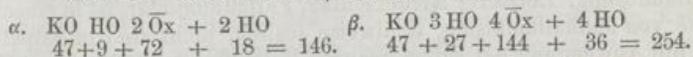


Das ätherische Senföl ist wesentlich Allylrhodanür ($C^6H^5, C^2NS^2 = \text{All Rh}$), enthält aber gewöhnlich, wenn nicht künstlich erzeugt, mehr oder weniger Allylcyanür ($C^6H^5, C^2N = \text{All Cy}$) beigemischt, wodurch dessen spec. Gew. vermindert wird, da letzteres leichter als Wasser ist (0,839 bei $12,8^\circ \text{C}$. nach Will.) Auch wird es durch Salmiakgeist nicht in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeführt, wie Allylrhodanür (welches unter solchen Verhältnissen in das in Wasser lösliche krystallisirbare Thiosinamin oder Rhodallin sich umsetzt), sondern bleibt unverändert.

Oxalium.

(Sal Acetosellae, Kali oxalicum acidum, Oxalas kalicus acidus. Sauerkleesalz, saures oxalsaures Kali.)



Farblose, luftbeständige Krystalle oder weisses, krystallinisches Pulver, geruchlos, von stark saurem Geschmacke; auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen erhitzt, hinterlässt es einen weissen oder grauweissen Rückstand (nächster Unterschied vom Weinstein), welcher befeuchtetes Curcumapapier bräunt und wovon ein wenig auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten, dieser eine violette Färbung ertheilt. In 20—25 Wasser von mittlerer Temperatur löslich zu einer Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier stark röthet und in Gypslösung oder andern verdünnten Lösungen von Kalksalzen überhaupt einen weissen Niederschlag bewirkt, welcher beim Zusatze von Essigsäure nicht verschwindet, wohl aber durch Salz- oder Salpetersäure.

Erkennung
und

Um schnell und unzweifelhaft festzustellen, ob man zweifach-oxalsaures Kali (α), die im Sauerklee (Oxalis Acetosella) ausschliesslich enthaltene Verbindung, oder das vierfach-saure (β) vor sich hat, zerreibt man etwas davon zu Pulver, wägt davon eine beliebige kleine Menge ab (etwa 1 Grmm.) und übergiesst in einem kleinen Becherglase mit wenigem Wasser; eine zweite genau gleiche Menge erhitzt man in einem kleinen Platin-, Silber- oder Porzellantiegel allmählig bis zum schwachen Glühen, unterhält dies eine kurze Weile, lässt dann erkalten, fügt den Rückstand der erstern mit Wasser übergossenen Portion zu und rührt mit einem Glasstabe wohl um. Die Mischung ist nun neutral, wenn das Salz, womit man operirt hat, das zweifach-kleesaurer Salz war, sie ist erheblich sauer, wenn es das vierfach-kleesaurer gewesen oder davon enthält. — Letzteres Salz hat übrigens bei der technischen Verwendung einen grösseren Werth als das erstere, denn es enthält in 100 Th. $42\frac{1}{2}$ Th. wirksame Kleesäure, das erstere aber nur $24\frac{2}{3}$ Th.

Prüfung.

Palladium. (Palladium.)

Pd = 53,3.

Ein in Farbe, Glanz, Geschmeidigkeit und schwierige Schmelzbarkeit dem Platin sehr ähnliches Metall, doch von viel geringerem spec. Gewicht (11,8); kommt im Handel in Form von Blech oder auch als graue schwammige Masse (durch Glühen von Cyanpalladium oder Palladiumsalmiak gewonnen) vor. Sowohl durch das specif. Gew., als auch durch das Verhalten beim Erhitzen an der Luft und gegen Jodtinctur kann Palladiumblech sehr schnell von Platinblech unterschieden werden. Wird nämlich Palladiumblech an der Luft bis zum beginnenden Glühen erhitzt, so läuft es in Folge oberflächlicher Oxydation blau an, nimmt aber, wenn es noch stärker erhitzt und dann schnell abgekühlt wird, seinen metallischen Glanz wiederum an. Bringt man einen Tropfen Jodtinctur auf Palladiumblech und lässt denselben an der Luft verdampfen, so wird

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

das Metall an dieser Stelle schwarz (Platin erleidet unter ähnlichen Verhältnissen keine Veränderung), durch Glühen aber wieder weiss. Hält man auf dem Oehre des Platindraths ein wenig schwammiges Palladium in die innere Weingeistflamme, so nimmt es Kohle auf; wird es nun rasch aus der Flamme genommen, so geräth es ins Glühen, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Platinschwamm zeigt letztere Ercheinung nicht. — Palladium wird von erwärmter Salpetersäure zu salpetersaurem Palladiumoxydul, von Königswasser zu Palladiumchlorür gelöst. Beide Lösungen sind dunkelbraunroth, werden durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich (Unterschied von Platinlösung) schwarz gefällt, ebenso auch durch Jodkaliumlösung. Letzterer Niederschlag, Palladiumjodür, ist in einem Ueberschusse von Jodkaliumlösung theilweise löslich, nicht aber in Salpetersäure, daher die Anwendung der salpetersauren Palladiumoxydullösung als Reagens zur quantitativen Bestimmung des Jods. Dieselben Palladiumlösungen werden ferner auch durch Cyanquecksilberlösung, besonders bei Abwesenheit überschüssiger Säure, vollständig ausgefällt (weiterer wesentlicher Unterschied von der Platinlösung); der Niederschlag, Palladiumcyanür, erscheint anfangs gelblich weiss, dann fast rein weiss.

Petroleum.

(Oleum Petrae, Naphta (Ph. Gall.). Steinöl, Bergöl, Bergnaphta.)

*Rohes
Steinöl.*

Diese in sehr verschiedenen Gegenden der Erde aus dem Erdinnern hervorquellende ölige Flüssigkeit ist kein homogenes Product und bietet auch je nach dem Ursprungsorte mannigfaltige Abweichungen im physikalischen und chemischen Verhalten dar. Officinell ist von Alters her eigentlich nur das persische Steinöl, sowohl im rohen (Ol. petrae nativum s. rubrum), als auch im rectificirten Zustande (Ol. petrae rectificatum). Das rohe Steinöl, welches in den pharmaceutischen Laboratorien nur zur Darstellung des rectificirten Oels, das allein arzneilich angewandt wird, dient, ist eine röthlichgelbe, schillernde, klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, bituminösen Geruche, deren spec. Gew. zwischen 0,800 und 0,850 schwankt, mit Wasser nicht mischbar, demselben jedoch eine schwache saure Reaction, auch Geruch und Geschmaek ertheilend; mit wasserfreiem Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mischbar. Höchst rectificirter Weingeist nimmt nur wenig davon auf. Wird etwas von dem Oele in ein flaches Porzellanschälchen gegossen und dieses auf einen Topf, worin Wasser siedet, gestellt, so muss sich das Oel unter Zurücklassung eines nur geringen Rückstandes verflüchtigen, auch fangen die Dämpfe bei Annäherung eines brennenden Spahns Feuer und verbrennen mit heller russender Flamme. Im Chlorecalciumbade in einem Kölbchen mit eingesenktem Thermometer erwärmt, beginnt es bei naehin 85° C. zu sieden.

Prüfung.

Bevor man dieses Rohproduct zur Rectification verwendet, darf man nicht unterlassen, sich durch eine vorgängige Prüfung von dessen Echtheit und Unvermischtheit mit Oelen anderweitigen Ursprungs (amerikanisches Steinöl, leichtes Theeröl, Terpenthinöl) zu überzeugen. Zur Vornahme solcher Prüfung eignet sich aber, wie zuerst H. Hager (Pharm. Centralhalle. V. 65.) nachgewiesen, am besten reine conc. Schwefelsäure. Man giebt in einen trockenen, etwas weiten Reagireylinder zunächst etwas (etwa

10 C. C.) von dem fraglichen Oele, darauf das gleiche oder anderthalbfache (wenn Säure von 1,845 spec. Gew. nicht zur Hand ist) Volum reine conc. Schwefelsäure und vermischt dann durch 4—5 Minuten langes Hin- und Herschwenken des Cylinders. Bei echtem Oele wird hierbei eine Erwärmung nicht wahrgenommen, und letzteres scheidet sich in der Ruhe meist rasch von der mehr oder weniger braun gewordenen Säure ab. Durchschüttelt man nun noch einmal, fügt darauf ein dem der gesammten Mischung gleiches Volum Wasser zu, mischt und lässt dann ruhig stehen, so sondern sich sehr bald zwei Schichten, wovon die untere wässerige mehr oder weniger gefärbt ist, die obere ölige aber die natürliche Farbe oder die Farblosigkeit des zur Probe verwendeten Oels zeigt. Dieselben Erscheinungen bietet selbstverständlich auch das aus sich in der eben beschriebenen Weise verhaltendem rohen Steinöle gewonnene rectificirte Steinöl (*Petroleum rectificatum* Ph. Bor., Germ., Austr.) dar, welches sich überhaupt von dem ersten nur durch völlige Farblosigkeit und Verflüchtbarkeit und ein etwas geringeres spec. Gew. (0,750—0,800) unterscheidet.

*Rectificirtes
Steinöl.*

Alle aus dem amerikanischen Erdöle dargestellten und entweder beigemischten oder dafür substituirtten öligen Kohlenwasserstoffe rufen mit der Schwefelsäure andere Erscheinungen hervor. Entweder erwärmen oder erhitzen sie sich beim Vermischen damit, oder es scheidet sich das Oel nach dem 5 Minuten langen Schütteln nur sehr langsam wieder ab, oder es hat nach dem Zusatze von Wasser beim Abscheiden eine ganz andere Farbe (grau, roth, violett, braun, schwarz), während die untere wässerige Flüssigkeit weniger gefärbt erscheint, was eben sehr charakteristisch ist und darauf beruht, dass das officinelle Steinöl das durch die Schwefelsäure erzeugte mehr oder weniger farbige Harz nicht löst, während dies von den Substituten geschieht. Aehnliche Erscheinungen ruft auch eine Beimischung von Terpenthinöl hervor, welches ausserdem noch speciell an der Verpuffung zu erkennen, welche ein derartig gemischtes Oel veranlasst, wenn etwas davon auf wenig in einem Porzellanschälchen befindliches zerriebenes Jod getropfelt wird. Sogenannter Petroleumäther verhält sich conc. Schwefelsäure gegenüber dem rectificirten offic. Steinöle gleich, d. h. es findet weder Erwärmung noch Färbung statt, doch ist es specifisch leichter (unter 0,70) und weit flüchtiger; giesst man etwas davon in ein Cylinderglas und senkt dieses in bis auf 50—60° erwärmtes Wasser, so steigen alsbald Dampfblasen auf.

