

Exlr. Rhei compos. Farina Hordei praep. 591

lich wirksames Präparat seyn, und das wäsrige Krähenaugenextract an Wirksamkeit übertreffen, worauf bei seiner Verordnung Rücksicht zu nehmen ist. Mit Recht wird daher auch eine vorsichtige Aufbewahrung des Extractes empfohlen.

Extractum Rhei compositum. Zusammengesetztes  
Rhabarberextract.

(Statt des Extracti catholici und panchymagogi [Crollii].)

Nimm: Rhabarberextract drei Unzen,

Alvöextract eine Unze.

Löse sie bei gelinder Wärme

in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers

auf, und mische hinzu

Salapenseife eine Unze,

in

einer hinreichenden Menge rectificirten Weingeistes

aufgelöst. Dann bringe sie im Wasserbade unter Umrühren zur

Dicke einer Pillenmasse.

Die Farbe sey schwärzlichbraun, die Auflösung in Wasser trübe braungelb.

Anm. Alle Extracte müssen von Kupfer, von den Gefäßen aufgenommen, völlig frei seyn, was durch ein in die Auflösung hineingestecktes polirtes Eisen, welches das Kupfer niederschlägt, entdeckt wird.

Das zusammengesetzte Rhabarberextract muß die angegebene Consistenz einer Pillenmasse haben, weil es sonst leicht verdirbt; es hat einen etelhaft bitteren Geschmack.

\*Farina Hordei praeparata. Präparirtes Gerstenmehl.

Nimm: Gerstenmehl, soviel als gefällig.

Schütte es in einen leinenen Sack, und binde ihn so zu, daß zwischen dem Mehle und der Zubindung ein Raum von ungefähr vier Zoll sey. Der Sack werde in einem passenden Geschirre unterhalb gemeinen Wassers so aufgehängt, daß er die Wände nicht berühre, dann werde das Wasser vierzehn Stunden hindurch ununterbrochen im Kochen erhalten. Die mehllartige Masse nimm heraus, den äußern festen und leicht



gelblichen Theil nimm mit einem Messer weg, den innern aber gut trocken bringe in ein feines röthlichweißes Pulver.

Im ersten Theile S. 547. sind die analytischen Arbeiten der Chemiker über die Gerste angegeben, und auch bereits angeführt, daß das von *Proust* als ein besondrer eigenthümlicher Bestandtheil der Gerste aufgeführte Hordein nicht weiter als ein eigenthümlicher Stoff angesehen werden könne. Nach diesen neueren Erfahrungen können wir also das nach obiger Vorschrift bereitete präparirte Gerstenmehl nicht mehr als Hordein ansehen (*Pfaff's* System der Mat. med. VI. S. 97.), wogegen auch schon zum Theil die große Ausbeute, daß man nämlich von 10 Pfund etwa 7 Pfund wieder erhält, streitet. Schon vor mehreren Jahren hat *Hr. Hofapotheker Friedr. Hagen* in einer Vorlesung, gehalten in der hiesigen physikalisch-medicinischen Gesellschaft, seine Zweifel gegen die oben erwähnte Angabe *Pfaff's* geäußert, und einen von ihm in dieser Hinsicht angestellten Versuch mitgetheilt. Bei der Bereitung des präparirten Gerstenmehls nach der gewöhnlichen, oben angegebenen Vorschrift wurde eine blecherne Büchse mit demselben Gerstenmehle gefüllt, zugelöthet, und gleichfalls in den kupfernen Kessel gegeben, in welchem das in einem leinenen Sacke enthaltene Gerstenmehl dem unausgesetzten Kochen des Wassers die vorgeschriebene Zeit hindurch ausgesetzt wurde. Nach beendigter Arbeit wurde die im Sacke enthaltene Masse von der äußeren Rinde befreit, auch die Blechbüchse aufgelöthet, und nun zeigten der Kern jener Masse und der durchaus ganz gleichförmige Inhalt der Büchse sowohl in ihren äußern Eigenschaften als in ihrem sonstigen Verhalten sich völlig gleich. Bei einer gelegentlichen Wiederholung dieses Versuches habe ich dieselben Resultate erhalten. Dieser Erfolg kann dazu dienen, den Hergang bei der Bereitung des präparirten Gerstenmehls zu erklären. Das siedende Wasser zieht aus den zunächst mit ihm in Verbindung stehenden Theilchen des Mehles die schleimigen, eweißstoffartigen Theile, das Stärkemehl u. s. w. aus, und bildet mit den äußern Theilen des Mehles um die weiter nach innen befindlichen Theile desselben eine dichte feste Rinde, welche hier dasselbe leistet, als die Rinde von Blech, welche das in der blechernen Büchse befindliche Mehl umgiebt. Es beruht also der Erfolg der Arbeit nicht darauf, daß durch das kochende Wasser einige Bestandtheile des Gerstenmehls entfernt werden, sondern darauf, daß die Hitze des kochenden Wassers, deren ununterbrochene Einwirkung dadurch unterhalten wird, daß man, um das verdampfende Wasser zu ersetzen, nicht kaltes, sondern heißes Wasser nachgießt, die Bestandtheile des Gerstenmehls auf eine solche Art umändert, daß das so zubereitete Gerstenmehl jetzt ein leicht verdauliches Nahrungsmittel wird. Daß aber die verschiedenen Pflanzenstoffe durch die Einwirkung der Wärme wirklich in ihrem Wesen verändert werden, daß das Stärkemehl z. B. durch gelindes Rösten zu einem in kaltem Wasser auflöselichen Gummi werde (1. Th. S.



Fel Tauri inspissatum Ferrum hydrocyanic. 393

75.), ist bekannt genug, daher wir denn auch hier die durch die Wärme hervorgebrachte Veränderung der Bestandtheile des Gerstenmehls erklärlich finden werden.

Das präparirte Gerstenmehl, von Huse land in den Arzneivorrath eingeführt, wird mit Milch abgekocht, als ein leicht verdauliches nährendes Mittel, den an Abzehrungen darniederliegenden Kranken gegeben.

Fel Tauri inspissatum. Eingedickte Ochsen-galle.

Frische Ochsen-galle werde im Wasserbade zur Dicke des Wermuthextracts verdampft. Sie werde an einem kalten Orte in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, damit sie nicht verderbe.

Sie sey von bräunlichgrüner Farbe, mit in Wasser klarer grünlicher Auflösung auflöslich, nicht mit Kupfer verunreinigt, was auf dieselbe Weise wie bei den Extracten erforscht wird.

Man muß recht frische Gallenblasen hierzu verwenden, die Flüssigkeit durchsieben, und die Arbeit des Abdampfens nicht unterbrechen, damit nicht diese thierische Flüssigkeit in Verderbniß übergehe.

\*\*Ferrum hydrocyanicum. Cyanuretum Ferri cum Cyaneto Ferri. Blausaures Eisen. Eisencyanürcyanid. Berlinerblau.

Nimm: kry stallisirtes (reines) schwefelsaures Eisenoxydul soviel als beliebt.

Obse es auf in

einer hinreichenden Menge heißen destillirten Wassers,

und erhitze die in einem gläsernen Kolben enthaltene Auflösung bis zum Sieden. Dann setze in kleinen Antheilen hinzu reine Salpetersäure,

so lange als noch ein Aufbrausen entsteht. Zur Auflösung des ausgeschiedenen Eisenoxyds werde Schwefelsäure hinzugesetzt, die erhaltene dunkelbraunrothe Auflösung filtrirt und mit Wasser verdünnt. Dann mische hinzu

käufliches blausaures Eisenkali,

in

einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst. Den entstehenden dunkelblauen Niederschlag wasche



mit heißem Wasser gehörig aus, sammle ihn auf einem Filter, trockne und bewahre ihn auf.

Das Berlinerblau wurde im Jahre 1710 von einem Fabricanten in Berlin, Namens Diesbach, durch Zufall entdeckt. Er sollte eine gemischte Auflösung von Cochenille, Alaun und Eisenvitriol mit kohlenisaurem Kali fällen, und erhielt dabei einen blauen Niederschlag. Das hierzu angewandte kohlenisaure Kali war von Dippel geliefert, der sich bei seinen Versuchen zur Darstellung des ätherisch-thierischen Oels (Oleum animale aethereum s. Dippelii) desselben bedient hatte. Die Bereitung dieses jetzt allgemein verbreiteten Farbestoffes im Großen geschieht dadurch, daß getrocknetes Blut, Haare, Hufe, oder andere thierische Stoffe mit Potasche gemengt, in einem Tiegel von Eisen so lange geglüht werden, bis die flatternden Flammen aufhören, worauf die Masse aus dem Feuer genommen, wohl bedeckt und abgekühlt wird. Man übergießt sie darauf mit Wasser, welches sowohl einen Theil unveränderten Kalis, als auch eine nicht unbedeutende Menge gebildeten Cyankaliums auflöst. Mit dieser Auflösung präcipitirt man eine mit Alaun vermischte Auflösung von Eisenvitriol, wodurch ein blauer Niederschlag erhalten wird, dessen Farbenhöhe von dem ungleichen Ueberschusse an unverändertem Kali in der Lauge, von dem verschiedenen Zusatze von Alaun und von der Oxydationsstufe des Eisens im aufgelösten Vitriol abhängt. Der Zusatz von Alaun geschieht deswegen, damit das freie Kali nicht gelbes Eisenoryd, wodurch die Farbe des Niederschlages grün wird, sondern lieber Thonerde niederschlage, welche der Farbe des Niederschlages nicht so nachtheilig ist. Der Zusatz von Alaun ist also eigentlich als eine Verfälschung anzusehen, und er ist die Ursache, daß das im Handel vorkommende Berlinerblau von sehr verschiedener Farbe ist. Die höchste Güte des Fabricats wird daher dadurch erreicht, daß man den Alaun wegläßt, dem erhaltenen blaugrünen Niederschlage aber durch verdünnte Schwefelsäure das mitniedergeschlagene Eisenoryd entzieht.

