I. Bleihaltige Präparate.

Das Blei, seine Oxyde, seine Verbindungen mit Chlor, sowie das kohlensaure und essigsaure Bleioxyd werden im Grossen gewonnen, erscheinen als Handelsartikel, werden daher vom Apotheker in der Regel nicht dargestellt, sondern gekauft und höchstens gereinigt, bevor sie zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Sie sind bereits Bd. 2. S. 125 und S. 174 erwähnt worden.

1) Bleioxyd. Gelbes Bleioxyd. Bleiglätte. Silberglätte.

Plumbum oxydatum. Plumbum oxydatum citrinum. Litharyrum.

$$Pb\,O = 111{,}72.$$

Darstellung. Dieses Bleioxyd wird im Grossen gewöhnlich als Nebenproduct beim Abtreiben des Silbers gewonnen, erscheint im geschmolzenen Zustande, in schuppigen, glänzenden, braungelben, verglasten Massen, besitzt gepulvert eine blassröthliche Farbe und wird gewöhnlich zur Fabrication des Bleizuckers, so wie in den Apotheken zur Darstellung des Bleipflasters, des Bleiessigs etc. angewendet. Es enthält meistens etwas Kupfer- und Eisenoxyd.

Ein chemisch-reines Bleioxyd kann man sich verschaffen, wenn man reines kohlensaures Bleioxyd in einem leicht bedeckten Porzellantiegel solange glüht, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten gelb erscheint und beim Eintragen in gewässerter Salpetersäure sich ohne aufzubrausen auflöst.

Durchs Glühen hat das kohlensaure Bleioxyd, das man sich durch Präcipitation einer essigsauren Bleioxydlösung mit einer kohlensauren Natronlösung bereiten kann, seine Kohlensäure abgegeben.

Auch durchs Glühen von salpetersaurem Bleioxyd gewinnt man ein reines Bleioxyd.

Man löst zu diesem Behufe metallisches Blei in Salpetersäure von 1,20—1,25 spec. Gew., die man mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt hat, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Mitwirkung von Wärme auf und befördert die geklärte Lösung zur Krystallisation. Die Krystalle werden sodann zerrieben und in kleinen Portionen in einen glühenden Porzellantiegel eingetragen, wo sie unter Verbreitung von braunen Dämpfen (Untersalpetersäure) sich zersetzen und gelbes Bleioxyd hinterlassen. Man darf die Temperatur nicht zu sehr steigern, weil das Bleioxyd sonst schmilzt, gleichwohl aber auch den Process erst dann unterbrechen, wenn keine Dämpfe mehr entweichen.

Eigenschaften. Das reine Bleioxyd erscheint als ein gelbes, geschmack- und geruchloses in Wasser unlösliches Pulver, das von Essigsäure und Salpetersäure vollständig und ohne Aufbrausen zu einer wasserhellen Flüssigkeit aufgelöst wird. Es besteht aus 1 At. Blei und 1 At. Sauerstoff = Pb O und bildet mit Säuren die Bleioxydsalze. Die übrigen Oxyde des Bleies können sich nicht mit Säuren verbinden. Beim Glühen nimmt es eine röthliche Farbe an, nach dem Erkalten aber wird es wie-

der gelb. In starker Rothglühhitze schmilzt es, bildet eine gelbliche durchsichtige Flüssigkeit, durchdringt gern die irdenen Schmelztiegel, nach dem Erkalten erscheint es alsdann röthlich und zeigt ein schuppig krystallinisches Gefüge.

Prüfung. Die Silberglätte kann kupfer- oder eisenhaltig seyn. Man löst sie in Salpetersäure, präcipitirt das Blei durch schwefelsaures Natron als schwefelsaures Bleioxyd, filtrirt, versetzt das Filtrat im Ueberschuss mit Aetzammoniakflüssigkeit, wodurch das Eisen in braunen Flocken als Eisenoxydhydrat gefällt wird, während das Kupfer im Ammoniak gelöst bleibt und sich durch die blaue oder bläuliche Färbung zu erkennen gibt: das Eisenoxydhydrat kann man wieder in Salzsäure lösen und durch Schwefelcyankalium und Kaliumeisencyanür erkennen, das Kupfer aber lässt sich aus der Ammoniaklösung, nach der Neutralisation mit Salpetersäure, ebenfalls durch Kaliumeisencycnür an der rothbraunen Färbung, sowie durch metallisches Eisen nachweisen.

