreten, welche, wenn schwarz, auf Blei, wenn weiss, auf Zink hinweisen würde. Ist nun, wie zu erwarten, die Flüssigkeit ungetrübt geblieben, so säuert man mit reiner Salzsäure an — es darf nur eine geringe weisse Trübung (Schwefel) sich zeigen. Eine gelbe Trübung würde auf Arsen, eine orange auf Antimon deuten.

c. Aetzammoniak: Der Rückstand in der Kochflasche, wovon die alkalische Flüssigkeit abgegossen worden, wird nun schliesslich mit Salmiakgeist digerirt und nach einiger Zeit das Ganze auf ein Filter gegossen — das Filtrat darf nicht bläulich gefärbt erscheinen, durch Schwefelammonium auch keine dunkle Trübung erleiden. Beide Erscheinungen würden auf Kupfer hinweisen.

*) Das auf nassem Wege durch Eintragen einer richtig bereiteten schwefelsauren Eisenoxyduloxylösung in eine heisse Lösung von kohlsaurem Natron gewonnene Präparat hat die Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3 + x\text{Aq}$. Nöthigenfalls kann aber der relative Gehalt an Eisenoxyd, folglich auch an Eisenoxydul sehr bequem nach der von Fr. Mohr (Zeitschrift f. anal. Chemie VII. S. 450) angegebenen Methode ermittelt werden (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 535).

Ferrum oxydulato-oxydatum arsenicum.

(Arsenias ferroso-ferricus, Ferrum arsenicum viride. Grünes arsensaures Eisenoxyduloxyl.)



Charakteristische Kennzeichen.

Graugrünliches Pulver, in einem trockenen Reagirzylinder erhitzt, zunächst Wasser, dann ein weisses krystallinisches Sublimat (arsenige Säure) liefernd und zu einem schwarzen Rückstande zusammensintern. Wird bei diesem Versuche zunächst nur mässig erhitzt, das Wasser dann mittelst eines zusammengerollten Streifens weissen Fliesspapiers hinweggenommen, die Probe hierauf mit einigen frisch ausgeglühten Kohlensplitterchen bedeckt und das Ganze nun gleichmässig stark erhitzt, so lagert sich oberhalb ein Sublimat von metallischem Arsen ab. In Wasser ist das Präparat unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen zu einer gelblichen Flüssigkeit löslich, wovon wenige Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilen, durch gelbes und rothes Blutlaugensalz blau gefärbt zu werden. Gegen Schwefelwasserstoffgas verhält sich die mit Wasser verdünnte Lösung wie die gleiche Lösung von Ferrum oxydatum arsenicum (vgl. S. 159).—

Mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht und dann filtrirt liefert es ein Filtrat, worin nach der Neutralisation mit Essigsäure Höllesteinlösung einen rothen, ammoniakalische Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag veranlassen.

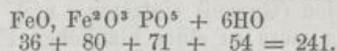
Man stellt dieses Präparat dar durch Fällung einer frischen ex tempore bereiteten schwefelsauren Eisenoxydullösung (man giebt in einen Setzkolben 10 Th. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure, darauf 1 Th. Eisenfeile, digerirt zunächst in der Kälte, dann in gelinder Wärme und filtrirt, sobald eine Entwicklung von Wasserstoffgas nicht mehr wahrnehmbar ist) mit einer Auflösung von arsensaurem Natron. Man lässt den Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter, wäscht mit Wasser aus und lässt dann auf einer Thonplatte austrocknen, wobei dessen anfängliche weisse Farbe in eine graugrüne übergeht.

Bereitung.

Ferrum oxydulato-oxydatum phosphoricum.

(Phosphas ferroso-ferricus, Ferrum phosphoricum coeruleum.

Phosphorsaures Eisenoxydul-Oxyd, blaues phosphorsaures Eisen.)



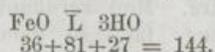
Sehr feines graublaues Pulver; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, giebt es nur Wasser ab, sintert zusammen und wird schwarz. In Wasser unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit löslich, welche nach vorgängiger starker Verdünnung durch gelbes und rothes Blutlaugensalz blau gefällt wird. Wird etwas davon mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht und dann filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach der Neutralisation mit Essigsäure durch Höllesteinlösung gelb, durch eine ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird.