Als pharmaceutisches Präparat aber muß das Berlinerblau nach der oben mitgetheilten Vorschrift bereitet werden, wobei man auch geradegu Eisenoryd in verdünnter Schwefelsäure auflösen, oder sich statt des schwefelsauren, auch des salzsauren und salpetersauren Eisenoryds, durch Auflösen des reinen Dryds in der Säure dargestellt, bedienen kann; aus dem letzteren soll nach Raiou das schönste Berlinerblau erhalten werden.

Ueber die Zusammensetzung des Berlinerblaus ist man lange ungewiß gewesen. Proust zeigte zuerst, daß zur Bildung desselben eine Verbindung von cyanwasserstoffsaurem Eisenorydul mit cyanwasserstoffsaurem Eisenoryd nöthig sey, so daß es also nach der Hypothese von cyanwasserstoffsauren Salzen als ein Doppelsalz dieser beiden Dryde zu betrachten ist. Da aber nach Berzelius dergleichen wasserstoffsaure Salze nicht existiren, sondern Haloidsalze sind, d. h. salzartige Verbindungen der elementaren



Stoffe mit den Salzbildern (Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan u. s. w.), so müssen wir auch das Berlinerblau als ein Doppelhalosalz ansehen, bestehend aus Eisencyanür (Verbindung des metallischen Eisens mit Cyan, entsprechend dem cyanwasserstoffsauren Eisenorydul) und aus Eisencyanid (Verbindung des metallischen Eisens mit Cyan, entsprechend dem cyanwasserstoffsauren Eisenoryd). Wenn zu Kaliumeisencyanür (blausaures Eisenskali 1. Th. S. 605.) eine neutrale Auflösung von Eisenchlorid (salzsaurem Eisenoryd) oder salpetersaurem oder schwefelsaurem Eisenoryd gemischt wird, so fällt Berlinerblau zu Boden, und die Neutralität der Flüssigkeit wird nicht verändert, so lange nicht ein Ueberschuß des Eisensalzes hinzugekommen ist. Das im Kaliumeisencyanür an das Cyan gebundene Kalium verbindet sich im ersteren Falle wegen näherer Verwandtschaft mit dem Chlor aus dem Eisenchlorid zu Kaliumchlorid (Chlorkalium, salzsaurem Kali), das Eisen dagegen mit dem Cyan zu Eisencyanid, welches mit dem Eisencyanür aus dem Kaliumeisencyanür vereinigt zu Boden fällt; im zweiten und dritten Falle entzieht das Kalium aus dem Kaliumeisencyanür dem Eisenoryde den Sauerstoff, um als Kaliumoryd, Kali, seiner großen Verwandtschaft zu der Salpetersäure oder Schwefelsäure Genüge leisten und sich mit diesen Säuren zu salpetersaurem oder schwefelsaurem Kali verbinden zu können, wogegen das reducirte metallische Eisen, das Kalium ersetzend, mit dem Cyan sich zu Eisencyanid verbindet, und hier wie dort als Eisencyanürcyanid zu Boden fällt. Da aber das Verhältniß, in welchem sich Kalium mit andern Stoffen verbindet, nicht demjenigen gleich ist, in welchem Eisen Verbindungen eingeht, indem 1 At. Kalium sich mit 1 At. Sauerstoff, mit 1 Doppelat. Chlor, Brom, Jod, Cyan, oder 1 At. Kali sich mit 1 At. Schwefelsäure, Salpetersäure u. verbindet, das Eisen aber zwar in der ersten Verbindungsstufe dasselbe Verhältniß beobachtet, in der zweiten aber, die der Verbindungsstufe des Kaliums entspricht, als 1 Doppelat. (= 2 Atomen), 3 At. Sauerstoff, 3 Doppelat. Chlor, Brom, Jod, Cyan erfordert, so muß auch dieses Verhältniß 2 : 3 zur gegenseitigen Zersetzung des Eisenchlorids oder des schwefelsauren oder salpetersauren Eisenoryds und des Cyaneisenskaliens das richtige seyn. Das Cyaneisenskali (1. Th. S. 606.) ist  $\text{FeNC} + 2\text{KNC}$ ; die von diesem Salze erforderlichen 3 At. sind also  $3\text{FeNC} + 6\text{KNC}$ . Von dem Eisenchlorid (siehe Ferrum muriaticum),  $\text{FeCl}^3$ , sind 2 At. erforderlich, d. h.  $2\text{FeCl}^3$ . Bei dem gegenseitigen Aufeinanderwirken dieser Salze erfolgt eine Zersetzung der 2 At. Eisenchlorid durch die 6 At. Cyankalium aus dem Cyaneisenskali, d. h. die 6 At. Kalium streben dahin, sich mit den (2. 3 =) 6 Doppelat. Chlor zu 6 At. Chlorkalium zu verbinden, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, wogegen die 2 Doppelat. Eisen sich mit den vom Kalium freigewordenen 6 At. Cyan zu  $2\text{Fe} + 6\text{NC} = 2\text{Fe}(\text{NC})^3$ , d. h. zu 2 At. Eisencyanid vereinigen, welche mit den aus dem Kaliumeisencyanür vom Cyankalium (nach Zersetzung desselben) abgetrennten 3 At. Eisencyanür ( $3\text{FeNC}$ ) sich verbinden, und als unauflösliches Berlinerblau



zu Boden fallen, daher dieses denn die stöchiometrische Formel  $3\text{FeNC} + 2\text{FeN}^{\cdot}\text{C}^{\cdot}$  erhält. Soll statt des Eisenchlorids schwefelsaures Eisenoryd,  $\text{FeS}^{\cdot}$  (siehe Ferrum sulphuricum), durch Kaliumeiscyanür zersetzt werden, so sind auch hier auf 2 At. schwefelsaures Eisenoryd,  $2\text{FeS}^{\cdot}$ , 3 At. Kaliumeiscyanür,  $3\text{FeNC} + 6\text{KNC}$ , erforderlich; die 6 At. Kalium entziehen hier bei den 2 At. Eisenoryd die 6 At. Sauerstoff, und die dadurch gebildeten 6 At. Kali verbinden sich mit den (2. 3=) 6 At. Schwefelsäure zu 6 At. schwefelsaurem Kali (=  $6\text{KS}$ ), die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, wogegen die (des Sauerstoffs und der Schwefelsäure beraubten) 2 Doppelat. Eisen sich mit den 6 At. Cyan zu ( $2\text{Fe} + 6\text{NC} = 2\text{Fe}(\text{NC})^{\cdot}$ ), d. h. zu 2 At. Eiscyanid vereinigen, die mit den 3 At. Eiscyanür verbunden, als  $3\text{FeNC} + 2\text{FeN}^{\cdot}\text{C}^{\cdot}$ , d. h. als Berlinerblau zu Boden fallen. Daß bei Anwendung des salpetersauren Eisenoryds der Erfolg ein ganz ähnlicher seyn müsse, sowie, daß bei Annahme der Existenz wasserstoffblausaurer Salze die Aetiologie des Processes eine ganz ähnliche sey, bedarf keiner weitern Ausführung, nur würde im letztern Falle das Berlinerblau cyanwasserstoffsaures (blausaures) Eisenoryduloryd seyn.

Das Berlinerblau hat eine schöne und tief dunkelblaue Farbe; es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, in verdünnten Säuren unauslöslich, mit der concentrirten Schwefelsäure verbindet es sich zu einer weißen kleisterähnlichen Masse, aus welcher es durch Wasser unverändert abgeschieden wird. Die concentrirte Chlornasserstoffsäure nimmt Eisen daraus auf; es wird Eisenchlorid in der Flüssigkeit aufgelöst, und Wasserstoffeiscyanür bleibt unausgelöst zurück. Schwefelwasserstoff, Eisen- und Zinnfeile, jedes für sich mit Wasser und Berlinerblau eingeschlossen, entziehen diesem einen Theil des Cyans und verwandeln es in Cyanür. Von Salzbasen wird es zersetzt, es scheidet sich Eisenoryd ab, und Cyan nebst Eiscyanür werden ausgezogen. Von Quecksilberoryd wird es zersetzt; die Flüssigkeit löst Quecksilbercyanid auf, und hinterläßt eine eigene, nicht weiter untersuchte Verbindung von brauner Farbe, welche ein eigenes basisches Salz zu seyn scheint; Säuren lösen Eisenoryd daraus auf, und stellen das Berlinerblau wieder her. Erhitzt man das Berlinerblau in einem Destillationsapparate, so giebt es erst ein wenig Wasser, darauf ein wenig Cyanammonium, und dann kommt kohlensaures Ammoniat, von Feuchtigkeit begleitet, bis die Operation beendigt ist. Es bleibt eine schwarze kohlige Masse in der Retorte zurück, ein Kohlenstoffeisen, welches bis zum Glühen erhitzt mit vieler Lebhaftigkeit verglimmt, und das Tricarbonetum des Eisens zurückläßt. (Ueber ein besonderes Verhalten der Kartoffelstärke gegen Berlinerblau, verschieden von dem Verhalten der Weizenstärke, indem erstere das auslösliche [basische] Berlinerblau beim Sieden entfärbt, letztere nicht, siehe Schw. Jahrb. d. Ch. u. Phys. 1827. N. N. XXI. S. 441.) Die Bestandtheile des Berlinerblaus sind demnach, als wasserleeres Salz betrachtet, Eiscyanür und Eiscyanid, und zwar 37,56 Eiscyanür und 62,44 Eisen-