2) Mennige. Rothes Bleioxyd.

Minium rubrum.

$$PbO + x\,PbO_2.$$

Darstellung. Die Mennige wird fabrikmässig in den Mennigbrennereien in besonders construirten Oefen, den Mennigbrennöfen, aus metallischem Blei bereitet. Das Blei wird unter dem Zutritt der Luft zu diesem Behuf geschmolzen, und auf der flachen Soole des Ofens mittelst eiserner Krücken ausgebreitet. Hier geht es zuerst in ein graues Pulver über, das man ehemals unter dem Namen Bleiasche, Cinis Plumbi, in den Apotheken antraf und als das Suboxyd des Bleies betrachtet, aus 2 At. Blei und 1 At. Sauerstoff bestehend $= Pb_2O$. Bei fortgesetztem Erhitzen nimmt es noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein rothes Pulver, das man unter dem Namen rothe Mennige in den Handel bringt. Man kannte dieses Präparat schon im 13. Jahrhunderte und benutzte dasselbe in der Malerei. Es ist ein Gemeng ven zwei Oxyden, dem gelben Bleioxyde $= PbO$ und einem höheren Oxyde, dem Bleihyperoxyde $= PbO_2$ in veränderlichen Verhältnissen. Uebergiesst man Mennige mit Salpetersäure oder mit Essigsäure, so löst sich das Oxyd in der Säure auf und bildet ein Bleioxydsalz, das Hyperoxyd aber scheidet sich in Gestalt eines braunen Pulvers ab. Letzteres besteht aus 1 At. Blei und 2 At. Sauerstoff $= PbO_2$.

Eigenschften und Prüfung. Abgesehen von den angeführten Eigenschaften und seinem Verhalten gegen Säuren, prüft man es auf einen Kupfer- und Eisenoxydgehalt, wie das gelbe Bleioxyd. Seine Auflösung in Salpetersäure erfolgt beim Zusatz von etwas Zucker ohne Abscheidung von Bleihyperoxyd, indem dieses durch den Zucker zu Oxyd desoxydirt wird.

3) Kohlensaures Bleioxyd. Bleiweiss.

Plumbum oxydatum carbonicum. Cerussa alba.

a) $PbO + CO_2 = 133,87$.
b) $2\,(PbO + CO_2) + (PbO + Aq.) = 388,47$.

Darstellung. Das kohlensaure Bleioxyd ist ein Fabrikproduct und erscheint im Handel unter den Namen Bleiweiss, Schieferweiss, Cerussa alba etc. Man bereitet es entweder auf die Bd. II. S. 126 angegebene Weise aus Bleiplatten, die man in Töpfen mit etwas Essig in frischen Pferdedünger oder in Gerberlohe eingräbt, wodurch die Bleiplatten sich allmählig oxydiren und in eine weisse Substanz, in Bleiweiss, verwandeln, oder man leitet auch Kohlensäure in eine basisch essigsaure Bleioxydlösung, wodurch kohlensaures Bleioxyd präcipitirt wird. Die Kohlensäure entwickelt man entweder aus gährenden Flüssigkeiten, oder man erzeugt sie durchs Verbrennen von Kohlen, oder man benutzt auch wohl die an einigen Orten reichlich in der Natur vorkommende Kohlensäure, wie Bischoff z. B. in seiner Bleiweissfabrik zu Burgbrohl, ohnweit des Laachensees am Rheine.