Erkennung
und Prüfung.

Schwefelwasserstoff: man löst etwas von dem Pulver unter Erwärmen in Chlorwasserstoffsäure auf und versetzt die klare Lösung mit einer reichlichen Menge von gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf auch nach längerer Zeit keine andere als eine weisse Trübung (Schwefel) entstanden sein. Eine dunkelbraune Trübung würde auf Kupfer, eine bald oder nach längerer Zeit eintretende gelbe Trübung würde auf Arsen hinweisen.

Ferrum oxydulatum lacticum.

(Lactas ferrosus. Milchsäures Eisenoxydul.)



Gelblich- oder grünlichweisses krystallinisches Pulver oder auch krystallinische Krusten; in einem dünnen Porzellanschälchen oder auf Platinblech erhitzt unter Verbreitung eines eigenthümlichen caramelähnlichen Geruchs verkohlend, dann verbrennend unter Zurücklassung von Eisenoxyd; in der 50fachen Menge kalten Wassers zu einer mehrentheils etwas trüben gelblichgrünen Flüssigkeit löslich, welche, nachdem sie klar filtrirt worden, durch rothes Blutlaugensalz auch bei grosser Verdünnung blau gefärbt, durch Bleizuckerlösung nicht gefällt wird (Abwesenheit von Schwefelsäure, Salzsäure, Wein-, Citron- und Aepfelsäure), auch durch

Erkennung

Schwefelwasserstoffwasser keine andere als eine unbedeutende weisse Trübung erleidet.

Erkennung
und Prüfung.

a. Wärme: man erhitzt einige Gramme von dem Präparate in einem Schälchen von Eisenblech bis zur vollständigen Verkohlung, kocht den Rückstand mit destillirtem Wasser aus und filtrirt — das Filtrat darf nicht alkalisch reagiren, überhaupt beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Auch verdünnte Essigsäure darf aus dem kohligem Rückstande nichts aufnehmen, ausser etwa eine Spur Eisen. Wird daher die abfiltrirte essigsäure Flüssigkeit zunächst mit etwas Chlorwasser, darauf mit Aetzammoniak versetzt, von Neuem filtrirt und das Filtrat nun mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron geprüft, so darf keine Fällung stattfinden.

b. Aetzkalklösung: man löst etwa 1 Grmm. von dem Pulver in 30 C. C. Wasser unter Erwärmung auf, versetzt dann mit Aetzkalklösung bis zur alkalischen Reaction, schüttelt wohl um, filtrirt, giebt zu dem Filtrate einige Tropfen Kupfervitriollösung und schüttelt abermals — es darf keine Coagulation (Gummi) eintreten, und der anfangs entstandene geringe Niederschlag muss zu einer bläulichen Flüssigkeit sich lösen und in dieser beim Erwärmen keine Abscheidung von rothem Kupferoxydul sich zeigen (Milchzucker). Oder man versetzt das alkalische Filtrat mit Schwefelsäure bis zur starken sauren Reaction und lässt dann auf einer flachen Porzellanschale oder Untertasse bei der Temperatur des kochenden Wassers eintrocknen — es darf keine Verkohlung stattfinden.

Ferrum oxydulatum malicum crudum.

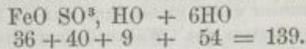
(Extractum Ferri pomatum. Rohes äpfelsaures Eisenoxydul, eisenhaltiges Aepfelextract.)

Erkennung
und Prüfung.

Grünlichschwarze Masse von Extractconsistenz, in Wasser mit braunschwartzlicher Farbe und nur geringem Rückstande löslich, als wesentlichen Bestandtheil äpfelsaures Eisenoxydul enthaltend. Der absolute Eisengehalt ist schwankend (Ph. Bor. 7—8%, Ph. Germ. nicht unter 6%). Um dieses nöthigenfalls zu ermitteln, wägt man in einem flachen Schälchen von Eisenblech 5 Grmm. von dem Präparate ab und erhitzt über der Weingeist- oder Gaslampe allmählig immer stärker, bis die Verkohlung vollständig stattgefunden. Man zerreibt nach dem Erkalten den kohligem Rückstand fein und digerirt dann denselben in einem Kochfläschchen längere Zeit mit officineller Salzsäure. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, süsst den Rückstand gut aus, fügt zu dem gesammten Filtrate etwas chloresäures Kali, erwärmt von Neuem, bis aller Chlorgeruch verschwunden, und fällt dann nach vorgängiger Verdünnung mit Aetzammoniak. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst vollständig aus, trocknet und glüht. Der Glührückstand durch 1,428 getheilt ergiebt die entsprechende Menge Eisen. — Die vom Eisenoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium keine weitere Färbung oder Trübung erleiden.