cyanid, oder 44,45 Eisen, 29,82 Stickstoff und 25,75 Kohlenstoff, nämlich aus der Formel  $3\text{FeNC} + 2\text{FeNC}^s = 5543,690$  berechnet. Dieses Salz kann aber nicht ohne Wasser bestehen, und wenn wir es als mit 10 At. Wasser verbunden, also als  $3\text{FeNC} + 2\text{FeNC}^s + 10\text{H} = 6468,480$  betrachten, so erhalten wir als Resultate der stöchiometrischen Rechnung: 31,03 Eisenchlorür; 51,58 Eisencyanid und 17,39 Wasser. Diese Resultate stimmen nicht gut mit den Resultaten der chemischen Analyse. Aus einem bei  $+ 135^\circ \text{ C.}$  im luftleeren Raume ausgetrockneten Berlinerblau erhielt Berzelius als die elementaren Bestandtheile des durch die Hitze zerlegten Cyans und des nicht völlig verjagten Wassers: Eisen 40,24; Stickstoff 21,24; Kohlenstoff 18,24; Wasser, d. h. Wasserstoff und Sauerstoff, 19,60. S. = 99,32. Porret betrachtet das Berlinerblau als blausaures Eisenoryduloryd, und giebt als Bestandtheile desselben an: Eisenoryd 34,235; Eisenorydul 19,350; Blausäure 34,050; Wasser 12,385.

Das Berlinerblau, welches vor einiger Zeit als Heilmittel in Pulverform gegen Fieber, auch gegen Ruhr, angewendet worden ist, kann nur im reinen Zustande hierzu angewandt werden. Auf seine Reinheit prüft man es durch Digestion mit verdünnten Säuren, welche auf das reine Präparat nicht wirken, aus dem künstlichen aber Thonerde u. s. w. auflösen.

**Ferrum muriaticum oxydulatum.** Drydulirtes salzsaures Eisen. Salzsaures Eisenorydul.

(Ferrum muriaticum. Chloretum Ferri. Chloreisen.)

Nimm: Eisen in Stückchen soviel als du willst.

Schütte es in einen hinreichend weiten Kolben, und setze hinzu eine solche Quantität Salzsäure,

daß nach der Auflösung, die gegen das Ende durch gelinde Wärme zu unterstützen ist, ein Theil Eisen noch unaufgelöst zurückbleibe. Die filtrirte Auflösung werde zur Trockne verdampft. Die rückständige salzige grünliche Masse trage sogleich in ein Gefäß hinein, und bewahre sie in demselben gut verschlossen auf.

Die Verbindungen zwischen Salzsäure und den Eisenoryden, zwischen Chlor und Eisen, sind wohl schon den ältern Chemikern bekannt gewesen, wenn sich gleich über die Zeit der ersten Bereitung nichts Gewisses sagen läßt. Soviel ist gewiß, daß der Entdecker der Bestuscheschen Nerveninctur im Anfange des 17. Jahrhunderts eine Methode kannte, durch viele Umschweife ein salzsaures Eisenoryd durch Sublimation darzustellen, dessen Bereitungsweise erst durch Klaproth wesentlich verbessert wurde.

Wenn Eisen mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) übergossen wird, so entwickelt sich Wasserstoffgas. Nach der ältern Theorie muß nämlich das metallische Eisen in den Zustand des Dryduls übergeführt werden, da-



mit es sich mit der Salzsäure zu salzsaurem Eisenorydul verbinden könne; die Oxydation des Eisens geschieht aber auf Kosten eines Antheils Wasser, dessen Sauerstoff sich mit dem Eisen verbindet, und dessen Wasserstoff entweicht. So lange Eisen im Ueberschusse vorhanden ist, bildet sich auch selbst bei etwas erhöhter Temperatur kein Eisenorydul. Der neueren Ansicht zufolge verbindet sich das Chlor aus der Chlorwasserstoffsäure unmittelbar mit dem Eisen, wobei der zweite Bestandtheil der Chlorwasserstoffsäure, der Wasserstoff, gasförmig entweicht. In der elektro-chemischen Anordnung der elementaren Stoffe findet sich auch das Eisen um vieles weiter vom Chlor entfernt als der Wasserstoff, es ist also auch der elektrische Gegensatz zwischen Chlor und Eisen größer als zwischen Chlor und Wasserstoff, der Wasserstoff wird demnach aus dem Eisen in der Verwandtschaft zum Chlor weichen, und die Auflösung mit Hestigkeit geschehen müssen, und zwar um so mehr, als der Wasserstoff ein großes Bestreben hat, schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft Gasform anzunehmen. So lange nun metallisches Eisen im Ueberschusse vorhanden ist, kann sich nur einfaches Chloreisen bilden, im entgegengesetzten Falle können sich auch  $1\frac{1}{2}$  Atome Chlor mit 1 Atom Eisen verbinden. Die erstere Verbindung ist unser pharmaceutisches Präparat.

Die erhaltene Auflösung bildet eine hellgrüne Flüssigkeit, aus der, wenn man sie der langsamen Abkühlung überläßt, schöne hellgrüne Krystalle anschießen. Dieses Salz (einfaches Chloreisen mit Krystallwasser, oder krystallisiertes chlorwasserstoffsaures Eisenorydul) ist im Wasser leicht auflöslich und löst sich auch in Alkohol auf. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, und wenn es in einer Retorte der Destillationswärme ausgesetzt wird, so geht erst Wasser und Chlorwasserstoffsäure mit etwas Eisenchlorid über, und dann, wenn alles Wasser entwichen ist und man die Hitze fortsetzt, sublimirt sich bei der Temperatur, worin das Glas weich wird, ein weißes farbloses Chloreisen in Krystallen, welche als wasserleeres einfaches Chloreisen oder Eisenchlorür anzusehen sind, und auf dem Boden der Retorte bleibt ein dunkelgrünes in schuppigen Krystallen angeschossenes basisches Salz zurück, welches zum Theil in Wasser auflöslich ist. Wird der Zutritt der Luft während der Sublimation nicht abgehalten, so bildet sich Eisenchlorid in goldgelben, halb metallisch glänzenden braunen Tafeln, indem ein Theil Eisen aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, und als Eisenorydul auf dem Boden der Retorte zurückbleibt. Diese Tafeln schmecken sehr herbe, erwärmend und eisenhaft, zerfließen schnell an der Luft, und sind auch im Weingeiste auflöslich. Dieses an der Luft zerflossene Sublimat war sonst als Eisenöl (Oleum Martis) im Gebrauche. Es ist nach der ältern Ansicht salzsaures Eisenorydul. Welche Ansicht die richtige sey, ist kaum mit völliger Gewißheit zu bestimmen, beide Salze können jedoch nur im flüssigen oder wasserhaltigen Zustande als Oxydsalze angesehen werden, und wirklich lassen beide Salze mit ätzenden Alkalien versetzt, das erstere Eisenorydul, das zweite Eisenorydul fallen. Diese



Dryde werden aber nach der andern Theorie erst in dem Momente der Ausscheidung gebildet, und zwar dadurch, daß das Kali, damit das metallische Radical desselben, das Kalium, wegen näherer Verwandtschaft sich mit dem Chlor verbinden könne, seinen Sauerstoff abgeben muß, welcher sich nur mit dem Eisen verbindet, so daß Eisenorydul und Eisenoryd, nicht aber metallisches Eisen niederfallen muß. Eisenorydul kann aber im ersteren Falle deswegen nur ausgeschieden werden, weil das Eisenchlorür weniger Chlor enthält, daher auch weniger Kalium erfordert, demnach aber auch nur weniger Sauerstoff aus dem Kali ausgeschieden wird, welches gerade hinreicht, das ausgeschiedene metallische Eisen in Drydul zu verwandeln, wogegen im zweiten Falle soviel Kali zerlegt wird, daß der Sauerstoff desselben das ausgeschiedene Eisen in Dryd umschafft. Im wasserfreien, geglihten Zustande werden beide Salze allgemein als Chlorverbindungen angenommen. Man erhält nämlich wasserfreies Eisenchlorür, wenn chlornasserstoffsaures Gas über glühendes Eisen geleitet wird, wobei Wasserstoffgas entweicht, und auf dem Eisen sich ein weißes Salz in kleinen Krystallen absetzt, oder, wenn die Hitze sehr stark ist, sich in kälteren Theilen des Apparats sublimirt. So erhält man auch das Eisenchlorid auf dem trocknen Wege, wenn Chlorgas über gelind erhitztes Eisen geleitet wird, wobei sich ein rothes sehr flüchtiges Salz sublimirt. Diese unmittelbare Verbindung von Chlor mit Eisen erfolgt (ähnlich der Verbindung von Sauerstoff mit Eisen) mit Feuererscheinung, wenn man eine Stahlfeder, an einem Ende mit brennendem Zunder versehen, in Chlorgas eintaucht; die Stahlfeder verbrennt mit rothem Glühen zu Eisenchlorid, das sich sublimirt (wie im Sauerstoffgase zu Eisenoryd). Demzufolge ist die erstere Verbindung im wasserleeren Zustande eine Verbindung von 1 Atom Eisen mit 1 Atom Chlor, Eisenchlorür, einfach Chloreisen,  $\text{Fe Cl} = 781,865$ , und besteht hiernach berechnet in 100 Th. aus 43,386 Eisen und 56,614 Chlor. J. Davy fand auf analytischem Wege 46,57 Eisen und 53,43 Chlor. Die zweite Verbindung ist im wasserleeren Zustande eine Verbindung von 1 At. Eisen mit  $1\frac{1}{2}$  At. Chlor, oder, was dasselbe ist, aus 1 Doppelat. Eisen mit 3 At. Chlor, Eisenchlorid, anderthalb Chloreisen  $\text{Fe Cl}^2 = 2006,376$ , und besteht hiernach berechnet in 100 Th. aus 33,813 Eisen und 66,187 Chlor. J. Davy fand auf analytischem Wege 35,1 Eisen und 64,9 Chlor.

