wenig oder gar keine Wolken und Nebel, sondern auch gegen hygrometrische Substanzen sich sehr trocken zeigt, und zu andern Zeiten trübe Witterung, in denen auch mehrere Wochen lang fortdauernd Nebel oder Wolken erscheinen, auch in Regen übergehen. Die Entstehung der Wolken und des Regens ist daher nicht bloß der umgekehrte Proceß der Ausdunstung, sondern das Wasser muß durch eine gewisse Wirkung in der Atmosphäre in einen Zustand gerathen können, in welchem es aufhört Wasserdunst zu seyn, daher es dann durch Kälte nicht mehr niedergeschlagen wird und für die hygrometrischen Substanzen verschwindet. — Das kohlensaure Gas hat man bisher noch in jeder atmosphärischen Luft, selbst in der vom Montblanc mitgebrachten gefunden, nur über der Ostsee in der Nähe von Dobberan fand A. Vogel kaum Spuren davon; ihr Verhältniß ist aber sehr veränderlich. Man findet dasselbe, wenn man in einem Ballon ein genau abgemessenes Volum atmospärischer Luft mit Barytwasser schüttelt, wobei sich kohlensaurer Baryt bildet; man sammelt denselben auf ein Filtrum, trocknet und wiegt ihn, und berechnet daraus die Menge der Kohlensäure. Humboldt schätzt den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure auf 0,005 bis 0,018. Nach Saussure ist sie im Freien sehr unbeträchtlich, etwas größer im Sommer als im Winter, und in tiefen Gegenden in größerer Menge anzutreffen als in höhern. Diese Gasart wird durch manche Processe täglich erzeugt. Sie entwickelt sich aus der Erde durch Feuer im Innern, wo Steinkohlenflötze brennen; aus Mineralwässern und Luftvulkanen, so wie sie durch das Athmen der Menschen und Thiere und durch Verbrennungsprocesse auf der Erde gebildet wird. Die fallenden atmosphärischen Wässer reinigen die Luft wieder von Kohlensäure, so wie dieses auch durch die Bewegung der Meere und Flüsse und durch die Vegetation geschieht. Noch haben mehrere Naturforscher das Wasserstoffgas zu den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft gezählt. Nach Humboldt und Gay-Lussac, welche das Wasserstoffgas in der atmosphärischen Luft nicht aufzufinden vermochten, kann dasselbe auf keinen Fall über 0,003 betragen. Gewisse Erscheinungen lassen aber das Aufsteigen desselben vermuthen, sowohl im reinen Zustande als in Verbindung mit Kohle und Schwefel. In den höhern Regionen bilden diese Gase sodann, wenn sie durch elektrische Materie entzündet werden, sehr wahrscheinlich manche feurige Meteore.

Man kann die atmosphärische Luft nicht als eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff ansehen, da ihr alle Charaktere einer festen und selbst einer losern chemischen Verbindung fehlen. Macht man ein künstliches Gemenge aus beiden Gasarten in dem Verhältniß, wie solche in der atmosphärischen Luft enthalten sind, so besitzt es alle Eigenschaften derselben.

Pastae. Pasten.

Die Pasten sind zähe, klebende Massen, deren Hauptbestandtheil Zucker und Gummi oder Schleim ausmachen. Man hat mehrere dergleichen Arznei-

mittel in den Apotheken eingeführt, von denen nachstehende jetzt noch im Gebrauch sind.

1.) **Pasta Althaeae, Lederzucker.** Zur Bereitung dieser Paste werden 4 Unzen geschälte, kleingeschnittene Eibischwurzeln mit 8 Pfund kochendem Wasser eine Nacht hindurch infundirt, die Flüssigkeit dann durch ein flanellenes Tuch gegossen und in dem Durchgegossenen, nachdem es zuvor in einem blanken kupfernen Kessel auf Kohlenfeuer gesetzt worden, 2 Pfund ganz weißes ausgelesenes Mimosengummi (Gum. arabic. alb.) und ebenso viel feiner weißer Zucker, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel, aufgelöst. Hat sich die Auflösung durch Absetzenlassen und Klarabgießen gereinigt, so wird sie in den zuvor gereinigten Kessel zurückgeschüttet und bei gelindem Feuer unter beständigem starken Rühren mit dem hölzernen Spatel bis zur Honigdicke, oder so weit abgedampft, bis sie zähe wird, und wenn man etwas davon herausnimmt, nicht mehr stark an den Fingern haftet. Dann mischt man bei fortgesetztem Umrühren das zu Schaum geschlagene Weiße von 15—20 frischen Eyern und etwas Pomeranzenblüthenwasser (2 Unzen) hinzu, hält das Gefäß noch etwas über dem Feuer und gießt die Masse, sobald sie nicht mehr an der Oberhand klebt oder bis ein klein wenig davon herausgenommen, nicht mehr von dem bewegten Spatel abfließt, in Papierkapseln aus und trocknet sie, die Kapseln gut bedeckend, an einem bleibend warmen Orte aus, wo aber anfangs die Wärme nicht zu schwach seyn darf, indem sonst die lockere Paste zusammenfallen würde. Nach hinlänglichem Austrocknen kehrt man die, die Paste enthaltenden Papierkapseln um, befeuchtet sie von außen mittelst eines Waschschwamms mit warmem Wasser und zieht das Papier so, wie es sich löst, von der Paste ab. Sie wird darauf, in länglichte Stückchen zerschnitten, an einem nicht feuchten Ort aufgehoben. Ist die Paste gut gerathen, so ist sie schneeweiß, leicht und locker, wie Leder biegsam, auf dem durch schnelles Biegen bewirkten Bruch ein schwammiges Ansehen zeigend, und besitzt einen rein süßlich schleimigen Geschmack. Die Papierkapseln vor dem Eingießen der Paste mit Stärkmehl zu bestreuen, ist unnöthig, und der Schönheit derselben nachtheilig, da sie dadurch auf der untern Fläche eine runzliche und gleichsam wie mit einer lederartigen Haut überzogene Beschaffenheit erhält. Einige rühren die mit Eiweiß gemengte Paste noch eine Zeitlang auf dem Feuer, gießen sie auf ein mit Stärkmehl bestreutes Brett und rollen sie zu dünnen Stücken aus; sie verliert aber hiebei ihre lockere Beschaffenheit, wird mehr zähe, lederartig. Da der Eibischaufguß der Paste zuweilen eine gelbliche Farbe mittheilt, so wird dieselbe jetzt ohne jenen Aufguß bereitet. Man löst das Gummi zuerst in der Hälfte des vorgeschriebenen Wassers auf und dann auch den Zucker, läßt die Auflösung zum Absetzen 24 Stunden hindurch stehen und verfährt dann mit derselben weiter wie oben angegeben worden ist. Am besten geschieht das Verdampfen an einem freien Ort, damit nicht die im Laboratorio schwebenden Staubtheilchen in die Masse fallen und sie färben. Das Austrocknen geschieht am zweckmäßigsten auf einem Bäckerofen, so daß die Wärme von un-

ten an die Masse gelangt. Eine andere, schon längst von manchem Apotheker befolgte Methode die Eibischpaste zu bereiten besteht darin, zu dem fein gepulverten Zucker und Gummi nur so viel Wasser zu setzen, daß sogleich ein zäher Teig in der Wärme entsteht, welchem man das Eiweiß zumischt. Da aber selbst dem besten Gummi unreine Theile anhängen, so fällt die nach dieser Vorschrift bereitete Paste nie von so schöner Beschaffenheit aus, als wie nach der ersten Vorschrift. Wislin gibt im Repert. der Pharmac. B. 43. S. 406 eine Bereitungsmethode der Paste an, die mit der eben angeführten im Wesentlichen übereinstimmt. Das Gummi- und Zuckerpulver werden in einem Becken mit ebenem Boden mit dem Wasser, wozu man auch sogleich das Pomeranzenblüthenwasser mischt, übergossen, und bei mäßigem Feuer und unter beständigem Umrühren während einer Viertelstunde aufgelöst. Hierauf bringt man das zu Schnee geschlagene Eiweiß allmählig dazu, und rührt fortwährend, bis eine herausgenommene Probe, mit der flachen Hand berührt, nicht mehr anklebt, worauf man die Paste auf bekannte Weise in Papierkapseln ausgießt. In Br. Archiv. 39. S. 69 ist folgende Methode, die Altheäpaste zu bereiten, mitgetheilt worden: 16 Unzen weißes arabisches Gummi und ebenso viel Zucker löse man in 30 Unzen Wasser auf, setze der erkalteten Auflösung sogleich das zu Schaum geschlagene Eiweiß zu und dampfe nun, bei schwacher Hitze, unter beständigem Agitiren, ab, bis zu der oben bemerkten Consistenz, wozu im Wasserbade eine halbe Stunde hinreicht. Die Paste wird dann in Papierkapseln ausgegossen, bei gleichmäßiger Wärme getrocknet und am besten im halbtrocknen, noch weichen Zustande mit einem Messer zerschnitten, wobei man mit der Paste zugleich das Papier durchschneidet und die vollkommene Austrocknung mit dem darunter befindlichen Papier geschehen läßt, was sich alsdann von selbst ablöst, oder leicht abziehen läßt. Hierbei tritt sogleich beim Zusatz des Eiweißes eine starke Aufblähung der Mischung ein, die auch während des Abdampfens nicht sinkt, deshalb erscheint die lockere Paste überaus locker, fast schwammig, blendend weiß, muß aber, da sie leicht Feuchtigkeit anzieht, an einem trocknen Ort aufbewahrt werden. Eine ähnliche Vorschrift theilt Oulés in Paris im Journ. de Ph. T. XVIII. S. 649 (s. Rep. B. 43. S. 407) mit. Zuerst löst er das Gummi und den Zucker in einer hinreichenden Menge Wassers wie gewöhnlich auf, seiht die Auflösung durch Leinwand und läßt sie über Nacht stehen. Die hell abgegossene Flüssigkeit wird hierauf in einem Becken bei gelindem Feuer, welches den Siedpunkt nicht erreichen darf, unter beständigem Umrühren bis zur Consistenz eines klaren Honigs abgedampft. Jetzt setzt man auf einmal das Eiweiß hinzu, welches aber nicht zu Schaum geschlagen zu seyn braucht, und rührt nun die Masse lebhaft und ununterbrochen vom Boden des Beckens weg, damit sich nichts anlegt und das Eiweiß nicht gerinnt und dampft so unter fleißigem Umrühren bis zur gehörigen Consistenz ab, worauf man die Paste wie gewöhnlich ausgießt.

Pasta Liquiritiae. Reglise. Brauner Lederzucker. Zwei Unzen zerschnittene (spanische) Süßholzwurzeln werden mit acht Pfunden

Wasser infundirt und 24 Stunden stehen gelassen. In der klar durchgeseihten Infusion löst man dann zuerst über Feuer zwei und ein halbes Pfund ausgelesenes, klares und gestoßenes Gum. arabic. auf und sobald dieses geschehen ist, läßt man anderthalb Pfund oder auch zwei Pfund gestoßenen feinen Zucker darin zergehen. Man gießt alsdann diese Auflösung durch neuen ausgewaschenen Flanell, läßt sie eine Nacht über ruhig stehen, gießt sie von den binnen dieser Zeit abgesetzten Unreinigkeiten klar ab, bringt sie in einer ganz reinen, kupfernen Pfanne über mäßiges Feuer und läßt sie nun, ohne alles Rühren, mit gehöriger Vorsicht zur Verhütung des Anbrennens, so weit abdampfen, bis ein herausgenommener Tropfen auf eine kalte, metallene Platte getröpfelt, gleich einer Gallerte erscheint, oder sich mit einer Haut überzieht. Alsdann wird die dichte, auf der Oberfläche entstandene Haut durchbrochen oder etwas nach einer Seite zurückgeschoben und die darunter befindliche, helle Masse, nachdem alle Blasen in derselben verschwunden sind, in flache, verzinnte, eisenblecherne, zuvor mit etwas Mandelöl ausgestrichene Formen gegossen. Die bei mäßiger Wärme hinlänglich getrocknete und in Stückchen zerschnittene Paste ist an einem trocknen Ort aufzubewahren. Soll die Reglise recht schön durchscheinend ausfallen, so muß die ganz helle Flüssigkeit bei dem Abdampfen stets im gelinden Kochen erhalten werden, wodurch sich die trübenden Theilchen coaguliren und einen Schaum bilden, der von Zeit zu Zeit von der Oberfläche abgenommen werden kann. Ist die Flüssigkeit ziemlich dick geworden, so ist es vortheilhaft, das Feuer so einzurichten, daß es bloß die eine Seite der Pfanne trifft, weil man dadurch den Vortheil erhält, daß sich die dicke schaumige Haut, welche die Oberfläche überzieht, auf der entgegengesetzten Seite um desto stärker und fester ansetzt, und der Schleim bei geendigter Arbeit ziemlich klar abgegossen werden kann. Alle Bewegung ist hiebei gänzlich zu verhüten.

Pasta Druparum Jujubae der Bairischen Pharmacop. Gleiche Theile Datteln und kleine Rosinen werden mit 36 Theilen Wasser bis auf 24 Theile Flüssigkeit eingekocht und in derselben nach vorherigem Abseihen 2 Theile Zucker aufgelöst. Nachdem man dieser Auflösung noch einen halben Theil mit wenig Wasser zu Schaum geschlagenes Eyweiß zugesetzt hat, dampfe man dieselbe zur Consistenz eines in Fäden ziehbaren Zuckersaftes ein, gieße, unter beständigem Umrühren, 24 Theile Mucilag. Gum. arabic. (aus gleichen Theilen Gummi und Wasser bereitet) zu und dampfe die Mischung unter beständigem Abschäumen und bei einer 80° R. nicht übersteigenden Wärme so ab, daß sie sich in dünne Fäden ziehen läßt. Die Masse ist jetzt in mit Butter bestrichene Formen auszugießen und bei einer Wärme von 30° bis 40° zu einem Teig einzutrocknen. Dieser ist in kleine Würfel zu zerschneiden, die an einem trocknen Ort aufzubewahren sind. Sie sollen von der Farbe eines weißen Weines, durchsichtig, zähe, elastisch, fast geruchlos seyn und den Geschmack ihrer Bestandtheile haben.

Andere, noch hier und da gebräuchliche Pasten sind folgende: 1.) Pasta Lichenis Islandici. Man koche nach Harambourg (s. Revert. der

Ph. B. 21. S. 269) aus 1 Pfund vorher mit kochendem Wasser gewaschenem isländischen Moos mit Wasser eine Gallerte, löse arabisches Gummi und Zucker von jedem 2½ Pfund besonders im Wasser auf, koche die durchgeseihte Auflösung zur Syrupsconsistenz ein, setze dann die Gallerte zu und dampfe unter beständigem Umrühren die Masse, nachdem ihr 4 Unzen Pomeranzenblüthenwasser beigemischt worden, so weit ab, daß sie auf einer Marmorplatte ausgegossen werden kann. Hierbei ist von der Redaction des Journ. d. Ph., aus welchem obiges entlehnt worden, die Bemerkung beigefügt, daß die Paste schöner ausfalle, wenn sie ohne Umrühren abgedampft und in einer Trockenstube, so wie die Pastae Jujubis ausgetrocknet werde. Allein da der Schleim des Mooses sich gewöhnlich zum Theil wie geronnenes Eiweiß aus der Verbindung trennt und beim Trocknen zu einer hornartigen bröcklichen Masse erhärtet, so ist es besser, die Pasta Lichenis mit Moos, welches nicht vorher gebrüht wurde, und mit Zusatz zu Schaum geschlagenem Eiweiß, übrigens ganz so wie die Pasta Althaeae zu bereiten. Ostermeier (Rep. B. 26. S. 426) bereitet diese Paste auf folgende Weise: 12 Unzen wenig verkleinertes isländisches Moos werden in kaltem Wasser 3 Tage lang macerirt; indem man das Wasser alle 4 Stunden abgießt und durch frisches erneuert, wodurch das Lichen gelatinös aufgeweicht wird. Nachdem es auf einem Seihetuch abgetropft ist, wird es mit einer angemessenen Menge Wasser so lange gekocht, bis die Flüssigkeit so dick geworden ist, daß sie kaum mehr durch ein wollenes Tuch läuft. In dieser durchgeseihten Flüssigkeit werden 2 Pfund Pulv. Gi. arabic. und 2 Pf. Sacchar. alb. gelöst, hierauf das Ganze zur Pasta-Consistenz abgedampft.

Pasta Gummi Tragacanthae nach Mouchon (Rep. B. 42. S. 140). Es werden 64 Theile Gum. Tragacanth. 48 Stunden hindurch in 2500 Theilen Wasser in einem zinnernen Gefäße und 96 Theile Fischleim (Ichthyocoll.) bei etwas gesteigerter Wärme in 500 Theilen Wassers aufgeweicht. Die erhaltenen schleimigen Flüssigkeiten werden durchgeseiht und mit 2000 Theilen Syrup. Sacchar., der bis auf 35° eingedickt worden, unter beständigem und lebhaftem Umrühren innigst vermischt. Das Ganze wird nun, nachdem es bis zur Consistenz einer weichen Paste abgedampft worden ist, mit dem Pomeranzenblüthenwasser (0,128 Theil) vermischt, bis zum gehörigen Grade eingedickt und in mit etwas Öl bestrichene Formen gebracht.

