

schmilzt dann, bräunt sich, stösst brenzliche ammoniakalische Produkte aus, entzündet sich und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Kaltes Wasser löst nur Spuren davon auf, kochendes etwas mehr; in Weingeist und Aether löst es sich leicht, die Lösungen reagiren alkalisch. Auch von Säuren wird es leicht aufgenommen, und bildet damit meistens warzenförmige Krystallgruppen; Gerbesäure schlägt aus denselben das Alkaloid in weissen Flocken nieder. Die geistige Lösung des Oxyacanthins bildet mit einer geistigen Lösung der Indigbittersäure einen reichlichen gelben Niederschlag, welche sich nicht in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, wohl aber in Salpetersäure, und zwar mit brauner Farbe, auflöst.

### ***Palladium chloratum.***

(*Palladium muriaticum oxydulatum.* Palladiumchlorür,  
salzsaures Palladiumoxydul).

Formel: Pd + Cl.

*Bereitung.* Feinzerschnittenes metallisches Palladium löse man in einem Glaskolben in einer Mischung von 3 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht und 2 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht durch warme Digestion auf (auf 1 Theil Metall bedarf man ohngefähr das Fünf- bis Sechsfache der Säuremischung), giesse die Solution in eine porcellanene Schale, verdunste sie unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, zuletzt bei ganz gelinder Wärme, zur Trockne und bringe das Salz noch warm in ein gut zu verschliessendes Glas. 1 Theil Palladium liefert beinahe 2 Theile Salz.

*Vorgang.* Das Palladium wird von der Salzsäure allein nicht angegriffen, von einem Gemisch derselben mit Salpetersäure, dem sogenannten Königswasser (s. Acid. molybdaen.) aber leicht aufgelöst.

2 M.-G. Pd, 2 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO<sub>5</sub> bilden:

2 M.-G. PdCl, 2 M.-G. HO und 1 M.-G. NO<sub>5</sub>.

1332 Theile Palladium erfordern also 3500 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht (worin 74 Proc. Wasser) und 2500 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (worin 73 Proc. Wasser). Ein Ueberschuss beider Säuren zeigt sich aber nothwendig, weil während der Digestion eine Portion davon entweicht. — War das

Palladium mit Silber legirt, wie es häufig im Handel vorkommt, so verwandelt sich das Silber in unlösliches Chlorsilber und muss vor dem Abdampfen durch Verdünnen der Solution und Filtriren beseitigt werden.

*Prüfung.* Das trockne Palladiumchlorür erscheint als eine dunkel rothbraune krystallinische Masse, die keinen Geruch, aber einen stark adstringirenden, scharf salzigen Geschmack besitzt. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einem rothbraunen Liquidum. In der Hitze entbindet es Chlor, geräth dann in Fluss und erstarrt beim Erkalten zu einer rothbraunen krystallinischen Masse, die ein Subchlorür =  $\text{Pd}_2 \text{Cl}$  ist. Glüheth man diess anhaltend, so entweicht alles Chlor und im Rückstande bleibt metallisches Palladium. Charakteristisch für das Palladium ist der schwarzbraune Niederschlag von Jodpalladium, den die Auflösungen seiner Salze mit Jodkalium geben. Bei grosser Verdünnung erfolgt nur eine dunkelbraune Färbung, aus der sich erst nach längerem Stehen der Niederschlag absondert.

## ***Picrotoxinum.***

(*Picrotoxin*).

Formel:  $\text{C}_{12} \text{H}_7 \text{O}_5$ .

*Bereitung.* Eine beliebige Menge Kokkelskörner wird durch Stossen und Absieben enthülst, nach Entfernung der Schaa-len gröblich gepulvert, in einem eisernen oder kupfernen Kessel erwärmt, und in einer zuvor erwärmten Presse so stark als möglich ausgepresst. Den rückständigen Kuchen zerkleinere man wieder durch Stossen, digerire das Pulver in einem Kolben, oder bei grössern Mengen in einer Destillirblase, mit seinem dreifachen Gewichte Weingeist von 80° 1 Tag lang, presse aus, behandle den Rückstand noch zweimal auf dieselbe Weise mit Weingeist, versetze die geistigen Tincturen mit  $\frac{1}{6}$  ihres Volumens Wasser, ziehe den Weingeist ab, bringe den eingeeugten Auszug in eine porcellanene Schaa-le oder einen kupfernen Kessel und dampfe ihn, nach Zusatz einer angemessenen Menge gepulverter Holzkohle, zuletzt in sehr gelinder Wärme zur Trockne ein. Die trockne Masse pulvere man fein, ziehe sie in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether dreimal aus, destillire von den ätherischen Tincturen,

nach Zusatz  $\frac{1}{2}$  ihres Volumens Wasser, den Aether ab, erwärme die rückständige Flüssigkeit in einer porcellanen Schaafe so lange gelinde, bis der ätherartige Geruch fast gänzlich verschwunden ist, und lasse erkalten. Das obenaufschwimmende, bald erstarrte Fett sondere man durch Filtration, wasche das Fett mit Weingeist von 60 $\frac{0}{0}$  nach, und verdunste die Filtrate zur Krystallisation. Nachdem alles Picrotoxin in Krystallen angeschossen ist, presse man es zwischen Papier, löse es nochmals in seinem dreifachen Gewichte kochendem Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$  und lasse krystallisiren. Die Ausbeute beträgt von 8 Pfund Beeren 1 bis 1 $\frac{1}{2}$  Unzen.

*Vorgang.* Das Picrotoxin befindet sich in dem fleischigen Theile der Kokkelskörner im freien Zustande; die Hülsen enthalten andere Bestandtheile (nach Pelletier ist darin ein Alkaloid, das *Menispermin*), müssen daher zuvor beseitigt werden. Durch das Pressen der Kerne entfernt man einen grossen Theil des darin enthaltenen Fettes, welches bei den folgenden Operationen des Ausziehens u. s. w. nur hindernd einwirken würde. Weingeist nimmt das Picrotoxin leicht und vollständig, ausserdem aber auch farbigen Extractivstoff auf; um letztern wieder abzuschneiden, ist die Behandlung des geistigen (Behufs der leichtern Austrocknung und nachherigen feinem Zerreibung mit Kohlenpulver verdunsteten) Extrakts mit Aether vorgeschrieben, welcher nur das Picrotoxin nebst etwas Fett aufnimmt. Nach der Verdunstung des Aethers scheidet sich das Fett auf der Oberfläche ab, und kann, nach dem Erstarren, durch Filtriren getrennt werden. Die Krystalle werden zur Entfernung der letzten Spuren Fett zwischen Papier gepresst und umkrystallisirt.

*Prüfung.* Das Picrotoxin schießt in weissen krystallinischen Rinden oder einzelnen glänzenden Nadeln an, welche keinen Geruch, aber einen unerträglich bitteren Geschmack besitzen. An der Luft verändert es sich nicht; in der Hitze schmilzt es, entbindet brenzliche, sauer reagirende Producte, und hinterlässt Kohle, welche an der Luft vollständig verbrennen muss. Es löst sich in 150 Theilen kaltem und 25 Theilen kochendem Wasser, in 10 Theilen kaltem und gleichen Theilen heissem Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$  und in 2 $\frac{1}{2}$  Theilen Aether; die Lösungen verändern die Pflanzenfarben nicht. Auch von ätzenden Alkalien wird es leicht aufgenommen.

**Piperinum.**

(Piperin).

Formel:  $C_{34} H_{19} NO_6$ .

*Bereitung.* Eine beliebige Menge schwarzen Pfeffer verwandle man in ein grübliches Pulver, übergiesse dasselbe mit dem zwölffachen Gewichte kalten Wassers, lasse unter öfterm Umrühren ein paar Tage lang stehen, decantire nach erfolgtem Absetzen, wiederhole diese Ausziehungen noch einige Male und presse aus. Das rückständige Pulver digerire man dreimal, jedesmal mit dem dreifachen Gewichte des Pfeffers Weingeist von 80%, ziehe von den vereinigten und filtrirten Tincturen, nachdem sie mit  $\frac{1}{6}$  ihres Volumens Wasser versetzt worden, den Weingeist wieder ab, und verdunste die im Destillationsgefäße gebliebene Flüssigkeit in einer porcellanenen Schale bis zur Consistenz eines Extractes. Nachdem diess einige Tage lang in der Kälte gestanden, wasche man es mit kaltem Wasser vollständig aus, nehme das nicht Gelöste wieder in Weingeist auf, setze  $\frac{1}{10}$  vom Gewicht des Pfeffers Kalkhydrat hinzu, digerire 1 Tag hindurch in der Wärme, filtrire und verdunste zur Krystallisation. Die letzte Mutterlauge, worin sich viel Harz befindet, wird weggegossen; sämmtliche Krystalle aber (etwa mit Ausnahme der zuerst erhaltenen) reibe man fein, behandle sie in der Kälte mit kleinen Mengen Aether, löse sie hierauf wieder in Weingeist auf, setze mit Salzsäure gereinigte Thierkohle hinzu, digerire, filtrire, ziehe den Weingeist ab, und lasse krystallisiren. Die Ausbeute beträgt von 8 Pfund Pfeffer etwas über 3 Unzen.