Das Eisenchlorür zieht, wenn es an der Luft stehen bleibt, Feuchtigkeit an, und zerfließt, es muß daher, wie auch die Pharmakopöe vorschreibt, sogleich in ein gut verstopftes Glas gethan werden. Bleibt ein solches zerflüssenes Präparat oder eine Auflösung desselben dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so zieht es Sauerstoff daraus an, und es fällt ein basisches Eisenchlorid nieder, welches in der salzhaltigen Flüssigkeit unauflöslich ist, in reinem Wasser aber sich auflöst, und in einer sehr hohen Temperatur zerlegt wird in neutrales Eisenchlorid, welches sich verflüchtigt, und in Eisenoryd, welches zurückbleibt. Aus diesem Grunde muß denn jede Auflösung des Eisenchlorürs in Wasser, Weingeist, vor der at-



400 Ferrum oxydatum fuscum — rubrum

mosphärischen Luft geschützt, und in ganz angefüllten Gläsern aufbewahrt werden.

Sowie man bei allen Eisenpräparaten vorzugsweise eine etwanige Verunreinigung durch Kupfer zu berücksichtigen hat, so ist es auch bei diesem, wovon weiter unten ein Mehreres.

Ferrum oxydatum fuscum, Braunes oxydirtes Eisen.  
Braunes Eisenoxyd.

(Ferrum carbonicum. Kohlensaures Eisen. Crocus Martis aperitivus. Hydras ferricus. [Oxydum ferricum cum Aqua.]

Nimm: krySTALLisirtes schwefelsaures Eisen soviel  
als du willst.

Löse es auf in  
einer hinreichenden Menge warmen gemeinen Wassers.

Die erkaltete Auflösung filtrire, und mische sie  
mit rohem kohlensaurem Natron  
in

einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers  
aufgelöst, so lange dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird.  
Diesen scheidet durch ein Filtrum ab, süße ihn mit heißem gemeinem Wasser sorgfältig aus, trockne und bewahre ihn in einem gut verschlossenen Gefäße auf.

Es sey ein sehr feines, rothbraunes Pulver, frei von schwefelsaurem und kohlensaurem Natron, welche durch Kochen mit Wasser sich ausziehen lassen, und nur frisch bereitet brause es mit darauf gegossener Säure auf.

Ferrum oxydatum rubrum. Rothess oxydirtes Eisen.  
Rothess Eisenoxyd.

(Crocus Martis adstringens. Oxydum ferricum.)

Nimm: krySTALLisirtes schwefelsaures Eisen zwölf  
Theile,

gereinigtes salpetersaures Kali einen Theil.  
Schütte sie in einen Ziegel, und brenne sie bei anfangs gelindem dann stärkerem Feuer, bis die Dämpfe aufzusteigen aufgehört haben werden, und die Masse eine rothe Farbe angenommen



Ferrum oxydul, fuscum — oxydul. nigrum 401

men haben wird. Nach dem Erkalten befreie die Masse mittelst destillirten Wassers durch Kochen und Abwaschen von den salzigen Theilchen, trockne das dadurch erhaltene rothbraune sehr feine Pulver und bewahre es gut auf.

Ferrum oxydulatum nigrum. Schwarzes oxydulirtes Eisen. Schwarzes Eisenoxydul.

(Aethiops martialis.)

Nimm: braunes Eisenoxyd, soviel als gefällig.

Feuchte es an

mit einer hinreichenden Menge Baumöl, daß es ein etwas feuchtes Pulver werde, welches in eine graue Kruke hineingeschüttet und zugedeckt eine halbe Stunde hindurch im Feuer geglüht wird. Die erkaltete Masse von sehr schwarzer Farbe nimm heraus, nachdem die obere von weniger dunkler Farbe weggeworfen worden, reibe sie, daß es ein höchst feines Pulver werde und bewahre es in einem gut verstopften Glase auf.

Es enthalte nicht eine zu große Menge Kohle, welche bei der Auflösung in Salzsäure sichtbar wird.

Das Eisen kann sich mit dem Sauerstoffe nur in 2 Verhältnissen verbinden (1. Th. S. 457.); die beiden Verbindungsstufen sind das Drydul und das Dryd. Das Eisenoxydul kommt zwar, jedoch nicht rein, auch natürlich vor als Magneteisenstein, und wird auch zum Theil zufällig als Hammer Schlag erhalten, indessen kann dieses keine medicinische Anwendung finden, da beide auch zugleich Dryd enthalten. Bereitet, um als Heilmittel angewendet zu werden, wurde es zuerst von L e m e r y dem Jüngern im Jahr 1755. Er bereitete es durch Uebergießen des gefeilten Eisens mit Wasser, öfteres Umrühren, langes Stehenlassen und Abschlemmen vom regulinischen Eisen durch Wasser. Hierdurch konnte aber kein reines Eisenoxydul erhalten werden, sondern eine Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd in abwechselnden Verhältnissen. L e m e r y nannte sein Präparat Eisenmohr (Aethiops martialis). Da diese Bereitungsweise überdem auch sehr langweilig war, so bemühten sich bald die Chemiker, eine bessere auszumitteln, und so beschrieb denn M a j a u l t im Jahr 1757 ein Verfahren, dieses Präparat durch wiederholtes Abbrennen des Olivenöls über rothem Eisenoxyd zu bereiten. Im Jahr 1792 schlug W a u q u e l i n vor, das Eisenoxydul aus rothem Eisenoxyd und metallischem Eisen durch Theilung des Sauerstoffes zu bereiten, und gab dazu das Verhältniß von 1 Th. des ersteren zu 2 Th. des letzteren an. Dieses unrichtige Verhältniß wurde von D u l k's preuß. Pharmak. II.



Bucholz verbessert, und auf 20 Th. Eisen zu 71 Th. rothem Eisenoryd bestimmt. Nach dieser Berichtigung erklärte Bucholz dieses Verfahren als das zweckmäßigste. Das Verfahren Majault's wurde von Jacquin verbessert und vorgeschlagen, daß das Dryd mit dem Oele zu einem feuchten Pulver angerieben, in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, und bis zur völligen Zerstörung des Oeles darin erhalten werden sollte. Diese Vorschrift ist denn auch von unserer Pharmacopoe aufgenommen.

Zu diesem Zwecke reibt man Eisenoryd mit soviel Baumöl zusammen, daß eine feuchte bröckelnde, nicht schmierige Masse entsteht. Diese bringt man in einen verschlossenen Tiegel, oder in eine graue Steinfritte mit einem Kreidestöpsel verschlossen, oder auch in ein Medicinerglas, welches letztere man aber, gleichfalls mit einem Kreidestöpsel versehen, in einen Tiegel stellt, und mit Sand umgiebt. Man läßt so lange roth glühen, als noch Rauch oder Flamme aus der Masse sich zeigt. Nach dem Erkalten schüttet man die obere weniger schwarze Schicht ab, und reibt das Ganze fein. Bei dieser Operation wird dem Eisenoryde durch den Kohlenstoff und Wasserstoff des in der Hitze zersezt werdenden Oeles ein Antheil Sauerstoff entzogen, und es auf die Stufe des Dryduls zurückgebracht; es enthält aber immer eine kleine Menge fein zertheilter Kohle, welche dem Präparate eine schwarze Farbe ertheilt. Eine völlige Reduction des Eisenoryds zu metallischem Eisen erfolgt erst bei starker Weißglühhitze. Will man das Bauquelin-Bucholz'sche Verfahren befolgen, so muß auf 1 Doppelatom Eisenoryd = 978,416 1 At. Eisen = 539,213, d. h. auf 100 Th. Eisenoryd müssen 54,7 Th. Eisen genommen werden. In der Glühhitze vertheilt sich der Sauerstoff aus dem Eisenoryde auf die ganze Masse des Eisens, und diese wird zu Eisenorydul, welches von dem vorigen darin abweicht, daß es keine fein zertheilte Kohle enthält, daher auch nicht die schwarze Farbe des vorigen zeigt. Ein völlig reines Eisenorydul, frei von Kohle, Eisenoryd oder metallischem Eisen, gehört zu denjenigen Körpern, die am schwierigsten darzustellen sind; denn durch Niederschlagen aus Eisenorydulfalzen kann es auch nicht erhalten werden, weil das niedergeschlagene Drydul während des Waschens und Trocknens auf Kosten der Luft so schnell oxydirt wird, daß sich der größte Theil davon in Dryd verwandelt. Am besten soll man es nach Bucholz's Versuchen erhalten, wenn Eisen in der Glühhitze durch Wasserdämpfe oxydirt wird. Treibt man nämlich Wasserdämpfe durch eine glühende, Eisendraht enthaltende Röhre, so wird das Wasser zersezt, der Wasserstoff entweicht gasförmig, der Sauerstoff aber verbindet sich mit dem ihm dargebotenen Eisen zu Eisenorydul, welches die Oberfläche des Drahtes mit einer krySTALLINISCH glänzenden Schicht bedeckt, die sich leicht ablösen läßt, jedoch nicht ganz frei von metallischem Eisen ist. Ldwig (Buchn. Nevert. XXIX, S. 387.) hält nun diese Methode für am besten geeignet, um ein Präparat von stets gleicher chemischer Constitution zu erhalten; denn die Resultate von 7 Versuchen waren gleich, wogegen jedoch Buchner