Pasta amygdalina. Zu dieser Paste bringt man 1 Pfund abgeschälte süße Mandeln, 1½ Pfund abgeschälte bittere Mandeln durch Stoßen in einem steinernen Mörser mit einer angemessenen Menge Pomeranzenblüthenwasser zu einem Brei, setzt 1 Pfund weißen Zucker zu, so daß es eine Masse gibt, welche nicht mehr an die Hände klebt, diese wird zolldick ausgebreitet, mit gepulvertem Zucker bestreut, an der Luft völlig getrocknet und in einem verbundenen Gefäß aufbewahrt.

Pasta Helicum. Zwei Pfund aus lebendig zum Brei zerhackten schwarzen oder rothbraunen Erdschnecken (Limax ater, rufus) gepreßter Saft, wird mit 4 Unzen gepulvertem Gi. arabic. und 8 Unzen gepulvertem weißen

Zucker in einem Kessel mittelst eines hölzernen Agitakels vermischt und über gelindem Feuer bei stetem Umrühren bis zu einer nicht mehr an die Finger klebenden Masse abgeraucht, die man, etwas erkaltet, in Rollen bringt und getrocknet aufbewahrt.

Mouchon hat mehrere Präparate unter dem Namen concentrirter Gallert-Zucker in den Arzneischatz eingeführt, die in Frankreich sehr im Gebrauch sind. Er bereitet seinen trocknen Gallert-Zucker im Allgemeinen auf die Weise, daß er die gallertartigen Decocte von Hirschhorn, isländischer Flechte und Wurmmos mit Zucker versetzt und hierauf zur Trockne abdampft. Mit diesen pulverigen Präparaten, welche, gut aufbewahrt, keinem Verderben unterliegen, bereitet er dann durch Auflösen in Wasser, durch Zusatz von Elaeosaccharum Citri, vom Traganthschleim, vom Pomeranzenblüthenwasser ꝛc., Gallerte, Syrupe, Tablettes und Pasten (s. B. Rep. B. 44. S. 301). Eine neue Bereitungsart der Pasten hat Gassicourt im Journ. des conn. us. 1835 (und daraus im Ph. Centr. B. 1835. S. 350) mitgetheilt. Er bereitet eine weiche Paste von Brustbeeren oder Datteln auf die Weise, daß er Brustbeeren oder Datteln von ihren Kernen befreit, zu einer feinen Paste macht, zu 4 Theilen derselben 1 Theil gepulverten weißen Zucker und $\frac{1}{100}$ Th. gummiges Opiumextract setzt, wohl untereinandermischt, das Gemenge auf einem Marmorsteine knetet und es mit einer Walze zu Tafeln ausstreckt, diese dann 24 Stunden lang in einem Trockenofen mäßiger Wärme aussetzt, in Stücken zerschneidet und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Eine weiche Paste von isländischem Moos wird nach folgender Vorschrift erhalten: Man nehme gepulvertes isländisches Moos 2 Theile, digerire es im Sandbade mit hinreichendem Wasser eine Stunde lang, dampfe das Gemenge alsdann in einem andern Gefäße bis zur Pastenconsistenz ab, so daß die erkaltete Masse nicht mehr am Finger sich anhängt, füge derselben dann 1 Theil Zucker und $\frac{1}{100}$ gummiges Opiumextract zu und behandle sie auf die vorangegebene Weise. Auch aus der Eibischwurzel kann man eine weiche Althäapaste darstellen, wenn man 1 Th. gepulverte und mit Alkohol von der eckelerregenden Schärfe befreite Eibischwurzel, 6 Theile Wasser und 3 Theile Zucker auf ähnliche Weise wie bei den vorgenannten Pasten behandelt. Auf eine ähnliche, einfache Art kann man auch festere Pasten bereiten und das Gummi weglassen, sobald dasselbe durch ein größeres Verhältniß der Basis ersetzt werden kann. So erhält man aus 1 Theil Manna und 3 Theilen weißen Zucker durch Zusammenstoßen in einem marmornen Mörser unter Hinzufügung von etwas Wasser eine sehr gute und feste Paste.

Phosphorus. Phosphor.

Der Phosphor, ein bis jetzt noch unzerlegter Stoff, wurde im Jahr 1674 von Brandt in Hamburg zufällig bei Bearbeitung des Urins entdeckt. Kunkel erfand ihn zum zweitenmale, da Brandt, der die Bereitungsart an Kraft verkauft hatte, selbige sehr geheim gehielt. Der Phosphor kommt in

der Natur niemals im reinen Zustande vor, sondern nur mit Sauerstoff verbunden als Phosphorsäure in verschiedenen Verbindungen, und zwar im Mineral-, Pflanzen- und besonders häufig im Thierreiche; in letzterem findet sich die Phosphorsäure vorzugsweise an Kalkerde gebunden als phosphorsaurer Kalk, die feste Grundlage der Knochen bildend. Auch mit Wasserstoff verbunden erscheint der Phosphor als Phosphorwasserstoffgas über Sümpfen und Kloaken.

Die Erfinder stellten den Phosphor aus dem Urin dar, den sie zur Trockne verdunsteten und den Rückstand bei heftiger Glühhitze destillirten. Dieses Verfahren lieferte aber so wenig Ausbeute, war so langweilig und kostbar, daß erst als Marggraf (s. dessen chym. Schriften 1. S. 57. u. Miscell. Berolin. VII. 324) seine verbesserte Darstellungsmethode bekannt machte, der Phosphor in größerer Menge dargestellt und seine Eigenschaften genauer erforscht werden konnten. Nach seiner Angabe werden 9—10 Theile gefaulter, zur Honigdicke eingekochter Urin mit dem Zusatz von Hornblei (Chlorblei), das nach Destillation eines Gemenges von 4 Theilen Mennige und 2 Theilen Salmiak zurückbleibt, nebst ½ Theil Kohlenpulver, nachdem man dieses Gemenge in einem eisernen Kessel durchs Abrauchen und Rühren über Feuer in Pulver gebracht hat, der Destillation aus einer beschlagenen Retorte bei starker Hitze in eine mit Wasser gefüllte Vorlage unterworfen, und der dabei gewonnene Phosphor dann durch nochmalige Rectification gereinigt. Der Urin, mehrere phosphorsaure Salze, vorzüglich phosphorsaures Ammoniak und Natrum enthaltend, gibt vermöge des ersteren Salzes, dessen Säure durch die Kohle reducirt wird, während das Ammoniak entweicht, Phosphor; das phosphorsaure Natrum dagegen bleibt unzersetzt. Bei Zusatz von Chlorblei wird mehr Phosphor gewonnen, da durch dieses vermöge doppelter Wahlverwandtschaft auch das phosphorsaure Natrum zerlegt wird, Salmiak, Kochsalz und phosphorsaures Bleioxyd entsteht, aus welchem letzteren der Phosphor durch die Kohle reducirt und übergetrieben wird, während der entstandene Salmiak und das dabei gebildete kohlensaure Gas entweichen, das Bleioxyd aber, zum Theil zu Metall reducirt, in der Retorte nebst den andern fixen Salzen des Urins zurückbleibt. Später lehrte Marggraf den Phosphor mit weniger Beschwerde aus dem reinen, schmelzbaren Harnsalz (s. S. 193) darstellen, das man, mit gleichviel fein geriebenem Sand und ¼ Flugrußkohle vermengt, der Glühhitze aussetzt. Da das schmelzbare Harnsalz aus phosphorsaurem Ammoniak und phosphors. Natrum besteht, so wird ein Zusatz von Chlorblei ebenfalls die Ausbeute an Phosphor vermehren. Ein anderes Verfahren, Phosphor aus dem Urin darzustellen, hat Giobert (Annal. de Chim. T. XII. S. 15) empfohlen. Es wird nach seiner Angabe zu frischem Urin so lange eine salpetersaure oder essigsaure Bleiauflösung gegossen, als ein Niederschlag entsteht, derselbe zur Wegschaffung des anhängenden Extractivstoffs mit Wasser verdünnt auf Leinwand geschüttet, das darauf Zurückbleibende mit Kohlenpulver zum Teig gemacht, in einem eisernen oder kupfernen Kessel getrocknet und in einer Retorte der Hitze ausgesetzt. Zuerst ent-

weicht brenzliches Öl und Harngeist, worauf in der gewechselten Vorlage bei verstärktem Feuer der Phosphor in dem vorgeschlagenen Wasser erscheint. Der durch Bleisalzauflösungen in dem Urin erzeugte Niederschlag besteht aus phosphorsaurem Bleioxyd, Chlorblei, phosphorsaurer Kalkerde und phosphors. Bittererde, mit noch anhängendem Harnstoff ꝛc. verbunden; und hat man mit gefaultem Urin präcipitirt, so ist demselben durch das gebildete Ammoniak auch Bleioxyd beigemengt worden. Über die Zweckmäßigkeit dieser Methode sind die Meinungen sehr getheilt, da Mehrere sie als vortheilhaft schildern, während Andere sie durchaus als unpraktisch verwerfen (s. Dörffurth's deutsches Apothekerb. 2. Th. 2. Abth. S. 1535. und Trommsd. Handb. d. Ch. 3. B. S. 161).

Jetzt benutzt man zur Darstellung des Phosphors die aus den weißgebrannten Knochen geschiedene, unreine, phosphorsaure Kalkerde enthaltende Phosphorsäure. Diese wird erhalten, wenn man weißgebrannte gepulverte Knochen (auch ganze weißgebrannte Knochen können genommen werden) in einem steinernen oder bleiernen Gefäß mit Wasser zu einem dünnen Brei anmacht, dann mit $\frac{5}{6}$ ihres Gewichts Vitriolöl übergießt und die Einwirkung 24 Stunden lang durch gelinde Wärme unterstützt, oder das Gemenge einige Zeit bis zum Kochen erhitzt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kalk zu Gyps, der zu Boden fällt, und die Phosphorsäure bleibt mit phosphorsaurem Kalk verunreinigt in der vorhandenen Flüssigkeit aufgelöst. Diese wird durch genäßte Leinwand geseiht, der rückständige Gyps noch einigemal, bis er geschmacklos ist, ausgesüßt und scharf ausgepreßt. Die saure Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke abgedampft und die erhaltene unreine Phosphorsäure mit $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$ oder mit so viel frisch geglühtem Kohlenpulver, daß die Masse halbtrocken erscheint, vermischt, gut durcheinander gearbeitet und in einem eisernen Topf unter stetem Umrühren, wobei man bis zum schwachen Glühen erhitzt, zur Trockne gebracht. Darauf wird die abgekühlte, aber noch warme Masse schnell in eine feuerfeste irdene Retorte gegeben, die vorher mit Thon oder mit einem Teig aus Borax und Kalk beschlagen worden ist, die Retorte in einen Ofen eingesetzt, der eine Haube enthält, die über und um die Retortenkugel gestellt werden kann, so daß diese auf allen Seiten erhitzt wird, und jetzt an den Retortenhals statt einer Vorlage ein kupfernes Rohr angekittet, welches weit genug ist, um den Hals der Retorte umfassen zu können, und das einige Zoll vom Retortenhalse so umgebogen wird, daß ein Theil davon gerade niederwärts geht. Dieser niedersteigende Schenkel des Rohrs mündet in eine Flasche mit weiter Öffnung, welche so viel Wasser enthält, daß dasselbe eine oder ein paar Linien höher als die Öffnung des Rohrs geht, welche daher unter dem Wasserspiegel sich befindet. Die Flasche wird um das Rohr herum mit einer Korkscheibe verschlossen und, um den sich entwickelnden Gasarten einen Ausweg zu verschaffen, mit einer hineingesteckten, dünnen Glasröhre versehen. Das Feuer ist anfangs nur mäßig und langsam zu leiten, dann aber so zu verstärken, daß die Retorte zum heftigen Glühen kommt, und so lange damit anzuhalten, als

noch Phosphor durch das Kupferrohr in das Wasser herabfällt und Gasarten entwickelt werden. Der in leuchtenden Dämpfen und Tropfen übergehende Phosphor verdichtet sich in der Vorlage zu einer gelben, wachsähnlichen Masse (zum Theil aber auch auf dem Wasser als eine Rinde schwimmend), in anfangs kleinen, nach und nach größern Körnern, die endlich wegen der hohen Temperatur des Wassers zusammenschmelzen. Hört während der ersten Stunde der stärksten Feuerung die Entwicklung der Gasarten und des Phosphors auf, so steht zu vermuthen, daß die Retorte gesprungen sey, in welchem Fall man schnell alles Feuer aus dem Ofen nehmen, die Retorte nach dem Erkalten zerschlagen und ihren Inhalt in eine andere Retorte zur weitern Bearbeitung bringen muß. Nach dem vollkommenen Erkalten ist der Apparat auseinander zu nehmen und die Mündung des Retortenhalses sogleich unter Wasser zu bringen, damit der darin noch ansitzende Phosphor bei Berührung der Luft sich nicht entzündet, hierauf der darin, so wie der etwa in dem Rohre befindliche Phosphor unter Wasser behutsam herauszukratzen und zu dem übrigen in der Vorlage zu bringen. Der so gewonnene Phosphor ist aber noch nicht rein, sondern hat mehrentheils eine braune, mit rothen Stellen vermischte Farbe, von ad- und inhärirenden Unreinigkeiten (verbranntem Phosphor, Kohle u. s. w.) herrührend. Er kann durch nochmalige Destillation gereinigt werden; gewöhnlich reinigt man ihn dadurch, daß man die unreinen Stücke in Leinwand oder gegerbtes Schaf-, Reh- oder Gemsleder einbindet, diese zusammenwindet, unter heißem Wasser schmilzt und durchpreßt, wo der Phosphor ziemlich rein durchgeht und die Unreinigkeiten zurückbleiben. Dabei muß man aber sehr vorsichtig verfahren; denn soll der Phosphor leicht durch die Leinwand gehen, so muß das Wasser fast kochend heiß seyn, wo man sich leicht die Hände verbrennen kann; auch bleibt leicht etwas Phosphor an den Fingern hängen, der sich entzündet, wenn die Hand aus dem Wasser gezogen wird, und Beschädigung veranlassen kann. Sicherer geht man bei dieser Reinigungsmethode, wenn man den Phosphor in ein kleines leinenes Beutelchen thut, dieses fest verbindet und nun in kochendes Wasser bringt; so wie der Phosphor zergangen ist, preßt man ihn behutsam entweder zwischen zwei eisernen Spateln, oder indem man ein Gewicht darauf stellt. Besitzt der so gereinigte Phosphor dennoch eine gelbe oder gelbröthliche Farbe, so läßt man ihn in einem leicht verstopften Glase in heißem Wasser mit gehöriger Vorsicht erst unter Ätzammoniakflüssigkeit und dann nochmals unter Alkohol schmelzen. Der reine Phosphor ist nun noch in Stengelform zu bringen, mit welcher Arbeit sich die Reinigung desselben nach Fischer (s. d. Handbuch der pharm. Praxis **1801**. S. **440**) sehr zweckmäßig verbinden läßt. Man nimmt Glasröhren (Barometerröhren oder Glastrichter mit langen engen Röhren), die man an einem Ende verstopft und auf deren am andern Ende bleibende Öffnung ein kleiner blecherner Trichter paßt, stellt sie in einen Topf mit kochendem Wasser, sie selbst damit anfüllend und trägt hierauf die Phosphorstückchen in den Trichter, die schmelzend in die Röhre hinabsinken, und wobei die Unreinigkeiten, in die Höhe

steigend, sich von dem Phosphor trennen. Nach dem vollkommenen Erkalten und Erstarren des Phosphors zieht man den untern Stöpsel weg, stößt die Phosphorstange mit einem Drath oder dünnen Glasröhrchen aus der Röhre heraus und schneidet den obern Theil, welcher alle Unreinigkeiten enthält, ab, dieser kann entweder von neuem gereinigt, oder zur Bereitung der Phosphorsäure verwendet werden. Die Phosphorstangen sind unter Wasser in gläsernen Gefäßen, welche in blechernen Büchsen eingeschlossen sind, aufzubewahren.

Bei der Darstellung des Phosphors wirkt die Kohle zersetzend auf die freie Phosphorsäure ein, entzieht derselben den Sauerstoff, mit diesem Kohlenoxyd und Kohlensäure bildend, während der reducirte Phosphor überdestillirt und neutraler phosphorsaurer Kalk in der Retorte zurückbleibt. Zu dieser Zersetzung ist aber Weißglühhitze erforderlich, und nur durch die Verbindung mit dem phosphorsauren Kalk erlangt die Phosphorsäure eine solche Fixität, daß sie in der größten Weißglühhitze beständig bleibt, während sich die reine Phosphorsäure schon in der Rothglühhitze verflüchtigt (s. S. 188). Es bildet sich aber auch in diesem Proceß, vorzüglich gegen Ende der Destillation eine brennbare, phosphorhaltige Gasart, die wahrscheinlich ein Gemenge von Kohlenoxydgas mit Phosphorwasserstoffgas ist, gebildet durch Zersetzung des in der Kohle und in dem sauren phosphorsauren Kalk noch zurückbleibenden Wassers. Aus diesem Grund muß auch nur frisch geglühte Kohle angewendet werden, weil diese weniger Wasserstoff enthält, und man darf nicht viel mehr Kohle nehmen, als zur Zerlegung der Phosphors. nöthig ist. Diese Gasart entzündet sich, sobald sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung tritt.