*Vorgang.* Der schwarze Pfeffer enthält das Piperin in freiem Zustande. Kaltes Wasser entzieht ihm Extraktivstoff, ohne auf das Piperin merklich einzuwirken, welches erst durch die nachfolgende Behandlung mit Weingeist, nebst Harz, aufgelöst wird. Da aber nach dem Ausziehen mit Wasser immer noch etwas Extraktivstoff im Pfeffer bleibt, so nimmt der Weingeist denselben gleichfalls auf, weshalb das geistige Extrakt, nach Entfernung des Weingeistes, mit Wasser ausgewaschen werden muss. Die rückständige, nun wieder in Weingeist aufgelöste Masse enthält aber noch sehr viel Harz, was durch den Zusatz von Kalk, mit welchem es sich verbindet, wenigstens zum grossen Theile unlöslich gemacht wird. Das nachherige Schütteln der Krystalle

mit kaltem Aether hat zum Zweck, den letzten Antheil Harz ihnen zu entziehen, wobei nur äusserst wenig Piperin verloren geht, und die Digestion mit Kohle befreit das Piperin vom noch anhängenden Farbestoff und der scharfen Materie. Letztere Operation gelingt indessen nur dann vollkommen, wenn sie mehrere Male wiederholt wird.

*Prüfung.* Das Piperin krystallisirt in ansehnlichen weissen oder blassgelblichen Säulen, die geruchlos und, wenn sie vollkommen weiss, auch fast geschmacklos sind; die gefärbten hingegen schmecken von anhängender scharfer Materie pfefferartig. In der Hitze schmilzt es, in höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwicklung flüchtiger ammoniakalischer Produkte und hinterlässt Kohle, die vollständig verbrennen muss. Von kaltem Wasser wird das Piperin nicht aufgenommen, von kochendem nur in ganz geringer Menge; in Weingeist löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu  $\frac{1}{30}$ , in der Kochhitze aber schon zu gleichen Theilen, in Aether dagegen nur zu  $\frac{1}{100}$ ; die Lösungen lassen das Lakmus- und Curcumapapier unverändert. Auch in Essigsäure löst es sich leicht auf.

### **Platinum bichloratum.**

(*Platinum muriaticum oxydatum. Platinchlorid, salzsaures Platinoxyd.*)

Formel:  $\text{Pt} + 2 \text{Cl} + 8 \text{HO}$ .

*Bereitung.* Feinzertheiltes (am besten schwammiges) Platin digerire man in einem gläsernen Kolben im Sandbade mit einer Mischung von 3 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gew. und 1 Theil Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. so lange, bis alles Metall verschwunden ist. Auf 1 Theil Platin bedarf man, je nachdem es mehr oder weniger fein zertheilt ist, 6 — 12 Theile der Säuremischung. Die Solution rauche man in einer porcellanen Schale so weit ab, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt, oder, bis der Rückstand noch das Drittehalbfache des aufgelösten Platins beträgt, entferne dann die Schale vom Feuer, agitire die Masse bis zum Erkalten und bringe sie sogleich in ein gut zu verschliessendes Glas. 1 Theil Platin liefert  $2\frac{1}{2}$  Theile Salz.

*Vorgang.* Das Platin löst sich in der Salzsäure oder Sal-

petersäure allein nicht auf, dagegen vollständig in der Mischung beider, dem sogenannten Königswasser (s. Acid. molybdaen.).

1 M.-G. Pt, 2 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO<sub>3</sub> bilden:

1 M.-G. Pt + 2 Cl, 2 M.-G. HO und 1 M.-G. NO<sub>3</sub>.

1233 Theile Platin bedürfen also 3500 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew. und 1250 Theile Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. Die Auflösung erfolgt weit schwieriger als beim Golde, daher man, um einen bedeutenden Verlust an Säure durch das anhaltende Kochen zu verhüten, das Metall in möglichst fein zerteiltem Zustande anwenden muss. Dieser Unterschied zwischen schwammigem und Blech-Platin ist so auffallend, dass zur Auflösung des letztern leicht doppelt so viel Säure erfordert wird, als zur Auflösung des erstern. Um beim Ueberführen der Solution in die trockne Form eine mögliche Zersetzung, durch zu anhaltende Hitze gegen das Ende der Operation, zu verhüten, raucht man am besten nur bis zur Krystallisation ab, d. h. bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt. Die Verbindung enthält in diesem Zustande, ausser ein wenig freier Salzsäure, noch 8 M.-G. Wasser. Auf ausgebildete Krystalle muss man, wegen der Zerfliesslichkeit des Salzes, unter den gewöhnlichen Umständen verzichten.

*Prüfung.* Das auf die angegebene Weise dargestellte Platinchlorid ist eine bräunlichgelbe, trockne, krystallinische Masse, welche schwach nach Salzsäure riecht und einen scharf salzigen, widrig metallischen Geschmack besitzt. Am Lichte verändert sich das Salz nicht merklich; an der Luft aber zieht es nach und nach Feuchtigkeit an und zerfliesst. In der Wärme schmilzt es, entwickelt Wasser, Salzsäure und Chlor, und hinterlässt ein grünlich graues, in Wasser unlösliches Pulver von Platinchlorür = PtCl, welches in stärkerer Hitze endlich alles Chlor verliert und metallisches Platin als ein graues schwammiges Pulver liefert. Von Wasser, Weingeist und Aether wird es mit braungelber Farbe leicht aufgelöst. Die Solution reagirt sauer; sie giebt mit nicht zu verdünnten Auflösungen von Chlorkalium und Chlorammonium eigelbe krystallinische Niederschläge von resp. Kaliumplatinchlorid (KCl + PtCl<sub>2</sub>) und Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak = NH<sub>4</sub>Cl + PtCl<sub>2</sub>), welche von Wasser etwas, von Weingeist und Aether aber nicht aufgelöst werden. Sehen diese Niederschläge roth aus, so enthält das Platin Iridium. Eine Verunreinigung mit Eisen erkennt man durch Kaliumschwefelcyanid an der eintretenden rothen Färbung (s. Bismuth. nitr.), oder an

dem durch Kaliameisencyanür entstehenden blauen Niederschlage; Kupfer durch überschüssiges Aetzammoniak, oder, bei Abwesenheit des Eisens, durch Kaliameisencyanür (s. Acid. aceticum).

## ***Platinum nigrum.***

(Platinschwarz, Platinmohr.)

Formel: Pt.

**Bereitung.** 5 Theile wasserhaltiges Platinchlorid (s. das vorige Präparat) löse man in einer porcellanen Schale in 100 Theilen Wasser auf, setze der Lösung nach und nach 7 Theile krystallisirtes kohlen-saures Natron und hierauf  $1\frac{1}{2}$  Theile trocknes ameisensaures Natron hinzu, und lasse das Ganze 1–2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Umrühren stehen. Jetzt erwärme man die Schale im Sandbade so lange, bis die über dem gebildeten Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, filtrire dieselbe ab, wasche den Niederschlag mit Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Sein Gewicht wird 2 Theile betragen.

Die von Döbereiner gegebene Methode, mit Soda stark übersättigte Platinlösung (auf 1 Theil Platinsalz 3 Theile Soda) durch Zucker oder Weingeist zu reduciren, ist mir nur unvollständig gelungen.

**Vorgang.** Kommen Auflösungen von Platinchlorid und ameisensaurem Natron mit einander in Berührung, so verbindet sich das Natrium des letztern mit dem Chlor, der Sauerstoff des Natrons aber geht, statt das Platin zu oxydiren, an die Elemente der Ameisensäure, welche dadurch in Kohlenoxydgas, Kohlensäure und Wasser zerfallen, und das Platin schlägt sich in Form eines feinen, samtschwarzen Pulvers metallisch nieder. Wegen der Entwicklung von Kohlensäure erfolgt die Reaction unter Brausen.