Im Laboratorium lässt sich ein chemisch reines kohlensaures Bleioxyd durchs Vermischen einer reinen essigsauren Bleioxydlösung mit einer kohlensauren Natron- oder Ammoniaklösung bereiten, wo durch wechselseitigen Austausch der Bestandtheile der beiden Lösungen kohlensaures Bleioxyd und essigsaures Natron oder Ammoniak gebildet wird.

Eigenschaften. Das kohlensaure Bleioxyd ist ein blendend weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, unauflöslich in Wasser, leichtlöslich jedoch in Essigsäure und Salpetersäure. Durchs Glühen verliert es seine Kohlensäure und wird in gelbes Bleioxyd verwandelt.

Das im Laboratorio aus einer essigsauren Bleioxydlösung durch kohlensaures Ammoniak dargestellte Präparat besteht aus 1 At. Kohlensäure und 1 At. Bleioxyd $= PbO + CO_2$; das fabrikmässig dargestellte Präparat ist jedoch eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyde mit Bleioxydhydrat. Das holländische, aus Bleiplatten mittelst Essig und Gerberlohe oder Pferdedünger dargestellte, besteht aus 2 At. kohlensaurem Bleioxyd und 1 At. Bleioxydhydrat $= 2\,(PbO + CO_2) + (PbO + HO)$.

Prüfung. Das Bleiweiss wird in den Bleiweissfabriken, da es häufig als Malerfarbe verbraucht wird, absichtlich mit verschiedenen Substanzen vermischt und dann zu wohlfeileren Preisen verkauft. Schwerspath, Gyps, Kreide und schwefelsaures Bleioxyd sind die gewöhnlichsten Versetzungsmittel. Enthält es nur Kreide beigemengt, so löst es sich beinahe vollständig in Essigsäure auf und leitet man sodann Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung, bis keine schwarze Trübung dadurch mehr bewirkt wird, so wird das Blei als Schwefelblei abgeschieden, während der Kalk als essigsaurer Kalk gelöst bleibt, vom Schwefelblei abfiltrirt und weiter nach Bd. 3. S. 53 erkannt und bestimmt werden kann. Gyps kann durch siedendes Wasser extrahirt und seine Bestandtheile durch oxalsaures Ammoniak und Chlorbarium erkannt werden. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt beim Auflösen des

Bleiweisses in Essigsäure ungelöst zurück. Suspendirt man den Rückstand in Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein, so wird das Bleioxyd als Schwefelblei präcipitirt, die Schwefelsäure aber bleibt in der Flüssigkeit, und kann durch eine Chlorbariumlösung erkannt werden. Wenn eine Versetzung mit Schwerspath stattgefunden hatte, so bleibt dieser ebenfalls von Essigsäure ungelöst zurück. Durchs Glühen mit Kohle wird derselbe in Schwefelbarium verwandelt, oder durchs Glühen mit kohlensaurem Kali in kohlensauren Baryt und kann hierauf nach Bd. 3. S. 54 näher bestimmt werden.

Verunreinigungen des Bleiweisses mit Eisen- und Kupferoxyd werden auf die beim Bleioxyde angezeigte Art nachgewiesen.

4) Essigsaures Bleioxyd. Bleizucker.

Plumbum oxydatum aceticum. Saccharum saturni.

$$PbO + \overline{A} + 3\ Aq. = 190{,}27.$$

Gewinnung. Der Bleizucker ist ein Fabrikproduct und schon seit dem 15. Jahrhundert bekannt. Es wird entweder Bleiglätte (Bleioxyd) unmittelbar in Essigsäure aufgelöst und die Auflösung nachher zum Krystallisationspunkte gebracht, oder man bringt zertheiltes Blei mit Essig und Luft in terrassenförmig aufgestellten Fässern mit einander in Berührung. Das oberste mit Bleispänen gefüllte Fass wird mit Essig angefüllt und dieser sodann langsam mittelst eines Hahnes auf ein unter dem ersten Fasse befindliches ebenfalls Bleispäne enthaltendes Fass abgelassen, aus diesem wieder in ein drittes etc. Die mit Essig benetzten Bleistreifen absorbiren jetzt Sauerstoff aus der Luft und bekommen auf ihrer Oberfläche eine Schicht von Bleioxyd. Wird nun der Essig, wenn er das 3te oder 4te Fass durchlaufen hat, wieder in das erste, oberste Fass zurückgegossen, so löst er das Bleioxyd auf, ebenso hierauf das im 2ten und 3ten Fasse gebildete, und kann endlich zum Krystallisationspunkte abgedampft werden.