Ferrum oxydulatum sulfuricum.

(Sulfas ferrosus crystallisatus, Vitriolum Martis purum.
Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, reiner Eisenvitriol.)



Durchsichtige bläulichgrüne rhomboëdrische Krystalle, welche bei längerer Aufbewahrung leicht oberflächlich rostfarbig werden, oder, wenn durch Fällung mittelst Weingeist gewonnen, bläulichgrünes krystallinisches Pulver, welches auch bei längster Aufbewahrung unverändert bleibt. In Wasser gewöhnlich zu einer etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche nach dem Filtriren nur sehr wenig bläulichgrün gefärbt erscheint, und worin auch bei sehr grosser Verdünnung rothes Blutlaugensalz einen tiefblauen, Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag verursachen, welcher letztere durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nicht verschwindet.

Erkennung
und Prüfung.

a. Schwefelwasserstoff: man löst etwa 6 Grmm. von dem Präparate in der doppelten Menge heissen Wassers auf, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, vermischt dann diese Lösung in einem verschliessbaren Glase mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers und verschliesst das Gefäss — es darf auch nach längerer Zeit keine andere als eine geringe weisse Trübung (Schwefel aus dem Reagens) sich zeigen. Eine farbige dunkle Trübung würde auf anderweitige fremde Metalle (z. B. Kupfer) hinweisen.

b. Schwefelammonium: die vorhergehende durch Schwefelwasserstoff nicht veränderte, oder von dem etwaigen Niederschlag durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird in einer kleinen Porzellanschale aufgeköcht, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, darauf 6 Grmm. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure und 2 Grmm. officinelle reine Salpetersäure hinzugegeben und das Ganze bis fast zur Trockene verdunsten gelassen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, zu der Lösung unter Umrühren Salmiakgeist zugeköpft, bis der anfangs entstehende Niederschlag beim Umrühren nicht mehr ganz verschwindet, darauf 4—5 Mal soviel essigsäure Ammonflüssigkeit, als von dem Eisensalze zum Versuche verwandt werden, zugefügt, das Ganze aufgeköcht und siedend heiss filtrirt. Das farblose und eisenfreie Filtrat wird mit einem Ueberschusse von Aetzammoniak versetzt, wenn nöthig abermals filtrirt, und nun etwas Schwefelammonium hinzugegeben — es darf hierbei keine Trübung eintreten (eine weisse Trübung würde auf Zink, eine röthlichweisse auf Mangan hinweisen). Die ungetrübt gebliebene Flüssigkeit muss auch bei nachträglichem Zusatz von phosphorsaurem Ammon ungetrübt bleiben (ein allmählig eintretender weisser krystallinischer Niederschlag würde auf Magnesiagehalt deuten).

Der rohe Eisenvitriol des Handels, in grossen traubigen Krystalldrusen oder Krystallklumpen vorkommend, entspricht den vorstehenden Anforderungen nicht, sondern ist stets mehr oder weniger durch Schwefelsäuresalze anderer Metalle (Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium) verunreinigt, und ausserdem eisenoxydhaltig. Letzteres giebt sich besonders durch die theilweise bräunlichgelbe Oberfläche und die sehr unklare Löslichkeit in Wasser zu erkennen. Das sogenannte Schwarzvitriol verdankt diese Farbe mehrentheils einer absichtlichen Färbung durch eine Abkochung von Eichenrinde oder Erlenblättern.

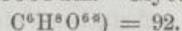
Roher Eisen-
vitriol.