Bereitet man den Phosphor im Kleinen, so kann man auch eine mit Thon und Sand beschlagene, gläserne Retorte, an deren Hals ein kleiner tubulirter, mit einer Gasleitungsröhre verbundener Kolben angekittet ist, anwenden, und die Retorte in einem gut ziehenden Windofen der Weißglühhitze aussetzen. Man kann dann folgende Darstellungsweise des Phosphors befolgen: **100** Theile gebrannte, gepulverte und mit Wasser zu einem Brei angerührte Knochen werden mit **40** Theilen Vitriolöl übergossen und das Gemenge einige Tage unter fleißigem Umrühren stehen gelassen. Man bringt es dann auf ein Filtrum und versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit einer salpetersauren Bleiauflösung so lange, als ein weißer Niederschlag (phosphorsaures Bleioxyd) entsteht. Der gut getrocknete Niederschlag wird mit ⅓ Kohlenpulver vermengt, das Gemenge in die Retorte geschüttet, eine Vorlage, wie angegeben, anlutirt, und zur Destillation geschritten. In der Retorte findet sich nach beendigter Arbeit Bleioxyd, mit metallischem Blei vermengt. Wöhler (Poggend. Annal. XVII. S. 178) setzte ein aus gebrannten Knochen, Sand und Kohle zusammengeschmolzenes Gemenge in einer thönernen Retorte der Weißglühhitze aus und erhielt in dem Wasser der Vorlage Phosphor.

Hat man bei Bereitung des Phosphors mehr Kohle zugesetzt, als zur Zerlegung der Phosphorsäure erforderlich ist, so hat die zurückgebliebene Kohle nach Westrumb (s. d. Handb. d. Apothekerk. 3. B. S. 125) alle Eigen-

schaften der Kohle verloren. Sie ist nun glänzender, ähnelt fast trockner und verbrennlicher Erdkohle, glimmt nur schwach, wenn man sie in einen weißglühenden Tiegel wirft und liefert auch mehr kohlensaures Gas, als gemeine Kohle. Der Phosphor ist zuweilen mit Kohle verunreinigt, was man daran erkennt, daß er sowohl an der Oberfläche, als auch im Innern orangefarben erscheint; auch kann er Schwefel enthalten, in welchem Falle er, wenn die Quantität des letztern nur wenig beträgt, ebenfalls eine dunklere Farbe besitzt und sehr spröde und brüchig erscheint. Die aus einem schwefelhaltigen Phosphor durchs Verbrennen erzeugte Phosphorsäure wird, in Wasser aufgelöst, durch salzsaure Barytlösung getrübt werden, welche Trübung auf zugesetzte Salpetersäure nicht wieder verschwindet. In neuerer Zeit kommt der Phosphor nicht selten arsenikhaltig vor, wenn nehmlich die Schwefelsäure, welche zur Darstellung der Phosphorsäure aus den Knochen angewandt wurde, Arsenik enthielt. Die Gegenwart des Arseniks gibt sich dadurch zu erkennen, daß die aus einem solchen Phosphor bereitete Phosphorsäure durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas einen gelben Präcipitat (Schwefelarsen) fallen läßt.

Der Phosphor ist in der gewöhnlichen Temperatur fest, von der Consistenz des Wachses, in der Kälte spröde, bei 15° R. zähe und biegsam, läßt sich mit dem Messer schneiden, und auch mit den Fingern stückweise abkneipen; sein specifisches Gewicht beträgt 1,77. Seine Farbe ist gelblichweiß; er ist aber desto weißer und durchscheinender, je weniger er fremde Beimischungen enthält. Marggraf erhielt, als er saures phosphorsaures Natrum mit Chlorblei und Kohle glühte, einen Phosphor, der, nochmals destillirt, so durchsichtig, wie Eis erschien. Ein aus Schwefelphosphor durch fein zertheiltes Silber abgeschiedener Phosphor erschien in Gestalt eines klaren, dünnen Öls, welches in Wasser zu Boden sank und seine Flüssigkeit behielt, wenn es auch noch so lange stehen blieb. Auch unter Kalilauge oder schwacher Salpetersäure bleibt der Phosphor oft so lange flüssig, bis er mit einem starren Körper berührt wird, wo er dann plötzlich erstarrt. Um Phosphor von schneeweißer Farbe darzustellen, erhitzt man ihn nach Böttger (Schw. n. J. VII. 141) in einer Auflösung von Kali in Alkohol, wobei er sich unter Entwicklung von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas vollkommen entfärbt und flüssig wird, in welchem Zustande er bei mittlerer Temperatur lange Zeit verbleibt. Wird die Lauge nach der Erhitzung vorsichtig abgegossen und sehr kaltes Wasser dafür darüber gebracht, so erhärtet er zu einer schneeweißen, bröcklichen Masse; unter Wasser von mittlerer Temp. erhärtet er nach und nach eben so weiß und mit Wachsconsistenz. Wird dieser wieder geschmolzen, so verwandelt sich seine Oberfläche in eine grauweiße Decke, nach deren Abnahme aller Phosphor nach und nach in diese Substanz verwandelt werden kann. Der Phosphor stößt an der Luft weiße, knoblauchartig riechende Dämpfe aus, welche im Dunkeln leuchten, sauer reagiren und das Resultat des langsamen Verbrennens des Phosphors zur phosphorigen Säure sind. Schreibt man daher mit einem Stück Phosphor auf blaues Zuckerpa-

pier, so erscheint an einem finstern Ort die ganze Schrift hellleuchtend. Bläst man auf die Schrift, so verschwindet das Leuchten, kommt aber bald wieder zum Vorschein. Das Papier erscheint da, wo die Schrift statt gefunden, gelbroth gefärbt. Man muß den Phosphor stets unter Wasser aufbewahren, damit er nicht mit der Luft in Berührung kommt, weil, wenn mehrere Stängelchen beisammen liegen, die rasche Verbrennung eintritt, der Phosphor in Flamme ausbricht und Feuersgefahr entsteht. In verschlossenen Gefäßen schmilzt der Phosphor schon bei + 30—35° R. zu einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit, daher sieht man ihn im heißen Wasser schmelzen, ehe dieses die Siedhitze erreicht hat. Bringt man etwa 30 Gran Phosphor in eine sogenannte Florentiner Flasche mit 3—4 Unzen Wasser, und erhitzt sie über der Lampe bis zum Sieden des Wassers, so wird man Feuerkugeln aus dem Wasser emporsteigen sehen, die einen hellen Lichtglanz verbreiten. Gießt man den geschmolzenen Phosphor in kaltes Wasser, so erstarrt er augenblicklich und wird schwarz, nimmt aber seine vorige Farbe wieder an, wenn man ihn umschmilzt und langsam erkalten läßt. Bei + 84° R. fängt er in verschlossenen Gefäßen an langsam zu verdampfen, kommt endlich bei + 232° ins Kochen, bildet ein farbloses Gas und läßt sich dann aus einem Gefäße in das andere überdestilliren. Jedoch verdampft der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur in kleiner Menge im luftleeren und im lufterfüllten Raume, sowohl in Sauerstoffgas als andern Gasarten, welche dadurch an Elasticität und Umfang zunehmen. Wird der Phosphor bei Zutritt der Luft bis zu 60° R. erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt ungemein heftig mit einer hellleuchtenden, glänzenden, weißen Flamme, unter Verbreitung eines dicken, weißen Rauchs zu Phosphorsäure. Auch durchs Reiben entzündet sich der Phosphor leicht, so wie, wenn man ihn einige Zeit zwischen den Fingern hält, weshalb man sehr vorsichtig mit demselben umgehen muß. Desgleichen entzündet er sich in einer Luft, die rasch verdünnt wird, wenn derselbe in Baumwolle gewickelt, mit Harz oder Schwefel bestreut ist. Bache fand, daß die meisten pulverigen Körper die Entzündung des Phosphors in verdünnter Luft veranlassen, so namentlich Pulver von Kohle, mehreren Metallen, Alkalien, Erden, Salzen u. s. w., daß sich aber bei + 16 ein Stück Phosphor von selbst entzündet, wenn man es in der Luft bei gewöhnlichem Druck mit Kohlenpulver bestreut. Bei dieser Temperatur schmilzt der Phosphor, wenn er mit Pulver von Platinschwamm, Antimon, Kali, Kalk, Kreide, Kieselerde bestreut wird, und erhöht sich dabei die Temperatur noch etwas mehr, so entzündet er sich auch. Hieraus scheint zu folgen, daß das Bestreuen mit pulverigen Körpern die Entzündlichkeit des Phosphors selbst in freier Luft befördere, wahrscheinlich durch Zurückhaltung der erhöhten Temperatur, womit die freiwillige Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure begleitet ist. Der Phosphor entzündet sich ferner, wenn er in weißes Fließpapier locker eingewickelt und einer Lufttemperatur von 16—20 R. ausgesetzt wird. Ja selbst, wenn man bei 12—14 R. ein Stückchen Phosphor mit frischen Schnittflächen auf ein Stück Filterpapier legt und dieses mit einer Zange

ruhig frei in die Luft hält, so sieht man, wie sich die scharfen Schnittkanten abrunden, glänzen, oberflächlich flüssig werden und endlich in Flamme ausbrechen. Wird getrockneter und gepulverter Salpeter mit wenig trocknem Phosphor gerieben, so findet eine lebhafte Verpuffung statt, die oft mit einer starken Explosion verbunden ist. Der Rückstand ist phosphorsaures Kali. So lebhaft und leicht indessen der Phosphor verbrennt, so entzündet er doch nicht alle Körper, wie Pfaff zuerst beobachtet hat. Der Phosphor besitzt einen scharfen, widrigen Geschmack und ist ein reizendes, scharfes, durch sein Verbrennen auch auf die Nerven eigenthümlich wirkendes Gift. In Wasser ist er unauflöslich; nach einiger Zeit riecht aber das Wasser, in welchem er liegt, nach Phosphor, leuchtet im Dunkeln und wirkt sogar giftig auf kleine Thiere, es enthält jetzt etwas Phosphorwasserstoff, entstanden durch Wasserzersetzung, gelöst. Bleibt der Phosphor längere Zeit unter Wasser liegen, so bedeckt er sich mit einer weißen, undurchsichtigen Rinde, welcher weiße Überzug sich nach Rose vom gewöhnlichen Phosphor nur durch die Anordnung seiner Theile unterscheidet, jedoch nach Böttger nicht in Schwefelalkohol löslich ist. Diese Rinde entsteht nicht, wenn das Wasser gekocht und das Gefäß hermetisch verschlossen ist; wahrscheinlich ist sie das Hydrat eines Phosphoroxyds. Mulder (J. de Pharm. Janv. 1837. S. 20) hält aber die weiße Rinde des Phosphors für eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff, entstanden durch die zersetzende Einwirkung des Phosphors auf Wasser. Der Phosphor wird im fein zertheilten Zustande (Phosphorpulver) von dem Äther, den Naphthaarten, Alkohol, fetten und ätherischen Ölen, wiewohl nur in geringer Menge, aufgelöst. Wird der Phosphor mit gewöhnlichem Alkohol digerirt, so verwandelt sich derselbe nach Morveau (s. dessen Anfangsgründe d. Ch. 3. Th. S. 219) in ein auf dem Boden des Gefäßes liegendes, weißes, durchsichtiges Öl, welches nur bei einer sehr starken Kälte gerinnt, durch öfteres Waschen mit kaltem Wasser aber wieder zu festem Phosphor gesteht, der jedoch nicht mehr so leicht entzündlich ist, auch nicht mehr im Dunkeln leuchtet und das gelbe Ansehen verloren hat. Der Alkohol, welcher über dem Phosphor gestanden hat, riecht nun zwar stark nach Phosphor, besitzt aber die Kraft zu leuchten nur in geringem Grade. Die Auflösung des Phosphors in den Ölen leuchtet im Dunkel; ein Zusatz gewisser ätherischer Öle zu der Auflösung des Phosphors in einem fetten Öl zerstört die Leuchtkraft derselben augenblicklich; zu diesen Ölen gehört das Terpentinöl, Rosmarinöl, Wachholderbeerenöl u. s. w. (s. auch Dulk's Pr. Pharm. 1. Th. 3te Aufl. S. 790). In der größten Menge wird der Phosphor vom Schwefelalkohol (Schwefelkohlenstoff) aufgelöst, der bei + 16 R. sein 20faches Gewicht davon aufnehmen kann. Diese Auflösung wird am Lichte orangeroth; damit benetztes Papier entzündet sich von selbst an der Luft; der Phosphor schießt aber darin nach einiger Zeit zum Theil in sehr schönen, durchsichtigen, das Licht stark brechenden Krystallen an, und alkoholige Ätzkalilauge scheidet ihn nach einiger Zeit im wasserhellen, flüssigen Zustande aus. Der Phosphor krystallisirt übrigens nur schwierig; erkaltet er,

vorher geschmolzen, langsam, so bildet er Nadeln, Blättchen und selbst reguläre Octaeder; auch aus seinen Auflösungen in Äther, Ölen scheidet er sich allmählig krystallinisch aus. Er ist in jeder Form ein Nichtleiter der Electricität. Die möglichst feinste Zertheilung des Phosphors geschieht entweder auf die Weise, daß man ihn in eine Flasche thut, warmes Wasser darauf gießt, so daß der Phosphor schmilzt und die wohlverstopfte Flasche dann unausgesetzt bis zum Erkalten des Wassers schüttelt, wodurch man ihn in Gestalt eines feinen Pulvers erhält, — oder daß man Phosphorstückchen in einen Porcellanmörser legt, Gummischleim darauf gießt und denselben bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt, worauf man den Phosphor mit dem Schleim so lange schnell und ohne anzuhalten zusammenreibt, bis beide erkaltet sind. Böttger empfiehlt, den Phosphor in einem bis zur Hälfte mit frischem Urin angefüllten Arzneigläschen mit engem Hals über einer Lampe zu schmelzen, den Phosphor mittelst eines Holzstäbchens umzurühren und nach einigen Minuten den ganzen übrigen Raum des Gläschens mit möglichst kaltem Wasser anzufüllen. Der mit Wasser gemischte Urin erscheint jetzt von den in ihm herumschwimmenden, durch das hinzugeschüttete Wasser fest gewordenen Phosphortheilchen milchig. Das Ganze bleibt jetzt der Ruhe überlassen, wo die schneeweißen Phosphortheilchen von krystallinischem Ansehen nach und nach zu Boden sinken, von denen man durch vorsichtiges Abgießen das urinhaltige Wasser entfernt, den Phosphor noch ein paarmal mit kaltem Wasser abwäscht und denselben am besten in einem mit destillirtem Wasser angefüllten Glas an einem möglichst kühlen Ort aufbewahrt.

Das Licht bringt eine eigene Veränderung im Phosphor hervor. Wird Phosphor im luftleeren Raume oder in irgend einem durchsichtigen Körper, wie ausgekochtem Wasser, Alkohol, Stickgas, Wasserstoffgas u. s. w. eingeschlossen, dem ungefärbten oder dem violetten Lichte ausgesetzt, so verwandelt er sich in eine rothe Substanz, die specifisch leichter ist, weniger leicht schmilzt und weniger leicht brennt, als reiner Phosphor. Sehr leicht ist der Phosphor dieser Veränderung im violetten Lichte oder in Gefäßen von violettem Glase unterworfen, auch scheidet er sich in diesem Zustande aus, wenn seine Auflösung in Äther oder Ölen dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Der rothe Phosphor ist geruchlos, schwimmt auf dem Wasser, schmilzt erst über dem Siedpunkt des Wassers, leuchtet nicht an der Luft, verbrennt erst über dem Siedpunkt des Wassers langsam mit gelber Flamme, hört indessen auf zu brennen, wenn keine Wärme von außen zugeführt wird, verwandelt sich aber durch Salpetersäure rascher, als der gewöhnliche Phosphor, in Phosphorsäure.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich der Phosphor sehr begierig; er zeigt nach dem Kohlenstoff, Boron und Wasserstoff unter den nicht metallischen Stoffen die größte Affinität zu dem Sauerstoff. Im reinen Sauerstoffgas leuchtet der Phosphor zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber dann, wenn dasselbe bis zu 20° erwärmt, oder durch Verminderung des äußern Luftdrucks ausgedehnt wird. Das mit Phosphordampf beladene Sauerstoffgas leuchtet jedoch in Berührung mit Stickgas oder Wasserstoffgas, weil

diese Gase die langsame Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff bei der gewöhnlichen Temperatur bewirken; eben so leuchten die andern mit Phosphordampf beladenen Gase in Berührung mit dem Sauerstoffgas. Bei erhöhter Temperatur entzündet sich der Phosphor im Sauerstoffgase und verbrennt zu Phosphorsäure. Der Phosphor bildet übrigens mit dem Sauerstoff 1 Oxyd und 3 Säuren; letztere sind schon S. 182 abgehandelt worden. Das Oxyd bildet sich, wenn Phosphor in kochendem Wasser geschmolzen und auf denselben durch eine feine Röhre ein Strom von Sauerstoffgas geleitet wird. Der Phosphor verbrennt unter dem Wasser zu Phosphorsäure, welche sich im Wasser auflöst, und zu rothem Phosphoroxyd, welches in Gestalt zinnoberrother Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Dieser Versuch zeigt, daß da, wo die Verwandtschaften sehr stark sind, das Wasser nicht mehr löscht und Feuer mitten in seiner Masse entsteht. Nachdem man das Oxyd gesammelt hat, entfernt man den noch anhängenden Phosphor und das Wasser durch Destillation, süßt das in der Retorte verbliebene Oxyd aus und trocknet es im leeren Raume mit Schwefelsäure. Auch wenn der Phosphor an der Luft zu Phosphorsäure verbrennt, bildet sich stets etwas Phosphoroxyd.