1 M.-G. Pt + Cl<sub>2</sub> und 2 M.-G. NaO + C<sub>2</sub>HO<sub>3</sub> bilden:

2 M.-G. NaCl, 1 M.-G. Pt, 2 M.-G. CO, 2 M.-G. CO<sub>2</sub>  
und 2 M.-G. HO.

3013 Th. krystallisirtes Platinchlorid erfordern also 1710 Th. ameisensaures Natron. Man kann aber die Hälfte des ameisensauren Natrons ersparen, wenn man das Chlor des Platinsalzes zuvor an Natron bindet, und letzteres in dem Maasse anwendet, dass es zugleich die Base für das, durch den Uebergang des

Sauerstoffs vom Natron an das Platin entstandene Platinoxyd abgiebt und gleichsam ein platinsaures Natron bildet, welches als leicht lösliche Verbindung dem Chlornatrium beigemischt bleibt. Man bedarf zu diesem Zweck nur etwa  $\frac{1}{4}$  Soda mehr.

2 M.-G.  $\text{PtCl}_2$  und 4 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2$  bilden:

4 M.-G.  $\text{NaCl}$ , 4 M.-G.  $\text{CO}_2$  und 2 M.-G.  $\text{PtO}_2$ .

Ferner: 2 M.-G.  $\text{PtO}_2$  und 1 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2$  bilden:

1 M.-G.  $\text{NaO} + 2 \text{PtO}_2$  und 1 M.-G.  $\text{CO}_2$ .

Auf 6026 Theile krystallisirtes Platinchlorid kommen also 8930 Theile krystallisirte Soda. Ameisensaures Natron zerlegt sich mit diesem platinsauren Natron in der Art, dass der Sauerstoff des Platinoxides an die Ameisensäure tritt, die dadurch (neben Wasser) gebildete Kohlensäure theils entweicht, theils an das mit der Ameisensäure sowohl wie mit dem Platinoxide verbunden gewesene Natron tritt, und das reducirte Platin niederschlägt.

1 M.-G.  $\text{NaO} + 2 \text{PtO}_2$  und 2 M.-G.  $\text{NaO} + \text{C}_2\text{HO}_3$  bilden:  
3 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2$ , 2 M.-G.  $\text{HO}$ , 1 M.-G.  $\text{CO}_2$  u. 2 M.-G.  $\text{Pt}$ .

6026 Theile krystallisirtes Platinchlorid erfordern daher in diesem Falle nur 1710 Theile ameisensaures Natron. In obigem Verhältniss 5 Th. und  $1\frac{2}{3}$  Th. findet sich ein kleiner Ueberschuss von ameisensaurem Natron, der die Gewissheit verschafft, dass alles Platin niedergeschlagen wird. Der Reductions-Process geht schon in der Kälte, obgleich langsam, vor sich, wird aber durch Wärme sehr beschleunigt; es ist indessen nicht räthlich, gleich anfangs Wärme anzuwenden, weil sonst die Ausscheidung des Platins so rasch erfolgt, dass sich dasselbe in kompakten Massen an die Wand der Schaale festsetzt, und somit der Zweck, ein lockeres Pulver zu erhalten, verfehlt wird. Aus gleicher Ursache muss, wie es auch vorgeschrieben ist, die Flüssigkeit sehr verdünnt seyn. — Die von dem Platinschwarz abfiltrirte Salzlauge wird, als werthlos, weggegossen.

In dem Döbereinerschen Verfahren vertritt der Zucker oder Weingeist die Stelle der Ameisensäure als Reductionsmittel. Es treten dabei, ausser Kohlensäure und Wasser, noch mehrere andere Zersetzungsprodukte als Essigsäure, Aldehyd, auch selbst Ameisensäure etc. auf; doch ist dieser Vorgang noch nicht so erschöpfend studirt, dass sich ein genaues stöchiometrisches Bild davon geben lässt.

*Prüfung.* Das reine Platinschwarz ist ein zartes, schweres, sammtschwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver. Durch Glühen verändert es, durch nähere Aggregation der Theilchen,

seine Farbe in Grau, und stellt nun das sogenannte schwammige Platin dar, ohne dabei aber eine Gewichtsabnahme oder sonstige chemische Veränderung zu erleiden. An Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure darf es nichts Lösliches abgeben; in Königswasser löst es sich dagegen leicht auf. Ausgezeichnet ist es durch die Eigenschaft, den Alkohol zu oxydiren und in Essigsäure zu verwandeln. Wird es unter eine Glasglocke neben eine kleine Schaal mit Weingeist gestellt, so bemerkt man an letzterm schon nach Verlauf einer Viertelstunde eine saure Reaction und in der Glasglocke einen starken Geruch nach Essigsäure. Das Platinschwarz verdichtet nemlich in seinen äusserst feinen Zwischenräumen (Poren) eine bedeutende Menge Sauerstoff, und indem es diesen (in concentrirter Form) auf den Alkohol überträgt, beladet es sich immer wieder von Neuem damit und bietet so eine fort-dauernde Quelle von Sauerstoff dar. Der Alkohol zerfällt dabei in Essigsäure und Wasser.

1 M.-G.  $C_4H_6O_2$  und 4 M.-G. O bilden:

1 M.-G.  $C_4H_3O_3$  und 3 M.-G. HO.

## ***Platinum oxydatum.***

(Platinoxyd.)

Formel:  $PtO_2 + 2HO$ .

*Bereitung.* Eine nach der in dem Artikel „Platinum bichloratum“ gegebenen Vorschrift bereitete Auflösung von Platin in Königswasser versetze man mit so viel concentrirter Schwefelsäure, als das in Arbeit genommene Platin betrug, rauche in einer porcellanenen Schaal auf dem Sandbade unter beständigem Umrühren zur Trockne ab, löse den schwarzbraunen Rückstand wieder in Wasser auf, präcipitire die Lösung vollständig mit salpetersaurem Baryt (von dem man beinahe das dreifache vom Gewicht der angewandten Schwefelsäure bedarf), filtrire den schwefelsauren Baryt ab und digerire das Filtrat mit überschüssigem kohlen-saurem Kalk (von dem etwas mehr als ein der angewandten Schwefelsäure gleiches Gewicht nöthig seyn wird) einige Stunden lang in der Kochhitze. Den dadurch entstandenen braunen Niederschlag trenne man von der überstehenden nunmehr farblosen oder blassgelben Flüssigkeit, wasche ihn aus, bringe

ihn vom Filter in mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Essigsäure, digerire einige Stunden hindurch, nehme den Niederschlag abermals aufs Filtrum, wasche ihn so lange mit durch  $\frac{1}{3}$  Essigsäure angesäuertem Wasser aus, bis das Ablauende mit oxalsaurem Ammoniak keine Veränderung mehr erleidet, entferne hierauf auch die noch anhängende Essigsäure durch Waschen mit reinem Wasser, und trockne ihn in gelinder Wärme. 3 Theile Platin geben 4 Theile Oxyd.

Das Platinchlorid lässt sich nicht direkt durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk zersetzen; letzterer nimmt dabei wohl eine blassgelbliche Farbe an, enthält jedoch nur Spuren von Platin.

Die gewöhnlich befolgte Methode, das Platinoxyd durch theilweise Fällung des salpetersauren Salzes mittelst Aetznatronlauge zu gewinnen, liefert nur einen kleinen Theil des Oxydes, und dieses durch anhängendes Alkali verunreiniget.

*Vorgang.* Diejenige Verbindung des Platins, aus welcher sich das Oxyd am besten darstellen lässt, ist das salpetersaure Salz. Um letzteres zu erhalten, muss man einen Umweg einschlagen, denn bekanntlich löst sich das Platin nicht in Salpetersäure auf. Es wird daher das Metall erst in Königswasser aufgelöst, das dadurch gebildete Platinchlorid durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaures, und dieses durch Präcipitation der Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt in salpetersaures Platinoxyd verwandelt.

1 M.-G.  $\text{PtCl}_2$  und 2 M.-G.  $\text{SO}_3 + \text{HO}$  bilden:

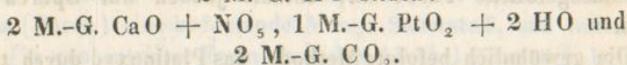
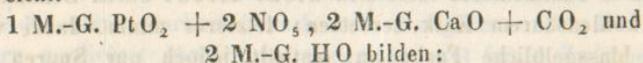
1 M.-G.  $\text{PtO}_2 + 2 \text{SO}_3$  und 2 M.-G.  $\text{HCl}$ .