Die natürlichen Erdöle, gleichviel welchen Ursprungs, bestehen im Wesentlichen in einem Gemenge, in sehr wechselnden Verhältnissen, von polymeren Kohlenwasserstoffverbindungen, welche drei verschiedenen homologen Reihen angehören, nämlich der Reihe des Methylwasserstoffs (C^2H^3, H), des Acetylwasserstoffs (C^4H^3, H) und des Phenylwasserstoffs ($C^{12}H^3, H$). Die erstere Reihe waltet in dem amerikanischen Oele vor, die zweite in dem asiatischen. Das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure scheint von der Anwesenheit einer geringen Menge eines der höheren Glieder der Reihe des Terebens ($C^{10}H^8$) abzuhängen, welches in dem persischen Steinöle fehlt, nicht aber in dem amerikanischen. Das amerikanische Steinöl ist ausserdem reich an sehr flüchtigen Gemengtheilen (Butylwasserstoff = C^4H^9, H , bei 30° C. siedend, Amylwasserstoff = $C^{10}H^{11}, H$, bei 68° C. siedend, Caproylwasserstoff ($C^{12}H^{13}, H$, zwischen 92 und 94° C. siedend), deren grosse Flüchtigkeit und Entzündlichkeit den Transport des Oels und dessen unmittelbare Verwendung als Leuchtmaterial sehr gefährlich machen. Es wird daher mehrentheils schon an Ort und Stelle einer Reinigung durch successive Anwendung von Schwefelsäure und alkalischer Lauge und nachherige fractionirte

*Gemeng-
theile der
Erdöle.*

Naphta.
Leuchtöl.

Rectification unterworfen, welche letztere eben die Entfernung der genannten sehr flüchtigen Gemengtheile zum Zwecke hat. Der zuerst bei einer allmähig bis auf 150° C. steigenden Temperatur überdestillirende Antheil wird gewöhnlich mit dem Namen Naphta bezeichnet; das zweite, zwischen 150 und 250° destillirende Product stellt das eigentliche rectificirte Leuchtöl dar. Es ist eine opalisirende Flüssigkeit von etwas gelblicher Farbe und einem spec. Gew. = 0,800 bis 0,810 bei 15° C., von unangenehmem Geruche, obwohl es bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich abdunstet; das Sieden beginnt bei nahehin 150°, doch steigt die Temperatur allmähig weit höher. Es kann erst nach vorgängiger Erwärmung bis auf 35—40° C. durch ein brennendes Hölzchen entzündet werden (um den Versuch anzustellen, giebt man in eine Porzellanschale oder in eine Untertasse etwas von dem Oele, setzt dieses auf einen Topf, worin bis auf 50—60° C. erhitztes Wasser enthalten ist und fährt nach kurzer Weile mit einem brennenden Hölzchen über die Oberfläche des Oels einige Male hin und her, ohne jedoch diese selbst zu berühren. Leuchtöl, welches diese Probe nicht besteht, so z. B. sonst gut beschaffenes Leuchtöl, welchem aber betrügerischer Weise nachträglich von der oben erwähnten Naphta beigemischt worden, kann leicht zu Explosionen Veranlassung geben). Mit wässerigem Weingeist ist es nicht mischbar, wohl aber mit Aether, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen. Mit einem gleichen Volum reiner conc. Schwefelsäure versetzt und geschüttelt, färbt es sich unter Erwärmung mehr oder weniger roth und die nach ruhigem Stehen zu unterst abgeschiedene Säure erscheint tief schwarz gefärbt.

Photogen.
Solaröl.

Durch eine im grossen Maasstabe ausgeführte wiederholte fractionirte Destillation kann das Leuchtöl abermals in zwei oder mehrere Producte von verschiedener Flüchtigkeit und Entzündlichkeit gespaltet werden. Das erste Destillat, gewöhnlich Photogen genannt, siedet zwischen 200 und 240° C., hat ein specif. Gewicht etwas unter 0,80 und giebt bei 40° C. entzündliche Dämpfe aus. Das zweite Product, Solaröl genannt, siedet erst bei 300° und darüber, hat ein spec. Gew. = 0,830 bis 0,870, giebt erst bei 100° C. entzündliche Dämpfe aus, ist daher als Leuchtöl ganz ungefährlich, setzt aber Winterszeit häufig Paraffinkristalle ab. Der Destillationsrückstand, welcher besonders reich an letzterem Producte ist, wird entweder zur Gewinnung desselben oder auch als Maschinenschmieröl benutzt.

Petroleum-
äther.

Die Naphta verhält sich ähnlich, wenn sie in gleicher Weise einer im grossen Maasstabe ausgeführten fractionirten Destillation unterworfen wird. Das erste flüchtigste Destillationsproduct wird Petroleumäther (auch Canadol und Ligroine) genannt. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr leicht entzündliche, daher sehr gefährliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht besonders unangenehmem Geruche, einem spec. Gew. = 0,650 bis 0,700, zwischen 50 und 60° C. siedend, färbt conc. Schwefelsäure wenig oder gar nicht, liefert durch weitere Spaltung Rhigolen (unter 40° C. siedend) und Gasolen (zwischen 60 und 70° C. siedend); wird arzneilich benutzt. Das zweite Destillationsproduct, Petroleumbenzin, wohl auch schlechthin Benzin genannt (mit dem wahren Benzin aber nicht zu verwechseln, vgl. S. 101), ist der zwischen 100 und 140° C. überdestillirende Antheil. Dessen specif. Gew. schwankt zwischen 0,70 und 0,75. Es färbt conc. Schwefelsäure tief braunroth, bleibt aber selbst ungefärbt, ist in starkem Weingeist reichlich löslich und giebt in solcher Lösung mit einem Zusatze von weingeistigem Salmiakgeist sogenanntes Fleckwasser. Der Destillationsrückstand wird als Photogen benutzt, erfordert aber jedenfalls bei der Verwendung als Leuchtöl grosse Vorsicht.

Die Theere
und deren
Gemeng-
theile.

Aehnliche Verhältnisse wie die Erdöle bieten die durch trockene Destillation von bituminösen Schiefen, Braunkohlen, Torf, Erdwachs (Ozokerit) gewonnenen Theere dar. Durch fractionirte Destillation, nach vorgängiger Entwässerung, werden daraus zunächst Oele von verschiedener Flüchtigkeit und Consistenz gewonnen, woraus man wiederum nach successiver Behandlung mit Aetznatron und Schwefelsäure, um sowohl die sauren (Phenole und Kreosote), als auch die alkalischen (Ammoniak und Amine) Gemengtheile zu beseitigen durch abermalige fractionirte Destillation Producte gewinnt, welche den aus Erdölen gewonnenen entsprechen und auch wohl mit gleichen Namen belegt werden. Das letzte Product ist hier besonders reich an bei gewöhnlicher Temperatur starren Kohlenwasserstoffen und dient wesentlich zur Fabrikation von Paraffin.

Das reine Paraffin selbst ist eine weisse, geruch- und geschmacklose wallrathähnliche krystallinische Substanz, in ätherischen und fetten Oelen, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich, viel weniger in Weingeist, wird durch Alkalien, Mineralsäuren, Chlor wenig angegriffen (daher der Name). Das specif. Gew. schwankt zwischen 0,870 und 0,875, der Schmelzpunkt zwischen 35 und 65° C. (je höher der Schmelzpunkt, desto geeigneter zur Kerzenfabrication) der Siedpunkt über 300° C. Die Elementarbestandtheile sind ausschliesslich Kohlenstoff und Wasserstoff und zwar in proc. Verhältnissen, welche zwischen 85,7:14,3 und 85,1:14,9 schwanken, also nahehin in dem Verhältnisse von 85:15. Wie aber hieraus und noch mehr aus dem schwankenden Schmelzpunkte hervorgeht, ist Paraffin ebenfalls kein homogener Körper, sondern ein Gemeng in wechselnden Verhältnissen von höheren Gliedern der homologen Reihen $C^n H^{2n}$ und $C^n H^{2n+2}$ ($C = 6$, $H = 1$). Bei der Verwendung zur Kerzenfabrication werden Paraffine von niederm Schmelzpunkte mit solchen von höherem Schmelzpunkte gemengt und in der Regel mit einigen Procenten Stearinsäure, deren Schmelzpunkt über 60° C., versetzt, um die Sprödigkeit zu vermindern. Die Widerstandskraft des reinen (stearin- und wachsfreien) Paraffins, chemischen Agentien gegenüber, macht es sehr geeignet zum Tränken von Korkpfropfen, welche zum Verschluss von Gefässen dienen sollen, worin ätzende Substanzen gehandhabt werden, ebenso auch zum Bestreichen von Glasstöpseln für Aufbewahrungsgefässe von alkalischen und sauren Flüssigkeiten.

Paraffin.

Die Steinkohlentheere, obwohl auch unter sich mannigfaltig abweichend, je nach der Beschaffenheit des primären Materials (Steinkohlen) und je nach der Gewinnungsweise, verhalten sich im Allgemeinen den vorbesprochenen Theeren aus bituminösem Schiefer, Braunkohlen u. s. w. im Allgemeinen ähnlich, doch sind sie viel reicher an alkalischen Verbindungen (substituirt Ammoniak oder Amine), ebenso auch an Kohlenwasserstoffen aus der Reihe des echten Benzins oder Phenylhydrürs ($C^{12}H^6$, H). Unter den festen Kohlenwasserstoffen dieser Theere sind besonders von grossem Interesse Naphthalin ($C^{20}H^8$) und Anthracen ($C^{28}H^{10}$). — Das reine Naphthalin bildet weisse glänzende, schuppen- oder tafelförmige Krystalle von schwachem Geruch und Geschmack, ist in heissem Wasser und kaltem Weingeist nur wenig löslich, reichlich in kochendem Weingeist, in Aether, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen, es schmilzt bei 70° C., siedet bei 218 bis 220° C. verwandelt sich aber schon unterhalb seines Schmelzpunktes in Dampf und sublimirt, erleidet unter Einwirkung von Salpetersäure ähnliche Umwandlungen wie Benzin. Man erhält hierbei zunächst Nitronaphthalin, $C^{20}H^7(NO^4)$, und dieses geht unter Einwirkung desoxydirender Agentien in Naphtylamin ($N_{C^{20}H^{17}}^{H^2}$) über, woraus in ähnlicher Weise wie aus dem Phenylamin (Anilin) prachtvolle Farbstoffe (Naphtalinfarben) hergestellt werden können. Naphtalin wird auch in neuerer Zeit zur Fabrication von Benzoösäure auf künstlichem Wege benutzt (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 305). — Das Anthracen bildet weisse perlmutterglänzende Schuppen, schmilzt zwischen 204 und 210° C., sublimirt dabei unverändert, ist in Wasser gar nicht, in kaltem Weingeist wenig, etwas mehr in heissem Weingeist, reichlich in Aether und Benzin löslich. Durch anhaltende Behandlung mit Salpetersäure wird es in die Verbindung $C^{28}H^8O^4$ (von Anderson Oxanthracen genannt) übergeführt. Den Herren Graebe und Liebermann ist es gelungen, aus dieser letztern Verbindung, welche sie mit dem Namen Anthrachinon bezeichnen, Alizarin ($C^{28}H^8O^8$), den wesentlichen Farbstoff der Krappwurzel (Färberröthe) künstlich zu erzeugen (vgl. Chem. Centralbl. 1869. S. 476. Bericht der chem. Gesellsch. zu Berlin, 1869. S. 14. 332. 505. Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplementb. VII. S. 257. u. ff.). Diese Thatsache ist das erste Beispiel der künstlichen Herstellung eines natürlichen pflanzlichen Farbstoffs und dürfte in mehrfacher Beziehung von wichtigen Folgen sein.