## Ferrum oxydul. fuscum — oxydul. nigrum 405

erinnert, daß dieses eisengraue, metallisch glänzende und spröde Präparat nicht so leicht auflöslich sey, als das gewöhnliche.

Das officinelle Eisenorydul ist schwarz von Farbe, öfters metallisch glänzend, spröde, und bei einer sehr hohen Temperatur schmelzbar zur spröden, schwarzen glänzenden Masse, die nicht im geringsten glasartig ist. Nach dem Glühen löst es sich sehr schwer in Säuren auf. Es wird vom Magnete gezogen, und kann selbst magnetisch werden. Mit Säuren, in denen es sich ohne Entwicklung von Wasserstoff auflöst, bildet es die Eisenorydulsalze, die man auch erhält, wenn metallisches Eisen in Säuren unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst wird, und die sich durch eine blaß bläulichgrünliche Farbe, und durch einen eigenen, süßen, nachher zusammenziehenden Geschmack auszeichnen. Die meisten sind in Wasser auflöslich. Sie ziehen aus der Luft Sauerstoff an, trüben sich, und setzen einen gelben Ober ab, der ein basisches Drydsalz ist, wobei sie eine grasgrüne oder gelbe Farbe annehmen, und in Doppelsalze übergehen, die Drydul und Dryd zur Basis haben. Sie entziehen den Sauerstoff auch vielen leicht desoxydablen Substanzen (den Gold- und Silbersalzen, welche metallisch gefällt werden), wobei sie sich gleichfalls in Dryduloryd- oder Drydsalze umwandeln. Von Galläpfeltinctur werden sie in verschlossenen Gefäßen nicht verändert, von blausaurem Eisensalt aber mit weißer Farbe niedergeschlagen; unter Einwirkung der Luft entsteht mit ersterer bald ein blauschwarzer Niederschlag, und der durch das zweite hervorgebrachte weiße Niederschlag wird blau. Alkale erzeugen weiße oder graugrüne Niederschläge, die das Hydrat des Dryduls sind, da sie unter abgehaltenem Luftzutritte beim Kochen schwarz werden, indem sie das Hydratwasser fahren lassen; an der Luft verändern sie sich sehr bald unter Aufnahme von Sauerstoff, werden grau, darauf grün, dann schwarzblau und endlich gelb. Das Eisenorydul ist eine Verbindung von 1 At. Eisen mit 1 At. Sauerstoff.  $Po = 459,213$  und besteht hiernach in 100 aus 77,25 Metall und 22,77 Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin 29,47 Sauerstoff auf. Eine von Berzelius unternommene Analyse desselben ergab 77,62 Eisen und 22,38 Sauerstoff. Es muß gegen die Feuchtigkeit der Luft geschützt, und in einem gut verstopften Glase aufbewahrt werden.

Die Güte des Eisenoryduls als pharmaceutisches Präparat wird durch die angegebenen Eigenschaften bedingt. Erfolgt die Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure unter Aufbrausen, so enthält es metallisches Eisen (von Schwefelsäure wird es kaum ohne Gasentwicklung aufgenommen); zeigt das Präparat eine ins Nöthliche sich ziehende Farbe, hat die Auflösung in Salzsäure eine rothgelbe oder safrangelbe Farbe, die auch der durch Alkalien darin erzeugte Niederschlag erkennen läßt, so enthielt es noch Eisenoryd. Man will bisweilen gallussaures Eisenoryd substituirt gefunden haben; ein solches wird aber nicht vom Magnete gezogen, seine Farbe wird durch Säuren vernichtet, und in denselben aufgelöst wird es durch kohlen-



saure Alkalien schwarz abgefondert. Die Prüfung auf Zink und Kupfer wird weiter unten angegeben werden.

Das Eisenoryd kannte bereits im 8. Jahrhundert der Araber Geber oder Dschafar, welches um so weniger auffallen darf, da der Eisenrost so lange bekannt seyn mußte, als das Eisen selbst. Kunkel, in der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts, gab ein Verfahren an, durch beständiges Erhitzen des gefeilten Eisens in einem weiten offenen Tiegel, unter beständigem Umrühren, das braunrothe Eisenoryd (Crocus Martis adstringens) darzustellen. Zwölfer lehrte zu derselben Zeit dieses Präparat durch Verpuffen des Eisens mit Salpeter und Auswaschen des Rückstandes bereiten, und nun erhielt dasselbe die Benennung Zwölfer's Eisenstein. Im Jahr 1698 beschrieb Stahl sein Verfahren, das rothe Eisenoryd darzustellen, welches darin bestand, daß seine Stahlinctur (Tinctura Martis alcalina Stahlii) durch Säuren zerlegt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wurde. Dieses Präparat, durch sein Hydratwasser vom vorigen verschieden, erhielt den Namen Crocus Martis aperitivus Stahlii. Wer sich der bessern Bereitungsart, dieses Eisenorydhydrat aus dem schwefelsauren Eisenorydul durch Zerlegung mit Alkalien darzustellen, zuerst bedient habe, ist nicht mit Gewisheit anzugeben. Westumb scheint sie in seinem Handbuche der Apothekerkunst 1798 zuerst aufgenommen zu haben. Diese Bereitungsweise ist nachher allgemein angenommen, auch von unserer Pharmacopöe vorgeschrieben worden.

Selbst bereitetes, von Zink und Kupfer völlig freies, schwefelsaures Eisenorydul wird in 20—30 Theilen Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und mit einer klaren Auflösung des kohlensauren Natrons versetzt, so lange als noch ein Niederschlag erfolgt. Diesen läßt man gehörig absetzen, befreit ihn durch sorgfältiges Auswaschen von der Salzlauge, sammelt ihn auf einem Filter, trocknet ihn, und bewahrt ihn in einem gut verstopften Glase auf.

Wenn schwefelsaures Eisenorydul mit kohlensaurem Natron in Berührung kommt, so erfolgt eine gegenseitige Zersetzung, indem die mächtigere Base, das Natron, und die mächtigere Säure, die Schwefelsäure, durch starke Verwandtschaft zu einander hingezogen, sich mit einander verbinden zu schwefelsaurem Natron, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Das ausgeschiedene Eisenorydul nimmt wenigstens einen Theil der Kohlensäure auf, und fällt als unauflösliches kohlensaures Eisenorydul zu Boden. Das Eisenorydul zeigt aber, wie oben bereits angegeben worden ist, ein großes Bestreben, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, und sich zu Dryd zu oxydiren. Das erfolgt denn auch hier während des Trocknens des Niederschlags, wobei zugleich ein bedeutender Theil der an das Drydul gebunden gewesenen Kohlensäure entweicht. Doch behält das Dryd auch noch Kohlensäure zurück, und ist daher unter dem Namen Ferrum carbonicum in der Heilkunst angewandt worden. Da jedoch dieses Präparat so wenig Kohlensäure enthält, daß es der Benennung nicht entspricht, so hat Buchner