Ferner: 1 M.-G.  $\text{PtO}_2 + 2 \text{SO}_3$  und 2 M.-G.  $\text{BaO} + \text{NO}_5$   
bilden:

1 M.-G.  $\text{PtO}_2 + 2 \text{NO}_5$  und 2 M.-G.  $\text{BaO} + \text{SO}_3$ .

Das aus 1233 Theilen Platin erzeugte Chlorid erfordert also 1226 Theile Schwefelsäurehydrat und 3268 Theile Barytnitrat. Die schwefelsaure sowie die salpetersaure Verbindung sind dunkelbraune Flüssigkeiten, von denen besonders die letztere sich durch längeres Stehen immer dunkler färbt, ohne jedoch eine Trübung zu erleiden. Sollte in dem schwefelsauren Salze ein kleiner Theil Chlorplatin zurückgeblieben seyn, wenn nemlich entweder zu wenig Schwefelsäure angewandt oder das Erhitzen zu früh unterbrochen worden wäre, so schadet diess im vorliegenden Falle nichts, hat wenigstens keinen Nachtheil auf die Reinheit des Platinoxydes. Aus dem schwefelsauren Salze aber muss die Säure durch salpetersauren Baryt *vollständig* präcipitirt werden, weil

sonst durch die nachherige Behandlung mit kohlen-saurem Kalk Gyps entstehen würde; ein kleiner Ueberschuss von salpetersaurem Baryt ist dabei nicht leicht zu vermeiden, was indessen keinen störenden Einfluss ausübt. Kommt nun zu dem salpetersauren Platinoxide kohlen-saurer Kalk, so bemächtigt sich der Kalk, als stärkere Base, der Salpetersäure und bildet damit leicht löslichen salpetersauren Kalk, das seiner Säure beraubte Platinoxid fällt mit 2 M.-G. Wasser verbunden nieder, und die Kohlensäure entweicht.



Das 1233 Theile Platin enthaltende salpetersaure Platinoxid bedarf also 1256 Theile reinen kohlen-sauren Kalk; ein kleiner Ueberschuss des letztern muss indessen genommen werden, damit man sicher ist, dass kein Platin aufgelöst bleibe. Die gegenseitige Einwirkung erfolgt nur höchst unvollständig in der Kälte, vollkommen dagegen in der Hitze, und in dem Maasse als sich das Platinoxid niederschlägt, wird die dunkelbraune Flüssigkeit immer heller und zuletzt farblos. Um den überschüssig zugesetzten kohlen-sauren Kalk zu entfernen, muss der Niederschlag zuletzt noch mit Essigsäure behandelt und mit Essigsäure haltigem Wasser ausgewaschen werden. Bei diesem Waschen löst sich auch Platinoxid auf, jedoch in so geringen Spuren, dass der dadurch herbeigeführte Verlust fast Null zu betrachten ist.

*Prüfung.* Das auf die angegebene Weise bereitete Platinoxid ist ein umbrabraunes, geruch- und geschmackloses Pulver. Bei einer Wärme von 100° C. verändert es sich nicht; weiter erhitzt zersetzt es sich mit Explosion unter Entwicklung von Wasserdämpfen und Sauerstoffgas, und hinterlässt ein graues Pulver von metallischem Platin. In Salzsäure, sowie in Salpetersäure löst es sich leicht auf. Die salpetersaure Lösung darf durch salpetersaures Silber, salpetersauren Baryt und, nach möglichster Neutralisation mit Natron, durch oxalsaures Ammoniak keine Trübung erleiden, was die Abwesenheit von Chlor, Schwefelsäure und Kalk anzeigt.

**Plumbum chloratum.**

(*Plumbum muriaticum*. Chlorblei, salzsaures Bleioxyd, Hornblei).

Formel:  $\text{Pb Cl}$ .

*Bereitung.* 4 Theile Bleizucker löse man in 12 Theilen reinem Wasser auf, und setze so lange reine Salzsäure hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. 3 Theile Säure von 1,130 spec. Gewicht werden dazu ausreichen. Den Niederschlag bringe man auf ein Filtrum, wasche ihn ein paar Mal mit reinem Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt  $2\frac{2}{3}$  Theile.

*Vorgang.* Der Bleizucker =  $\text{Pb O} + \bar{\text{A}} + 3 \text{HO}$  giebt beim Hinzutritt von Salzsäure die Essigsäure (und das Wasser) ab, und verbindet sich mit der stärkern Salzsäure, unter Bildung von Wasser, zu Chlorblei, welches schwerlöslich ist, und daher grösstentheils, als ein weisses krystallinisches Pulver, zu Boden fällt.

1 M.-G.  $\text{Pb O} + \bar{\text{A}} + 3 \text{HO}$  und 1 M.-G.  $\text{HCl}$  bilden:

1 M.-G.  $\text{Pb Cl}$ , 1 M.-G.  $\bar{\text{A}}$  und 4 M.-G.  $\text{HO}$ .

2370 Theile Bleizucker bedürfen daher 1750 Theile wasserhaltige Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht (worin 26 Proc. wasserfreie). Durch Auswaschen wird die in Freiheit gesetzte Essigsäure, nebst etwa überschüssig zugesetzter Salzsäure, entfernt; da aber hiebei zugleich ein wenig Chlorblei verloren geht, so darf das Waschen nicht zu lange fortgesetzt werden, denn die dem Niederschlage etwa noch anhängenden Spuren von Essigsäure und Salzsäure entweichen beim Trocknen vollständig.

Die in der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit befindliche Essigsäure kann durch Destillation wieder gewonnen werden, wenn man zuvor etwas kohlensauren Kalk (zur Bindung der Salzsäure) hinzugesetzt hat.

*Prüfung.* Das durch Präcipitation gewonnene Chlorblei ist ein weisses, krystallinisches (aus feinen quadratischen Nadeln bestehendes) Pulver, welches keinen Geruch und einen süßzusammenziehenden Geschmack besitzt. An der Luft erleidet es keine Veränderung. In der Hitze schmilzt es zu einer nach dem Erkalten hornartig durchscheinenden Masse, die in stärkerer Hitze sich, ohne Zersetzung, vollständig verflüchtigt. Wasser löst davon

bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{1}{30}$ , in der Kochhitze  $\frac{1}{20}$  auf; die Lösung reagirt sauer. Weingeist wirkt nicht darauf ein. Ein etwaiger Gehalt von Kupfer giebt sich durch das Feuchtwerden an der Luft, die grünliche Farbe und die mittelst Ammoniak erzeugte Bläuung zu erkennen.

### ***Plumbum oxydatum.***

(Gelbes Bleioxyd, Massicot. — Im geschmolzenen Zustande: Lithargyrum, Bleiglätte).

Formel: Pb O.

*Bereitung.* a) *Aus dem kohlen-sauren Bleioxyde.* Diese bei der Darstellung mehrerer Präparate (Kali acet., Natr. acet.) als Nebenprodukt erhaltene Verbindung setze man in einem zu  $\frac{3}{4}$  damit angefüllten porcellanenen oder hessischen Tiegel, welcher mit einem Ziegelstein bedeckt ist, so lange einer mässigen Glühhitze aus, bis sie in ein gelbes Pulver verwandelt worden ist, und eine herausgenommene Probe sich in Salpetersäure auflöst ohne ein Brausen zu erzeugen. Hierauf nehme man den Tiegel sogleich aus dem Feuer, fülle das Pulver nach dem Erkalten in ein Glas und verschliesse diess mit einem Stöpsel. Die Ausbeute beträgt von 4 Theilen des Carbonats etwas über 3 Theile.

b) *Aus dem salpetersauren Bleioxyde.* In Ermangelung des unter a. genannten kohlen-sauren oder des (z. B. bei der Bereitung des braunen Bleisuperoxydes als Nebenprodukt gewonnenen) salpetersauren Salzes, wiege man in einen geräumigen gläsernen Kolben 3 Theile reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und 3 Theile reines Wasser, und gebe nach und nach 1 Theil zerkleinertes metallisches Blei hinzu. Wenn in der Kälte keine merkliche Einwirkung mehr stattfindet und noch metallisches Blei vorhanden ist, so setze man den Kolben ins Sandbad, filtrire nöthigenfalls, nach erfolgter Solution, noch warm und stelle die klare Flüssigkeit bei Seite. Die nach 1 tägiger Ruhe angeschossenen Krystalle trenne man von der überstehenden Lauge, und verdampfe diese in einer porcellanenen Schale zur weitem Gewinnung von Salz, so lange dieses noch vollkommen weiss erscheint. Sämmtliches Salz trockne man, auf Druckpapier ausgebreitet, in gelinder Wärme. Es wird  $1\frac{1}{2}$  Theile wiegen.

Nun erhitze man einen porcellanenen oder hessischen Schmelz-

tiegel zwischen Kohlen zum schwachen Rothglühen, trage das zerriebene Salz löffelweise und mit der Vorsicht ein, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, bis die vorige grösstentheils zerlegt ist (wobei man jedesmal den Tiegel bedeckt), setze, wenn alles eingetragen ist und keine braunen Dämpfe mehr aus dem Tiegel entweichen, das Glühen noch  $\frac{1}{4}$  Stunde gelinde fort, nehme dann den Tiegel heraus, und bewahre den erkalteten Inhalt in einem verschlossenen Glase auf. 1 Theil Blei liefert etwas über 1 Theil Oxyd.