Naphthalin.

Anthracen.

Phosphorus. (Phosphor.)

P = 31.

Farblose oder gelbliche, durchscheinende, zuweilen in Folge längerer Aufbewahrung unter Wasser auch undurchsichtige weisse Massen, meistens in Stangenform oder Bruchstücken von solchen vorkommend, ausserhalb

Charakteristische Kennzeichen.

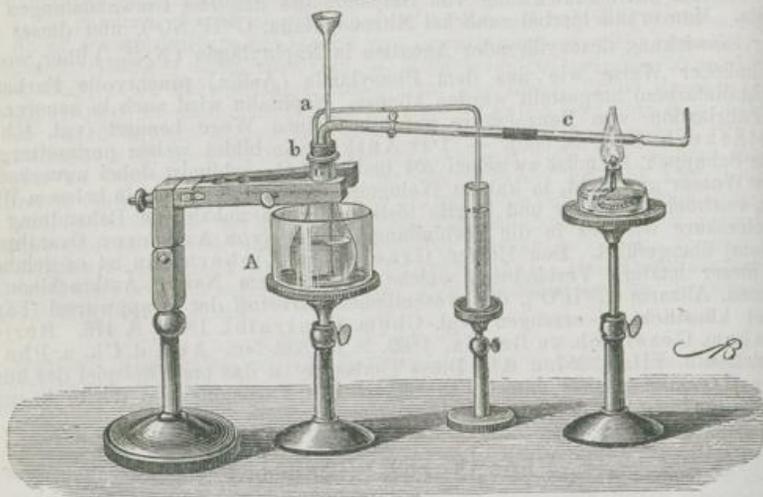
Wasser weisse Dämpfe ausgebend, welche knoblauchartig riechen und im Finstern mit grünlichweissem Lichte leuchten. Leicht entzündlich, daher mit grosser Vorsicht zu handhaben.

Prüfung.

Prüfung auf Arsen: man übergiesst in einem kleinen, etwas langhalsigen Kolben etwa 2 Gramme von dem fraglichen Phosphor mit dem 16fachen Gewichte officin. reiner Salpetersäure von 1,18 spec. Gew., erwärmt im Sandbade oder auf dem Drathnetze über der Weingeistlampe behutsam bis zum völligem Verschwinden des Phosphors, lässt erkalten, giesst dann in ein Platinschälchen aus, vertreibt die überschüssige Salpetersäure vollständig, lässt wiederum erkalten, nimmt den Rückstand mit 10 bis 12 C. C. reinen Wassers auf und prüft mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Salzsäure und blankem Kupferblech in der S. 39 u. ff. angegebenen Weise, oder endlich man giebt zu dem mit Wasser aufgenommenen salpetersäurefreien Rückstand etwas wässrige schwefelige Säure oder ein wenig schwefeligsäures Natron, lässt von Neuem bis zur Syrupsdicke verdunsten, nimmt dann mit offic. reiner Salzsäure auf, destillirt letztere in der S. 38 beschriebenen Weise ab und prüft das Destillat wie a. a. O. angegeben mit Schwefelwasserstoffwasser.

Man kann auch die in der vorherbeschriebenen Weise gewonnene salpetersäurefreie Phosphorsäure, nachdem man sich vorher mittelst Quecksilberchloridlösung noch eigens von der Abwesenheit von phosphoriger Säure darin überzeugt hat (vgl. S. 39), in einen in Thätigkeit befindlichen Wasserstoff entwickelnden Apparat (eine Gasentwickelungsflasche mit dreifach durchbohrtem Kautschuckstöpsel; in der mittleren Oeffnung ist eine Trichterröhre eingepasst, in der zweiten der sogleich unterhalb des Stöpsels ausmündende kurze verticale Schenkel eines dreischenkelligen Gasausführungsrohrs, in der dritten der ebenfalls unterhalb des Stöpsels ausmündende kurze Schenkel eines zweischenkelligen Rohrs, dessen äusserer horizontaler Theil mit einem Hahne versehen und mit einer zweiten Röhre c ver-

Fig. 24.



bunden ist, deren ausgezogenes offenes Ende nach aufwärts gebogen ist, vgl. Fig. 24) eintragen und das nun auftretende Wasserstoffgas sowohl durch Anzünden, als auch durch Einleiten in eine verdünnte (1:100) Höllensteinlösung prüfen. Bei Anwesenheit von Arsen in der Phosphorsäure erscheint die Flamme des brennenden

Gases bläulich gefärbt, und eine unmittelbar darüber gehaltene Porzellanplatte wird geschwärzt. In gleichem Falle entsteht in der Hüllensteinlösung ein schwarzer Niederschlag (metallisches Silber), und die überstehende Flüssigkeit erleidet bei vorsichtigem Zusätze von Salmiakgeist eine gelbe Trübung (arsenigsäures Silberoxyd).

Die der zuletzt beschriebenen Prüfungsweise des Phosphors entgegenstehenden Angaben von W. Herapath (Chem. Centralbl. 1865. S. 1150) treffen nicht zu, wie ich mich bald nach deren Bekanntwerden durch wiederholte Versuche überzeugt habe (vgl. Die Prüfung chem. Arzneimittel etc. 3. Bearbeitung. 1866. S. 201). Reine Phosphorsäure und reine Phosphorsäuresalze in einem mit Bruchstücken von reinem Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure beschickten Apparat von der oben kurz beschriebenen Einrichtung eingetragen, veranlassten weder eine grüne Färbung der Flamme des aus der feinen Oeffnung ausströmenden und entzündeten Gases, noch auch eine Schwärzung der Hüllensteinlösung beim Hineinleiten des Wasserstoffgases. Beides trat aber sogleich ein, als nachträglich eine sehr geringe Menge von einer niedern Oxydationsstufe des Phosphors (z. B. Acidum phosphoricum per deliquium; Wasser, worin Phosphor aufbewahrt worden, Natrium hypophosphorosum) oder auch Phosphor in Substanz (z. B. Abschabel von phosphorhaltigen Reibzündern) durch die Trichterröhre in den Apparat eingetragen wurde. Die Phosphorsäure wird somit durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt, ebenso wenig wie durch schwefelige Säure, wodurch dieselbe wesentlich von der Arsensäure sich unterscheidet. Zu gleichem Resultate ist auch Fresenius gelangt (vgl. Zeitschr. für anal. Chem. 1867. S. 203).

Nascirender Wasserstoff ist auf Phosphorsäure ohne Wirkung.

Der Phosphor kommt noch in einer andern (sogenannten allotropischen) Form vor, nämlich als rother Phosphor. Es sind formlose Massen von rothbrauner Farbe und muscheligen Brüche, oder es ist ein cochenillerothes Pulver, geruch- und wohl auch geschmacklos, an der Luft weder leuchtend noch rauchend, überhaupt sehr beständig, in undichten Gefässen jedoch innerhalb sehr langer Zeit doch feucht werdend und eine saure Reaction annehmend. Wird etwas davon auf einem Porzellanschälchen erhitzt, so fängt es Feuer und verbrennt langsam mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure. Es ist, wenn vollkommen frei von gewöhnlichem Phosphor, nicht giftig.

Rother Phosphor.

Weisser Phosphor wird bekanntlich in grosser Menge bei der Fabrication der sogenannten Reibzündler consumirt, und gerade diese Verwendung hat Veranlassung gegeben, dessen Herstellung nach allen Seiten hin zu studiren, und unter Benutzung der hierbei gewonnenen Erfahrungen so bedeutend zu vervollkommen, dass der Preis desselben gegenwärtig kaum $\frac{1}{10}$ des vor etwa 40 Jahren geltenden Preises beträgt. Dagegen haben vorgekommene zahlreiche Vergiftungen mittelst solcher phosphorhaltiger Zündhölzer vielseitig den Wunsch rege werden lassen, in der Zündmasse den giftigen weissen Phosphor durch den nicht giftigen rothen ersetzen zu können, und es sind auch in der That vielfache Versuche nach dieser Seite hin theils ohne, theils mit Erfolg unternommen, sogar vollkommen phosphorfreie Zündhölzer hergestellt worden, deren brennbare Zuthat mehrentheils unterschwelligsaures Bleioxyd ist. Es kommen daher gegenwärtig Reibzündler von verschiedener Beschaffenheit im Handel vor, nämlich a) Zündhölzer, deren Zündmasse weissen Phosphor enthält, welche daher giftig sind; b) Zündhölzer, welche keinen weissen, wohl aber rothen Phosphor enthalten, somit nicht giftig sind; c) Zündhölzer ohne allen Phosphor; endlich d) Zündhölzer, welche als frei von Phosphor ausgegeben und angepriesen werden, es aber nicht sind. Um nun nöthigenfalls hierüber, d. h. über die An- und Abwesenheit giftigen weissen Phosphors, schnell in's Reine zu kommen, benutzt man am zweckmässigsten das abgekürzte Mitscherlich'sche Verfahren, welches von Dr. D. Müller zur Erkennung von Phosphor in Erbrochenem und in Speiseresten empfohlen worden ist (Berliner klin. Wochenschr. 1868. S. 134).

Reibzündler.

Ein kleiner Setzkolben von 80 bis höchstens 100 C. C. räumlichem Inhalt wird zur Hälfte bis Zweidrittel mit Wasser gefüllt, dann einige abgebrochene Köpfechen von den fraglichen Zündhölzern hinzugegeben, der Kolben mit einem vorher abgepassten durchbohrten Kautschuckstöpsel verschlossen, in welchem eine mindestens 85 Centimeter lange und etwa 3 Millim. weite, an beiden Enden offene

Prüfung auf Phosphorgehalt.

Glaseröhre in der Art eingelassen ist, dass dieselbe innerhalb des Kolbens dicht unter dem Propfen ausmündet. Der kleine Apparat wird mit untergelegtem Drathnetze auf eine Lampe gestellt, in zweckmässiger Weise befestigt und hierauf im verfinsterten Zimmer der Inhalt des Kolbens mittelst der untergeschobenen Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge zum Sieden gebracht — bei Vorhandensein von weissem Phosphor in den Köpfchen zeigt sich nun innerhalb der Glaseröhre ein zeitweiliges blitzähnliches Leuchten, welches, je nachdem die Weingeistflamme gesteigert oder gemindert wird, innerhalb der Glaseröhre aufsteigt, bis zur Mündung heraus, oder niedersinkt, sogar bis in dem Kolben sichtbar wird, wenn die Lampe entfernt und der Kolben durch einen kalten Luftstrom rasch abgekühlt wird.

Weitere
Prüfung.