Das Phosphoroxyd ist ein zinnoberrothes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, schwerer als Wasser, leuchtet im Dunkeln, selbst gerieben, nicht, entzündet sich erst bei der Rothglühhitze, detonirt aber mit chlorsaurem Kali durch bloße Berührung sehr heftig, zerfällt, in einer verschlossenen Röhre erhitzt, in Phosphor und Phosphorsäure, ist in Wasser, Alkohol, Äther, in den Ölen ganz unauflöslich und wird von der Salpetersäure und salpetrigen Säure mit außerordentlicher Heftigkeit unter plötzlicher Entzündung in Phosphorsäure verwandelt. Es besteht aus 3 At. Phosphor und 1 At. Sauerstoff. Es wird noch zuweilen zu den Phosphorfeuerzeugen benutzt. Man bereitet sie, indem einige trockene Phosphorstangen in ein kleines, etwas hohes Cylinderglas mit enger Öffnung gebracht werden. Das Glas wird im Sandbad etwas erhitzt und einige Minuten lang Luft durch ein Löthrohr in die Öffnung geblasen, bis die Wandungen des Glases dicht mit rothem Phosphoroxyd bedeckt sind, worauf man bis zum Erkalten mit einem Glasstab umrührt und dann das Glas verstopft. Der Phosphor brennt und verwandelt sich hier zum Theil in Phosphoroxyd und phosphorige Säure, welche mit fein zertheiltem Phosphor gemengt sind. Stößt man mit einem Schwefelhölzchen etwas ab, so entzündet sich dieses beim Herausnehmen an der Luft, indem der Phosphor, durch diese Substanzen sehr fein zertheilt und aufgelockert, der Luft viele Oberfläche darbietet, und so schnell ein rasches Verbrennen eingeleitet wird. Die Flaschen müssen wohl verstopft bleiben. Zu den gewöhnlichen Reibfeuerzeugen, Reibzunder, wird Phosphor in einem dicken Gummischleim bis zum Schmelzen erwärmt, und in einem Mörser bis zum Verschwinden aller sichtbaren Phosphortheilchen gemischt, sodann dieser Masse eine gewisse Menge fein gepulvertes, chlorsaures Kali und Salpeter zugesetzt und Schwefelhölzer hineingetaucht. Da jedes Phosphortheilchen mit Gummi überzogen ist, so wird seine Verbrennung verhindert, beim Reiben

entzündet sich der Phosphor in der Masse selbst in dem Sauerstoff des chlorsauren Kalis oder Salpeters.

Wird Phosphor in einer sehr langen und engen Glasröhre erhitzt, so umwallt ihn ein sanftes Licht, er stößt weiße Dämpfe aus, welche sich im obern Theile der Röhre verdichten und eine flockige, zusammenhängende Substanz bilden, die Steinacher für weißes Phosphororyd erklärte. Dasselbe röthet die Lakmustinktur nicht, zieht aber Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandelt sich schnell in phosphorige Säure.

Phosphor und Stickstoff gehen eine Verbindung ein. Das mit Phosphordampf vermengte Stickgas leuchtet, so wie es mit Sauerstoffgas in Berührung kommt, indem der Phosphor langsam verbrennt. Das von mehreren Chemikern behauptete Leuchten des Phosphors in reinem Stickgas scheint von einer Beimischung des Sauerstoffs herzurühren; denn in völlig reinem Stickgas leuchtet der Phosphor nicht. Die chemische Verbindung von Phosphor und Stickstoff hat Rose (Pogg. Ann. XXVIII. 529) entdeckt. Um sie darzustellen leitet man Ammoniakgas zu künstlich abgekühltem Phosphorsuperchlorür bis zur Sättigung, läßt dann über das entstandene Phosphorchlorürammoniak Kohlensäure streichen, um alle atmosphärische Luft auszutreiben, und erhitzt hierauf dasselbe in einem verschlossenen Gefäße so lange, als noch Dämpfe von Salmiak weggehen. Das Ammoniak wird vom Chlor zersetzt, so daß sich Chlorammonium bildet und sublimirt; der Stickstoff verbindet sich mit dem Phosphor zu einem bei Ausschluß der Luft feuerbeständigen Körper, der aus 1 At. Phosphor und 2 At. Stickstoff zusammengesetzt ist. Der Phosphorstickstoff stellt ein sehr leichtes, farbloses Pulver dar, welches weder Geschmack, noch Geruch besitzt, in der Glühhitze nicht schmilzt, sich auch beim Glühen an der Luft nur nach und nach zersetzt, und sich vorzüglich durch eine ganz ungewöhnliche Indifferenz gegen die meisten Reagenzien auszeichnet. — Der Phosphor verbindet sich, besonders im directen Sonnenlichte, mit dem Ammoniak zu einem bräunlich schwarzen, nach einiger Zeit gelb werdenden Pulver, welches in der Hitze roth wird und erst bei der Rothglühhitze unter Entwicklung von Ammoniak und Phosphorwasserstoffgas schmilzt.

Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Phosphor in zwei Verhältnissen und bildet eine feste und eine gasförmige Verbindung, von welcher letzterer es zwei Modificationen gibt, nehmlich das selbstentzündliche und das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas. Schmilzt man Phosphor längere Zeit in Wasserstoffgas, so verbreiten sich bloß Phosphordämpfe in demselben, ihm Knoblauchgeruch und die Eigenschaft ertheilend, in Berührung mit Sauerstoffgas zu leuchten, ohne daß eine chemische Verbindung zwischen Phosphor und Wasserstoff entsteht.

Der feste Phosphorwasserstoff bleibt beim Auflösen von Phosphorkalium in Wasser als ein gelbes oder gelbweißes Pulver zurück und schlägt sich auch aus dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgas nach einiger Zeit, besonders bei Einwirkung der Luft, nieder. Dieser Körper ist schwerer als Wasser, kann ohne Zersetzung auf 112° erhitzt werden, über diesen Punkt

aber erhitzt, zerlegt er sich in Wasserstoffgas und Phosphor; er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, oxydirt sich langsam in Wasser, die Flüssigkeit wird sauer und es entwickelt sich Wasserstoffgas, bei Berührung mit Chlor und Salpetersäure wird er augenblicklich zersetzt, durch letztere unter Entflammung; er besteht aus 1 At. Wasserstoff und 2 At. Phosphor.

Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ist zuerst im Jahr 1812 von Davy dargestellt und in neuester Zeit von Rose und Graham am genauesten untersucht worden. Es wird am reinsten bei Erhitzen der wasserhaltenden phosphorigen Säure erhalten, wo durch Zersetzung der phosphorigen Säure und eines Antheils Wasser Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure resultiren. Es entwickelt sich auch, wenn in Alkohol gelöstes Ätzkali mit Phosphor erwärmt wird, und entsteht ferner aus dem selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgas, wenn dieses dem Sonnenlichte oder der Rothglühhitze ausgesetzt wird. Dieses Gas ist farblos, riecht unerträglich nach faulen Fischen, reagirt weder sauer, noch alkalisch; sein spec. Gewicht ist 1,1846; durch glühende Glasröhren geleitet, zerlegt es sich in Wasserstoffgas und Phosphor, ist höchst verbrennlich, wirkt tödtlich auf Thiere und detonirt, in Berührung mit Sauerstoffgas erhitzt, aufs heftigste. Kalium, darin erhitzt, verwandelt sich in Phosphorkalium, und das Gas wird zu reinem Wasserstoffgas. Wasser absorbirt davon ohngefähr $\frac{1}{8}$ seines Volumens. Es besteht aus 2 At. Phosphor und 6 At. Wasserstoff, erlangt unter gewissen Umständen die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden, und zwar, wenn ihm $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{10000}$ salpetrige Säure beigemischt wird, oder wenn manche Verbindungen dieses Gases mit Chlormetallen in flüssigem Ammoniak zersetzt werden. Diese Eigenschaft wird ihm wieder genommen, wenn es mit etwas Ätherdampf oder geringen Quantitäten von flüchtigen Ölen gemischt wird, oder wenn man Kalium oder Kaliumamalgam, Quecksilberoxydul, arsenige Säure, Vitriolöl, Arsenikſäure, gut durchgeglühte Holzkohle, Thon, lufthaltenden Gyps damit einige Zeit in Berührung läßt. Zusatz von Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlensäuregas, ölbildendem Gas, Schwefelwasserstoffgas, Ammoniakgas heben ebenfalls seine Selbstentzündlichkeit auf.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas wird erhalten, wenn man in einer kleinen Tubulatretorte 2 Theile concentrirte Ätzlauge mit 1 Theil in kleine Stückchen geschnittenem Phosphor kocht. Der gebogene Hals der Retorte ist in ein Gefäß mit Quecksilber zu leiten, und das sich entbindende Gas in mit Quecksilber angefüllten Flaschen aufzufangen. Auch durch Erhitzen des Phosphorcalciums mit verdünnter Salzsäure wird dieses Gas gewonnen. Es entwickelt sich auch bei Bereitung des Phosphors, ferner beim Abdampfen nicht völlig mit Sauerstoff gesättigter Phosphorsäure (Unterphosphorsäure), wo man gegen Ende zuweilen eine glänzende Verbrennung bemerkt. Es scheint sich in der Natur zuweilen als Ursache der Irrwische und ähnlicher Leuchterscheinungen vorzufinden. Man kann das Gas auch über Wasser, aus welchem die atmosphärische Luft durch Auskochen entfernt worden ist, oder noch besser über einer gesättigten Kochsalzauflösung

auffangen. Da dieses Gas bei der Berührung des atmosphärischen Gases sich entzündet, so entstehen auch im Entwicklungsgefäße abwechselnde Blitze und Flammen, so lange, bis aller Sauerstoff in demselben verzehrt worden ist. Die Bereitung desselben erfordert daher immer einige Vorsicht, und es ist am besten, die Luft der Gasentwicklungsgefäße vorher durch wiederholtes Eintauchen brennender Schwefelhölzer vom größten Theil des Sauerstoffs zu befreien. Das auf die angegebene Weise gewonnene Phosphorwasserstoffgas ist aber stets mit Wasserstoffgas gemengt, das bei Absorption des Phosphorwasserstoffgases durch Kupfervitriollösung zurückbleibt; ausserdem enthält es in allen Fällen, wo es sich im feuchten Zustande verflüchtigt, noch eine gewisse Quantität mit übergerissenen freien Phosphor, der sich aber bei Austrocknung des Gases mittelst Hindurchleiten durch Chlorcalcium zugleich mit der Feuchtigkeit absetzt.

Bei der Darstellung des von selbst sich entzündenden Phosphorwasserstoffgases findet folgender Vorgang statt: Der Phosphor zerlegt mit Hülfe des Kalis das Wasser; es bildet sich phosphorsaures Kali, welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, und Phosphorwasserstoffgas, welches entweicht. Kommt Phosphorcalcium mit Salzsäure in Berührung, so tauschen beide Stoffe ihre Bestandtheile gegenseitig aus, aus welcher Umtauschung Phosphorwasserstoffgas und Chlorcalcium hervorgehen. Die Beimischung von Wasserstoffgas erfolgt dadurch, daß sich gleichzeitig auch unterphosphorigsaures Kali bildet, welches durch Einwirkung des Wassers sich in phosphorsaures Kali umwandelt, wobei Wasserstoffgas entweicht.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ist farblos; sein Geruch ist aber noch weit unangenehmer, als der des sich nicht von selbst entzündenden Phosphorwasserstoffgases; es hat einen bittern Geschmack, ist untauglich zur Respiration und zur Unterhaltung des Verbrennens, zeichnet sich aber durch die merkwürdige Eigenschaft aus, sich von selbst mit einem Knall zu entzünden, wenn es mit der atmosphärischen Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung kommt. Jede Blase dieses Gases, wenn sie aus dem Wasser hervorkommt, verbrennt mit einem kleinen Knall und heller Flamme, wie Phosphor. Läßt man das Phosphorwasserstoffgas in ein mit Sauerstoffgas angefülltes Gefäß treten, so erfolgt Entzündung mit einer glänzenden blauweißen Farbe, welche sich durch die ganze Masse erstreckt, nebst einem so starken Knall, daß gewöhnlich die gläsernen Gefäße zersplittert werden. In der Rothglühhitze, so wie am Sonnenlicht, setzt es festen Phosphorwasserstoff ab und verliert dann seine Selbstentzündlichkeit. Dieselbe verliert es auch durch alle oben bei dem sich nicht von selbst entzündenden Phosphorwasserstoff aufgeführten Substanzen. Völlig trocknes Gas, ohne alle Berührung mit Wasser, verändert sich durch zerstreutes Licht gar nicht, und selbst durch ziemlich intensives, directes Licht nur unvollständig; so wie aber Wasser hinzukommt, wird die Wirkung vollständig. Ausgekochtes Wasser absorbirt etwas von demselben und erhält dadurch eine gelbe Farbe, einen herben, unangenehmen Geschmack und einen strengen, widrigen Geruch. Bringt man diese Auflö-

sung mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so wird sie zersetzt; in der Siedhitze entweicht aber das Gas unzersetzt. Dieses Phosphorwasserstoffgas hat mit dem vorigen, sich nicht von selbst entzündenden Gas gleiche Zusammensetzung. Die Selbstentzündlichkeit ist nach Leverrier der Beimischung einer äußerst geringen Menge einer neuen Phosphorwasserstoffverbindung zuzuschreiben, welche mehr Wasserstoff, als der feste Phosphorwasserstoff, und weniger, als das Gas enthält. Diese Substanz, welche von selbst entzündlich ist, theilt dem gewöhnlichen Phosphorwasserstoffgas diese Selbstentzündlichkeit mit. Obgleich das Phosphorwasserstoffgas weder sauer, noch basisch reagirt, so verhält es sich doch zum Theil gleichsam basisch und zeigt nach Rose manche Analogie mit Ammoniak. Es verbindet sich nehmlich, wie dieses, mit mehreren Chlormetallen (Chlortitan, Chlorzinn u. s. w.), so wie mit Jodverbindungen (z. B. Hydriodsäure) zu zum Theil den analogen Ammoniakverbindungen ähnlichen Produkten. So entsteht hydriods. Phosphorwasserstoff beim Zusammenkommen von hydriods. und Phosphorwasserstoff-Gas, welcher in Würfeln krystallisirt, die flüchtig sind, ähnlich dem Salmiak, aber an der Luft zerfließen, wobei sie Phosphorwasserstoff entwickeln.

Die gasförmigen Verbindungen des Phosphors und des Schwefels bieten in ihrem Verhalten gegen einige Metallauflösungen große Ähnlichkeit dar. Aber fast nur die Kupferoxydlösung gibt mit Phosphorwasserstoffgas ein Phosphormetall. Andere Metallauflösungen, wie die des Goldes und des Silbers, geben, mit Phosphorwasserstoffgas behandelt, nur metallisches Gold und Silber, und die Auflösungen der meisten andern Metalle werden gar nicht durch dieses Gas gefällt. Eine merkwürdige und ganz besondere Ähnlichkeit zwischen Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas findet indessen in dem Verhalten beider gegen Quecksilberauflösungen statt; die Niederschläge, welche das Phosphorwasserstoffgas darin hervorbringt, bestehen aus Verbindungen von Phosphorquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze; sie gehen aber bei Anwendung eines Überschusses von Phosphorwasserstoffgas nicht in reines Phosphorquecksilber über, während ein Übermaß von Schwefelwasserstoffgas alle Verbindungen von Schwefelquecksilber mit einem Quecksilbersalze in reines Schwefelquecksilber umändert.

Phosphor und Chlor verbinden sich in 2 Verhältnissen mit einander. Bringt man Phosphor bei der gewöhnlichen Temperatur in Chlorgas, so entzündet sich der Phosphor und brennt mit blassem grünlichem Lichte unter Funkenwerfen, und es entsteht, je nach dem Verhältnisse, Chlorphosphor im Maximum oder im Minimum.