*Vorgang.* a) Das bei Präcipitationen gewonnene kohlenzure Bleioxyd ist ein neutrales Salz =  $PbO + CO_2$ . Im Glühen lässt es seine Säure fahren, und nimmt eine gelbe Farbe an. Die Hitze darf nicht zu stark seyn, weil sonst das Oxyd in Fluss geräth.

b) Metallisches Blei wird von verdünnter Salpetersäure leicht aufgelöst. 3 M.-G. Sauerstoff eines M.-G. der Säure treten dabei an 3 M.-G. Blei, und die dadurch erzeugten 3 M.-G. Bleioxyd verbinden sich mit 3 M.-G. unzerlegter Salpetersäure, während das von der zerlegten Salpetersäure restirende Stickoxydgas =  $NO_2$  entweicht, aber in Berührung mit der Luft, wieder 2 M.-G. Sauerstoff anziehend, die die Untersalpetersäure charakterisirenden braungelben Dämpfe bildet.

3 M.-G. Pb und 4 M.-G.  $NO_5$  bilden:

3 M.-G.  $PbO + NO_5$  und 1 M.-G.  $NO_2$ .

3882 Theile Blei bedürfen mithin 2708 Theile wasserfreie oder 10000 Theile wasserhaltige Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht. Der Zusatz des Wassers verhindert die theilweise Ausscheidung des salpetersauren Salzes. Nach mehrmaliger Krystallisation bekommt man gewöhnlich bläulichgrün gefärbte Anschüsse, die von einem Kupfergehalt des Bleies herrühren und daher den erstern reinen Krystallen nicht hinzugefügt werden dürfen. — Durch Glühen verliert das Salz seine Säure; da aber diese im wasserfreien Zustande nicht bestehen kann, so zerfällt sie sogleich in Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche abgesondert entweichen. Wegen des heftigen Prasselns und Schäumens während dieser Zersetzung darf das Salz nicht auf einmal in den Tiegel geschüttet werden. Aus dem sub a) angeführten Grunde darf auch hier die Hitze nicht zu stark seyn.

*Prüfung.* Das reine Bleioxyd ist ein hellgelbes (kanariengelbes) geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft zieht es nach längerem Liegen etwas Kohlensäure an. Durch Erhitzen bekommt es eine röthliche Farbe, die aber beim Erkalten wieder in die gelbe übergeht. In starker Glühhitze schmilzt es zu einem

gelben durchsichtigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer gelbröthlichen, schweren, *undurchsichtigen* Masse von schuppig krystallinischem Gefüge erstarrt. Eine beim Erkalten durchsichtig bleibende (glasartige) Masse wird durch blosses Schmelzen des Bleioxydes nicht gewonnen, ungeachtet die meisten Lehrbücher diess behaupten; permanent klar oder glasartig wird sie nur dann, wenn das Bleioxyd Gelegenheit hatte, sich mit Kieselerde zu verbinden, daher die Möglichkeit, in hessischen Tiegeln eine solche Verbindung zu bekommen. Jene undurchsichtige, schuppig krystallinische Masse kommt mit demjenigen Bleioxyde überein, welches den Namen Lithargyrum oder Bleiglätte (Silberglätte, Goldglätte) führt. Die Bleiglätte ist also nicht, wie man durchgängig annimmt, halbgeschmolzenes, sondern vollkommen geschmolzenes Bleioxyd; ein Blick auf die Art ihrer Gewinnung, (durch Abtreiben des Bleies von seinen Legirungen mit Silber oder Gold auf flachen Heerden, wo es als Oxyd abfließen muss) wird einen jeden Zweifel darüber verbannen. — Vollkommen luftfreies Wasser löst Spuren von Bleioxyd auf, beim Zutritt der Luft schlägt sich dasselbe aber (als kohlen-saures Bleioxyd) wieder nieder. Salpetersäure, sowie Essigsäure müssen es vollständig und farblos auflösen; entsteht dabei ein Brausen, so ist Kohlensäure zugegen, ist die Lösung bläulich gefärbt, so deutet diess auf Kupfer. Leise Spuren Kupfer erkennt man, nachdem das Blei aus der salpetersauren Auflösung durch schwefelsaures Natron gefällt worden, an den auf Zusatz von Kaliumeisencyanür entstehenden braunröthlichen Flocken; sollte Eisen vorhanden seyn, so müsste diess, nach der Fällung des Bleies, durch Ammoniak entfernt, die Flüssigkeit wieder schwach angesäuert und nun erst mit Kaliumeisencyanür versetzt werden. Eisen wird in der salpetersauren Lösung durch Kaliumschwefelcyanid an der entstehenden rothen Farbe erkannt (s. Bismuth. nitr.). Lässt Salpetersäure einen Theil des Oxydes ungelöst und sieht dieser dunkelbraun aus, so enthält dasselbe etwas Superoxyd, in welchem Falle auch die Farbe des Oxydes nicht hellgelb, sondern röthlich gelb ist. Ein gelbröthliches Ansehen kann aber auch Folge zu starker Erhitzung, d. h. anfangenden Schmelzens seyn, und dann allemal, wenn sich durch Salpetersäure kein Superoxyd abscheidet. Hinterlässt Salpetersäure einen weissen Rückstand, so kann Antimonoxyd (z. B. in der käuflichen Glätte) seyn; auf Kohle giebt dasselbe ein Metallkorn und einen weissen Rauch, der die Kohle weiss beschlägt. Kieselerde bleibt ebenfalls ungelöst, verändert sich aber auf Kohle nicht.

## ***Plumbum oxydatum aceticum basicum.***

(*Plumbum subaceticum liquidum, Acetum plumbicum seu saturninum. Flüssiges basischessigsures Bleioxyd, Bleiessig*).

Formel:  $(\text{PbO} + \bar{\text{A}}) + x \text{PbO} + x \text{Aq.}$

**Bereitung.** Die Vorschriften zur Darstellung dieses Präparats stimmen in den meisten Pharmakopöen nicht miteinander überein und liefern, nicht allein in dem relativen Verhältniss des Bleioxydes zur Essigsäure, sondern auch in dem specifischen Gewichte verschiedene Produkte. Der Apotheker muss sich daher streng an die bezüglichen Normen seines Landes halten, um den resp. Anforderungen vollkommen zu genügen.

Es würde zu weitläufig seyn, alle verschiedenen Vorschriften hier speciell durchzugehen; es möge genügen, drei derselben, nemlich die der badischen, der preussischen und der bayerischen Pharmakopoe, die auch zum Theil in andere Pharmakopoen übergegangen sind, anzuführen, um den zwischen ihnen herrschenden bedeutenden Unterschied in der chemischen Constitution und in der Stärke selbst zu zeigen.

a) *Nach der badischen Pharmakopoe.* 6 Theile Bleizucker, 7 Theile feingepulverte Bleiglätte und 30 Th. reines Wasser digerire man in einem verschlossenen Kolben bei gelinder Wärme unter fleissigem Umschütteln 1 — 2 Tage lang, filtrire nach dem Erkalten unter möglichster Abhaltung der Luft und bewahre das Filtrat in einer verschlossenen Flasche auf. Specifisches Gewicht 1,200.

b) *Nach der preussischen Pharmakopoe.* 6 Theile Bleizucker, 3 Theile Bleiglätte und 21 Theile Wasser wie oben behandelt. Spec. Gewicht 1,240.

c) *Nach der bayerischen Pharmakopoe.* 6 Theile Bleizucker, 2 Theile Bleiglätte und 11 Theile Wasser desgleichen. Spec. Gewicht 1,360.

Die bayerische Pharmakopoe lässt eigentlich 18 Theile Wasser nehmen und das Ganze bis zu dem angegebenen specifischen Gewichte einkochen; man erreicht aber denselben Zweck auf bequemere und jedenfalls empfehlungswerthere Weise durch Digestion mit 11 Theilen Wasser.

Sollte der auf die eine oder andere Art dargestellte Bleiessig ins Bläuliche spielen, so schüttele man ihn mit feingeschabtem metallischem Blei,

Das früher allgemein gebräuchliche Verfahren, den Bleiessig durch Kochen von Bleiglätte mit Essig in einem kupfernen Gefässe zu bereiten, ist mit Recht jetzt ziemlich allgemein aufgegeben.

*Vorgang.* a) Der Bleizucker oder das neutrale essigsäure Bleioxyd ist fähig, noch bis einschliesslich 2 M.-G., jede mögliche Menge Bleioxyd mehr aufzunehmen und aufzulösen, so dass also, wenn das Maximum des Bleioxyds gebunden ist, ein drittelessigsäures Salz resultirt \*).