Hat der so eben beschriebene Versuch ein negatives Resultat, d. h. die Abwesenheit von weissem Phosphor, ergeben, und man wünscht auch in Betreff rothen Phosphors und der sonstigen Beschaffenheit der Zündmasse Aufschluss zu erhalten, so dehnt man die Prüfung in folgender Weise weiter aus. Man schabt von 20—25 Zündhölzchen die Kuppen sorgsam ab, giebt das Abschabsel in ein Kölbchen, übergiesst mit etwas reinem Wasser, lässt unter zuweiligem Umschütteln einige Stunden maceriren und stellt dann das Kölbchen zum Abklären des Inhalts in geneigter Lage eine Weile bei Seite. Man giesst hierauf die Flüssigkeit klar ab und wiederholt mit dem Rückstande diese Behandlung mit Wasser noch einmal. Die in ein kleines Becherglas abgegossene und vereinigte Flüssigkeit (α) wird durch Verdunsten concentrirt. Auf den Rückstand im Kölbchen wird von Neuem etwas Wasser nebst einigen Tropfen Aetzkalklösung gegeben und damit, ebenfalls ohne Anwendung äusserer Wärme, wie im Vorhergehenden verfahren. Die alkalischen Auszüge werden in einem Becherglase vereinigt, bis auf die Hälfte oder darüber verdunstet und der Rückstand dann portionsweise geprüft.

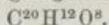
a) auf Blei: man giebt zu etwas von der Flüssigkeit einen Tropfen Natriumsulfhydratlösung — bei Anwesenheit von Blei entsteht eine dunkelbraune Trübung und allmählig ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei;

b) auf unterschwefelige Säure: man macht die Flüssigkeit durch Essigsäure sauer und giebt dann Höllensteinlösung hinzu — bei Anwesenheit von unterschwefeliger Säure färbt sich die Mischung zunächst braunroth, dann braun, und endlich entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber, welcher durch überschüssiges Aetzammoniak nicht gelöst wird.

Der nach Abguss des alkalischen Wassers im Kölbchen verbliebene Rückstand wird in demselben Kölbchen mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und diese bei Siedehitze darüber abgedunstet. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen (der ungelöste Rückstand ist mehrentheils Glas- oder Quarzpulver, möglicher Weise mit Schwefel gemengt) und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salmiakgeist übersättigt, in einem Becherglase bis auf die Hälfte und darüber verdunstet, darauf in einzelnen Antheilen mit einer verdünnten Lösung von Höllenstein und mit ammoniakalischer Bittersalzlösung geprüft — bei Vorhandensein von Phosphor ist Phosphorsäure entstanden, und es veranlasst in solchem Falle das erste Reagens einen gelben, das zweite einen weissen Niederschlag. — Bei den mit besonderer Reibfläche versehenen Reibzändern ist der Phosphor (rother) auf der Reibfläche enthalten (vgl. Dingler's Journ. B. 195. S. 369).

Von dem concentrirten wässerigen Auszuge (α) wird ein Theil zunächst mit etwas von einer verdünnten schwefelsauren Anilinlösung (durch Auflösen von 1 Tropfen Anilin in 6Grmm. offic. verdünnter Schwefelsäure bereitet) versetzt, darauf dem Vol. nach nahehin doppelt soviel reine conc. Schwefelsäure langsam einfließen gelassen und mit einem Glasstabe behutsam umgerührt — eine allmählig eintretende blaue Färbung giebt chloresaures Kali (R. Böttger), eine rosenrothe Färbung salpetersaures Kali (C. D. Braun) zu erkennen. Wenn die Chloresäurereaction eingetreten, so kann neben dieser die Reaction der Salpetersäure, wenn diese gleichzeitig vorhanden sein sollte, nicht wohl wahrgenommen werden. Um daher hierüber Gewissheit zu erlangen, muss man die Eisenvitriolprobe vornehmen, indem man zu diesem Zwecke in dem Reste von der Flüssigkeit nach geschehener Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul löst und nun langsam ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure einfließen lässt — bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine farbige Zone.

Picrotoxin. (Pikrotoxin, giftiger Bitterstoff der Kokelskörner.)



Lockere, sehr weisse Anhäufungen nadelförmiger Krystalle oder auch weisse krystallinische Rinden, geruchlos, von sehr bitterm Geschmacke; auf Platinblech erhitzt schmelzend, dann mit leuchtender Flamme verbrennend unter Zurücklassung von Kohle, welche bei fortgesetztem Erhitzen endlich auch vollständig verschwindet. In einem schmalen Reagircylinder mit Natronkalk geglüht, liefert es keine ammoniakalischen Dämpfe (Abwesenheit von Stickstoff). Von dreifach-gewässerter Schwefelsäure wird es farblos gelöst, und auch ein nachträglicher Zusatz von wenig chromsaurem Kali ruft keine besondere Färbung hervor; ebenso Salpetersäure. Es ist in 150 Th. kaltem, reichlicher in heissem Wasser, ebenso in Weingeist, Aether, Amylalkohol und Chloroform löslich, nicht in Benzin. Die wässerige Lösung schmeckt sehr bitter, ist neutral, wird durch Gerbsäure-, Jod-, Kalium-Quecksilberjodid-, Platinchlorid- und Goldchloridlösung nicht gefällt, weder vor noch bei nachträglichem Zusatze von wenig verdünnter Säure. Durch Säurezusatz wird überhaupt die Löslichkeit des Pikrotoxins in Wasser nicht vermehrt, wohl aber durch Alkali. Durch Schütteln mit Aether, ebenso mit Chloroform wird sowohl der sauren, als auch der alkalischen Lösung von Pikrotoxin letzteres zum Theil entzogen. Wird zu etwas von einer alkalischen Pikrotoxinlösung in einem Reagircylinder ein Tropfen Kupfervitriollösung gegeben und die Mischung erwärmt, so wird gelbrothes Kupferoxydul abgeschieden.

Charakteristische Kennzeichen.

Platinum. (Platina. Platin.)

Pt = 98,7.

Geschmeidiges Metall, als Blech oder Drath dem Silber ähnlich, doch minder weiss (daher auch der Name Platina, das Diminutivum von Plata, Silber) und viel schwerer (spec. Gew. = 21,15), als Platinschwamm eine graue, schwammige weiche Masse, als Platinmohr ein kohleschwarzes Pulver darstellend; in allen diesen Formen durch die gewöhnliche Löthrohrflamme unerschmelzbar, in der Flamme des Sauerstoffgasgebläses schmelzbar. Es wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, verdünnte und concentrirte, in der Kälte und in der Wärme nicht angegriffen, von einem erwärmten Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure aber langsam aufgenommen. Die Auflösung nach dem Abdunsten der überschüssigen Säure Platinchlorid = $Pt Cl_2$ enthaltend, ist tief rothgelb gefärbt, nimmt aber beim Verdünnen mit Wasser eine goldgelbe Farbe an. Diese verdünnte Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser anfangs kaum verändert (wesentliches Kennzeichen des Platins), und nur sehr langsam färbt sie sich bräunlich, dann braun und setzt endlich nach längerer Zeit schwarzes Schwefelplatin ab. Durch Jodkaliumlösung wird dieselbe Lösung braunroth gefärbt, bei einigem Ueberschuss an Jodkalium aber nicht gefällt. Aehnlich wie Jodkalium verhält sich Zinnchlorürlösung. — Gerbsäurelösung ist auf verdünnte Platinchloridlösung ohne Wirkung, sowohl vor als nach dem Zusatze von essigsäurem Natron, ebenso auch eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz. — In einer nicht allzuverdünnten Platinchloridlösung bringen Auflösungen von Chlorkalium und von Chlorammonium gelbe krystallinische Niederschläge hervor, welche getrocknet

Charakteristische Kennzeichen.

und geglüht metallisches Platin hinterlassen, in ersterem Falle mit Chlorkalium gemengt.

*Platin-
geräthe.*

Platindrath, Platinblech, Platinschälchen und Tiegel sind bei analytischen Arbeiten unentbehrlich, erfordern aber bei solchem Gebrauche eine gewisse Vorsicht und Auswahl, gegenfalls sie leicht der Zerstörung unterliegen. Ganz besonders hat man zu beachten, darauf oder darin solche Substanzen nicht zu erhitzen, welche möglicherweise leicht schmelzbare regulinische Metalle, Salze von solchen mit organischer Säure, leicht reducirbare Metalloxyde, Schwefelmetalle, Cyanmetalle enthalten könnten. Auch Substanzen, welche in der Hitze Chlor entwickeln, ferner salpetersaure Alkalien, Alkalihydrate greifen in der Glühhitze Platin mehr oder weniger an. — Jodlösung (Jodtinktur) auf blankes Platinblech getrüpfelt und darauf verdunsten gelassen, hinterlässt darauf keinen schwarzen Flecken (wesentlicher Unterschied von Palladium, welches unter solchen Verhältnissen schwarz wird).

*Platin-
chlorid.*

Platinchlorid (Chloretum platinum, Platinum bichloratum) = PtCl_2 = 169,7 kommt sowohl trocken als auch in concentrirter wässriger Lösung im Handel vor. Das erstere, Platinum chloratum siccum, stellt sich als eine wasserhaltige krystallinische rothbraune Masse dar, welche sehr hygroskopisch und zerfließlich ist; beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen giebt es Chlor aus, geht zunächst in Platinchlorür, dann in metallisches Platin über, welches sehr nahe 58 % von dem wasserleeren Präparate beträgt, und, wofern letzteres rein war, weder an Wasser noch an Salzsäure noch auch an reine Salpetersäure etwas abgeben darf. — Die wässrige Lösung des Platinchlorids, Platinum chloratum solum, je nach der Concentration mehr oder weniger dunkel rothgelb gefärbt, ist mit höchstrectificirtem Weingeiste ohne Trübung mischbar, und es wird aus solcher weingeistigen Mischung das Platin durch Lösungen von Chlorammonium und von Chlorkalium in rectificirtem Weingeiste nahehin vollständig als Ammonium- und Kalium-Platinchlorid ausgefällt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser, gelbes Blutlaugensalz, aetzendes und kohlenensaures Alkali sogleich weder Färbung noch Fällung erleiden, gegenfalls war das Präparat nicht rein. Wird der durch Chlorammonium erzeugte Niederschlag geglüht, so bleibt reines Platin zurück, dessen Gewicht den Gehalt der Lösung an Platin kennen lehrt, wenn der Versuch mit einer gewogenen Menge ausgeführt wurde.

Plumbum. (Saturnus. Blei.)

Pb = 103,5.