Die Bleispäne verschafft man sich dadurch, dass man Blei in eisernen Pfannen schmilzt und durch einen eisernen Durchschlag in ein Fass mt kaltem Wasser giesst, wo das durch den Durchschlag zertheilte Blei in Fäden, Streifen und Körnern im Wasser erstarrt.

Eigenschaften. Das essigsaure Bleioxyd krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, säulen- und nadelförmigen Krystallen, die einen eckelhaft metallischen, süssen Geschmack besitzen, sich in 2 Theilen Wasser und in $2\frac{1}{2}$ Th. Weingeist auflösen, an trockener Luft auf der Oberfläche undurchsichtig werden, indem sie Kohlensäure absorbiren, bei 70° C. schmelzen, ihr Krystallwasser abgeben, und nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren. Stärker erhitzt, werden sie zersetzt und liefern Essigsäure, Aceton und Wasser. Das essigsaure Bleioxyd ist ein neutrales Salz, obgleich seine Auflösung sauer reagirt, und besteht aus 1 At. Bleioxyd, 1 At. Essigsäure und 3 At. Krystallwasser $= PbO + \overline{A} + 3\ Aq.$

Prüfung. Die Reinheit und gute Beschaffenheit des Salzes wird

schon an den angeführten Eigenschaften erkannt, eine Verunreinigung mit Kupfer- und Eisenoxyd aber nach der beim Bleioxyde angeführten Methode ermittelt.

5) Basisches essigsaures Bleioxyd. Bleiessig.

Plumbum oxydatum aceticum basicum. Acetum saturni.

$$\overline{A} + 2\,PbO + x\,Aq. \text{ oder } \overline{A} + 3\,PbO + x\,Aq.$$

Darstellung. Die Essigsäure kann sich in mehreren Verhältnissen mit Bleioxyd verbinden und so verschiedene basische essigsaure Bleisalze darstellen (s. Bd. II. S. 174). Nach den Vorschriften verschiedener Pharmacopöen bekommt man Präparate, die nicht nur rücksichtlich des quantitativen Verhältnisses zwischen Essigsäure und Bleioxyd von einander abweichen, sondern auch einen verschiedenen Grad der Concentration oder ein verschiedenes spec. Gew. besitzen, denn es wird dieses alte Präparat nur in tropfbarflüssigem Zustande aufbewahrt und verordnet.

Will man ein einfach basisches Salz haben, so bringt man 1 At. krystallisirten Bleizucker mit 1 At. Bleioxyd, will man drittel essigsaures Salz haben, 1 At. krystallisirten Bleizucker mit 2 At. Bleioxyd und der erforderlichen Menge Wasser zusammen, erwärmt das Ganze in einem bedeckten, enghalsigen Kolben, bis das Bleioxyd aufgelöst worden ist, filtrirt noch heiss, und verdampft die Lösung bis zu dem in der Landespharmacopöe für diese Flüssigkeit vorgeschriebenen specifischen Gewichte.

Die alten Vorschriften, nach welchen man Essig mit Silberglätte oder Mennige zu kochen hatte, sind unzweckmässig, während man auf die angeführte Weise immer ein Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten muss, denn das krystallisirte essigsaure Bleioxyd nimmt einfach noch ein oder zwei Atome Bleioxyd auf und stellt so ein basisches essigsaures Salz dar, das aus 1 At. Essigsäure und 2 oder 3 At. Bleioxyd zusammengesetzt ist.