Chlorphosphor im Minimum (Phosphorchlorür) erhält man, wenn trocknes Chlor langsam in eine erwärmte Retorte, in welcher Phosphor enthalten ist, und mit welcher eine erkältete Vorlage in Verbindung steht, geleitet wird; die Verbindung destillirt über und stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, von 1,45 spec. Gew., die an der Luft weiße Nebel bildet, der Salzsäure ähnlich riecht und mit Wasser schnell unter Erhitzung in Salzsäure und phosphorige Säure zerfällt. Sie besteht aus 2 At. Phosphor und

6 At. Chlor. Bringt man sie in ein Gefäß, welches Chlor enthält, so wird sie in Phosphorchlorid verwandelt. Davy erhielt das Phosphorchlorür, als er Phosphordampf durch in einer Röhre erhitzten Quecksilbersublimat oder Calomel leitete.

Chlorphosphor im Maximum, Phosphorchlorid, bildet sich, wenn überschüssiges Chlor mit Phosphor in Berührung kommt. Er ist ein schneeweißes Pulver, von großer Flüchtigkeit und erhebt sich bei einer Temperatur, welche weit niedriger, als der Siedpunkt des Wassers ist, als Dunst. Bei einem verstärkten Druck läßt sich das Phosphorchlorid schmelzen und krystallisirt dann in Prismen, welche durchsichtig sind. Auf Wasser wirkt es heftig ein, damit schnell Phosphorsäure und Salzsäure bildend; wird es einer Lichtflamme genähert, so erzeugt es Flamme; läßt man es mit Sauerstoffgas durch eine rothglühende gläserne Röhre hindurchgehen, so wird es in Phosphorsäure und Chlorgas zersetzt. Das Phosphorchlorid besteht aus 2 At. Phosphor und 10 At. Chlor. — Die beiden Verbindungen des Phosphors mit Chlor sind von durchdringend scharfem Geruch und vereinigen sich mit trocknem Ammoniakgas zu weißen, festen Gemischen, welche beim Erhitzen Phosphorstickstoff zurücklassen. — Wenn Phosphorchlorid mit Ammoniakgas gesättigt und die entstehende weiße Masse mit Wasser destillirt wird, so geht mit den Wasserdämpfen ein krystallinischer, weißer Körper über, welcher Chlor, Phosphor und Stickstoff enthält. Dieser Körper krystallisirt aus Äther in großen, durchsichtigen, regelmäßigen, sechsseitigen Säulen, ist ziemlich hart und glänzend, von einem schwachen, eigenthümlichen Geruch, schmilzt über 81° und sublimirt, wird übrigens weder von Säuren, noch Alkalien angegriffen.

Gegen Brom verhält sich der Phosphor, wie gegen Chlor. Die Verbindungen sind den analogen Chlorverbindungen sehr ähnlich; die feste ist aber gelb. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe; sie zerfallen mit Wasser in Hydrobromsäure und phosphorige oder Phosphor-Säure.

Jod und Phosphor haben starke Verwandtschaft zu einander. Die Verbindung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp. unter starker Erhitzung und fast jedesmaliger Feuerentwicklung. Gazzaniga hat gefunden, daß Phosphor und Jod bei gegenseitiger trockner Berührung selbst dann in (mehr oder weniger violette, von weißem Rauch umgebene, ziemlich lange anhaltende) Flamme ausbrechen, wenn sie durch Umgeben mit Frostgemisch auf 20—24 R. unter Null erkaltet sind. Ein Theil des Jods wird immer hiebei in verbundenem Zustande verflüchtigt. Die Produkte sind immer fest, theils schwarzgrau krystallinisch, theils pomeranzengelb, in der Hitze flüchtig.

Schwefel und Phosphor verbinden sich leicht in allen Verhältnissen, oft selbst unter Wasser mit Feuerentwicklung. Beim Zusammenschmelzen beider Stoffe unter Wasser darf man nur kleine Quantitäten anwenden, weil in dem Augenblicke ihrer Vereinigung das Wasser zuweilen mit Explosion zersetzt wird. Wenn man Phosphorchlorür der Wirkung von Phosphorwasserstoffgas in der Hitze aussetzt, so entbindet sich Wasserstoffgas, und es bleibt

Phosphorschwefel als eine gelbe feste Substanz ohne Anschein von krystallinischer Structur zurück, welche das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Phosphorsäure. Gleiche Theile Schwefel und Phosphor bilden ein bei gewöhnlicher Temperatur tropfbares Gemisch, das sich destilliren läßt und weit verbrennlicher ist, als der Phosphor. Setzt man der erwärmten, flüssigen Verbindung noch mehr Schwefel oder Phosphor zu, so krystallisirt nach einiger Zeit der überschüssige Schwefel oder Phosphor heraus. Chlorphosphor geht mit Schwefel eine Verbindung ein. Sie entsteht durch Zuleiten von Phosphorwasserstoffgas zu gereinigtem Chlorschwefel unter Entbindung von Salzsäure. Der Chlorschwefel verwandelt sich dabei in eine sehr zähe, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Wasser allmählich unter Absatz von Schwefel und Geruch nach Schwefelwasserstoff zersetzt wird. — Leitet man lange Phosphorwasserstoffgas über 4tes Schwefelkalium, so verwandelt sich das Schwefelkalium in eine weiße, an der Luft zerfließliche, durch Wasser zersetzbare Masse, welche ein Phosphor-Schwefel-Kalium darstellt.

Phosphor und Kalium gehen zusammen eine Verbindung ein, unter Entwicklung von Licht; sie wirken aber mit weniger Energie auf einander, als Schwefel und Kalium. Phosphorkalium entsteht auch durch Glühen der verglasten Phosphorsäure mit Kalium, so wie durch Erhitzen des Kaliums in Phosphorwasserstoffgas. Diese Verbindung ist eine dunkelchocoladebraune Substanz ohne Metallglanz; erhitzt man sie aber mit einem großen Übermaß von Kalium, so verwandelt sich die Farbe derselben in dunkelgrau, und sie erhält einen beträchtlichen Glanz. An der Luft erhitzt, verbrennt das Phosphorkalium mit heller Flamme zu phosphorsaurem Kali. In Wasser geworfen, entwickelt es rasch, unter einiger Explosion, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, scheidet festen Wasserstoffphosphor aus und bildet unterphosphorigsaures Kali. Das Natrium verhält sich zu dem Phosphor auf ähnliche Art, wie das Kalium. Wird Phosphor mit concentrirter Ätzlauge erhitzt, so entbindet sich Phosphorwasserstoffgas, und das Wasser enthält phosphorsaures Kali aufgelöst. Auch wenn Phosphor mit Ätzammoniakflüssigkeit erhitzt wird, entbindet sich Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorcalcium wird erhalten, wenn man auf in einem Glaskolben über der Alkohollampe bis zum Rothglühen erhitzte reine Kalkerde kleine Stückchen Phosphor wirft, oder über glühende Kalkerde Phosphordämpfe leitet. Am besten bewerkstelliget man diese Verbindung auf die Weise, daß man gebrannten Kalk in einem enghalsigen, steinernen Gefäß vorsichtig bis zum Rothglühen erhitzt, und dann nach und nach den fünften Theil von so viel Phosphor, als der Kalk beträgt, zu einzelnen Stangen einträgt und jedesmal das Gefäß bedeckt. Ein Theil des Phosphors verbrennt hierbei; der größte Theil desselben geht aber mit dem Radical der Kalkerde (Calcium) in Verbindung, zugleich wird aber auch phosphorsaure Kalkerde erzeugt. Auch Cone (Pharmac. Centr. B. 1831. S. 63) hat eine, wiewohl etwas complicirte, Bereitung des Phosphorcalciums angegeben. Das Phosphorcal-

cium besitzt eine röthlichbraune Farbe, ist bei abgehaltener Feuchtigkeit ohne Geruch, zersetzt das Wasser sehr schnell, daraus Phosphorwasserstoffgas entwickelnd, das mit Geräusch und Flamme zerplatzt, während die gleichzeitig gebildete unterphosphorige Kalkerde in Wasser gelöst zurückbleibt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Glühen; wird es bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft liegend feucht, so entzündet es sich; daher es sorgfältig vor aller Feuchtigkeit geschützt werden muß. Wird es mit Salzsäure übergossen, so entbindet sich daraus Phosphorwasserstoffgas in großer Menge.

Der Phosphor verbindet sich auch mit dem Baryum und Strontium zu dem Phosphorcalcium ähnlichen Gemischen. Mit den Radicalen der eigentlichen Erden scheint der Phosphor sich nicht verbinden zu können. Mit den Metallen verbindet sich der Phosphor zu Phosphormetallen. Diese Verbindungen können auf einem der nachstehenden Wege bereitet werden: 1.) Man erhitzt das zerkleinerte Metall in einem hessischen Schmelztiegel bis zum Rothglühen, die leichtflüssigen Metalle aber erhitzt man nur etwas weniger stark, als erforderlich ist, sie in Fluß zu bringen, und wirft nun den sorgfältig mit Löschpapier abgetrockneten Phosphor in Stücken von 3 bis 4 Gran mit Hülfe einer kleinen Zange in den Tiegel. Ein Theil des eingetragenen Phosphors wird verbrennen, der andere aber sich mit dem Metalle verbinden. Man fährt mit dem Eintragen des Phosphors so lange fort, bis das Metall nichts mehr davon aufnimmt. Um die Verbindung des Phosphors mit dem Zink zu bewerkstelligen, muß man zugleich mit dem Phosphor etwas Harz auf das Zink werfen, um die Oxydation des Zinks zu verhindern. — Das zweite Verfahren besteht darin, daß man gleiche Theile verglaste Phosphorsäure und verkleinertes Metall in einem bedeckten Schmelztiegel heftig erhitzt. Dieses Verfahren ist aber nur bei sehr oxydirbaren Metallen, als dem Eisen, Zinn, Mangan u. s. w. anwendbar. Das auf diese Weise entstehende Phosphormetall wird als ein glänzendes Korn erhalten; das dabei sich zugleich mit bildende phosphorsaure Metall begibt sich, mehr oder weniger verglast, auf die Oberfläche des Phosphormetalls. — Das dritte Verfahren unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, daß man dem Phosphorglase und Metall $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Kohlenpulver zusetzt. Dieses Verfahren kann zur Bereitung aller Phosphormetalle, mit Ausnahme derer, die in einer hohen Temperatur zerstört werden, dienen. Die Kohle, der Phosphorsäure den Sauerstoff entziehend, bildet Kohlensäure, und der hergestellte Phosphor tritt mit dem Metall in Verbindung. Endlich entstehen 4.) auch Phosphormetalle beim Glühen der phosphorsauren Metalloxyde mit Kohle, einige auch durch Hineinleiten des Phosphorwasserstoffgases in die Metallauflösung.

Die Phosphormetalle sind fest und geruchlos, besitzen meistens einen Glanz, sind spröde, mit Ausnahme der des Zinks, Bleis und Zinnes; sie sind sämmtlich ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, mehr oder weniger schmelzbar, und zwar leichtflüssiger, als das Metall, welches als Bestandtheil in diese Zusammensetzung eingeht, wenn dasselbe strengflüssig ist; hingegen sind sie schwerer schmelzbar, wenn das Metall sehr leichtflüssig ist. Die meisten

dieser Verbindungen krystallisiren; es scheint auch, daß einige derselben durch Einwirkung einer sehr starken Hitze, wenigstens zum Theil (in verschlossenen Gefäßen) zersetzt werden. An trockner Luft verändern sich die Phosphormetalle, bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich; dagegen werden sie beim Glühen unter Luftzutritt zerlegt, wobei sich sowohl der Phosphor, als auch das Metall, wofern letzteres nicht sehr schwer oxydirbar ist, mit dem Sauerstoff verbinden.

Der Phosphor wird in der Heilkunde sowohl innerlich, als äußerlich angewendet. Die Löslichkeit des Phosphors in den verschiedenen Auflösungsmitteln desselben hängt im Allgemeinen sehr von der Temperatur ab. Da der Phosphor, namentlich im fein zertheilten Zustande, den Sauerstoff sehr lebhaft angreift, so darf man ihn nur in sehr geringer Menge den Arzneien beimischen, indem er sich sonst in phosphorige Säure verwandelt. — Das phosphorhaltige Öl oder Phosphorliniment (Oleum phosphoratum seu Linimentum phosphoratum) wird erhalten, wenn man 12 Gran gut abgetrockneten und fein zerschnittenen Phosphor in einer Phiole mit einer Unze Oliven-, Mohn- oder Mandelöl übergießt, und das Glas so lange in warmes Wasser hält, bis der Phosphor geschmolzen ist, dann das verstopfte Gefäß so lange, bis der Phosphor aufgelöst erscheint, anhaltend schüttelt. Nach Bucholz lösen 100 Th. Mohnöl 3 Th. Phosphor auf. Das erkaltete Öl gießt man vorsichtig von dem etwa unaufgelöst gebliebenen oder ausgeschiedenen Phosphor ab und bewahrt es in kleinen, gut verschlossenen Gläsern an einem dunklen Ort auf. Es hat die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten. — Ein phosphorhaltiges Fett ist auf ähnliche Weise darzustellen; man schmelzt 50 Theile Schweinefett im Wasserbade, setzt 1 Theil Phosphor zu, nimmt die Flasche, wenn der Phosphor gelöst ist, aus dem Wasserbade und schüttelt anhaltend bis zum Erkalten. Um den Phosphor zu Salben recht fein reiben zu können, setze man ein wenig Schwefel zu. — Der phosphorhaltige Äther ist schon oben S. 290 beschrieben worden. — Die Phosphor-Emulsion, die aus mit Eygelb oder Gummischleim abgeriebenem Phosphor und Wasserzusatz bereitet wird, enthält trotz aller darauf verwendeten Sorgfalt, da sich der Phosphor immer an die Pistille anzulegen pflegt, immer nur mechanisch fein zertheilten Phosphor. Es ist daher zweckmäßiger, das phosphorhaltige Öl mit Gummischleim zu verbinden und dann die erforderliche Quantität Wasser zuzusetzen.

Pigmenta. Farbstoffe.

Die Farbstoffe des Pflanzen- und Thierreichs sind indifferente, eigenthümliche, einfach organische Verbindungen von ganz selbstständiger Färbung, von denen wir aber nur wenige im ganz reinen Zustande kennen. In ihren Eigenschaften schließen sie sich theils den extractivstoffartigen, theils den harzartigen Substanzen an, theils besitzen sie ein ganz eigenthümliches Verhalten.

Viele derselben kommen als solche in den organischen Körpern schon gebildet vor, aus diesen zum Theil als Säfte ausfließend und an der Luft erhärtend. Öfters präeristiren diese farbigen Substanzen in den organischen Körpern nicht als solche, sondern werden erst durch Lufteinfluß, Wasser u. s. w. gebildet. Die extractivstoffartigen Farbstoffe werden mit Wasser oder verdünntem Alkohol ausgezogen, die harzartigen dagegen mit Alkohol, Äther oder alkalischen Flüssigkeiten. Die ausgezogenen oder gebildeten farbigen Substanzen werden am häufigsten zum Färben, wenige nur als Arzneimittel gebraucht. Sie erleiden von Chlor, gewöhnlich auch vom Sonnenlichte, von einer hohen Temperatur, von Salpetersäure u. s. w. eine Zerstörung. Auch schweflige Säure bleicht die meisten Pflanzenfarben, indem sie ihnen entweder Sauerstoff entzieht und so die Farbe zerstört wird, oder indem sie sich mit ihnen zu farblosen Verbindungen verbindet, die durch andere Stoffe wieder zerlegt werden (s. Acid. sulphuros. S. 212). Übrigens haben die Farbstoffe in der Regel keine oder nur geringe Verwandtschaft zu Säuren, und diese sind gewöhnlich nur im Stande, die Farbe zu vermindern oder zu erhöhen, oder zu verändern, oder die farbige Substanz aus ihrer wässerigen Lösung niederzuschlagen. Gegen Basen haben aber mehrere derselben ziemlich starke Verwandtschaft und gehen mit ihnen zuweilen schöngefärbte Verbindungen (Lackfarben) ein. Durch Alkalien werden viele Farben auf eine den Säuren entgegengesetzte Weise verändert; daher ihre Anwendung als Reagentien. Aus den Versuchen Kuhlmann's geht hervor, daß der Sauerstoff die Hauptbedingung der organischen Färbung ist, und durch seine Entziehung mittelst desoxydirender Stoffe, vorzüglich bei blauen und rothen Farben, weniger bei gelben und grünen, beim Chlorophyll gar nicht, die Färbung aufgehoben oder geändert, durch dessen erneuerten Zutritt aber, wenn nicht vollkommene Zerstörung statt gefunden hatte, wieder hergestellt wird. — Rothe und blaue Blumen, welche durch schweflige Säure entfärbt worden sind, erhalten durch Chlorgas ihre Farbe wieder.