*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen*

Geschmeidiges Metall von hohem spec. Gewichte (11,37), leicht schmelzbar (335°C .), auf dem frischen Schnitt stark glänzend und von eigenthümlicher grauer Farbe (bleigrau), sehr weich (mit dem Nagel ritzbar), in nicht allzudicken Stücken biegsam, damit auf Papier gerieben abfärbend. Wird etwas davon in erwärmte officinelle reine Salpetersäure eingetragen, so wird es unter Auftreten von gelben Dämpfen leicht oxydirt und vollständig gelöst (Abwesenheit von Zinn und Antimon). Die durch allmähliges weiteres Eintragen von Metall gewonnene gesättigte Lösung ist farblos (Abwesenheit von Kupfer), wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt (Abwesenheit von Wismuth), durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt, ebenso auch durch verdünnte Aetzkalklösung, doch verschwindet letztere Trübung durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels. Auch der schwefelsaure Niederschlag ist in verdünnter

Aetzkalkilauge löslich; die alkalische Lösung wird, wie die saure, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. — Wird eine durch Aufeinanderwirken von 3 Gewichtstheilen officineller reiner Salpetersäure und 1 Gewichtstheil Blei gewonnene Bleilösung in einem Becherglase mit halbsoviel reiner concentrirter Schwefelsäure oder dreimal soviel officineller verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,114) versetzt als von dem Blei zum Versuche verwandt, das Gemisch dann bei gelinder Wärme fast eingetrocknet, darauf der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so entsteht hierbei weder sogleich (Abwesenheit von Silber), noch bei nachheriger weiterer Verdünnung mit Wasser (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Wismuth) eine weisse Trübung. Die klar gebliebene oder klar abgegossene oder filtrirte salzsaure Mischung wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Kupfer) und ebenso auch nicht bei nachheriger Neutralisation mit Ammoniak (Abwesenheit von Zink).

Das Blei des Handels ist nicht absolut rein, sondern enthält mehrentheils grössere oder geringere Mengen fremder Metalle (Silber, Kupfer, Antimon, Arsen u. s. w.), worauf sich die Bezeichnungen Weichblei, Frischblei, Kaufblei und Hartblei beziehen. Die Beimengungen des Hartbleies, wesentlich Antimon und etwas Arsen, betragen wohl bis 10% und darüber, und bedingen dessen Härte und Anwendbarkeit zu technischen Zwecken, wo solche Härte eben in Betracht kommt, so zu Letternmetall, machen es dagegen zu andern Zwecken werden können, geht aus dem Vorhergehenden hervor, doch ist noch die Prüfung auf Arsen zu erwähnen. Zu diesem Behufe wird das fragliche Blei, nachdem es zerkleinert worden, durch Digestion mit der 4–5fachen Menge officineller reiner Salpetersäure vollständig oxydirt, hierauf durch Abdunsten die überschüssige Säure entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgeweicht, mit verdünnter Aetznatronlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, die gefällte weisse Masse mit einem Ueberschusse von Natriumsulphydratlösung einige Zeit digerirt, darauf das entstandene Schwefelblei absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt und das Schwefelblei noch einige Male mit verdünnter Natriumsulphydratlösung ausgesüsst. Das vereinigte alkalische Filtrat wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Bei völliger Abwesenheit von Arsen, Zinn und Antimon ist der hierbei entstandene Niederschlag weiss (Schwefel), gegenfalls mehr oder weniger gelb bis orange (bei Anwesenheit von Antimon). Wenn das erstere nicht zutrifft, so lässt man den Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, süsst den Bodensatz durch wiederholtes Aufgeben von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen aus und bringt denselben endlich mit verdünnter Aetzkalkilauge in Lösung. Diese alkalische Lösung wird nun mit einem ziemlichen Ueberschusse von wässriger schwefeliger Säure vermischt, wodurch abermals ein Niederschlag entsteht. Man digerirt das Ganze eine Zeit lang im Wasserbade und kocht endlich, bis alle freie schwefelige Säure verjagt ist. Das Arsen, wenn es vorhanden war, ist nun in Form von arsenigsäurem Kali in die Flüssigkeit übergegangen und kann nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen daraus ausgefällt werden, während Schwefelantimon und Schwefelzinn unverändert zurückgeblieben sind (Bunsen). — Arsen ist im Schrotblei zu $\frac{1}{3}\%$ und darüber enthalten; es ertheilt dem geschmolzenen Blei die Eigenschaft, beim Abtröpfeln und Erstarren Kugelgestalt anzunehmen*). (Ueber die Analyse der Weichbleie vgl. *Fresenius* in Zeitschrift für anal. Chemie. VIII. S. 148.)

Rohes Blei.

Prüfung
auf Arsen-
gehalt.

*) Gegenwärtig wird auch nach einem eigenthümlichen Verfahren Bleischrot fabricirt, welcher angeblich frei ist von Arsen. Um die Richtigkeit solcher Angabe zu constatiren, übergiesst man in einem Kölbchen 3–5 Grmm. von dem fraglichen Schrote mit dem dreifachen Gewichte offic. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,18), erwärmt, bis alles Metall verschwunden ist, giesst dann in ein Porzellan-

Prüfung von
Schrotblei.

auf Arsen. schälchen aus und lässt im Sandbade oder über der Lampe bis zur vollständigen Trockne verdunsten. Das trockene Salz wird mit heissem Wasser aufgenommen und in ein Kölbchen gespült. Bei Anwesenheit von Arsen sammelt sich allmählig ein weisser Bodensatz (arsensaures Bleioxyd) am Boden. Sobald die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden, wird dieselbe abgegossen, frisches Wasser auf den Bodensatz gegeben, absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit abgegossen und diese Operation noch zweimal wiederholt. Der Niederschlag wird hierauf mit verdünnter officineller reiner Schwefelsäure in ein Porzellanschälchen gespült, etwas schwefeligsäures Natron hinzugegeben und die Mischung in mässiger Wärme abdunsten gelassen. Der syrupige Rückstand wird mit 30 Grmm. oder 25 C. C. offic. reiner Salzsäure in ein Destillirkölbchen (vgl. S. 2 Fig. 2) gespült und davon in der a. a. O. beschriebenen Weise nahehin die Hälfte abdestillirt. In dem Recipienten ist etwas Schwefelwasserstoffwasser vorgeschlagen, doch so, dass das Dampfabführungsrohr nicht eintaucht. Bestand nun jener weisse Bodensatz, wie höchst wahrscheinlich, aus arsensaurem Bleioxyd, so ist die Arsensäure im Verfolg der soeben beschriebenen Operationen zunächst in arsenige Säure, darauf in Chlorarsen übergeführt worden, welches letztere überdestillirt ist und mit Schwefelwasserstoff in das so leicht erkenntliche Schwefelarsen sich umsetzt.

Plumbum chloratum.

(Chloretum plumbicum, Magisterium Plumbi. Chlorblei.)

Pb Cl = 139.

Charakteristische Kennzeichen.

Glänzende rhombische nadelförmige Krystalle, wenn durch Krystallisation, oder schweres weisses krystallinisches Pulver, wenn durch Fällung gewonnen. Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, breitet sich aus und verdampft; mit einem Zusatze von trockenem kohlen-sauren Natron erhitzt, liefert es Metallkugeln, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatten und dann mit dem Messer sich schneiden lassen. Mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen wird es schwarz; in einem Reagireylinder mit der 125—150fachen Menge Wasser übergossen und erwärmt wird es gelöst. Die wässrige Lösung reagirt sauer, erfährt durch Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze, durch verdünnte Schwefelsäure eine pulverige weisse, durch Höllesteinlösung eine weisse käsige Fällung. Der schwefelsaure Niederschlag ist in Salzsäure und auch in verdünnter Aetzkalklösung löslich. Wird eine in obiger Weise gewonnene wässrige Lösung von Chlorblei durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, so darf die abfiltrirte Flüssigkeit durch kohlen-saures Natron nicht weiter gefällt werden, auch beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Casslergelb.

Die mit dem Namen Casslergelb (auch Mineralgelb, Turnergelb, Chemischgelb u. s. w.) bezeichnete Anstrichfarbe ist, wenn echt, eine Verbindung aus Bleioxyd und Chlorblei, und als solche, nachdem man sich durch Erhitzen einer kleinen Probe mit Soda auf der Kohle in der Löthrohrflamme von der Anwesenheit einer bleiischen Farbe überhaupt überzeugt hat, leicht folgendermaassen zu erkennen: man rührt in einem Becherglase etwas davon mit Wasser an, erwärmt und fügt dann officinelle reine Salpetersäure hinzu — die gelbe Farbe verschwindet, das Bleioxyd geht in Lösung über und man erhält eine farblose Flüssigkeit (Chromgelb würde unter gleichen Verhältnissen eine gelb gefärbte Lösung geben), während ein weisses Pulver (Chlorblei) zurück bleibt. Wird dieses letztere nach dem Abgiessen der Lösung mit viel Wasser übergossen und erwärmt, so wird es gelöst, und lässt man einen Tropfen davon in verdünnte Höllesteinlösung fallen, so entsteht sofort eine käsige weisse Trübung. — Die salpetersaure und ebenso die wässrige Lösung verhalten sich gegen Schwefelwasserstoffwasser, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Aetzkalklösung wie im Vorhergehenden von reinem Chlorblei angegeben.

Plumbum iodatum. (Iodetum plumbicum. Jodblei.)

Pb J = 230,5.

Schön gelbes Pulver, wenn durch Fällung gewonnen, oder glänzende gelbe biegsame blätterige Krystalle, wenn aus heisser Lösung auskrystallirt; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, wird es allmählig roth bis rothbraun, schmilzt endlich zu einer ähnlich gefärbten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. Wird eine Probe davon mit Soda im Kohlengrübchen vor dem Löthrohre erhitzt, so liefert es Metallkugeln, welche nach dem Erkalten als weiches Blei sich verhalten. In kaltem Wasser wenig (1 : 2000), viel mehr in kochendem Wasser löslich; wird die Abkochung heiss filtrirt, so scheidet sich der grösste Theil des Gelösten während dem Erkalten in schönen flimmernden goldgelben Blättchen aus, die Flüssigkeit selbst ist farblos. Wird eine kleine Probe mit Chlorwasser übergossen, geschüttelt und dann filtrirt, so liefert es ein freies Jod enthaltendes Filtrat, wie beim Schütteln mit etwas Chloroform leicht erkannt werden kann. Von einer Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, und ebenso von einer verdünnten Lösung von Aetzkali wird es zu einer farblosen Flüssigkeit aufgenommen, worin Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Fällung veranlasst. — Von Jodkaliumlösung wird es nicht aufgenommen.

Charakteristische Kennzeichen.

Plumbum oxydatum aceticum.

(Acetas plumbicus, Saccharum Saturni. Essigsäures Bleioxyd, Bleizucker.)

$$\text{PbO} \overline{\text{Ac}} + 3\text{HO}$$

$$111,5 + 51 + 27 = 189,5.$$

Sehr weisse, glänzende, durchscheinende oder auch oberflächlich verwitterte, spiessige oder säulenförmige Krystalle, welche mehr oder weniger zu grösseren, zusammenhängenden Massen angehäuft sind, in Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser sich schwärend. Beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs schmilzt das Präparat, giebt entzündliche Dämpfe aus und wird endlich zu Metallkugeln reducirt, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatteln und schneidbar sind. In Wasser reichlich löslich zu einer farblosen, mehrentheils aber in Folge aufgenommener Kohlensäure etwas trüben Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier schwach röthet, durch Weingeist und kohlenstofffreie Ammoniakflüssigkeit nur unbedeutend getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure und durch Kochsalzlösung reichlich weiss gefällt wird. Wird die kochsalzhaltige Mischung filtrirt und zu dem Filtrate etwas Eisenchloridlösung zugetropft, so zeigt das Gemisch eine rothe Färbung.