Eigenschaften. Der Bleiessig bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von süsslich zusammenschrumpfendem metallischen Geschmack, die an der Luft Kohlensäure absorbirt, sich von dadurch gebildeten kohlensaurem Bleioxyde trübt und deshalb in verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss, Mit Brunnenwasser vermischt, bildet sie aus letzterem Grunde eine weisse, milchige Flüssigkeit, das Goulard'sche Wasser, Aqua vegeto-mineralis Goulardi, mit destillirtem kohlensäurefreien Wasser vermischt, entsteht keine Trübung. Die Flüssigkeit reagirt basisch und besitzt nach verschiedenen Pharmacopöen ein spec. Gewicht von 1,200 bis 1,400.

Prüfung. Mit Berücksichtigung der angeführten Eigenschaften wie das neutrale essigsaure Bleioxyd.

6) Basisches elain- und margarinsaures Bleioxyd. Bleipflaster.

Plumbum oxydatum elainicum et margarinicum basicum. Emplastrum Lithargyri simplex. Emplastrum Cerussae.

$$2\,(2\,PbO + \overline{E}) + (2\,PbO + \overline{M}).$$

Darstellung. Das Bleipflaster ist ein basisches Salz und wird durchs Kochen von reinem Bleioxyd, oder von kohlensauren Bleioxyd mit Olivenöl und einer bestimmten Quantität Wasser bereitet. Das durchs Experiment gefundene Verhältniss der Ingredienzen entspricht fast genau den stöchiometrischen Verhältnissen, so dass das Pflaster selbst als ein basisches Salz auftritt. Die Methode der Darstellung kann abweichen, das Resultat derselben aber bleibt sich gleich.

Man bringt 9 Gew. Theile Olivenöl in einen blanken kupfernen Kessel, mischt 2—3 Theile Wasser zu, erhitzt und fügt nun unter Umrühren mit einem hölzernen Spatel nach und nach 5 Theile feingepulverte Silberglätte, oder 6 Theile abgesiebtes reines Bleiweiss hinzu. Nun fährt man fort mit Agitiren, damit sich nichts an dem Boden festsetze und mit Erhitzen, wobei man von Zeit zu Zeit in kleinen Antheilen etwas warmes Wasser zusetzt, bis die Masse die Pflasterconsistenz zeigt, worauf dieselbe, nachdem sie halb erkaltet ist, in kleinen Quantitäten herausgenommen, zwischen mit Wasser benetzten Händen auf einem nassen, glatten Brette in Stangen ausgerollt, durch ein kleineres Brett, die sogenannte Pflasterhand, geglättet, und nach dem Erhärten und Abtrocknen zwischen Papier in geschlossenen Kisten aufbewahrt wird.

Man kann auch die Silberglätte, wie Wittstein empfiehlt, mit 1½ Theilen Wasser vermischen, erwärmen und löffelweis in das für sich erhitzte Olivenöl eintragen, dergestallt, dass man eine neue Portion davon einträgt, sowie die frühere aufgelöst worden ist, oder auch, wie ich es öfters gethan habe, sogleich das Olivenöl mit dem Bleioxyde in den Kessel geben und so viel Wasser zusetzen, dass man nachher während des Kochens keines mehr zuzusetzen hat. Man wird stets eine gute Pflastermasse bekommen, sobald man nur die Aufmerksamkeit nicht von der Masse abwendet, durch gewandtes Agitiren verhindert, dass sich etwas ansetze und das Feuer in rechter Weise mässiget.

Bei der Pflasterbildung steigt die Temperatur der Masse auf 120—130°C. Der Zusatz von Wasser hat daher einen doppelten Zweck, und ohne Gegenwart von Wasser, kann die Pflasterbildung gar nicht erfolgen. Erstens wird durch das Verdampfen des Wassers die Temperatur erniedrigt und zweitens erfordert das Glycyloxyd des Olivenöls bei seinem Freiwerden eine bestimmte Menge, um sich in Glycyloxydhydrat zu verwandeln und hierauf in vorhandenem Wasser zu lösen.