(Meyert. XXVIII. S. 582.) zur Darstellung eines großentheils unzerlegten kohlenfauren Eisenoryduls folgendes Verfahren vorgeschlagen. Eisenchlorür- (salzsaure Eisenorydul-) Auflösung wird in einer Flasche durch kohlenfaures Ammoniat im Ueberschusse zerlegt, die Flasche luftdicht verschlossen, und zum Absetzen des Niederschlages hingestellt. Dann wird das Wasser abgegossen, ausgekochtes Wasser wieder auf den Niederschlag gegeben, das Wasser wieder abgegossen, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt, und hier mit Alkohol ausgewaschen, um das Wasser zu entfernen, durch welches vorzüglich die schnelle Ueberführung des Oryduls in Oxyd erfolgt. Hierauf wird der Niederschlag sogleich zwischen Fließpapier ausgepreßt, und ausgebreitet an die warme Luft zum Trocknen gelegt. Hierbei gieng die weiße Farbe des kohlenfauren Eisenorydulhydrats sehr schnell ins Olivengrüne über, und änderte sich bis zum völligen Trocknen noch mehr ins Braune. Das zarte braune Pulver ist nun zwar kein reines kohlenfaures Eisenorydul, indem es Eisenorydhydrat enthält, allein es enthält nach Buchner doch soviel Kohlen Säure, daß es auf den Namen eines Carbonats Anspruch machen kann, und es wird von Chlorwasserstoffsäure unter starkem Aufbrausen sehr schnell und vollkommen aufgelöst. Außer der Kohlen Säure enthält aber das officinelle Präparat noch einen Antheil Wasser chemisch gebunden, und wenn wir den kleinen Antheil Kohlen Säure bei demselben unberücksichtigt lassen, so werden wir das auf jene Weise dargestellte Eisenoryd als ein Hydrat, also als Eisenorydhydrat, betrachten können. Das Eisenorydhydrat besteht nach Berzelius aus 85,3 Eisenoryd und 14,7 Wasser, und wir müssen es nach den Resultaten der Analyse für eine Verbindung von 2 Doppelat. Eisenoryd mit 3 At. Wasser halten und mit folgender stöchiometrischen Zahl bezeichnen  $\text{Fe}^2\text{H}^2 = 2294,289$ . Das Eisenoryd enthält darin 2 mal so viel Sauerstoff als das Wasser. In der Natur findet sich dieses Eisenorydhydrat als Brauneisenstein. Auch ist der trockne dunkelgelbe Rost, welcher sich in feuchter Luft an der Oberfläche des Eisens bildet, oft von gleicher Beschaffenheit, nicht selten aber enthält er zugleich kohlenfaures Eisenorydul. Wird das Eisenorydhydrat einem starken Glühfeuer ausgesetzt, so läßt es sein Hydratwasser, auch die geringe Menge der beigemengten Kohlen Säure, fahren, und kommt nun ganz mit dem Ferrum oxydatum rubrum überein.

Wenn nämlich das reine krystallisirte schwefelsaure Eisenorydul mit Salpeter in einem Tiegel geglüht wird, so erfolgt hier sogleich die Umwandlung des durch das Kali des Salpeters von der Schwefelsäure abgetrennten Eisenoryduls in Eisenoryd, auf Kosten der Salpetersäure aus dem Salpeter, welches hier kein Hydrat sein kann. Auch wenn die erkaltete Masse mit Wasser gekocht und abgewaschen wird, um das schwefelsaure Kali zu entfernen, wird kein Hydrat gebildet, sondern dieses erfolgt nur, wenn dem Orydul oder dem Oxyd im Momente des Ausschweidens aus seinen wässrigen Auflösungen Gelegenheit gegeben wird, sich mit Wasser zu verbinden. Das Ferrum oxydatum rubrum ist demnach ein reines Eisenoryd,



## 406 Ferrum oxydul, fuscum — oxydul. nigrum

und besteht aus 1 Doppelat. Eisen und 3 At. Sauerstoff, erhält also die Zahl  $\text{Fe} = 978,426$ . 100 Th. desselben bestehen aus 69,34 Eisen und 30,66 Sauerstoff, oder 100 Eisen nehmen 44 Sauerstoff auf. Das Eisen nimmt also im Dryd 1/2mal soviel Sauerstoff als im Drydul auf. Auf analytischem Wege fand Berzelius 100 Th. Eisenoryd zusammengefaßt aus 69,22 Eisen und 30,78 Sauerstoff. Das reine Eisenoryd ist ein rothes Pulver, welches nicht im geringsten vom Magnete angezogen wird, dessen Farbe aber nach seinem ungleichen Aggregationszustande verschieden ausfallen kann. Die Farbe des Hydrats ist braun. Das Eisenoryd kommt auch in der Natur häufig vor, ist oft krystallisirt, hat dann eine graue Farbe und metallischen Glanz, wird aber roth, wenn man es zu Pulver reibt, z. B. der Eisenglanz. In sehr hoher Temperatur wird das Eisenoryd zersetzt und giebt Sauerstoff ab. Das geglühte Dryd wird von Säuren, wenn sie nicht concentrirt sind, nur langsam aufgelöst. Die Eisenorydsalze zeichnen sich durch eine gelbe oder rothe Farbe und einen herben, zusammenziehenden, wenig süßen Geschmack aus. Ein großer Theil dieser Salze ist im Wasser unauflöslich, und einige haben eine große Neigung basische Salze zu bilden, so daß sie von Alkalien nicht völlig zersetzt werden, und die durch dieselben hervorgebrachten Niederschläge solche basische Salze sind. Von Cyaneisenkalium werden sie mit einer schönen dunkelblauen, und von Galläpfeltinctur mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Von Schwefelblausäure und Mefonsäure werden sie blutroth gefärbt. Im neutralen Zustande haben die Auflösungen dieser Salze eine tiefe rothbraune Farbe, die bei einem Ueberschusse von Säure verschwindet und hellgelb wird. Von Alkalien werden sie vollständig und mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Aber die Niederschläge sind niemals reines Eisenoryd; denn wenn die Quantität des Alkalis zu gering ist, so schlägt sich ein basisches Drydsalz nieder, und wenn es die zur Sättigung der Säure nöthige Quantität übersteigt, so verbindet sich das niedergeschlagene Eisenoryd mit einem Theile des überschüssigen Alkalis. Durch Kochen mit vielem Wasser werden neutrale Eisenorydsalze zersetzt, ein basisches Salz wird niedergeschlagen, und die Flüssigkeit erhält einen bedeutenden Ueberschuß an Säure. Aber auch zweifach kohlenfaure Alkalien lösen Eisenorydhydrat auf und geben damit rostgelbe oder rothe Auflösungen, welche bei dem Abdampfen das Eisensalz behalten, und die nur durch Zusatz von kauftischem Alkali oder durch Glühen vom Eisengehalte befreit werden können. Diese Verbindungen sind Doppelsalze, in denen das kohlenfaure Alkali die Base, das kohlenfaure Eisenoryd die Säure ist.

Das Eisenoryd wird jetzt nur selten, häufiger das Eisenorydul als Heilmittel innerlich angewendet, daher sie von fremden metallischen Beimischungen völlig rein seyn müssen. Das Prüfungsverfahren wird weiter unten angegeben werden.



**Ferrum pulveratum.** Gepulvertes Eisen.

(Limatura Martis praeparata. Präparirte Eisenfeile.)

Bringe Eisen durch die Feile zum Feilstaub, reibe es in einem eisernen Mörser anhaltend, und bewahre den höchst feinen schwärzlichgrauen metallisch glänzenden Staub, der durch Leinwand abgefondert werden muß, in einem gut verstopften Glase auf.

Da das gepulverte Eisen als innerliches Heilmittel angewendet wird, so muß das Eisen selbst gefeilt werden, damit man vor jeder Verunreinigung gesichert sey. Das Eisen läßt sich sehr schwer zu Pulver reiben, und um die Arbeit abzukürzen, pflegte man sonst die Eisenfeile in einem Ziegel zu glühen, abzulöschen und zu Pulver reiben. Die Arbeit wurde zwar dadurch abgekürzt, allein man erhielt ein ganz anderes Präparat, nämlich den Aethiops martialis, indem Wasser zerseht, und der Sauerstoff desselben von dem Eisen gebunden wird. Das Pulver muß also grauschwarz, und unter dem Drucke zwischen Papier metallisch glänzend seyn. Es muß ferner vor dem Zutritte der feuchten Luft sorgfältig gehütet, und daher in einem gut verstopften Glase aufbewahrt werden, denn sonst rostet es, und läßt dieses sehr bald durch seine ins Röthlichgelbe übergehende Farbe erkennen, und die Auflösung in Salzsäure hat nicht die reine grünlüche Farbe der Eisenorydulsalze. Von den Kaufleuten soll bisweilen, statt des gepulverten Eisens, gepulverter Hammerschlag verschickt werden. (Seiger's Magazin 1828. Januar. S. 45.)

**Ferrum sulphuricum crystallisatum.** Krystallisirtes schwefelsaures Eisen.

(Vitriolum Martis. Eisenvitriol. Sulphas ferrosus cum Aqua.)

Nimm: rohe Schwefelsäure zwölf Unzen.

Wenn sie in einem gläsernen Kolben

mit dem Vierfachen gemeinen Wassers

verdünnt worden, so schütte allmählig hinein

Eisen in Stücken soviel,

daß der letzte Theil Eisen unaufgelöst zurückbleibt. Dann filtrire

und bringe es nach den Regeln der Kunst in Krystalle. Bewahre

sie in gut verstopften Gefäßen.

Sie müssen grün, der Luft ausgesetzt in ein gelbes Pulver zerfallend, in zwei Theilen Wasser auflöslich, von styptischem Geschmache seyn.



Anmerkung. Alle hier angeführten Eisenpräparate müssen von Kupfer völlig frei seyn, was bei der Auflösung in Wasser oder in Salzsäure durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas erkannt wird, wodurch das Kupfer mit brauner Farbe niedergeschlagen wird.

Dieses Eisensalz im unreinen Zustande scheint schon den Alten bekannt gewesen zu seyn. Gewiß hat man es im dritten Jahrhundert nach Christi Geburt schon gekannt, wahrscheinlich dadurch, daß man es in den Schwefeleisen haltenden Gruben schon gebildet vorfand.