Erkennung und

Eine Auflösung von essigsäurem Bleioxyd in der sechsfachen Menge Wassers ist in Ph. Austr. unter dem Namen Plumbum aceticum solutum recipirt.

Kohlensäures Natron: man löst in einem Kölbchen 1 Grmm. von dem Präparate in 30 C. C. Wasser auf, giebt $1\frac{1}{2}$ Grmm. offic. reine Salzsäure hinzu, filtrirt, lässt in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas einströmen, bis nach starkem Schütteln der Geruch desselben noch wahrgenommen wird, und filtrirt abermals — das Filtrat darf beim Zusatze

Prüfung.

aufgelösten kohlensauren Natrons im Ueberschuss und Erwärmen keine weitere Fällung erleiden (Abwesenheit von Kalk, Baryt u. s. w.).

Bleiessig.

Durch Digestion einer Lösung von essigsäurem Bleioxyd mit fein gepulvertem Bleioxyd, in dem Verhältnisse von 3 Gewichtsth. des ersteren auf 1 Gewichtstheil Bleioxyd (Ph. Bor., Germ., Austr., Gall., Russ.) oder von 2 auf 1 (Ph. Helv.) oder von 5 auf 3 (Ph. Brit.), wird der sogenannte Bleiessig (Acetum plumbicum s. Saturni, Extractum Saturni, Plumbum hydrico-aceticum solutum) gewonnen. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit, welche Curcupapier bräunt (nächster wesentlicher Unterschied von einer einfachen Bleizuckerlösung, welche sauer reagirt) und worin verdünnte Aetzkalklösung einen weissen Niederschlag veranlasst, welcher bei weiterem Zusatze der Kalklösung endlich wieder verschwindet und durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz wieder erscheint. Wird etwas von dem Präparate mit dem Gewichte nach $\frac{2}{3}$ soviel offic. Eisenchloridlösung vermischt und die sehr trübe Mischung nach vorgängiger Verdünnung mit etwas Wasser filtrirt, so erscheint das Filtrat roth gefärbt und riecht beim Erwärmen nach Essigsäure.

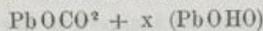
Das specif. Gew. des Präparats soll nach Ph. Bor. sein = 1,236—1,240. Hiemit stimmen Ph. Germ., Austr. und Russ. überein, dagegen weichen ab Ph. Helv. (1,295—1,300), Bav. (1,360—1,365), Gall. (1,32) und Brit. (1,26).

Dessen
Analyse.

Der Bleiessig enthält ein basisches essigsäures Bleioxydsalz in Auflösung und zwar je nach den angewandten relativen Verhältnissen der Materialien (Bleizucker und Bleiglätte) wesentlich bald zweidrittel- bald halbessigsäures Bleioxyd ($3\text{PbO} \cdot 2\text{Ac}$; 2PbO , Ac). Um erforderlichen Falls auf dem Wege der Analyse diese Verhältnisse in einem vorliegenden Präparate festzustellen, kann man folgendermaassen verfahren: man wägt in einem Becherglase eine bestimmte Menge (etwa 5 Grmm.) desselben genau ab, verdünnt mit Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure zu, so lange, als noch dadurch eine Trübung entsteht, was man leicht erkennt, wenn man die trübe Mischung sich etwas klären, dann einen Tropfen von der Säure die Wandungen des Glases herabfliessen lässt. Das schwefelsäure Bleioxyd wird in einem vorher benästen doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann scharf getrocknet und gewogen, wobei das äussere Filter als Tara dient. Das Gewicht durch 1,357 getheilt ergibt die entsprechende Menge Bleioxyds. Behufs der Bestimmung der Essigsäure wird das saure Filtrat mit kohlensaurem Baryt, der vorher mit Wasser zu einer Milch sorgfältig angerührt ist, bis zum Verschwinden aller sauren Reaction versetzt und warm digerirt. Die Mischung wird abfiltrirt und der Rückstand vollständig ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden erwärmt und heiss mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Der schwefelsäure Baryt wird in gleicher Weise, wie oben vom schwefelsauren Bleioxyd abgegeben, gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht desselben durch 2,284 getheilt ergibt die entsprechende Menge Essigsäure. Das Verhältniss zwischen Essigsäure und Bleioxyd muss mindestens = 4 : 13 (oder = 1 : 3,3) sein, entsprechend den Bestandtheilverhältnissen des zweidrittel-essigsäuren Bleioxyds; in dem basischeren Salze ist das Verhältniss = 4 : 17 $\frac{1}{2}$.

Plumbum oxydatum carbonicum.

(Plumbum subcarbonicum s. hydrico-carbonicum, Subcarbonas plumbicus. Basisch-kohlensaures Bleioxyd.)



Erkennung
und

Schweres weisses Pulver, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser sich schwärzend; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, wird es zunächst gelb, schmilzt dann und wird in Berührung mit der glühenden Kohle zu Metallkugeln reducirt, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatteln und schneidbar sind. Beim Eintragen

in mässig erwärmte officinelle reine Salpetersäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, unter Aufbrausen vollständig löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt wird und ebenso auch durch verdünnte Aetzkalklösung. Ein Uebermaass von der Kalilösung löst den Niederschlag wieder auf. Die saure und die alkalische Lösung werden durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem kleinen Setzkolben 2 Grmm. offic. reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser, erwärmt und trägt allmählig 1 Grmm. von dem Präparate ein — die Lösung muss, wie bereits oben erwähnt, vollständig geschehen, gegenfalls sind fremde in Salpetersäure unlösliche oder wenig lösliche Beimengungen vorhanden (z. B. Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd, Gyps).

Prüfung.

b. Kohlensaures Natron: man verdünnt die vorstehende salpetersaure Flüssigkeit mit der 10fachen Menge (40—45 C. C.) Wasser, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Ausfällung des Bleies einströmen, d. h. bis nach dem Schütteln des Gemisches der Geruch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wahrnehmen lässt, filtrirt und versetzt nun das klare Filtrat mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction — es darf weder unmittelbar noch bei nachträglichem Erwärmen irgend eine Fällung stattfinden, welche auf anderweitige Basen (alkalische Erden, Zinkoxyd) hinweisen würde.

Das im Grossen nach verschiedenen Methoden dargestellte und im Handel unter den Namen Bleiweiss, Bleikalk, Kremserweiss (Cerussa) vorkommende Präparat unterscheidet sich, wenn ächt, von dem vorhergehenden nur durch einen grössern Gehalt an Bleioxydhydrat (es ist wesentlich $2\text{PbOCO}^2 + \text{PbOHO}$) und enthält wohl auch kleine Spuren von schwefelsaurem und von überbasisch-essigsäurem Bleioxyd, verhält sich somit gegen Schwefelwasserstoffwasser, gegen Salpetersäure und beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre im Allgemeinen wie im Vorhergehenden angegeben. Manche Sorten von Bleiweiss des Handels enthalten aber nicht unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Baryt beigemengt (so die als Venetianerweiss, Hamburgerweiss, Holländerweiss bezeichneten Producte), und bestehen zuweilen wohl auch nur allein daraus. Eine Waare von der letztern Art ist sogleich daran zu erkennen, dass beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser deren weisse Farbe unverändert bleibt (Zinkweiss verhält sich ähnlich, wird aber von Säuren leicht gelöst). Waaren der erstern Art werden bei der Behandlung mit der doppelten Menge und darüber officineller reiner Salpetersäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, nur unvollständig gelöst. Der Rückstand besteht eben aus dem beigemengten schwefelsauren Baryt und kann erforderlichen Falls dem Gewichte nach bestimmt werden. Man verdünnt zu diesem Behufe mit Wasser, sammelt in einem vorher benässten doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süss mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, und trocknet.

*Bleiweisse
des Handels
und deren
Prüfung.*

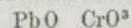
Der eben erwähnte Rückstand könnte aber zum Theil oder auch ganz aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen. In letzterem Falle ist derselbe in erwärmter verdünnter Aetzkalklösung löslich, und diese Lösung erleidet beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Fällung. Besteht aber jener Rückstand aus einem Gemenge von schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Bleioxyd, so ist die Lösung nur eine unvollständige. Wird aber ein solches Gemisch mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang digerirt, so bleibt der schwefelsaure Baryt unverändert, das schwefelsaure Bleioxyd wird aber in kohlensaures übergeführt und in der abfiltrirten Flüssigkeit kann nun Schwefelsäure nachgewiesen werden. Wird der Inhalt des Filters nach vollständigem Aussüssen abermals mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so bleibt als Rückstand der reine schwefelsaure Baryt zurück.

Ein Bleiweiss, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure keinen oder doch nur einen sehr unbedeutenden Rückstand hinterlassen, sich daher als nicht mit Schwerspath oder mit schwefelsaurem Bleioxyd vermengt ergeben hat, könnte möglicher Weise Kalksalze (kohlenaurer und phosphorsaurer Kalk) und anderweitige Barytsalze (kohlenaurer Baryt) als Beimengungen enthalten. Um dieses zu ermitteln, wird die mit Wasser stark verdünnte salpetersaure Flüssigkeit in der bereits oben erwähnten Weise durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, darauf von Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat durch Abdunsten etwas eingeeengt und nun mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron geprüft. Bei Anwesenheit des einen oder des andern der genannten Salze in dem fraglichen Bleiweiss entsteht in letzter Instanz eine weisse Fällung. In solchem Falle kann man nun einzelne Portionen der sauren Flüssigkeit prüfen, auf Baryt mittelst Gypslösung, auf Kalk mittelst aufgelöster Kleesäure nach vorgängigem Zusatze von aufgelöstem essigsaurer Natron und nöthigenfalls auch auf Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff, ebenfalls nach vorgängigem Zusatze von essigsaurer Natron.

Das *Pattinson'sche* Bleiweiss (nach seinem Erfinder also genannt) ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Chlorblei ($PbO, PbCl$) auf nassem Wege bereitet. Es ist in verdünnter Salpetersäure löslich, und diese Lösung giebt mit Höllensteinlösung einen weissen käsigen Niederschlag; noch leichter wird es von verdünnter Aetzkalklösung aufgenommen, aus dieser letztern Lösung fällt Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfhydratlösung schwarzes Schwefelblei aus (vgl. S. 288).

Plumbum oxydatum chromicum flavum.

(*Chromas plumbicus*. Gelbes chromsaurer Bleioxyd.)



$$111,5 + 50,25 = 161,75.$$

Erkennung
und
Prüfung.