Der extractive Farbstoff oder farbige Extractivstoff kommt besonders häufig im Pflanzenreiche, nur selten im Thierreiche vor. Blüthen und Früchte der Pflanzen sind vorzugsweise sein Sitz. Da er in Wasser und verdünntem Alkohol löslich ist, so werden die ihn enthaltenden Substanstanzen mit diesen Flüssigkeiten ausgezogen; doch muß er dann noch von den andern, gleichzeitig mit ihm gelösten Stoffen geschieden werden, was aber große Schwierigkeiten hat und Ursache ist, daß die meisten Farbstoffe noch nicht rein haben dargestellt werden können. Manche Farbstoffe, die eine den Säuren annähernde Natur haben, lassen sich durch essigsaures Blei trennen, indem sich der Farbstoff mit dem Bleioxyd nach Ausscheidung der Essigsäure oder auch mit dem unzersetzten Salze verbindet und dann durch Schwefelwasserstoff davon abgeschieden werden kann. Selten ist jedoch der auf diese Weise dargestellte Farbstoff ganz rein, sondern gewöhnlich noch mit Gerbstoff oder Extractivstoff verbunden. Der ganz reine extractive Farbstoff erscheint krystallinisch; gewöhnlich bildet er aber eine mehr oder weniger dunkel

Masse, die zerrieben ein lebhaftes gelbes, rothes oder blaues oder aus diesen Farben gemischtes Pulver gibt. Er ist geruchlos, besitzt meist einen herben, manchmal einen süßlichen Geschmack (welcher letztere jedoch auf nicht völlig getrennten Zucker hindeutet) und löst sich in Wasser und wässerigem Alkohol mit seiner eigenthümlichen Farbe auf. In absolutem Alkohol, Äther und Öleu ist er meist völlig unauflöslich.

Der harzige Farbstoff findet sich am häufigsten im Pflanzenreiche, kommt jedoch auch im Thierreiche vor und wird erhalten durch Ausziehen mit Alkohol oder Äther und Abdampfen oder Fällung daraus durch Wasser, oder durch Ausziehen mit verdünnter Ätzlauge und Fällung mit einer Säure. Die verschiedenen Beimischungen, mit denen er vorkommt, machen jedoch manche Modifikation bei seiner Darstellung nöthig. Der harzige Farbstoff ist dunkel gefärbt, theils pulverig, theils vom Ansehen eines Hartharzes oder eines Weichharzes, schmilzt meist in der Wärme; Wasser löst ihn entweder gar nicht, oder nur sehr wenig, Alkohol meist sehr leicht; Äther, flüchtige und fette Öle lösen einige Arten, andere nicht.

Über die Farben der Blüthen äußert sich Marquart (dessen Abh. über die Farben d. B.) dahin, daß es eigentlich nur 2 Blumenfarbstoffe, Anthokyan und Anthoxanthin, gebe. Ersterer blau, von extractivstoffiger Art; letzterer gelb, weniger veränderlich, harzartiger Natur. Beide entstehen aus dem Chlorophyll durch den Vegetationsproceß und zwar ersterer durch Entziehung von Wasser oder dessen Elementen, letzterer durch Aufnahme von Wasser. Die beiden Farbstoffe erzeugen alle Farbennüancen dadurch, daß sie entweder allein oder in Verbindung unter einander und mit andern Stoffen vorkommen. Ausser diesen beiden Farbstoffen kommt in den rein weißen für sich, in gefärbten neben den andern Farbstoffen ein weißer oder sehr wenig gefärbter Extractivstoff, wahrscheinlich nichts als der farblose Zellensaft, und ein wenig gelblich gefärbtes Harz (Blumenharz) vor. Das Anthoxanthin läßt sich, wenn es mit Blumenharz zusammen vorkommt, kaum von diesem trennen. Der farblose Extractivstoff ist leicht von Anthoxanthin, schwer von Anthokyan zu trennen. Die Scheidung der beiden Farbstoffe von einander macht keine Schwierigkeit. — Man erhält die Farbstoffe nach Marquart leicht, wenn man die frischen, von Kelchen, Staubfäden und Fruchtknoten wohl gereinigten Blumenblätter bei 12 — 20° R. mit Alkohol von 85 PC. im Dunkeln digerirt. Rothe und violette Blumen werden dadurch stets erschöpft. Nur bei einigen gelben Blumen ist absoluter Alkohol und Äther, bei andern ein schwächerer Alkohol nöthig. Die so erhaltenen Tinkturen, welche bei gelben Blumen gelb, bei blauen Blumen farblos oder röthlich, selten blau oder grün, bei violetten Blumen farblos oder röthlich, bei rothen Blumen farblos, gelblich, röthlich oder auch ganz roth sind, und im farblosen Zustande von Säuren geröthet, von Alkalien gebläut oder gegrünt werden, verdampft man bei gelinder Wärme und erhält dadurch einen Rückstand, der meistentheils aus einem extractiven und einem harzigen Bestandtheil (und zwar bei gelben Blumen meist aus Anthoxanthin und

farblosem Extractivstoff, bei blauen, violetten und rothen aus Anthokyan und Blumenharz) zusammengesetzt ist, und durch Wasser getrennt werden kann. Der extractive Theil ist Anthokyan oder farbloser Extractivstoff, der harzige Anthoxanthin oder Blumenharz.

Die farbigen Substanzen werden nach der Beschaffenheit ihrer Farbe und nach den Pflanzen oder den Pflanzentheilen, aus welchen sie gewonnen werden, benannt und eingetheilt.

I. Blaue Farbstoffe.

Die blauen Farbstoffe sind extractartiger Natur und finden sich meistens in den Blüthen der Pflanzen; in andern Pflanzentheilen, wie Blättern, Wurzeln, Früchten, sind verhältnißmäßig nur wenige vorhanden. Als besondere Arten des blauen Farbstoffs sind das Lackmus und der Indigo anzusehen. Rein blaue Blüthen finden sich im Allgemeinen seltner, als rothe und violette; manche, welche rein blau zu seyn scheinen, spielen bei näherer Untersuchung ins Violette. Auch viele weiße Blumen enthalten ein wenig Blau; so werden die meisten weißen Blumenblätter durch Alkalien gegrünt, und die geistige Tinktur weißer Blumen von Digitalis purpurea, welche blaßgelb erscheint, wird durch Säuren schwach geröthet, durch Alkalien schwach gegrünt. Nach Lerson wird auch das Blau der Blumen durch Alaun gegrünt. Nach Dierbach lassen sich die blauen Pflanzenfarben in zwei Reihen theilen: a.) blaue Farbstoffe der Blüthen und Früchte; man könnte sie Naturblau nennen, da die Farbe schon während des Lebens der Pflanze ausgebildet ist, wie z. B. in den Blumenblättern der Viola odorata, Iris germanica, Aquilegia vulgaris, der Kornblume ꝛc., b.) blaue Farbstoffe der Ernährungsorgane (Wurzeln, Stengel, Blätter). Sie sind selten während des Lebens ausgebildet, sondern scheinen sich durch eine anfangende chemische Entmischung zu entwickeln. Diese Stoffe könnte man chemisches Pflanzenblau nennen. Hieher gehören der Indig und das Lackmus. Hünefeld will die blauen Farbstoffe, welche schon in der lebenden Pflanze als solche erscheinen (Dierbach's Naturblau), actuell organische, das chemische Pflanzenblau Dierbach's Destructionsfarben genannt wissen, von letztern jedoch Indigo und Lackmus als Entmischungsfarben abschneiden. Die blauen Farbstoffe sind sämmtlich in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, werden durch Licht ꝛc. leicht zerstört, daher viele blaue Blumen schon beim Trocknen ausbleichen, durch Säuren in roth, durch Alkalien in grün, dann gelb umgeändert und durch Bleiessig aus ihren Lösungen blau oder blaugrün gefällt. Gewöhnliches Brunnenwasser, wenn es kohlensaure Kalkerde oder Alkalien enthält, reagirt auf das Pflanzenblau, wie verdünnte Alkalien; es verdunkelt also dieselben und verwandelt sie endlich in Grün. Diese Wirkung kann auch destillirtes Wasser äußern, wenn es aus Brunnenwasser destillirt worden ist, welches kohlensaures Ammoniak enthält. Reines destillirtes Wasser nimmt den Farbstoff mit blauer oder blaurother

Farbe auf. Die wässerigen Lösungen des blauen Farbstoffs sind von verschiedener Beständigkeit, was an den verschiedenen Stoffen liegt, die das Wasser ausserdem aufnimmt.

Von den blauen Farbstoffen der Blüthen ist in pharmaceutischer Beziehung der blaue Farbstoff der Veilchen besonders merkwürdig, der in einem besondern Artikel (s. Syrup. Violar.) näher betrachtet werden wird. An diesen reiht sich auch der Farbstoff anderer officineller Pflanzen, z. B. der Glockenblume, Lavendel, Aquifolium rc. an. Auch manche rothe Blüthen sind eigentlich blau und haben die rothe Farbe einer vorherrschenden Säure zu verdanken.

Der blaue Farbstoff der Beeren findet sich meist nur in der Oberhaut, bei Actea spicata und Ligustrum vulgare aber auch im Fleisch. Mehrere rothe Pflanzensäfte werden als Arzneimittel angewendet, z. B. der Saft der Heidelbeeren, der Maulbeeren, der Hollunderbeeren (s. Syrupi).

Das Blau der Wurzeln scheint mit dem der Beeren übereinzukommen; der nehmliche Fall findet auch wohl mit dem Blau der Blätter statt. Der Farbstoff des braunen Kohls, mit dem der Veilchen übereinkommend, wird als Reagens auf die Säuren angewandt.

Das Lakmus ist das durch Einwirkung von Ammoniak auf Flechtenroth entstandene Flechtenblau, auf welches wir weiter unten bei Betrachtung der rothen Farbstoffe zurückkommen werden.

Der Indigo ist schon oben Seite 843 abgehandelt worden.

II. Gelbe Farbstoffe.

Die Farbstoffe, welche unter dieser Rubrik zu betrachten sind, haben nicht alle eine gelbe Farbe, sondern manche derselben, wie z. B. das Fernambucgelb, eine ins Rothe, andere eine ins Braune, manche auch eine ins Grüne ziehende Farbe.

Der gelbe Farbstoff der Blüthen, das Anthoxanthin, ist harzartiger Natur, weniger durch Reagentien veränderlich, als der blaue Farbstoff, läßt sich zuweilen schon durch Wasser, zuweilen nur durch Äther ausziehen; in den meisten Fällen ist er jedoch in Wasser unlöslich, in gewöhnlichem Alkohol löslich. Diese Verschiedenheiten hängen wahrscheinlich von der Art der Verbindung ab, in welcher der gelbe Farbstoff vorhanden ist. Äther, ätherische und fette Öle lösen ihn allemal auf. Vitriolöl färbt das trockne Anthoxanthin dunkelindigblau; die Farbe geht später in dunkelroth über und verschwindet, sobald die Säure Wasser anzieht. Alkalien wirken wenig darauf ein.

Die im Herbst gelb gewordenen Blätter der Pflanzen enthalten einen eignen gelben Farbstoff, den Berzelius Xanthophyll genannt hat.

Die gelben Farbstoffe sind theils extractiver, theils harziger Natur.

Zu den erstern gehören:

Das Morin von Chevreul aus Morus tinctoria erhalten. Es krystallisirt in gelben Nadeln und oxydirt sich, eine orangerothe Farbe annehmend,

wenn es in seiner Auflösung der Luft ausgesetzt wird. Man kennt auch ein weißes Morin, das in blassen Krystallen anschießt, und dessen wässerige Lösung durch schwefelsaures Eisenoxyd granatroth gefärbt wird.

Das Quercitronengelb, aus dem Holze von Quercus tinctoria dargestellt. Die mittlere Rinde dieses Baums, welche diesen Farbstoff enthält, kommt im gemahlenen Zustande unter dem Namen Quercitron in den Handel. Wasser zieht den gelben Farbstoff daraus aus, der durch Verdampfen des Auszugs zur Krystallisation, Auflösen der Krystalle in Alkohol und Verdampfen rein dargestellt werden kann. Das Quercitrongelb bildet dem Mussivgolde ähnliche Lamellen und Schuppen, ist in Wasser und Äther schwer löslich, leichter in Alkohol, und ist dem Morin übrigens sehr ähnlich. Auf durch Kalk gebräuntes Curcumäpapier reagirt es schwach sauer; setzt man die wässerige Lösung desselben der Luft aus, so bekommt sie einen Stich ins Rothe. Mit Alaunauflösung gibt das Quercitrin eine sehr langsam sich abscheidende, schön gelbe Verbindung.

Das Waugelb, Lutolin, in allen Theilen der Reseda lutea enthalten, ist flüchtiger Natur und kann durch Sublimation in gelben, durchscheinenden, nadelförmigen Krystallen erhalten werden. In Wasser ist es nur wenig, leichter in Alkohol und Äther löslich. Mit Kalilauge nimmt es ein goldgelbe, an der Luft allmählig braun werdende Farbe an. Gegen Lakmus verhält es sich mehr sauer, als basisch.

Das Saflorgelb ist im Carthamus tinctorius neben einem rothen, harzigen Farbstoff enthalten. Es wird in nicht ganz reinem Zustande als eine dunkelbraungelbe Masse gewonnen, wenn man den Saflor mit Wasser extrahirt, den Auszug verdampft, das trockne Extract mit Alkohol behandelt, die alkoholische Tinktur verdampft und zuletzt mit Schwefelätherweingeist den Farbstoff aufnimmt. Das Saflorgelb besitzt einen stechend salzigen und bittern Geschmack, ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich, die wässerige Lösung, schwach sauer reagirend, geht leicht, unter stinkendem Knoblauchgeruch, in saure Gährung über, wird durch Chlor entfärbt, gibt mit Säuren braune oder gelbe, in Alkalien lösliche, mit Zinnsolution und Bleizucker gelbe Niederschläge und wird durch Alkalien dunkelrothgelb gefärbt. Es ist als Arzneimittel empfohlen worden.

Ähnliche gelbe, bitter schmeckende, farbige Substanzen sind enthalten in den Blättern und Stengeln von Datisca cannabina (Datiscagelb, welches dauerhaft gelb färbt), in den Narcissen (Narcissengelb, das braun, in dünnen Lagen aber gelb erscheint und an der Luft zerfließt), in dem Färberginster, in der Scharte, in den Birkenblättern, in den unreifen Kreuzbeeren, Färberdorn und vielen andern Pflanzen mehr.

Das Berberisgelb (Berberin), so wie das Rhabarbergelb, hat bereits oben bei den Extracten (1. B. S. 671. und S. 691) eine Stelle gefunden. Das Letztere, von Brandes Rheïn genannt, läßt sich nach folgenden 2 Methoden rein darstellen, die hier noch eine Stelle finden müssen: 1.) Man zieht Rhabarberpulver mit Äther aus, destillirt den Äther wieder

ab, so daß nur wenig im Rückstande verbleibt, und überläßt die Flüssigkeit sich selbst, wobei sich daraus kleine braungelbe Krystallkörner absetzen; diese befreit man durch Pressen von der Mutterlauge und löst sie dann in kochendem 75 PC. Alkohol auf; beim Erkalten scheiden sie sich nun in reinerer Gestalt aus. Durch ein- oder mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren erhält man das Rheïn völlig rein. 2.) Die Rhabarberwurzel wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol wieder abdestillirt, der Rückstand mit Wasser bis zur starken Trübung angerührt, mit ziemlich viel Salpetersäure vermischt und unter öfterem Umrühren 4 Monate lang an einem temperirten Ort bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit, wo die meisten der Reindarstellung des Rheïns hinderlichen Substanzen zerstört worden sind, mischt man so lange Wasser hinzu, bis dadurch keine Trübung mehr entsteht, worauf man das Gefällte, worin das Rheïn enthalten ist, auf einem Filter sammelt, und daraus die Säure auswäscht. Nach dem Trocknen behandelt man es bis zur völligen Erschöpfung mit Äther; hierbei wird eine dunkelgelbe Flüssigkeit erhalten, die man mit ein wenig frisch gefälltem Bleioxyd vermischt, welches daraus allen Gerbstoff aufnimmt, wobei aber nicht zu verhindern ist, daß sich nicht auch Rheïn damit verbindet, wodurch es eine rothe und in Berührung mit Luft eine violette Farbe annimmt. Die Ätherlösung enthält indessen jetzt den reinen Farbstoff. Der größte Theil des Äthers wird abdestillirt, und der Rückstand auf einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Rheïn in hochgelben Krystallkörnern von ausgezeichneter Schönheit anschießt, welche sich aber an den äußeren Rändern der Flüssigkeit etwas ins Purpurrothe ziehen. Aus dem Bleioxyd kann mit neuem Äther noch viel Rheïn ausgezogen werden. Zwischen den Krystallkörnern, welche so erhalten werden, bemerkt man mit einem Microscop kleine, durchscheinende, fast farblose Blättchen. Aber diese verhalten sich doch wie Rheïn, und scheinen sich durch nichts anders zu unterscheiden, als durch eine durch deutlichere Auskrystallisirung bewirkte größere Dichtigkeit. Zersetzt man das rothgefärbte Bleioxyd mit Äther und wenig Schwefelsäure, so erhält man noch mehr Rheïn, welches eben so rein ist, wie das Vorhergehende; dabei bleibt die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Gerbstoff ungelöst zurück. Die Masse, welche der Äther ungelöst zurückläßt, wird zu Pulver zerrieben und mit einem Gemisch von 3 Theilen Wasser und einem Theil Salpetersäure behandelt, welche letztere dabei zersetzt wird; die Einwirkung ist gegen das Ende durch Wärme zu unterstützen, bis die Salpetersäure keine Wirkung mehr ausübt. Wird das dabei ungelöst Gebliebene auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und mit Äther und Bleioxyd, wie zuvor, behandelt, so erhält man eine neue Quantität Rheïn. Dieses Verfahren gründet sich auf die Löslichkeit des Rheïns in Äther und auf seine Eigenschaft, durch Salpetersäure nicht zerstört zu werden..