Das in der Ph. Bor. (Ed. VII.) unter den Reagentien aufgenommene Doppelsalz aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Ammon (Ferro-Ammonium sulfuricum, Sulfas

ammonico-ferrosus = $\text{FeOSO}^3\text{AmOSO}^6\text{HO} = 196$. Vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 538) wird am besten folgendermaassen bereitet. Man verdünnt in einer Porzellanschale 5 Gewth. concentr. Schwefelsäure mit der vierfachen Menge Wasser, giebt 3 Th. Eisenfelle hinzu, lässt so lange auf einander einwirken, schliesslich unter Anwendung äusserer Wärme, als noch Wasserstoffgasentwicklung wahrgenommen wird, giesst dann auf ein Filter und süsst letzteres zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus. Während dem verdünnt man in einer zweiten Schale eine zweite gleiche Portion von derselben Schwefelsäure ebenfalls mit der vierfachen Menge Wasser, fügt kohlen-saures Ammon in Stücken allmählig zu, bis alle Säure neutralisirt ist, erwärmt die Flüssigkeit bis zum Sieden, giebt die Eisenlösung hinzu, lässt, wenn nöthig, noch etwas verdunsten, filtrirt heiss in eine mit warmem Wasser umgebene Schale, worin vorgängig ein wenig verdünnte Schwefelsäure gegeben worden, und stellt dann zum Krystallisiren bei Seite. Die Krystalle werden in einem Trichter gesammelt, mit etwas kaltem destillirten Wasser abgespült und auf Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. Die Mutterlauge liefert nach abermaligem Verdunsten und Erkaltenlassen noch mehr Krystalle. — Diese sind wasserhell, von blässerer Farbe als die Eisenvitriolkrystalle und verändern sich, wenn gut getrocknet, weniger leicht als letztere, stehen aber doch dem durch Weingeist gefällten Salze an Beständigkeit nach.

Glycerinum.

(Principium dulce oleorum. Glycerin, Oelzüss, Oelzucker.)



Charakteristische Kennzeichen.

Farb- und geruchlose Flüssigkeit von dicker Syrupconsistenz und reinem süsslichen Geschmack, ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl (daher auch das Polarisationsinstrument zur Erkennung zugemischten Zuckersyrups benutzt werden kann), siedet bei 290°C ., verdampft aber schon merkbar bei 110°C . Auf Platinblech geträpelt und über der Weingeist- oder Gasflamme allmählig erhitzt, verdampft das Präparat in dicken weissen Dämpfen, welche an der Flamme leicht Feuer fangen, und es bleibt auf dem Platinbleche nichts oder doch nur ein sehr geringer kohligter Ueberzug, welcher bei fortgesetztem Glühen verschwindet. Es ist mit Wasser, Weingeist, Aetherweingeist in jedem Verhältnisse mischbar, nicht aber mit reinem Aether und Chloroform. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Reagircyylinder zusammengebracht erleidet es keine Schwärzung und auch dann nicht, wenn der Cyylinder eine kurze Weile in heisses Wasser getaucht wird.

*) Das spec. Gew. solchen Glycerins ist 1,267 bei 15°C . und verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur. Bei einem spec. Gew. = 1,23, nach Ph. Germ., Helv., und Russ., enthält es noch gegen 10% austreibbares Wasser. Ph. Austr. fordert ein spec. Gew. = 1,25, ebenso Ph. Brit.

Prüfung.

a. Wärme: man giebt etwa 1 Grmm. von dem Präparate in ein dünnes Porzellanschälchen oder kleinen Porzellantiegel, erwärmt allmählig über der Lampe mit doppeltem Luftzuge und steigert die Hitze zuletzt bis zum Glühen — das Glycerin verdampft in dicken weissen Dämpfen und hinterlässt einen kaum wahrnehmbaren kohligen Rückstand (ein reichlicher poröser kohligter Rückstand würde auf eine zuckerige oder gummige Beimengung hinweisen). Wird der etwaige Rückstand zunächst mit einigen Tropfen reinen Wassers befeuchtet und ein Streifen rothen Lackmuspapiers damit in Berührung gebracht, so darf dieses nicht gebläuet werden (Abwesenheit organischsaurer Alkalisalze). Man giebt nun ein wenig verdünnte Essigsäure zu dem wässerigen Rückstand, erwärmt gelinde, verdünnt nochmals mit etwas Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und prüft mit einigen Tropfen aufgelösten oxalsäuren Ammons — es darf keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Kalk).