Schön hochgelbes oder auch orangegelbes schweres Pulver; auf der Kohle mittelst des Löthrores erhitzt, schmilzt es, breitet sich aus und wird dann durch die glühende Kohle plötzlich unter Verpuffung zu metallischem Blei und Chromoxyd reducirt; mit einem Zusatze von Soda geht die Abscheidung von metallischem Blei noch viel rascher vor sich. In erwärmte officinelle reine Salpetersäure eingetragen, wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, ebenso aber noch viel rascher durch erwärmte verdünnte Aetzkalklösung; beide Lösungen geben beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser schwarze Niederschläge. Wird etwas von dem Präparate in erwärmte offic. Salzsäure eingetragen und dann Weingeist in die heisse Mischung getropft, so färbt sich diese rasch dunkelgrasgrün unter gleichzeitigem Auftreten aetherischer Dämpfe und Bildung eines weissen Niederschlages, welcher in viel heissem Wasser vollständig löslich ist — gegenfalls enthält das Präparat fremdartige Beimengungen (z. B. schwefelsaurer Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt). Die Lösung wird durch viel Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefärbt, doch wird dieser letztere Niederschlag durch Salzsäure gelöst, besonders beim Erwärmen.

Gemengte
Chromgelbe.

Chromsaurer Bleioxyd findet als Maler- und Anstrichfarbe (*Chromgelb*, *Chromorange*) grosse Anwendung und ist auch die wesentlich färbende Grundlage vieler im Handel unter sehr verschiedenen Namen (*Citrongelb*, *Neugelb*, *Leipzigergelb*, *Cölnergelb*, *Parisergelb*, *Königs- und Kaisergelb* u. a.) vorkommender derartiger Farbmaterien. Die übrigen Zuthaten, welche als Verdünnungs- und Preiserniedrigungsmittel dienen, sind Schwerspath, Gyps, schwefelsaurer Bleioxyd, kohlenaurer Kalk u. s. w. Diese gemischten bleischen Chromgelbe (denn es giebt deren auch bleifreie, so z. B. der chromsaure Baryt) werden daher auch durch Salpetersäure, Salzsäure, Kalilauge nur sehr unvollständig gelöst. Die Chromsäure ergibt sich am unzweideutigsten, wenn etwas von dem farbigen Körper in erwärmte officinelle Salzsäure eingetragen und dann Weingeist tropfenweise zugegeben wird — die gelbe Farbe der Mischung verschwindet und geht in eine

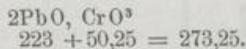
grüne über, welche besonders deutlich hervortritt, wenn das Gemisch nach vorgängiger Verdünnung mit etwas Wasser filtrirt wird. Um das Blei in gleicher unzweideutiger Weise zu erkennen, trägt man etwas von dem Farbematerial in Aetzkalklösung ein, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und versetzt das gelbe Filtrat mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoffwasser oder Natriumsulfhydratlösung — es entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag (Schwefelblei); die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit erscheint opalisirend grün gefärbt, in Folge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd und Abscheidung von Schwefel. Die Anwesenheit des Bleies ergibt sich ausserdem noch daraus, dass die eben erwähnte salzsaure grüne Flüssigkeit beim Verdünnen mit vielem Wasser nicht getrübt (eine weisse Trübung würde auf Wismuth hinweisen), durch viel Schwefelwasserstoffwasser aber schwarz gefällt wird.

Chromsaures Bleioxyd auf das Innigste mit Berlinerblau gemengt giebt eine grüne Mischung, welche ebenfalls als Maler- und Anstrichfarbe benutzt und im Handel mit den vieldeutigen Namen grüner Zinnober, Chromgrün, Oelgrün, Neapelgrün, Laubgrün u. s. w. bezeichnet wird. Solche Mischung verliert beim Schütteln mit Kalilauge sofort ihre grüne Farbe, welche in schmutziggelb übergeht. Wird die erwärmte alkalische Mischung mit Wasser verdünnt und filtrirt, so erscheint das Filtrat gelb und wird durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erscheint nun grün. Wird letztere mit Salzsäure schwach angesäuert und etwas Eisenoxydlösung hinzugegeben, so färbt sich das Gemisch tiefblau (Nachweis des Berlinerblaus). — Werden alle diese Reactionen wahrgenommen und nur die Reaction mit Schwefelwasserstoff fällt aus, so enthält die grüne Farbe nicht chromsaures Bleioxyd, sondern höchst wahrscheinlich chromsauren Baryt als Gemengtheil. — Das ächte Chromgrün ist Chromoxyd, welches von Säuren und Alkalien nicht verändert wird, auch feuerbeständig ist (vgl. S. 132).

*Bleische
grüne
Chrom-
farben.*

Plumbum oxydatum chromicum rubrum.

(Chromas biplumbicus. Basisches chromsaures Bleioxyd.)



Schön rothes, fast zinnoberrothes, schweres Pulver, verhält sich beim Erhitzen auf der Kohle ohne und mit Soda mittelst des Löthrohrs wie das vorhergehende. Mit officineller reiner Salpetersäure, welche mit gleichviel Wasser vorgängig verdünnt worden, zusammengebracht, färbt es sich gelb, und auch die Flüssigkeit nimmt eine solche Farbe an. Gegen Salzsäure und Weingeist verhält es sich der gelben Verbindung ähnlich, ebenso auch gegen erwärmte Aetzkalklösung.

Erkennung.

Das basische chromsaure Bleioxyd wird als Malerfarbe benutzt und führt im Handel den Namen Chromroth, wird aber auch zuweilen als Chromzinnober bezeichnet. Von dem chromsauren Quecksilber, welches man wohl auch mit gleichem Namen belegt (vgl. S. 182), ist es zunächst durch sein Verhalten beim Erhitzen unterschieden. Es schmilzt ohne eine sonstige Veränderung zu erleiden, das chromsaure Quecksilber dagegen schmilzt nicht, sondern zerfällt in Sauerstoffgas, metallisches Quecksilber, welches aufsublimirt, und zurückbleibendes grünes Chromoxyd.

Plumbum oxydatum fusum.

(Oxydum plumbicum fusum, Lithargyrum. Geschmolzenes Bleioxyd, Bleiglätte.)



Röthlichgelbe, glänzende, schuppige krystallinische schwere Masse, oder sehr feines schweres gelbröthliches Pulver (Lithargyrum praeparatum

*Erkennung
und*

s. laevigatum, präparirte oder gemahlene Bleiglätte); auf der Kohle in der Löthrohrflamme leicht zu Metallkugeln reducirbar, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatten. In erwärmter mässig verdünnter Salpetersäure ohne oder mit nur geringem Rückstande löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in Schwefelwasserstoffwasser getropfelt einen schwarzen, in verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag veranlasst. Letzterer ist in verdünnter Aetzkalilauge löslich.

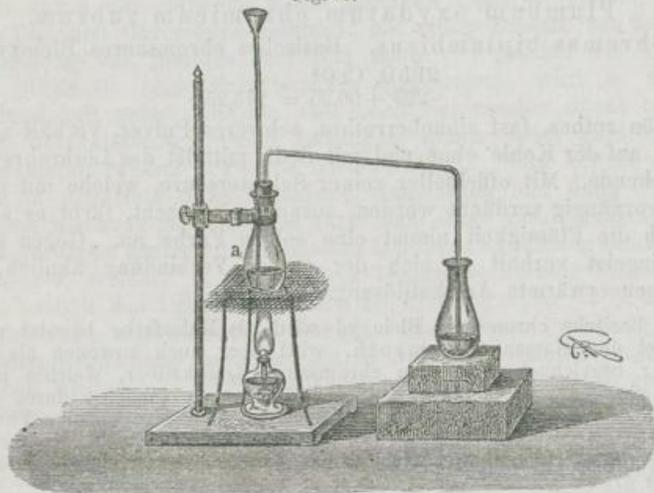
Prüfung.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagireylinder etwas officinelle reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser, erwärmt und fügt in kleinen Portionen von dem Pulver hinzu — die Auflösung muss ohne erhebliches Aufschäumen, auch ohne erheblichen Rückstand und farblos vor sich gehen — gegenfalls ist im ersten Falle die Bleiglätte übermässig kohlenstoffhaltig (was mit der gemahlene Glätte mehrentheils der Fall ist), im zweiten durch in Salpetersäure unlösliche Substanzen verunreinigt. Ein bräunlicher Rückstand rührt gewöhnlich von einem Gehalte der Glätte an Mennige her und verschwindet in solchem Falle sogleich beim Eintropfen von Kleesäurelösung und Schütteln; beigemengtes Ziegelmehl, Eisenoxyd würden auch unter diesen Verhältnissen unverändert zurückbleiben. Ein weisser Rückstand nach Anwendung von Kleesäure ist mehrentheils Kieselsäure, könnte aber auch Zinnoxid und Antimonoxyd enthalten.

Ermittlung
des Kohlen-
säuregehalts

Will man den vorstehenden Versuch in exacter Weise ausführen, so bedient man sich hierzu des untenstehenden Apparats (Fig. 25). In das Kölbchen a giebt

Fig. 25.



man zunächst nahelin 25 Grmm. (25 C. C.) reines Wasser, darauf 5 Grmm. von der fraglichen Bleiglätte, schüttelt gut um, verschliesst das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, welcher mit einer Trichterröhre und einem Gasausführungsröhre versehen ist, so dass die erstere ein wenig in das Wasser, das letztere in eine kleine Vorlage, worin eine seit längerer Zeit bereitete klare Lösung von Chlorbaryum in verdünntem (1 : 1) Salmiakgeist enthalten, taucht. Man erwärmt den Inhalt des Kölbchens mittelst einer untergesetzten Weingeistlampe, lässt 15 Grmm. officinelle reine Salpetersäure durch die Trichterröhre langsam einfließen und unterhält die Erwärmung so lange, als sich noch Gas entwickelt.

Man nimmt die Vorlage hinweg, verschliesst dieselbe mit einem bereits abgepassten gut schliessenden Korke und stellt zur Ablagerung des Niederschlages (α) bei Seite. Hierauf nimmt man das Kölbchen ebenfalls hinweg, entfernt den Pfropfen, lässt in die noch heisse Mischung Oxalsäurelösung eintröpfeln und schüttelt. Besteht der etwaige ungelöste braune Rückstand nur aus Bleihyperoxyd, so verschwindet derselbe sehr bald, enthält derselbe aber Ziegelmehl oder Eisenoxyd, so geht dessen Farbe in das Röthliche über. Man giebt etwa noch 30–40 C. C. heisses Wasser zu und stellt zum Abklären (β) bei Seite.