1 M.-G.  $\text{PbO} + \overline{\text{A}} + 3 \text{HO}$  und 2 M.-G.  $\text{PbO}$  bilden:

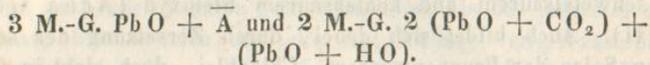
1 M.-G.  $3 \text{Pb} + \overline{\text{A}}$  und 3 M.-G.  $\text{HO}$ .

2370 Theile krystallisirter Bleizucker würden daher 2788 Th. Bleioxyd (Bleiglätte) oder 6 Theile: 7 Theile erfordern. Die Erfahrung lehrt aber, dass bei diesem Verhältniss kein vollkommen drittelessigsäures Salz erzeugt wird, indem der Bleizucker immer einen Theil des ihm dargebotenen Bleioxydes (und um desto mehr, eine je basischere Verbindung erzielt werden soll) ungelöst lässt, welcher theils als reines Bleioxyd, theils als basisch kohlensaures Bleioxyd (gebildet durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf schon entstandenen Bleiessig) zurückbleibt. Die Vorschrift der badischen Pharmakopoe (und beiläufig gesagt, auch die der übrigen Pharmakopoen) liefert mithin kein vollkommen drittelessigsäures Salz; nur bei Anwendung von wenigstens 8 Theilen Bleioxyd auf 6 Theile Bleizucker würde dieser Zweck zu erreichen seyn. Auch hat diese Vorschrift den Fehler, dass sich ausser dem permanenten Rückstande von reinem und basischkohlensaurem Bleioxyde ein beträchtlicher dicker Satz bildet, der grösstentheils aus drittelessigsäurem Salz besteht. Lässt man denselben auf dem Filter, so geht ein nicht unbedeutender Theil des Präparats verloren, und löst man ihn durch Auswaschen auf, so wird dadurch die spezifische Dichtigkeit des ganzen Präparats vermindert. Es müsste also, ausser dem Bleioxyd, auch die Quantität des Wassers vermehrt werden, um ein gleichförmiges und vollkommen lösliches drittelessigsäures Bleioxyd zu erhalten. — Die Auflösung des Bleioxyds durch den Bleizucker erfolgt ebensowohl in gewöhnlicher Temperatur als in der Wärme, wird aber durch letztere bedeutend beschleunigt. Der Zutritt der Luft ist dabei sorgfältig zu vermeiden, weil die Kohlensäure zersetzend auf die basische Verbindung einwirkt und die-

\*) Sechstelessigsäures Bleioxyd  $= 6 \text{PbO} + \overline{\text{A}}$  existirt nemlich nach meinen Erfahrungen nicht.

selbe in (auflöslliche) neutrale essigsäure und in (unlösliche) basischkohlensäure verwandelt, z. B.:

3 M.-G.  $3 \text{ PbO} + \bar{\text{A}}$ , 4 M.-G.  $\text{CO}_2$  und 2 M.-G.  $\text{HO}$  bilden:



Aus diesem Grunde verdient auch die Darstellung des Bleiessigs durch Kochen an der Luft keine Empfehlung. Enthält die Bleiglätte, wie es nicht selten der Fall ist, Kupferoxyd, so löst sich dieses mit auf und ertheilt dem Präparate eine bläuliche Farbe. Durch metallisches Blei wird das Kupferoxyd reducirt und niedergeschlagen, während ein äquivalenter Theil Blei sich, mit dem Sauerstoff des Kupferoxydes in Verbindung tretend, auflöst.

b) Das von der preussischen Pharmakopoe gegebene Verhältniss zwischen Bleizucker und Bleioxyd entspricht *beinahe* gleichen M.-G. oder 2370 Theilen und 1394 Theilen, und da hierbei nur ein unbedeutender gelblich-weisser Rückstand bleibt, so kann man das gebildete Bleisalz so ziemlich als halbessigsäures  $= 2 \text{ PbO} + \bar{\text{A}}$  betrachten.

c) In der Vorschrift der bayerischen Pharmakopoe verhält sich der Bleizucker zum Bleioxyd wie 2 M.-G. zu etwas mehr als 1 M.-G. oder wie 4740 zu 1580. Wird der auch hier bei der Digestion bleibende geringe Rückstand in Anschlag gebracht, so ergiebt sich, dass dieser Bleiessig zweidrittelessigsäures Salz  $= 3 \text{ PbO} + 2 \bar{\text{A}}$  enthält.

*Prüfung.* Der Bleiessig ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirt, keinen Geruch und einen süßen zusammenziehenden Geschmack besitzt. Das specifische Gewicht derselben ist je nach der verschiedenen Vorschrift ungleich, wechselt von 1,200 bis 1,410, muss aber den Anforderungen der Landes-Pharmakopoe entsprechen. Ebenso ungleich in der Zusammensetzung zeigt sich die in ihr enthaltene basische Verbindung des Bleioxyds mit der Essigsäure (s. oben), und es muss hier nochmals bemerkt werden, dass keine der bestehenden Vorschriften ein vollkommen dreifach-basisches essigsäures (drittelessigsäures) Bleioxyd liefert. Mit frisch aufgekochtem (von Kohlensäure freiem) destillirtem Wasser mischt sich der Bleiessig ohne Trübung; wendet man Wasser an, was schon einige Zeit an der Luft gestanden (Kohlensäure angezogen) hat, so entsteht, durch Zersetzung eines kleinen Theils des Bleisalzes in neutrales essigsäures und unlösliches basisch-kohlen-

saures, eine Opalescirung; Brunnenwasser hingegen bewirkt, wegen seines Gehalts an freier Kohlensäure, schwefelsauren und kohlen-sauren Salzen, darin einen starken weissen Niederschlag von schwefelsaurem und kohlen-saurem Bleioxyd (Aqua Goulardii). Auch bildet sich dabei, durch Zersetzung der salz-sauren Salze des Brunnenwassers, Chlorblei, doch nicht in dem Grade, dass letzteres einen Theil des Präcipitats ausmachte, sondern dasselbe bleibt aufgelöst. An der Luft überzieht sich der Bleiessig durch Einwirkung der Kohlensäure mit einer weissen Haut von basischkohlen-saurem Bleioxyd, die nach einiger Zeit zu Boden fällt und sich immer wieder erneuert; daher die Nothwendigkeit, den Bleiessig in verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Eine bläuliche Farbe des Präparats deutet auf Kupfer (aus der Bleiglätte), eine gelbliche gewöhnlich auf extractive Stoffe (bei Anwendung von gewöhnlichem Essig, statt des reinen Bleizuckers, zur Bereitung), oder auf Eisen (ebenfalls aus der Bleiglätte). Genauer noch wird das Kupfer dadurch nachgewiesen, dass der Bleiessig, nach vollständiger Präcipitation mit kohlen-saurem Ammoniak eine mehr oder weniger blaue Flüssigkeit liefert, die, mit Essigsäure übersättigt, durch Kaliumeisencyanür rothbraun niedergeschlagen wird (s. Acid. acet.); und das Eisen durch die mit Kaliumschwefelcyanid in dem durch Essigsäure übersättigten Bleiessig entstehende rothe Färbung (s. Bismuth. nitr.)

### ***Plumbum oxydatum margariticum et oleinicum.***

(*Emplastrum Cerussae seu album coctum; Emplastrum Lithargyri seu Diachylon simplex. Margarinsaures und ölsaures Bleioxyd; Bleiweisspflaster, Bleiglättepflaster.*)

Formel:  $2 (2 \text{ PbO} + \text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4) + (2 \text{ PbO} + \text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{O}_5)$ .

*Bereitung.* a) *Mittelst Bleiglätte (Bleiglättepflaster).* In einem kleinen kupfernen oder irdenen Geschirre vermenge man 5 Theile aufs feinste gepulverte Bleiglätte mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Wasser, und setze das Gemenge einer gelinden Wärme, etwa in einem Dampfapparate aus. Gleichzeitig wiege man 9 Theile Baumöl in einen kupfernen Kessel, welcher wenigstens 50 Th. fassen kann, erhitze dasselbe (anfangs durch Holzfeuer, was man aber später, wenn das Oel heiss geworden ist, mit Kohlenfeuer vertauscht) und trage, wenn es zu rauchen und zu prasseln be-

ginnt, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel von dem erstgedachten warmen Gemenge löffelweise in der Art ein, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, bis die vorige ganz oder beinahe gelöst ist, oder, bis das jedesmal stattfindende Blasenwerfen und die Entwicklung von Wasserdampf nachgelassen haben. Nach dem Eintragen der letzten Portion erhitzte man noch ein Paar Minuten, nehme dann eine Probe der Masse heraus, und knete sie unter Wasser. Zeigt sie sich bildsam, ohne das Wasser milchig oder fettig zu machen, so lasse man erkalten, und bringe das Pflaster in die übliche Form. Sollte jedoch die Masse sich noch nicht probewürdig zeigen, so müsste, unter zuweiligem Zusatz von 1—2 Loth warmem Wasser, das Kochen noch eine Weile fortgesetzt werden, was indessen kaum noch  $\frac{1}{4}$  Stunde erfordern dürfte.

b) *Mittelst Bleiweiss (Bleiweisspflaster)*. 6 Th. Bleiweiss, 3 Th. Wasser und 9 Th. Baumöl werden, wie unter a) angegeben, miteinander vereinigt.