Dieses Salz giebt einen sehr gebräuchlichen Handelsartikel ab, und führt als solcher verschiedene Namen: Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser; den letztern Namen hat es wohl daher erhalten, weil die natürlichen Sämentwässer durch Eisen zersezt werden, und als Nebenproduct Eisenvitriol liefern (1. Th. S. 424.). Der künstliche Eisenvitriol wird im Großen gewonnen durch Rösten oder Verwitternlassen des Schwefeleisens, Anslaugen desselben, Sättigen der gewöhnlich in der Lauge enthaltenen freien Schwefelsäure mit Eisen, und Krystallisiren. Da während der Operation ein Theil des schwefelsauren Eisenoryduls sich in Drod verwandelt, welches nicht krystallisiren kann, so sezt man zu der Mutterlauge Eisen zu, welches dann das Drod in Droydul verwandelt, so daß man noch mehrmals Eisenvitriol aus der Mutterlauge durch Krystallisation erhält. Dieser Eisenvitriol ist aber nicht rein, da das Schwefeleisen auch andere Schwefelmetalle enthält, er enthält demnach fremde Erd- und Metallsalze, unter welchen die von Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Talkerde und bisweilen Kalkerde die gewöhnlichsten sind. Ficinus (Rafin. Archiv X. 1827. S. 484.) hat die Mischung kupferhaltiger Eisenvitriole untersucht, und eine derselben zusammengesetzt gefunden, aus: trockner Schwefelsäure 2,920; Eisenorydorydul 2,308; Kupferoryd 0,800; eisenhaltigem Zinkoryd 0,010; Eis (Krystallwasser D.) 3,962. S. = 10,000. Von Kupfer wird er durch eingelegtes Eisen befreit, aber von den übrigen ist er um so schwerer zu reinigen, da das Eisenorydulsalz mit den meisten zusammenkrystallisirt, und sich heinabe mit derselben Leichtigkeit wie diese Salze auflösen läßt. Sie mischen sich also in den krystallisirenden Vitriol ein, dessen ökonomische Anwendbarkeit auf verschiedene Art dadurch modificirt wird. Man findet im Handel den Vitriol gewöhnlich von zwei Hauptarten: *grasgrün*, in großen Krystallen, deren Oberfläche weniger leicht mit Ocher bedekt wird, und *bläulichgrün*, gewöhnlich mit verwittertem und zum Theil mit Ocher gemischtem Salzpulver gemengt. Ersteres enthält sowohl Droydul als Drod, und letzteres ist das einfache Droydulsalz, welches, während des Strebens in dieses Doppelsalz überzugehen, verwittert und an der Oberfläche oxydirt wird. Das grüne Salz ist gewöhnlich reiner als das blauere.

Um nun zum medicinischen Gebrauche ein völlig reines schwefelsaures Eisenorydul zu haben, muß es in den Apotheken selbst bereitet werden. Kleine



eiserne Nägel werden in der nach obiger Vorschrift verdünnten Schwefelsäure aufgelöst, wobei sich eine große Menge Wasserstoffgas entwickelt, und mehrertheils ein schwarzes Pulver sich ausscheidet, welches aus der dem Eisen beigemischten Kohle und auch wohl etwas Kieselerde besteht. Da die Schwefelsäure, ein oxydirter Körper, sich mit dem metallischen Eisen nicht verbinden kann, so muß dieses gleichfalls erst in einen oxydirten Zustand übergeführt werden, und dieses geschieht hier auf Kosten des Wassers, dessen Sauerstoff das Eisen in Eisenorydul verwandelt, dessen Wasserstoff gasförmig entweicht. Concentrirte Schwefelsäure greift daher das Eisen auch nur in der Wärme an, wo dann die Drydation des Eisens auf Kosten der Schwefelsäure erfolgt, daher dieser Theil der Schwefelsäure als schwefelsaures Gas entweicht, und oxydirtes schwefelsaures Eisen im Rückstande bleibt. Ist aber die Schwefelsäure verdünnt, so wird, wie erwähnt, Wasser zerlegt; das hierbei entweichende Wasserstoffgas ist aber nicht rein, denn jedes Eisen enthält ein wenig Kohle, die sich bei der Auflösung mit dem frei werdenden Wasserstoffe verbindet, theils zu einem stinkenden Oele, welches beim Hindurchleiten des Gases durch Alkohol von diesem aufgenommen wird, theils zu gekobtem Wasserstoffgase. Während der Auflösung erhitzt sich die Flüssigkeit bedeutend, und diese Erhitzung wird dann noch durch künstliche Wärme des Sandbades vermehrt; hierauf wird die Auflösung noch heiß filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es schießt das Salz reichlich an, von dem durch weiteres Verdampfen in einem eisernen Kessel noch mehr erhalten wird, und bildet durchsichtige, rhomboidale Prismen von schwach bläulichgrüner Farbe, die an trockner Luft verwittern, an der Oberfläche erst weiß, dann gelb werden und daher schnell dadurch getrocknet werden müssen, daß man sie auf einigemal erneuertes Fließpapier bringt und sie dann in einem gut verstopften Glase aufhebt. In der Wärme schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, und zerfällt zu einem weißen Pulver (wasserleeres schwefelsaures Eisenorydul), welches nachher in Wasser sehr langsam aufgelöst wird, und welches dessenungeachtet ein unverändertes Drydulsalz ist. In der Glühhitze wird es zerlegt, zuerst in schwefelsaures Eisenoryd verwandelt, und hinterläßt endlich, nach Verjagung der Säure, rothes Eisenoryd, welches Colcothar Vitrioli genannt zu werden pflegt, und welches, wenn es im Großen bei der Bereitung der Nordhäuser Schwefelsäure, oder durch Glühen der ausgelaugten Masse auf Vitriolhätten gewonnen wird, den Namen Braunroth führt. Das krystallisirte schwefelsaure Eisenorydul wird in der doppelten Menge seines Gewichts kalten und in  $\frac{2}{3}$  seines Gewichts kochenden Wassers aufgelöst, in Alkohol aber ist es unauflöslich. Nach Versuchen von Firnhaber und Brandes (Archiv VII. S. 85) ist es weit auflöslicher, nämlich ein Theil Salz erfordert bei 8° R. 1,642 Wasser zur Auflösung; bei 12° 1,452; bei 20° 0,868; bei 28° 0,655; bei 37° 0,446; bei 48° 0,376; bei 56° 0,394; bei 67° 0,375; bei 72° 0,270 und bei 80° 0,200. Bleibt die Auflösung der Luft ausgesetzt, so nimmt sie durch das sich bildende Eisenoryd eine braunrothe Farbe an, und



da das Dryd mehr Säure zur Auflösung erfodert, als das Drydul, so wird ein Theil des Dryds als ein gelbes Pulver ausgeschieden, welches wasserhaltendes basisches schwefelsaures Eisenoryd ist. Die Auflösung enthält nun ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenorydul und schwefelsaurem Eisenoryd, in welchem das Verhältniß des Drydulsalzes immer geringer wird, je länger die Auflösung an der Luft steht, wobei sich in demselben Verhältniß immer mehr basisches Drydsalz niederschlägt. Enthält aber die Auflösung des Eisenvitriols freie Schwefelsäure, so wird, so lange diese vorhanden ist, kein basisches Drydsalz niedergeschlagen, und die Auflösung scheint keine Veränderung zu erleiden, weil das Dryd von der freien Säure aufgelöst wird. Dieselbe Zersetzung erleiden die Krystalle selbst an feuchter Luft, sie werden mit gelbem Pulver, dem wasserhaltigen basischen schwefelsauren Eisenoryd, bedeckt. In gut verschlossenen Gefäßen bleiben die Krystalle dagegen unverändert, eben das gilt von der Auflösung in gefüllten Flaschen. Ein nicht sorgfältig aufbewahrtes schwefelsaures Eisenorydul giebt daher auch mit Wasser keine klare Auflösung. Der Geschmack des Salzes ist süßlich zusammenziehend. Das schwefelsaure Eisenorydul im wasserleeren Zustande ist zusammengesetzt aus 1 Mt. Eisenorydul und 1 Mt. Schwefelsäure, ist also  $\text{Fe}\ddot{\text{S}} = 940,378$ , und hiernach berechnet bestehen 100 Th. aus 46,7 Eisenorydul und 53,3 Schwefelsäure. Berzelius fand auf chemischem Wege 47,07 Eisenorydul und 52,93 Schwefelsäure. Das krystallisirte schwefelsaure Eisenorydul ist zusammengesetzt aus 1 Mt. Eisenorydul, 1 Mt. Schwefelsäure und 6 Mt. Wasser, ist also  $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + 6\text{H} = 1615,252$ , und hiernach berechnet bestehen 100 Th. des krystallisirten Salzes aus 27,19 Eisenorydul, 30,02 Schwefelsäure und 42,79 Wasser. Berzelius fand auf analytischem Wege 25,7 Eisenorydul, 28,9 Schwefelsäure und 45,4 Wasser. Das schwefelsaure Eisenoryd ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Eisenoryd und 3 Mt. Schwefelsäure, ist also  $\text{Fe}\ddot{\text{S}}^3 = 2481,906$ , und hiernach berechnet bestehen 100 schwefelsaures Eisenoryd aus 39,42 Eisenoryd und 60,58 Schwefelsäure; Thomson fand 40 Eisenoryd und 60 Schwefelsäure.