Der Niederschlag α , aus kohlen saurem Baryt bestehend, wird nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit in einem vorher benässen doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt (den an den Wandungen des Glases festhaftenden Theil des Niederschlages kann man nachträglich mit verdünnter Salzsäure aufnehmen, die Lösung heiss mit Schwefelsäure ausfüllen und aus dem schwefelsauren Baryt durch Division mit 1,182 den entsprechenden kohlen sauren Baryt berechnen), mit heissem Wasser gut ausgesüsst, dann scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 4,477 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge Kohlen säure (α) und durch 0,7378 getheilt die entsprechende Menge kohlen sauren Bleioxyds (β).

$$\alpha. \frac{\text{BaO CO}_2 = 98,5}{\text{CO}_2 = 22} = 4,477, \text{ folglich } \frac{x \text{ BaO CO}_2}{4,477} = x \text{ CO}_2$$

$$\beta. \frac{\text{BaO CO}_2 = 98,5}{\text{PbO CO}_2 = 133,5} = 0,7378, \text{ folglich } \frac{x \text{ BaO CO}_2}{0,7378} = x \text{ PbO CO}_2.$$

Die abgeklärte Flüssigkeit β wird von dem Bodensatz klar abgegossen, letzterer zu wiederholten Malen durch Aufgiessen von heissem Wasser, Absetzen lassen und Abgiessen vollständig ausgewaschen, endlich in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, getrocknet und gewogen. Behufs näherer Untersuchung, wenn solche gewünscht wird, giebt man den Inhalt des Filters in ein Kölbchen, übergiesst mit einer Lösung von Natriumsulphydrat, erwärmt bis zum Sieden, verdünnt dann mit etwas Wasser, filtrirt rasch ab, spült Kölbchen und Filter einige Male mit Schwefelwasserstoffwasser aus und säuert endlich das Filtrat mit reiner Salzsäure an — bei Abwesenheit von Zinn- und Antimonoxyd ist die Trübung rein weiss (Schwefel), gegenfalls erscheint dieselbe im ersten Falle blassbräunlichgelb, im zweiten orangegelb. Ist die Reaction zweifelhaft, so lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit so weit wie thunlich ab, übergiesst den Bodensatz mit etwas reiner starker Salzsäure, erwärmt bis zum Sieden, giebt ein wenig Weinsäurelösung zu, verdünnt mit Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — ein blassgelber Niederschlag weist auf Zinn, ein orangegelber auf Antimon hin. — Wenn bei der Behandlung mit Natriumsulphydratlösung ein schwarzer Rückstand verblieben, so kann in demselben Schwefeleisen enthalten sein. In solchem Falle wird dieser schwarze Rückstand durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure rasch zersetzt und als schwefelsaures Eisenoxydul aufgenommen, welches letztere sich dann leicht mittelst aufgelösten rothen Blutlaugensalzes in der Flüssigkeit nachweisen lässt. Ist aber der schwarze Niederschlag durch die erwärmte verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzt worden, so ist derselbe höchst wahrscheinlich Schwefelblei und kann von einem Gehalte der Bleiglätte an Bleivitriol (schwefelsaures Bleioxyd) herühren, und dieses findet seine Bestätigung, wenn in dem unter c beschriebenen Versuche die Anwesenheit von Schwefelsäure sich herausstellt.

b. Kohlen saures Natron: man versetzt die in a. gewonnene salpetersaure Lösung mit dem 15- bis 20fachen Volum reinen Wassers, fällt durch einströmendes Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, filtrirt, lässt das Filtrat bis auf die Hälfte oder noch weiter abdunsten und giebt dann kohlen saures Natron bis zur alkalischen Reaction hinzu — es darf keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung eintreten (Abwesenheit von alkalischen Erden und ebenso von Zinkoxyd).

c. Kohlen saures Ammon und Chlorbaryum: man bereitet in einem Kölbchen eine Mischung aus gleichen Volumen von der offic. kohlen sauren Ammonflüssigkeit, Aetzammoniakflüssigkeit und Wasser, giebt von dem fein zerriebenen Präparate hinzu, digerirt unter öfterem Umschütteln

Prüfung auf
Zinn- und
Antimon-
oxyd,

auf Zink und

Kupfer.

eine Zeit lang und filtrirt — das Filtrat darf nicht bläulich gefärbt erscheinen (Abwesenheit von Kupfer). — Die ammoniakalische Flüssigkeit oder ein Theil davon, gleichviel ob sie ungefärbt geblieben oder nicht, wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction vorsichtig versetzt und dann Chlorbaryumlösung hinzugefügt — eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Schwefelsäure zu erkennen.

Prüfung auf
metallisches
Blei.

Es ist in neuerer Zeit auch eines vorkommenden Gehalts der Bleiglätte an metallischem Blei Erwähnung geschehen. Um dies zu ermitteln, übergiesst man in einem Reagircylinder etwa 1 Grmm. von der fraglichen fein zertheilten Glätte mit einigen Grammen von einer Auflösung von reinem salpetersauren Bleioxyde, digerirt unter Umschütteln eine Zeitlang in der Wärme, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, lässt dann absetzen und giebt etwas von der Flüssigkeit zu verdünnter Stärkelösung, wozu vorgängig zunächst ein wenig verdünnte reine Schwefelsäure und darauf ein Tropfen aufgelöstes Jodkalium zugemischt worden. Bei einem Gehalte der Bleiglätte an metallischem Blei ist salpetersaures Bleioxyd entstanden und dieses veranlasst bei der soeben erwähnten Prüfung das Freiwerden von Jod und somit das Gebläuetwerden der stärkehaltigen Mischung.

Durch einen geringen Kupfergehalt der bleiischen Flüssigkeit wird diese Probe nicht beeinträchtigt, da durch Kupferoxydlösung in so starker Verdünnung Jodkalium nicht zer-
setzt oder vielmehr kein Jod daraus abgeschieden wird.

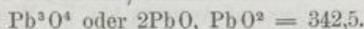
Zur Erkennung eines grössern Gehalts der Bleiglätte an metallischem Blei genügt es übrigens, einige Gramme davon mit der doppelten Menge reinen concentrirten Essigs zu digeriren. Das Metall bleibt ungelöst zurück und kann, nachdem das Ungelöste gut ausgesüsst und getrocknet worden, beim Zerreiben einer kleinen Probe in Porzellan leicht als solches erkannt werden.

Massicot.

Aehnlich dem geschmolzenen Bleioxyde verhält sich, wenn ächt, Reagentien gegenüber das ehemals als Maler- und Anstrichfarbe benutzte ungeschmolzene citrongelbe Bleioxyd, welches *Massicot* (auch *Bleigelb*, *Neugelb*, *Königsgelb*) genannt wird. Sehr häufig wird aber gegenwärtig unter gleichen Namen gelbes chromsaures Bleioxyd (vgl. S. 292) abgegeben.

Plumbum oxydatum rubrum.

(Oxydum Plumbi rubrum, Minium. Rothes Bleioxyd, Mennige.)



Erkennung
und

Schweres Pulver von gelbrother Farbe in verschiedenen Nüancen und je nachdem auch *Pariserroth* und *Bleiroth* genannt; auf der Kohle vor dem Löthrohre leicht zu Metallkugeln reducirbar, welche erkaltet unter dem Hammer sich abplattent; mit offic. reiner Salpetersäure übergossen unter geringem Brausen (von einem stetigen Gehalt an kohlen-saurem Bleioxyd herrührend) sich dunkelbraun färbend, durch Abscheidung von braunem Bleihyperoxyd. Wird die braune Mischung mit Wasser verdünnt und filtrirt, so ist das Filtrat farblos, wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt. Der letztere Niederschlag ist in verdünnter Kalilauge löslich.

Prüfung.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas officinelle reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser, setzt etwas Kleesäure hinzu, erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser und trägt nun kleine Proben von dem zu prüfenden Präparate ein — es muss unter Aufbrausen zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen und es darf kein farbiger Rückstand zurückbleiben. Gewöhnlich erscheint wohl die Lösung weisslich trübe, lässt auch nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser allmählig eine geringe Menge eines weissen Niederschlages fallen, welcher mehrentheils nur aus Kieselsäure besteht, zuweilen aber auch

Spuren von Zinnoxid und Antimonoxid enthält. Je geringer dieser Absatz, desto reiner ist die Mennige.

b. Aetzammoniak: die im Vorhergehenden gewonnene salpetersaure Lösung wird von dem Bodensatz abgegossen, mit Salmiakgeist im Ueberschuss versetzt und absetzen gelassen oder filtrirt — das Filtrat darf nicht bläulich gefärbt erscheinen, was auf einen Kupfergehalt hinweisen würde.

Das oben als Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Mennige erwähnte braune Bleihyperoxyd (Plumbum oxydatum fuscum) = PbO^2 = 119,5 kommt ebenfalls im Handel vor und findet bei der Fabrikation der Zündwaaren Anwendung. Es ist ein dunkelbraunes schweres Pulver, auf der Kohle vor dem Löthrohre der Mennige ähnlich sich verhaltend; mit officineller reiner Salpetersäure übergossen und gelind erwärmt sich nicht lösend, wohl aber unter starkem Brausen, wenn zu dieser Mischung von einer Kleesäurelösung tropfenweise unter Umschütteln zugesetzt wird. Diese Lösung ist farblos und verhält sich Reagentien (Schwefelwasserstoff, verdünnte Schwefelsäure, Aetzkalilauge) gegenüber wie jede Bleisalz-lösung. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird durch Höllesteinlösung nicht getrübt, wofern das Präparat von Chlorblei frei ist, was mit den mittelst Bleizuckers und Chlorkalks bereiteten nicht der Fall ist. — Die sogenannte oxydirte Mennige ist ein eingetrocknetes Gemisch von Salpetersäure mit Mennige und besteht aus salpetersaurem Bleioxyd, braunem Bleioxyd und unzersetzter Mennige. Es wird ebenfalls bei der Zündholzfabrikation angewandt.

*Braunes
Bleioxyd.*

Plumbum oxydatum nitricum.

(Nitras plumbicus. Salpetersaures Bleioxyd, Bleisalpeter.)

$PbO\ NO^5$ = 165,5,

Farblose oktaëdrische Krystalle oder Bruchstücke von solchen, schwer, bald klar, bald undurchsichtig. Wird etwas davon in einem trockenen Reagircyliner allmählig erhitzt, so verknistert es heftig, giebt gelbe Dämpfe von Untersalpetersäure aus und hinterlässt Bleioxyd, welches in der Hitze braungelb, erkaltet blassgelb erscheint, in stärkerer Hitze schmilzt. In Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist. Die farblose Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure weiss, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. Wird etwas von der verdünnten wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, darauf abfiltrirt und das Filtrat durch aufgelöstes kohlen-saures Natron alkalisch gemacht, so darf weder sogleich noch beim Erwärmen eine weitere Trübung eintreten (Abwesenheit von salpetersaurem Baryt). Wird ein anderer Theil von der Lösung mit Salmiakgeist in Ueberschuss versetzt, die trübe Mischung dann filtrirt, so darf das Filtrat keine bläuliche Färbung zeigen (Abwesenheit von Kupfer).

*Erkennung
und Prüfung.*

Resina Jalapae. (Jalapenharz.)

Eine harzähnliche Substanz*), gewöhnlich in Stängelchen geformt oder gewunden vorkommend, aussen graubraun, im Bruche dunkelbraun und glänzend, von schwachem Jalapengeruche, scharfem, im Schlunde kratzenden Geschmacke, nicht bitter (nächster und wesentlicher Unterschied von Aloë- und Coloquintenharz). Auf Platinblech erwärmt, zunächst schmelzend, dann entzündliche Dämpfe ausstossend und endlich ohne Rückstand verbrennend. In Wasser untersinkend, darin nicht löslich, in Weingeist leicht und vollständig löslich, in Aether und Chloroform nur

*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.*