Jonas hat auch aus dem krystallinischen gelben Überzug, welcher oft an den Wänden der zur Aufbewahrung der tinct. Rhei aquosa dienenden Gefäße beobachtet wird, Rhabarbergelb folgendermassen dargestellt:

Er spülte das Gefäß zuerst mit reinem Wasser aus, bis der Anflug rein gelb erschien, ließ etwas abtrocknen und goß dann so viel Vitriolöl in das Gefäß, bis der Anflug mit dunkelrosenrother Farbe aufgelöst war. Die Auflösung verdünnte er mit dest. Wasser, filtrirte das ausgefällte reine Rhabarbergelb ab und wusch es aus. Man kann das Rhabarbergelb ebenfalls auch mit Ammoniak oder Kali, in denen es sich ebenfalls auflöst, herausschaffen, doch geschieht die Auflösung schwieriger. — Aus dem Abspülungswasser kann man durch Zusatz von etwas Ammoniak und darauf von überschüssiger Schwefels. bei gelinder Wärme noch etwas rothgelb gefärbtes Rhein abscheiden. Trocknet man das Filter mit dem Rhabarbergelb und erhitzt es in einer Glasröhre über der Spirituslampe, so verflüchtigt sich das Rhabarbergelb in gelben Dämpfen, welche sich zu einer gelben, etwas brenzlich riechenden Flüssigkeit condensiren, aus der sich mit der Zeit feine, farblose, sauer reagirende Krystalle ablagern. — Mengt man das aus den innern Theilen der moscovitischen Rhabarber erhaltene hellgelbe Pulver mit gleichen Theilen Federalaun, trocknet bei 80° und erhitzt in einer Retorte mäßig, so erhält man gelbe Dämpfe, die sich zu einer gelben, an Äther wenig abgebenden, in Alkohol vollständig löslichen Flüssigkeit condensiren. Zu den gelben harzigen Farbstoffen gehören: Das Curcumegelb (Curcumin), welches sich aus der Wurzel von Curcuma longa mittelst Alkohol darstellen läßt: es erscheint in Masse bräunlichgelb, gepulvert hochgelb, ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und wird durch Alkalien braunroth, von Borarsäure roth gefärbt. Wegen seiner Wirkung auf Alkalien wird es häufig als Entdeckungsmittel derselben angewandt (s. unten bei den Reagentien).

Das Gummiguttgelb ist aus Gummigutt mittelst Alkohol auszuziehen und bleibt nach dem Verdunsten des letztern als eine rothe harzähnliche Substanz zurück, welche gepulvert eine gelbe, glänzende Farbe annimmt. Es ist fast geruch- und geschmacklos, wirkt aber drastisch, löst sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol, Ätzlauge, Äther, Säuren und Kalkwasser. Letzteres wirkt besonders in der Wärme sehr schnell auf diesen Farbstoff, damit gleichsam eine ölige Flüssigkeit von dunkelrother Farbe bildend, die, zur Trockne verdunstet, eine Art schwarzer Seife darstellt. Die Auflösung dieser Seife, so wie die Auflösung des Gummiguttgelb in Ätzlauge, wird durch Kalkwasser, erdige und Metallsalze meistens gelb, durch Eisenvitriol aber braun und durch Kupfersalpeter grün gefällt.

Das Carotin, Möhrengelb, aus Daucus carota von Wackenroder dargestellt. Dieß erscheint in kleinen rubinrothen Schuppen, welche sich unter dem Mikroskop als geschobene, vierseitige Tafeln zeigen. Es ist geruch- und geschmacklos, reagirt nicht auf die gefärbten Papiere, löst sich nicht in Wasser, aber wohl in Alkohol und Äther und besonders in fetten Ölen, die es schön gelb färbt (s. auch succus Dauci insp.)

Andere ähnliche, nur in Alkohol und Äther lösliche gelbe Farbstoffe enthalten die Rinde von Rhamnus Frangula, die Wollblumen, Hagebutten und viele andere Pflanzen.

Das Parmelgelb ist, mit einem andern rothen Farbstoff verbunden, in Parmelia parietina enthalten, einer Flechte, die zuweilen als Arzneimittel angewendet wird, und wurde von Herberger (Buchn. Rep. 47. S. 179) abgesondert dargestellt. Es bildet sehr kleine gelbe Krystallkörnchen, die sich bis zu einem gewissen Grade unverändert sublimiren lassen, jedoch nicht ohne Einmischung von Zersetzungsprodukten. In Wasser ist es unlöslich, löslich in Alkohol, Äther und ätherischen Ölen.

Das Orleangelb macht den wichtigsten Bestandtheil des Orleans aus, welcher letzterer als ein schön rother Teig die Samenkörner in den Schoten von Bixa orellana umgibt und getrocknet unter obigem Namen als Farbematerial versendet wird. Der Orlean ist von sehr hoher, dunkelziegelrother, ins Oranienfarbige übergehender Farbe, ebener Oberfläche, etwas spröde und sehr zerbrechlich, theilt dem Wasser eine gelbe Farbe mit und wird vom Alkohol und Äther dem größten Theil nach aufgelöst. Das daraus dargestellte Orleangelb ist in Äther und Alkohol leicht löslich, färbt die mit Alaun behandelte Seide schön und dauerhaft gelb, wird aber an der Luft allmählich roth.

III. Rothe extractive Farbstoffe.

Die rothe Farbe der Blumenkronen von Rosen, Gichtrosen, Klatschrosen, Nelken ꝛc., die mittelst Alkohol, nachdem man vorher die harzigen, fetten und wachsartigen Bestandtheile durch Äther möglichst entfernt hat, ausgezogen werden kann, ist eine dunkelrothe Masse oder hochrothes Pulver, das in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in Äther und Ölen aber nicht löslich ist. Durch Zusatz von Säure erhöht sich die rothe Farbe, Alkalien verändern sie in blau, dann grün, endlich in gelb und Bleiessig fällt sie grün oder gelb, Bleizucker aber blau oder violett. Durch Chlor und Sonnenlicht wird diese Farbe gewöhnlich schnell gebleicht.

Der rothe Farbstoff der Kirschen und schwarzen Johannisbeeren kann nicht als ein durch Säuren geröthetes Blau angesehen werden, sondern ist ursprünglich roth. Der Saft dieser Früchte wird von Bleizucker blau gefällt; aber diese Niederschläge sind äpfelsaures und zitronensaures Bleioxyd, womit der Farbstoff verbunden ist, und es kann dieser, noch etwas durch freie Säure verunreinigt, daraus mit einer genau getroffenen Menge von Schwefelwasserstoff ausgezogen werden. Sind dann die Säuren durch Kreide geschieden und durch etwas Kalk der aufgelöste, neutrale, äpfels. Kalk ausgefällt worden, so vermischt man die filtrirte Flüssigkeit mit ein wenig essigsaurem Blei, trennt den anfänglich sich bildenden blaugrünen Niederschlag, der etwas äpfels. Bleioxyd beigemengt enthält, und fällt nun durch ferner zugesetztes essigsaures Bleisalz aus der Flüssigkeit alles aus. Der jetzt entstandene grüne Niederschlag wird nun durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, der hinterbleibende Farbstoff in absolutem Alkohol aufgelöst und durch Abdestilliren des Alkohols derselbe als eine schön rothe, durchscheinende, glänzende Masse erhalten. Einen ähnlichen

rothen Farbstoff enthalten die im Herbst roth gewordenen Blätter von Kirschen und rothen Johannisbeeren; nur weicht derselbe in der Farbe etwas ab, welche ein wenig dunkler roth und mehr blutroth ist, so wie dadurch, daß seine Verbindungen grün oder gelb sind, während die des Farbstoffs der Kirschen und Johannisbeeren grün oder blau erscheinen.

Das Fernambukroth macht einen Bestandtheil des Fernambukholzes aus und läßt sich daraus nach Chevreul darstellen, wenn man den wässerigen Aufguß des Holzes zum Verjagen der darin enthaltenen Essigsäure zur Trockne verdampft, den in Wasser gelösten Rückstand mit Bleioxyd schüttelt, welches noch etwas Säure aufnimmt, dann zur Trockne abdampft und mit Alkohol auszieht, hierauf die rothgelbe Tinktur zur Verjagung des Alkohols mit Wasser kocht, die wässerige Flüssigkeit zur Fällung des Gerbstoffs mit Leimlösung versetzt, zur Trockne abdampft, den Rückstand mit Alkohol aufnimmt und die so erhaltene gelbe Tinktur wieder verdampft. Das Fernambukroth krystallisirt in kleinen orangefarbenen Nadeln, die in der Hitze zum Theil flüchtig zu seyn scheinen, größtentheils aber zersetzt werden, ein saures, ammoniakalisches Destillat liefern und sich in Wasser, Alkohol und Äther auflösen. Die wässerige Auflösung desselben wird durch starke Säuren anfangs blässer, dann bei größerer Menge der Säure, unter Absatz von Flocken roth, durch Hydrothionsäure und schweflige Säure gebleicht, durch starke Säuren aber dann wieder geröthet; sie wird durch Alkalien-, Blei- und Zinnoxyd purpurviolett gefärbt und ebenso gefällt; Alaunerde fällt daraus eine rothe Lackfarbe. — Den aus dem Fernambukholz dargestellten wässerigen Auszug, die sogenannte Fernambuktinktur, wendet man als Reagens (besonders zur Erkennung der Alkalien) an, häufiger aber noch das mit dieser Tinktur gefärbte Fernambukpapier (s. Reagent.)

Das Blauholzroth, Hämatin, aus dem Blauholz dargestellt, ist bereits oben bei Extr. lign. Campech. 1. B. S. 717 beschrieben worden.

Das Flechten- (Orseille und Lakmus-) Roth ist nicht schon in Lichen Roccella enthalten, sondern bildet sich erst durch gemeinschaftliche Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf einen andern Bestandtheil der Flechte, der nicht gefärbt ist und von Heeren den Namen Erythrin erhalten hat. Die Darstellung des Erythrins aus der Roccella kann auf 2 verschiedenen Wegen statt finden, und zwar: 1.) mittelst Alkohol und 2.) mittelst Ammoniak. Mit letzterem geht es am besten. Man übergießt das zermahlene Moos mit wenig ganz concentrirtem aber kaltem Salmiakspiritus, knetet es damit einige Zeit lang recht gut durch, verdünnt die erhaltene röthliche Auflösung mit kaltem Wasser, seihet die Flüssigkeit ab und vermischt sie mit Chlorcalciumlösung, wodurch roccellsaure Kalkerde niederfällt. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlag abfiltirt und ist nun rothgelb; sie wird mit Salzsäure vermischt, bis sie einen geringen Überschuß davon bekommen hat, wobei sich alsdann das Erythrin in Gestalt einer halbdurchsichtigen, schwachgelben Gallerte abscheidet. Man erhitzt nun das Gemisch bis zum Kochen, wodurch sich das Erythrin wieder auflöst und nachher beim Erkalten in Pulverform

abscheidet. Um es vollkommen rein zu erhalten, muß es wieder in lauem Alkohol aufgelöst und mit Blutlaugenkohle digerirt werden, wo es aus der filtrirten Auflösung bei Zusatz von dem anderthalbfachen Volumen kochenden Wassers nach dem Erkalten farblos niederfällt.

Das Erythrin erscheint als ein zartes, weißes Pulver, öfters mit einem Stich ins Rothe; unter dem Mikroskop aber betrachtet stellt es kleine, zuweilen zusammengehäufte Kügelchen dar. Es ist geruch- und geschmacklos, luftbeständig, röthet schwach Lakmus; etwas über den Siedpunkt des Wassers erhitzt, schmilzt es zu einer dickflüssigen, durchsichtigen Masse, die nach dem Erkalten wieder hart und spröde wird. In höherer Temperatur schäumt es, verflüchtigt sich zum Theil, sich an den Wänden der Röhre zu farblosen Tröpfchen verdichtend, während ein anderer verkohlt, ohne daß Ammoniak entsteht. Beim Erhitzen an freier Luft brennt es, wie ein Harz, mit lebhafter, rußender Flamme. Es löst sich in **170** Theilen kochenden Wassers zwar auf, scheidet sich aber während des Erkaltens wieder aus. Von kochendem Alkohol von **0,819** erfordert es **2,29** Theile, während es sich bei **+12** nur in **22,5** Th. Alkohols auflöst. Die kochendheiße Auflösung gesteht beim Erkalten. In Äther ist es völlig, in Terpentinöl wenig oder ebenfalls gar nicht löslich. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es unter Zersetzung auf, Essigsäure im Sieden ohne Zersetzung; beim Erkalten scheidet es sich aber wieder ab; Salzsäure wirkt nicht lösend auf das Erythrin. Ätzende Alkalien und deren Carbonate lösen es leicht auf; durch Säuren kann es daraus in unverändertem Zustande wieder niedergeschlagen werden. Die ammoniakalische Lösung scheidet sogar während der Verflüchtigung des Ammoniaks das Erythrin unverändert wieder ab. Werden aber die alkalischen Lösungen erhitzt, so entstehen aus dem Erythrin neue Stoffe. Wird es beim Ausschluß der Luft mit kohlensaurem Ammoniak gekocht (indem man eine kohlensaure Ammoniaklösung in einem gläsernen Digerirgefäß zum Kochen bringt und hierauf Erythrin hinzufügt, damit letzteres sich gleich Anfangs in einer mit Ammoniakdämpfen durchdrungenen Wasseratmosphäre, und nicht in gewöhnlicher Atmosphäre befinde), dann das Kochen bis zum gänzlichen Verschwinden des Ammoniaks fortgesetzt, und die Flüssigkeit alsdann behutsam eingetrocknet, so erhält man eine bräunliche, schwach adstringirend, dabei etwas bitterlich schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche den Namen Erythrinbitter erhalten hat. Auch durch Kochen des Erythrin mit Alkohol wird es in einen neuen Stoff (Pseuderythrin) verwandelt, der in großen, dünnen, schneeweißen Blättchen und langen Nadeln krystallisirt, in Wasser schwer löslich ist, sehr leicht schmilzt, aber bei Behandlung mit Ammoniak kein Erythrinbitter gibt.

Wird das Erythrin aber der gemeinschaftlichen Einwirkung von Sauerstoff (atmosph. Luft) und schwachem, wässerigem Ammoniak bei gelinder Hitze ausgesetzt (indem man **1** Theil Erythrin in einem weiten, langhalsigen Kolben mit **20** Theilen Wasser übergießt, etwas Ammoniak zusetzt, die bald entstehende farblose Auflösung hierauf auf einen warmen Ofen stellt, sie von

Zeit zu Zeit umschüttelnd), so nimmt die Auflösung schnell eine braune Farbe an, die dann in Blutroth und später in dunkles Weinroth übergeht. Die weinrothe Flüssigkeit enthält nun 3 verschiedene Stoffe, nehmlich a.) Flechtenroth, b.) eine eigene gelbliche Substanz und c.) eine weinrothe Materie, die sich in Flechtenroth verwandeln läßt. Ganz dasselbe geschieht auch mit dem Erythrinbitter, so daß es scheint, als bilde sich immer zuerst dieses, und nachher das Flechtenroth. Die weinrothe Flüssigkeit erscheint im verdünnten Zustande klar, trübt sich indessen bei stärkerer Concentration; setzt man sodann kohlensaures Ammoniak in fester Form zu, so lange sich noch durch dessen Auflösung ein Niederschlag bildet, so besteht dieser aus einer Verbindung von Flechtenroth mit der gelben Substanz. Dieser Niederschlag entsteht auch durch Kochsalz, Salmiak und andere leicht lösliche Salze. Die feuerbeständigen fixen Alkalien und alkalischen Erden geben zwar mit dem Erythrin eine braune Färbung, vermögen aber kein Flechtenroth damit zu erzeugen. Der auf die eben angezeigte Weise erhaltene kastanienbraune Präcipitat nimmt durch Trocknen einen ausgezeichneten, gelben Metallglanz an, so daß ein mit demselben überzogenes Filtrum das Ansehen von Goldpapier erhält. Wird etwas davon auf eine Glasplatte gerieben und polirt, so erscheint es bei durchfallendem Lichte mit röthlich violetter Farbe. Unlöslich in Wasser und in Ammoniak, löst er sich doch in Ätzlauge mit äußerst schöner blendend violetter Farbe, in Alkohol aber mit carmoisinrother Farbe auf. Wird die alkoholische Auflösung zur Trockne gebracht, so lassen sich jetzt die beiden Stoffe, was vorher der Fall nicht war, durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak trennen, welches das Flechtenroth mit Hinterlassung der gelben Substanz auflöst, und das erstere nach dem Verdampfen in Form einer dunkelrothen, etwas ins Violette sich neigenden, Masse zurückläßt. Das reine Flechtenroth ist in Wasser schwer, in Äther gar nicht, in Alkohol dagegen leicht, und zwar mit brennendem Carmoisinroth auflöslich. Durch Verdunsten der alkohol. Lösung erhält man es als mattglänzende, firnißartige, die schräg einfallenden Lichtstrahlen mit gelbröthlichem Metallglanze reflektirende Masse. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich mit prächtig violetter Farbe auf, aus dieser Auflösung fällen Säuren das Flechtenroth als ein schön carminrothes Pulver, dagegen wird die alkohol. Lösung des Flechtenroths durch freie Säuren nur heller gefärbt, aber nicht präcipitirt. Von Schwefelwasserstoff wird das Flechtenroth gebleicht; aber bei Verflüchtigung des Gases kommt die Farbe wieder zum Vorschein.