Bei sämmtlichen hier abgehandelten Eisenpräparaten ist ganz besonders auf eine leicht mögliche Verunreinigung mit Kupfer Rücksicht zu nehmen. Das Ferrum oxydatum fuscum und rubrum, das Ferrum oxydulatum nigrum und das Ferrum pulveratum müssen zu diesem Zwecke zuvor in Chlorwasserstoffsäure, oder verdünnter Schwefelsäure, das Ferrum maritimum oxydulatum und das Ferrum sulphuricum crystallisatum dürfen nur in destillirtem Wasser aufgelöst werden. Bleibt etwas unaufgelöst — Messingspäbne unter der Eisenseite, — so wendet man Königswasser an, um alles aufzulösen. Vor der zu beginnenden Prüfung ist es zweckmäßig, das Eisen ins Maximum der Oxydation zu bringen. Die Auflösung wird in 2 Theile getheilt; in die eine Flüssigkeit wird eine blanke Messerklinge hineingestellt, und der Ruhe überlassen; das vorhandene Kupfer schlägt sich



an derselben metallisch nieder, und das Kupfer wird hierdurch in Substanz erhalten. Die zweite Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas versetzt, welches auf die noch etwas sauer reagirenden Eisenauflösungen nicht einwirkt, wohl aber aus den Kupfersalzen das Kupfer als Schwefelkupfer mit hellbrauner oder schwarzbrauner Farbe, nach dem Grade der Verdünnung fällt. Oder man schlägt auch einen Theil der Eisenauflösung mit Ammoniak nieder, und setzt dasselbe im Ueberschusse zu; das etwa vorhandene Kupferoxyd wird von dem Ammoniak aufgelöst, welches dadurch eine mehr oder weniger blaue Farbe annimmt. Da jedoch ein geringer Kupfergehalt hierdurch nicht angezeigt wird, so neutralisirt man in der ungefärbten Flüssigkeit das Ammoniak durch Schwefelsäure, und setzt nun Blutlaugensalz (Cyaneisentalum) — das empfindlichste Reagens auf Kupfer — hinzu, wo auch eine sehr geringe Beimischung von Kupfer sogleich durch eine rothe Färbung oder Niederschlag angezeigt wird. Die Eisenpräparate können aber auch durch Zink verunreinigt seyn. Dieses Metalloxyd wird, eben so wie das Kupferoxyd, durch das zu der Eisenauflösung im Uebermaße zugesetzte Ammoniak wieder aufgelöst, und wird in der mit Säure wieder neutralisirten Flüssigkeit durch den weißen Niederschlag erkannt, den das Cyaneisentalum darin erzeugt. In Substanz erhält man das Zinkoxyd, wenn man die ammoniakalische Lösung desselben verdampft, wodurch das Ammoniak verflüchtigt, das Zinkoxyd aber im Rückstande erhalten wird, welches sich noch dadurch kenntlich macht, daß das weiße Pulver im Glühen gelb wird, beim Erkalten aber seine weiße Farbe wieder erhält. Diese letztere Verunreinigung wird sich gewöhnlich in demjenigen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul finden, welches durch Reinigen des käuflichen grünen Vitriols mit metallischem Eisen bereitet worden, indem das metallische Eisen, wenn die Auflösung des käuflichen Salzes damit gekocht wird, zwar das Kupfer, aber nicht das Zink ausscheidet. Aus dem so gereinigten Salze kann diese Verunreinigung denn auch in das rothe Eisenoxyd übergegangen seyn. Will man auch auf Thonerde präsen, so schlägt man die schwefelsaure Eisenauflösung durch kohlensaures Kali nieder, wäscht den Niederschlag aus und digerirt ihn mit ätzender Kalilauge, welche die Thonerde auflöst, auf das Dryd aber nicht wirkt. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit versetzt man mit einer hinreichenden Menge Salmiakauflösung, wodurch auflösliches salzsaures Kali entsteht, die Thonerde aber als Niederschlag zu Boden fällt, während das Ammoniak entweicht, indem diese beiden Stoffe keine Verbindung eingehen.

Die Eisenpräparate sind abstringirende, stärkende, mit Recht geschätzte Heilmittel, die sowohl innerliche als äußerliche Anwendung finden, jedoch müssen sie nicht mit gerbestoffhaltigen Substanzen gemischt werden. Der Eisenvitriol findet überdem sehr häufige technische Anwendung, zur Bereitung der Tinte, zum Schwarzfärben, wozu der kupferhaltige sogar dem reinen Salze vorgezogen wird.



**\*\*Fomentum frigidum Schmuckeri.** Schmucker's  
kalter Umschlag.

Nimm: salzsaures Ammoniak,  
salpetersaures Kali, von jedem eine Unze,  
Brunnenwasser vier Pfund,  
Weinessig anderthalb Pfund.

Mische.

**\*Fumigationes oxymuriaticae.** Drydirt salzsaure Räu-  
cherungen.

(Fumigationes Guyton-Morveauianas. Guyton-Morveau'sche  
Räucherungen.)

Nimm: auß feinste gepulverten Braunstein eine Unze,  
trocknes salzsaures Natron drei Unzen.

Gemischt setze hinzu

rohe Schwefelsäure zwei Unzen, die  
mit einer gleichen Menge gemeinen Wassers  
verdünnt worden. Es werde in einem starken gut verstopften  
Gefäße verabreicht. Wenn

**\*Fumigationes nitricae Smithianae,** die Smith'schen  
salpetersauren Räucherungen,

verlangt werden, dann müssen abgesondert

gepulvertes gereinigtes salpetersaures Kali  
eine Unze,

farblose rohe Schwefelsäure zwei Drachmen,  
die letztere in einem mit einem gläsernen Stöpsel versehenen Glase,  
verabreicht, und beide mit ihrem Namen bezeichnet werden.

Anmerkung. Bei dem Gebrauche giesse tropfenweise die  
Säure auf das salpetersaure Kali, daß weiße Dämpfe ausgeschie-  
den werden.

Die Guyton-Morveau'schen Räucherungen haben eine gewisse Berühm-  
theit erhalten, als Zerörungsmittel der Miasmen, bei ansteckenden Krank-  
heiten. Das hier wirkende Princip ist das Chlor, welches bei Gas Acidi  
muriatici oxygenati ausführlicher abgehandelt ist. Man hat diese Räu-  
cherungen vorzüglich angewendet, um die in Krankensälen eingeschlossene Luft  
zu reinigen. Das Chlor wirkt jedoch beim Einathmen äußerst nachtheilig;



die Krankensäle müssen daher erst geräumt werden, ehe man die Mischung, welche sogleich, noch mehr bei gelinder Erwärmung reichlich Chlorgas aushaucht, in einem offenen Geschirre in das Zimmer setzt. Will man das Erwärmen der Mischung vermeiden, so kann man die concentrirte Schwefelsäure anwenden, die man nur ganz allmählig zu der Mischung aus Kochsalz und Braunstein tröpfelt. Man läßt dann das entwickelte Chlor bei verschlossenen Thüren und Fenstern 24 Stunden hindurch einwirken, dann aber frische Luft durchstreichen. Man bedient sich auch des Chlorwassers (Aqua oxymuriatica), um Leinen und Mobilien, die auf Ansteckungsstoffe verdächtig sind, damit zu waschen. Die salpetersauren Räucherungen, die von dem Engländer Smith zu gleichem Zwecke empfohlen worden sind, finden ihre Erklärung in dem bei Acidum nitricum Angeführten, daß nämlich die Salpetersäure, die durch die Schwefelsäure aus dem Salpeter verdrängt wird, nicht wasserfrei bestehen kann, von der unverdünnten Schwefelsäure aber nicht die zu ihrem Bestehen erforderliche Menge Wasser erhält, mithin in Sauerstoffgas und in Salpetergas zerfällt, welches letztere, für lebendige Thiere eben so tödtlich wie Chlorgas, von der Feuchtigkeit der Luft aufgenommen wird, und weiße Dämpfe bildet.

### Gas Acidi carbonici. Kohlensaures Gas.

Nimm: gepulverte Kreide soviel als beliebt.

In eine Flasche geschüttet und mit gemeinem Wasser befeuchtet, gieße allmählig auf  
rohe mit sechs Theilen gemeinen Wassers  
verdünnte Schwefelsäure, soviel  
als hinreichend ist.

Das durch eine in die Flasche eingelegte Röhre hervorkommende Gas fange unterhalb der Oberfläche des Wassers des pneumatischen Apparats in mit Wasser angefüllten Flaschen auf, und bewahre es in diesen selbst gut verstopft und umgekehrt.

Es sey geruchlos.

Das kohlensaure Gas war die erste Luftart, welche die Naturforscher als von der atmosphärischen Luft verschieden erkannten; doch blieben sowohl ihre mehresten Eigenschaften als auch ihre chemische Zusammensetzung noch sehr lange unbekannt. Wahrscheinlich führte der Umstand, daß diese Luft sich in einigen unterirdischen Höhlen findet, und dafelbst die untern Schichten einnimmt, wo sie auf die in diese Luftschichten gerathenden Menschen und Thiere tödtliche Wirkungen äußert, auf die Unterscheidung derselben von der gewöhnlichen Luft. *Varacelsus* (in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts) nannte diese Luftart wilden Geist, *Spiritus sylvestris*. *Van Helmont*, der sie in der Mitte des 16. Jahrhunderts in der Nähe gäh-