Beim Erhitzen von Olivenöl mit Bleioxyd und Wasser wird ersteres, das eine Verbindung von 2 At. elainsaurem und 1 At. margarinsaurem Glycyloxyd ist, zersetzt. Das Bleioxyd vereinigt sich mit den genannten Säuren zu elainsaurem und margarinsaurem Bleioxyd und bildet, wegen im Ueberschuss vorhandenen Bleioxydes, basische Bleioxydsalze; das Glycyloxyd aber nimmt Wasser auf, scheidet sich als ein Hydrat ab

und bleibt im überschüssigen Wasser gelöst. Beim Ausmalaxiren des Pflasters wird es von diesem vollends ausgewaschen.

Wenn reines Bleioxyd angewendet wird, so erfolgt der Process einfach auf vorbeschriebene Weise. Ist Bleiweiss oder kohlensaures Bleioxyd angewendet worden, so bleibt der Process zwar in der Hauptsache derselbe, es scheidet sich aber dabei die Kohlensäure gasförmig ab und verursacht ein starkes Aufschäumen der Masse, wesshalb man, besonders im letzteren Falle, einen Kessel anwenden muss, der das Volum des Oels 4—6 mal übersteigt. Ob noch ein Vorrath von Wasser in der Pflastermasse enthalten ist, erkennt man schon an den sich wellenförmig erhebenden Wasserdämpfen, sowie an dem knisternden Verbrennen, wenn man einen Tropfen auf glühende Kohlen fallen lässt. Hat man versäumt, zu rechter Zeit Wasser nachzugiessen, so erfolgt bei einem zu späten Zusatz, ein starkes Prasseln in der Masse, wobei sie rasch aufsteigt und bei starkem Feuer überläuft. Bei solcher Versäumniss thut man am besten, den Kessel vom Feuer zu heben und nach und nach wieder mit Wasser zu versehen. Hat man gleich Anfangs eine grosse, überschüssige Quantität Wasser zugemischt, so verzögert dies die Pflasterbildung zwar etwas, man läuft aber auch niemals Gefahr, dass einem die Operation missrathe. Ob die Pflasterbildung beendigt sey, erkennt man daran, dass die Masse zusammenfällt, beim Agitiren zähe Blasen bildet, in kaltes Wasser gebracht und geknetet, keine Oeltröpfchen absondert, das Wasser nicht trübt, und eine homogene Masse bildet.

Eigenschaften. Ein gutes Bleipflaster besitzt eine weisse Farbe, ist geschmeidig, lässt sich zwischen den Fingern erweichen, und gleichförmig auf Leder oder Leinewand ausstreichen. Man darf in der Masse keine ungelösten Silberglättetheilchen wahrnehmen und an der Luft darf es nicht brüchig und gelb werden, wie solches bei einem Bleipflaster sich zeigt, das mit Hanf- oder Leinöl gekocht worden war. Es kann als eine Verbindung von 2 At. basisch elainsaurem und 1 At. basisch margarinsaurem Bleioxyde betrachtet werden.

K. Silberhaltige Präparate.

1) Chemisch-reines Silber.

Argentum chemico-purum.

$$Ag = 103{,}3.$$

Darstellung. Das im Handel oder als Münze vorkommende Silber ist stets mit Kupfer versetzt auch enthält es gewöhnlich etwas Eisen, Gold, Blei, Zinn und Antimon. Diese Metalle müssen erst geschieden worden sein, bevor das Silber zu irgend einem Silberpräparate angewendet werden darf, und es sind unter den zu diesem Behufe vorgeschlagenen Methoden folgende zu empfehlen.

Man löst das kupferhaltige Silber unter Mitwirkung von Wärme in einem enghalsigen Kolben in Salpetersäure auf. Die Auflösung erfolgt ziemlich rasch, wenn das Silber in Bleche ausgeschlagen worden ist und diese nachher mit der Scheere zerschnitten, in $1\frac{1}{2}$ Theile Salpe-