Die meisten Pharmakopoen schreiben (oft nicht unbedeutend) mehr Bleiweiss vor; dieser Ueberschuss wird aber nicht chemisch gebunden, sondern befindet sich in dem Pflaster als Gemengtheil.

*Vorgang.* a) Das Baumöl ist, wie schon S. 499 angegeben worden, ein Gemenge von ohngefähr 70 Theilen Olein und 30 Th. Margarin. Olein und Margarin können in Folge der Zersetzung, welche sie durch mehrere Salzbasen (Kali, Natron, Bleioxyd etc.) erleiden, als neutrale salzige Verbindungen von Oelsüss (Glycerin =  $C_6H_7O_5$ ) und resp. Oelsäure ( $C_{44}H_{39}O_4$ ) und Margarinsäure ( $C_{34}H_{33}O_3$ ) betrachtet werden. Das Olein ist demnach ölsaures Oelsüss =  $C_6H_7O_5 + C_{44}H_{39}O_4$ , M.-G. = 5250; und das Margarin ist margarinsaures Oelsüss =  $C_6H_7O_5 + C_{34}H_{33}O_3$ , M.-G. = 4320. 70 Theile Olein und 30 Th. Margarin entsprechen daher 2 M.-G. des erstern = 10500 und 1 M.-G. des letztern = 4320. — Kommt nun Bleioxyd und Wasser bei einem angemessenen Hitzgrade mit dem Baumöle zusammen, so vereinigt sich die stärkere Base (das Bleioxyd) mit den fetten Säuren, und die schwächere Base (das Oelsüss) wird ausgeschieden, verbindet sich aber in demselben Momente mit einem gleichen M.-G. Wasser zum Hydrat. Die neuen Bleioxydverbindungen sind unlösliche basische Salze, in welchen sich auf 1 M.-G. Säure 2 M.-G. Oxyd befinden.

2 M.-G.  $C_6H_7O_5 + C_{44}H_{39}O_4$ , 1 M.-G.  $C_6H_7O_5 + C_{34}H_{33}O_3$ ,  
6 M.-G. PbO und 3 M.-G. HO bilden:

2 M.-G.  $2 PbO + C_{44}H_{39}O_4$ , 1 M.-G.  $2 PbO + C_{34}H_{33}O_3$   
und 3 M.-G.  $C_6H_7O_5 + HO$ .

14820 Theile Baumöl bedürfen also 8364 Theile Bleioxyd und 336 Th. Wasser, oder 9 Theile Baumöl: 5 Theile Bleioxyd und nur kaum  $\frac{1}{2}$  Th. Wasser. Die Menge des letztern muss aber bedeutend vermehrt werden, weil die Bildung der neuen Verbindungen nicht auf einmal, sondern allmählig erfolgt, während dem der grösste Theil des Wassers wiederum verdampft und in so fern noch besonders dadurch vortheilhaft wirkt, dass er die allzugrosse Erhitzung der Masse, folglich das Uebersteigen, Anbrennen und Entzünden verhütet. Ohne die Gegenwart von Wasser trennt sich das Oelsüss nicht von den fetten Säuren, erfolgt also die Pflasterbildung nicht; und wenn es schon gelungen ist, Bleipflaster ohne Zusatz von Wasser zu bereiten, so kann diess entweder dem Umstande zugeschrieben werden, dass das Baumöl stets eine gewisse Menge Wasser enthält, oder dass ein Theil des Oeles (durch Zersetzung) die Elemente zur Bildung des nöthigen Wassers lieferte. Diess Verfahren hat aber nur wissenschaftlichen, keinen praktischen Werth, denn die Operation erfolgt unverhältnissmässig langsamer und selten ohne Anbrennen der Masse. Auf die oben angegebene Weise geht die Bildung des Pflasters sehr rasch von Statten, wenn das Bleioxyd aufs feinste gepulvert war; das Gemenge des letztern mit dem Wasser muss warm hinzugesetzt werden, weil es sonst in dem Momente der Berührung mit dem heissen Oele, durch plötzliche Bildung von viel Wasserdampf, ein Spritzen und Steigen der Masse veranlasst. Das beständige Umrühren der Masse hat zum Zweck, durch innige Vermengung die gegenseitige Reaction zu befördern und das Festsetzen des Bleioxyds an den Boden des Kessels zu verhüten. Das Ende der Arbeit, die vollständige Vereinigung allen Bleioxyds mit dem Oele, kündigt sich dem geübten Praktiker schon durch die zähe, gleichförmige Consistenz der Masse an, und wird noch besonders durch Kneten einer Probe in Wasser ermittelt. Trübt sich das Wasser, so ist noch freies Oxyd zugegen, und zu gleicher Zeit werden Oelaugen wahrzunehmen seyn, was beides eine Fortsetzung des Kochens, und zwar unter zuweiligem Zusatz von wenig warmem Wasser, erheischt. — Man pflegt auch wohl das Bleipflaster so zu bereiten, dass man gleich anfangs das Bleioxyd mit dem Oele mengt, zum Kochen erhitzt und von Zeit zu Zeit Wasser hinzugiesst. Sicherer und schneller verfährt man aber auf die im Eingange angegebene Weise.

Das in Freiheit gesetzte Oelsüss wird durch Malaxiren des Pflasters mit Wasser gewegwaschen.

b) In Bezug auf den bei der Anwendung von Bleiweiss (ba-

siskohlensaurem Bleioxyd =  $2 (\text{PbO} + \text{CO}_2) + (\text{PbO} + \text{HO})$  zur Pflasterbereitung vorgehenden Process ist dem bereits unter a) Gesagten nur noch hinzuzufügen, dass die Kohlensäure entweicht.

2 M.-G.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 + \text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{O}_4$ , 1 M.-G.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 + \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$ ,  
 2 M.-G.  $2 (\text{PbO} + \text{CO}_2) + (\text{PbO} + \text{HO})$  u. 1 M.-G. HO bilden:  
 2 M.-G.  $2 \text{PbO} + \text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{O}_4$ , 1 M.-G.  $2 \text{PbO} + \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$ ,  
 3 M.-G.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 + \text{HO}$  und 4 M.-G.  $\text{CO}_2$ .

14820 Theile Baumöl bedürfen also 9692 Theile Bleiweiss, oder 9 Theile fast 6 Theile. Die gegenseitige Einwirkung erfolgt hier langsamer, weil das Bleioxyd zum Theil an Kohlensäure gebunden ist, die von den fetten Säuren nur äusserst schwierig und nur insofern vollständig ausgetrieben wird, als der im Bleiweiss vorhandene freie Theil Bleioxyd die Reaction einleitet, worauf sie dann weiter fortschreitet. Neutrales kohlensaures Bleioxyd ( $\text{PbO} + \text{CO}_2$ ) hingegen giebt, wie schon Pfaﬀ beobachtet hat und ich bestätigen kann, kein brauchbares Pflaster, in welchem selbst nach sehr langem Kochen nur ein kleiner Theil fettsaures Bleioxyd enthalten ist. Es leuchtet aber ein, dass das neutrale Bleikarbonat, wie es häufig bei Präcipitationen als Nebenprodukt gewonnen wird, durch Zusatz einer gewissen Menge (etwa  $\frac{1}{3}$ ) Bleioxyd (Glätte) zur Bereitung des Bleiweisspflasters verwendbar gemacht werden kann. Häufig wird auch zum basisch kohlensauren Bleioxyd (Bleiweiss) noch ein besonderer Beisatz von Glätte vorgeschrieben, der zwar die Operation etwas beschleunigt, aber nicht unbedingt nothwendig ist.

*Prüfung.* Das Bleiglättepflaster ist eine gelblichweisse, in der Kälte spröde, in der Wärme leicht knetbare, in Wasser und Weingeist unlösliche, in Aether zum Theil (nämlich unter Zurücklassung des margarinsauren Bleioxydes) lösliche Masse. Das Bleiweisspflaster unterscheidet sich davon durch seine ganz weisse Farbe; frisch bereitet hat es einen Stich ins Silbergraue, welcher durch Liegen an der Luft vergeht. Beide sind vom chemischen Gesichtspunkte aus identisch und der Unterschied in der Farbe dürfte wohl nur darin liegen, dass das Bleiweiss ein reiner Körper ist, während die Bleiglätte fast immer mit andern (färbenden) Metallen, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd verunreinigt vorkommt. Mir sind Fälle bekannt, wo Bleipflaster mittelst Glätte von solcher Weise erhalten wurde, dass es nicht vom Bleiweisspflaster unterschieden werden konnte; hier hatte man sich zufällig ganz reiner Bleiglätte bedient. Dunklere als die angegebenen Farben deuten auf anhängenden Schmutz oder theilweise Zersetzung (An-

brennen) während der Bereitung. Freies (ungelöstes) Bleioxyd oder Carbonat giebt sich nicht immer durch Kneten unter Wasser zu erkennen, denn beide Pflaster können davon enthalten, ohne dass das Wasser getrübt wird, weil die Pulver von der zähen Masse an allen Punkten umhüllt und so vor der unmittelbaren Berührung mit dem Wasser geschützt sind. Es kann daher Bleipflaster, welches das Wasser beim Kneten nicht milchig macht, wohl den gesetzlichen Anforderungen genügen, aber nicht unbedingt als frei von *eingemengtem* Bleioxyd angesehen werden. Im Bleiglätteplaster bemerkt man die eingemengte Glätte schon mit blossem Auge, im Bleiweisspflaster das eingemengte Bleiweiss aber nur dadurch, dass man es mit Aether schüttelt, welcher das ölsäure Bleioxyd (den grössern Theil der Masse) auszieht, und das margarinsäure Bleioxyd nebst dem etwa vorhandenen Bleiweiss zurücklässt. Bildet dieser Rückstand keine compacte, sondern eine weisse pulverige leicht abfärbende Masse, so ist Bleiweiss zugegen. Ob das ausgeschiedene Pulver *reines* Bleiweiss enthält, lässt sich leicht auf einer glühenden Kohle entscheiden, von der es, unter Verbrennung der Margarinsäure, vollständig zu Metall reducirt werden muss. Bleibt neben den Metallkörnern noch ein weisses Pulver liegen, welches sich sichtlich nicht weiter verändert, so kann diess Schwerspath, Kreide, Gyps seyn, und zeigt an, dass das zur Pflasterbereitung angewandte Bleiweiss verfälscht war. Will man sich noch genauer über die Natur dieser Verfälschung unterrichten, so glühe man einen Theil des Pflasters in einem offenen porcellanen Tiegel, bis alle organische Materie zerstört und die Kohle verbrannt ist. Das Bleioxyd reducirt sich dadurch zu Metall, die Kreide bleibt unverändert, Schwerspath und Gyps geben anfangs ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff der organischen Substanz und verwandeln sich in Schwefelmetalle, nehmen aber in dem Maasse, als die Kohle verbrennt, wieder Sauerstoff aus der Luft auf. Schüttelt man nun den Rückstand mit Wasser, so löst sich der Gyps auf und oxalsaures Ammoniak sowie Chlorbaryum bewirken Trübungen; ein anderer Theil giebt durch das mittelst Salzsäure entstehende Brausen die Kreide zu erkennen, und bleibt endlich noch ein Theil ungelöst oder trat in jenen beiden Fällen keine Reaction ein, so ist Schwerspath zugegen.

## ***Plumbum superoxydatum bruneum.***

(*Braunes Bleisuperoxyd.*)

Formel:  $\text{PbO}_2$ .

*Bereitung.* 2 Theile Mennige vermene man in einer geräumigen porcellanen Schaafe mit 4 Theilen reinem Wasser, setze unter Umrühren nach und nach 4 Theile reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht hinzu, digerire 1 Tag lang im Sandbade, giesse das Ganze in ein cylindrisches Gefäss, und noch so viel Wasser hinzu, dass alles gegen 12 Theile wiegt, und lasse absetzen. Die überstehende klare Flüssigkeit dekantire man, gebe den dunkelbraunen Satz auf ein Filtrum, wasche ihn mit Wasser vollständig aus (bis eine Probe des Waschwassers nicht mehr sauer reagirt und mit Schwefelwasserstoff keine Veränderung mehr erleidet) trockne ihn in gelinder Wärme und bewahre das Pulver in einem vor dem Tageslichte geschützten Gefässe. Die Ausbeute beträgt fast  $\frac{2}{3}$  Theile der in Arbeit genommenen Mennige.

*Vorgang.* Die Mennige besteht aus 3 M.-G. Blei und 4 M.-G. Sauerstoff, kann aber ihrem chemischen Verhalten gemäss als eine Verbindung von 2 M.-G. Bleioxyd und 1 M.-G. braunem Superoxyd =  $2 \text{PbO} + \text{PbO}_2$  betrachtet werden. Salpetersäure nimmt daraus das Bleioxyd auf und lässt das Superoxyd zurück.

1 M.-G.  $2 \text{PbO} + \text{PbO}_2$  und 2 M.-G.  $\text{NO}_5$  bilden:

2 M.-G.  $\text{PbO} + \text{NO}_5$  und 1 M.-G.  $\text{PbO}_2$ .

4282 Theile Mennige würden also eigentlich nicht mehr 1354 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 5000 Theile von 1,20 sp. Gew. bedürfen. Allein hiemit reicht man nicht ganz aus, weil nur bei einem Ueberschuss von Säure die Zersetzung vollständig erfolgt, und weil sich zweitens in der käuflichen Mennige stets auch ein gewisser Antheil kohlen-saures Bleioxyd befindet, weshalb beim Zugiessen der Säure ein Brausen erfolgt. Diesem Gehalt an kohlen-saurem Blei ist es zuzuschreiben, dass die Ausbeute an Superoxyd stets unter die Rechnung fällt. Die Salpetersäure wirkt sehr energisch auf die Mennige, doch ist eine mehrstündige Digestion erforderlich, um die letzten Spuren Oxyd aus-zuziehen. Die in der Mennige etwa vorhandenen fremden Metalloxyde, als Kupferoxyd, Eisenoxyd werden gleichfalls mit aufgelöst. Das Verdünnen mit Wasser soll die krystallinische Ausscheidung des gebildeten salpetersauren Bleioxyds verhindern.

Das in den Waschwässern enthaltene salpetersaure Bleioxyd wird durch Krystallisation gewonnen, die letzte Mutterlauge aber, worin gewöhnlich noch Kupfer und Eisen, weggegossen. Das Salz beträgt durchschnittlich ebensoviel am Gewichte als die Mennige.

*Prüfung.* Das braune Bleisuperoxyd ist ein flohbraunes geruch- und geschmackloses, schweres Pulver. An der Luft verändert es sich nicht, am Tages-, besonders aber am direkten Sonnenlichte verliert es Sauerstoff und verwandelt sich zum Theil in Oxyd. In mässiger Glühhitze giebt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab und hinterlässt reines Oxyd. An Wasser, Weingeist, Essigsäure oder Sapetersäure darf es nichts Lösliches abgeben; durch Salzsäure wird es unter Bildung von Wasser und Entwicklung von Chlor zerlegt und in Chlorblei verwandelt.

1 M.-G.  $\text{Pb O}_2$  und 2 M.-G.  $\text{HCl}$  bilden:

1 M.-G.  $\text{Pb Cl}$ , 2 M.-G.  $\text{HO}$  und 1 M.-G.  $\text{Cl}$ .

### **Resina ialappae.**

(Magisterium jalappae. Jalappenharz).

Formel:  $\text{C}_{40} \text{H}_{54} \text{O}_{18}$ .

*Bereitung.* 1 Theil gröblich gepulverte Jalappenwurzel (von *Ipomoea Schiedeana*) digerire man in einer kupfernen Destillirblase mit 2 Theilen Weingeist von 70 — 80° 1 Tag lang, so zwar, dass der Weingeist auch einige Zeit im Kochen erhalten wird und im Ganzen etwa  $\frac{1}{10}$  davon überdestillirt. Nachdem die Blase wieder vollständig erkaltet ist (am dritten Tage), bringe man den Inhalt in einen Apparat von folgender Einrichtung: *a* ist ein Fass von Eichenholz, in dessen Seitenwand, unmittelbar über dem untern geschlossenen Boden, ein Hahn *b* eingefügt ist. Im Innern des Fasses befinden sich an der Wand herum vier vom untern Boden an etwa 2 Zoll hohe Zapfen, auf welchen eine mit vielen kleinen Löchern versehene hölzerne