Das weinrothe Pigment, welches nach Abscheidung des mit gelbem Farbstoff verbundenen Flechtenroths durch kohlensaures Ammoniak in der über diesem Niederschlag stehenden weinrothen Flüssigkeit enthalten ist, gibt, zur Trockne verdunstet, eine weinrothe, durch Alkalien die Farbe nicht verändernde Masse, die, bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt, wobei sie in halbgeschmolzenem Zustande übergeht, plötzlich ein reineres und dunkleres Roth annimmt, und sich in Flechtenroth verwandelt.

Das Flechtenroth ist die Grundlage des im Handel vorkommenden Farbmaterials, welches den Namen Orseille führt. Die Orseille ist ein röthlicher Farbenteig, der aus Lichen Roccella, Lichen tartareus und noch andern Flechten mehr auf die Weise erhalten wird, daß man die gemahlenen Flechten mit einer ammoniakalischen Flüssigkeit (faulem Urin), dann Zusatz von Alkalien oder Kalk in eine Art Gährung bringt, wobei man den Luftzutritt gestattet. Das in den Flechten enthaltene Erythrin verwandelt sich hierbei in Flechtenroth, und da die Orseille nur wahres Flechtenroth enthält, so muß sich während des Bildungs-Processes dieses so eben genannten Farbstoffs auch das weinrothe Pigment im Laufe der Operation wahrscheinlich in eigentliches Flechtenroth umgebildet haben. Der Absud der Orseille ist ist dunkelkarmoisinroth, ins Violette spielend, entfärbt sich zwar in verschlossenen Gefäßen, nimmt aber an der Luft wieder die vorige Farbe an. Alkohol bildet mit der Orseille eine karmoisinrothe, sich nicht so leicht im Verschlossenen entfärbende Tinktur. Der Persio und Cudbear sind nicht wesentlich von der Orseille verschieden, indem auch ihre Bereitungsart damit übereinstimmt, nur daß man die Masse an der Luft trocken werden und dann fein mahlen läßt. Der Persio und das Cudbear stellen ein rothviolettes, kaltes Wasser nur schwer aufnehmendes Pulver von nicht unangenehmem Geruch dar.

Durch längere Einwirkung des Ammoniaks auf die genannten Flechten, erzeugt sich aus dem Erythrin das Lakmusblau. Zur Darstellung desselben weicht man Lichen Roccella, so wie andere Erythrin enthaltende Flechten, mit Urin, gelöschtem Kalk und Pottasche ein, wo eine Art faulender Gährung eintritt, und rührt das Gemenge öfters um. Ist dann die Farbe des Gemenges in Blau übergegangen, so wird es auf einer Mühle gemahlen, durch ein Haarsieb gedrückt, in die Form eines Vierecks gebracht und dann getrocknet. Es ist wahrscheinlich, daß der Erzeugung des Lakmus (Flechtenblaus) erst jene von Flechtenroth vorausgehen muß, welche Vermuthung auch dadurch unterstützt wird, daß die käufliche Orseille, wenn sie lange Zeit hindurch in stets feuchtem Zustande aufbewahrt wird, endlich sich ganz in Lakmus-Pigment umwandelt und daher eine dunkelviolette, ins Blaue sich neigende Farbe annimmt. Guter Lakmus ist schön veilchenblau, geruch- und geschmacklos und in Wasser, so wie in Alkohol löslich. Verdünnte Lösungen erscheinen rein blau. Schon sehr verdünnte und sehr schwache Säuren ändern das Lakmusblau in Roth, weshalb es sich zu einem sehr empfindlichen Reagens auf freie Säuren eignet (s. Reagentien). Alkalien stellen die blaue Farbe wieder her, ohne, im Überschuß angewandt, Grün zu erzeugen. Die Auflösung des Lakmus bleicht sich in verschlossenen Gefäßen allmählig, nimmt aber bei Zutritt der Luft ihre vorige Farbe wieder an. Chlor, Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff bleichen sie auch, welches auch unter gewissen Umständen durch Zinnchlorür, Schwefelammonium, Eisenoxydulhydrat u. s. w. erfolgt. Auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zur wässerigen Lakmustinktur entsteht ein blauer Niederschlag, mit Barytwasser dagegen ein carmoisinrother.

Vom Flechtenroth unterscheidet sich das Flechtenblau nicht nur durch seine Farbe, sondern auch vorzüglich durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser. Das Flechtenroth läßt sich auch durch überschüssig zugesetztes Alkali nicht in Flechtenblau verwandeln; das geröthete Flechtenblau dagegen wird durch Alkalien sogleich wieder gebläut. Flechtenroth und Flechtenblau, jedes für sich durch Schwefelsäure geröthet, zeigen, wenn sie mit überschüssigem Kalk gekocht werden, sehr verschiedene Farben; ersteres ein ins Violette sich neigendes Roth, letzteres aber ein ins Blaue ziehendes Violett. Ferner liefert das Flechtenblau mit Säuren klare rothe Flüssigkeiten; das in Alkalien gelöste Flechtenroth hingegen wird eben dadurch als ein in Wasser unauflöslicher Niederschlag gefällt. Beide Farbstoffe sind daher nicht identisch, und Lakmusblau ist nicht eine Verbindung des Flechtenroths mit einem Alkali. Nach Desfosses (Journ. de Pharm. XIV. S. 487) soll sich das reine Flechtenblau darstellen lassen, wenn man zu einer Infusion von Lakmus eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes und etwas Ammoniak setzt. Hierdurch wird der Farbstoff reducirt und mit dem Oxyd niedergeschlagen, welches man gut auswäscht; darauf behandelt man es mit etwas Hydrothionammoniak, wodurch Schwefeleisen entsteht, und sich eine farblose oder nur gelbliche Verbindung in Wasser auflöst, die beim Abdampfen blau wird und die Farbe rein hinterläßt. Berzelius vermuthet, daß der auf diese Weise erhaltene Farbstoff Ammoniak enthalten möchte.

Die Roccellsäure, welche bei Darstellung des Erythrins als Nebenprodukt gewonnen wird, erscheint in schneeweißen, sehr zarten, silberglänzenden Krystallen, die in Wasser unauflöslich, dagegen in Alkohol und Äther löslich sind, weder Geruch, noch Geschmack besitzen und im Feuer zerstört werden.

Ein dem Erythrin sich anschließender Stoff ist das aus Lichen dealbata von Robiquet durch Ausziehen mit kochendem Alkohol dargestellte Orcin. Es krystallisirt in fast farblosen, deutlich zuckerig, etwas widrig schmeckenden, übrigens aber indifferent sich verhaltenden Nadeln oder Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht sich auflösen, in Äther aber unauflöslich sind, beim Erhitzen bald in Fluß gerathen und sich alsdann unverändert verflüchtigen. Salpetersäure färbt das Orcin erst blutroth, welche Farbe aber bald wieder verschwindet. In Berührung mit Ammoniak und Luft bietet es fast dieselben Erscheinungen dar, wie das Erythrin, es wird erst dunkelbraunroth, dann dunkelviolett und stellt jetzt eine trockne Masse dar, die Orcéin genannt wird, die sich in Wasser mit schöner rothbrauner Farbe auflöst, nicht mehr süß schmeckt und den wesentlichen Bestandtheil der sogenannten Erdorseille ausmacht, die durch Maceration der Flechte mit Urin und Zusatz von Kalk, Alaun und weißem Arsenik, bis die Masse lebhaft violett erscheint, erhalten wird. Dem Orcin scheint sich auch das bei Extract. Variol. amar. (s. 1. B. S. 758) beschriebene, aus Variolaria amara dargestellte Pikrolichenin anzuschließen.

Das Coccusroth, Carminstoff (Carminium), welches Pelletier und Caventon zuerst rein dargestellt haben, ist die färbende Materie der

Cochenille. Um es rein darzustellen, wird die gepulverte Cochenille zuerst durch Kochen oder besser durch die Verdrängungsmethode mit Äther von dem flüssigen und festen Fett befreit, dann mit Alkohol kochend behandelt, der Alkohol vom filtrirten Auszug größtentheils abdestillirt, der Rest in einem offenen Gefäß bei gelindester Wärme verdunstet, der kleine, sehr schön rothe Krystalle bildende Rückstand, welcher aus mit noch etwas Fett verunreinigtem Farbstoff besteht, mit absolutem kaltem Alkohol ausgezogen und aus der von dem Bodensatz abgegossenen klaren Lösung mit mehr, als gleich viel Äther das Carminium niedergeschlagen, während die fette Substanz gelöst bleibt. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit liefert, zur Trockne verdunstet, einen Rückstand, welcher, wenn er ebenso, wie die Krystalle, behandelt wird, noch etwas Carminium liefert. Die mit Äther und Alkohol behandelte Cochenille hält noch Farbstoff zurück, weil derselbe durch den thierischen, in Alkohol unauflöslichen Stoff geschützt ist. Man kann daher auch einen wässerigen Cochenillabsud zuerst durch Silberlösung fällen, wo der thierische Stoff mit etwas Farbstoff niederfällt, dann durch essigs. Blei, wo das reine Carminium mit Bleioxyd verbunden niederfällt, das man dann durch Schwefelwasserstoffs. davon abscheidet. Das Coccusroth (Carminium) bildet purpurrothe, fein krystallinische Körner oder eine hochrothe syrupartige Masse, ist leicht in Wasser löslich, eine große Menge desselben roth färbend, sich auch leicht in Alkohol, vorzüglich in wasserhaltigem, lösend, nicht aber im Äther, flüchtigen Ölen und Fetten. Bei + 40° R. kommt es in Fluß und wird dann in der Hitze zersetzt. Die wässerige Lösung desselben wird durch Säuren rothgelb, durch Alkalien violett gefärbt und durch Alaunerdehydrat als ein schön und glänzend hochrother Lack aus derselben gefällt. Die Alaunerdesalze färben sie carmoisinroth, aber ohne Fällung. Zinnchlorür wird scharlachroth gefärbt ohne Fällung; fügt man Alaunerdehydrat hinzu, so entsteht ein schön rother Lack. Durch Eintauchen von Leinwandlappen in die wässerige Abkochung der Cochenille erhält man die rothen Schminklappchen, Tournesol, Bezetta rubra.

Das Carminium ist auch der Farbstoff des Carmins, welcher letzterer eine Verbindung von Carminium, thierischem Stoff und einer zur Niederschlagung angewandten Säure, zugleich mit etwas Thonerde, darstellt, welche letztere jedoch nicht wesentlich zu seyn scheint. Es sind verschiedene Bereitungsarten des Carmins bekannt, die jedoch im Allgemeinen nicht sowohl reinen Carmin, als vielmehr Gemenge von Carmin und Carminlack liefern. Überhaupt kennt man nach John (Berl. Jahr. d. P. 1819. S. 414) noch keine Vorschrift, nach welcher man einen dem käuflichen Carmin gleichkommenden herzustellen vermöge, dessen Bereitung zu den, den Chemikern noch unbekannten Geheimnissen gehört. Nach folgender Angabe soll man jedoch einen dem ächten ziemlich gleichkommenden Carmin darstellen können: Zu 3—4 Maß in einem kupfernen, verzinnten Kessel befindlichen siedenden Wassers setzt man 1 Unze fein geriebene Cochenille (Einige setzen noch 1 Quentchen feingeriebenen Weinstein zu, John nimmt gleich auf 2 Unzen

Cochenille 1½ Quentchen Zinnsolution und 1 Quentchen Natrum hinzu) und läßt höchstens 8 Minuten sieden, worauf man 8 Scrupel reinen, gepulverten, römischen Alaun hinzustreut, wovon die Tinktur sogleich eine angenehme Röthe erhält. Nach einigen Minuten Aufwallen läßt man eine Stunde hindurch das Cochenillpulver sich gänzlich zu Boden setzen, gießt dann bei der behutsamsten Neigung des Kessels, damit das Pulver nicht aufgerührt werde, das rothe Decoct durch zartes Nesseltuch und verwahrt selbiges in großen und wohlbedeckten Zuckergläsern oder Porcellanschalen. Nach drei Tagen hat sich der Carmin abgesetzt, welcher sorgfältig und vorsichtig von der Flüssigkeit durch weißes Druckpapier geschieden, mit warmem Wasser gut ausgesüßt und dann getrocknet wird. Setzt man zu der abgegossenen Flüssigkeit etwas Zinnauflösung, so schlägt sich noch ein Antheil Carmin nieder, der aber dem vorigen nachsteht. Die rückständige Cochenille dient nun noch zur Bereitung des florentiner Lacks (Lacca florentina), indem man sie mit Zusatz von Pottasche auskocht, die Abkochung durchseiht und in Wasser gelösten Alaun zusetzt. Das Kali verbindet sich mit der Vitriolsäure des Alauns, und die Alaunerde fällt in Verbindung mit dem Farbstoff nieder.

Die Farbstoffe des Krapps sind bereits obem im 1. B. S. 736 bei Extr. Rub. tinct. abgehandelt worden. Nach neuern Untersuchungen (s. Ph. Centr. B. 1837. S. 527) scheinen jedoch 4 Krappfarbstoffe in der Färberröthe vorhanden zu seyn: Krapproth, Krapppurpur, Krapporange und Krappgelb. Das Krapproth (Alizarin) stellte Runge auf die Weise dar, daß er den mit Wasser von 11—16° R. ausgewaschenen Krapp mit Alaunauflösung kochte, den gebildeten braunrothen Niederschlag von der Flüssigkeit (welche den Purpur enthält) absonderte, mehrmals mit schwacher Salzsäure kochte, auswusch, mit kochendem Alkohol behandelte, die Tinktur einengte und erkalten ließ. Der orangegelbe Bodensatz wird mit Alkohol ausgezogen, die Tinktur wiederholt mit Alaunlösung gekocht, bis letztere kein Purpurin mehr aufnimmt, dann der gelbe Niederschlag ausgesüßt, getrocknet, in Äther gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Robiquet stellt das Krapproth durch Maceriren des Krapps mit kaltem Wasser, Auspressen, Versetzen der sich von selbst aus der Flüssigkeit absetzenden Gallert mit Alaun, Fällen durch Kali, Behandeln des entstandenen schmutzigrothen Lacks mit kochendem Alkohol, Einengen der Tinktur, Fällen durch verdünnte Schwefelsäure, Aussüßen des Niederschlags und Sublimiren dar. — Das Krapproth ist ein braungelbes, krystallinisches Pulver, welches, bei vorsichtiger Erhitzung zuerst zur orangegelben Flüssigkeit schmelzend, sich dann mit Hinterlassung von etwas Kohle zu glänzend orangefarbigen Nadeln sublimirt, welches Sublimat sich bei gehöriger Vorsicht wiederholt ohne Zersetzung sublimiren läßt. In Alkohol, Äther ist es löslich, in Alaunlösung fast ganz unlöslich. Es löst sich in destill. heißem Wasser (in kaltem nur unbedeutend) zu einer rosenrothen, später gelbrothen Flüssigkeit, welche nach Runge beim Erkalten orangegelbe Flocken fallen läßt. In

Ätzlauge löst es sich mit veilchenblauer, in kohlensaurem Natrum mit rother, durch Kalk sich bläuender, in Ammoniak mit prächtig purpurrother Farbe auf.

Krapppurpur. Zu dessen Darstellung wird der Krapp mit Wasser von 11—16° R. gewaschen, mit starker Alaunlösung gekocht, die Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag erst mit reinem, dann mit salzs. Wasser ausgesüßt, darauf mit Alkohol von 90 PC. ausgezogen, die Tinktur zur Krystallisation abgedampft, und das Produkt nochmals durch Krystallisation gereinigt. Man kann auch nach Robiquet den durch Schwefelsäure gefällten und ausgesüßten Niederschlag unmittelbar durch Äther ausziehen, den Äther abdestilliren und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Krapppurpur ist ein ponceaurothes (nach Runge orangefarbenes), federartig krystallinisches Pulver, das, in der Hitze zur dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzend, sich dann bei verstärkter Wärme als rother Anflug sublimirt. Das einmal Sublimirte läßt sich aber ohne Zersetzung nicht wieder sublimiren. In Alkohol und Äther ist es leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, heißes Wasser nimmt jedoch etwas mehr auf und läßt das Aufgelöste beim Erkalten nicht fallen. Heiße Alaunlösung nimmt es mit rosenrother Farbe auf. Alkalien lösen es mit rother Farbe auf.

Krapporange. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Krappwurzel mit kaltem Wasser 4—6 Stunden macerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt, den Rückstand mit Alkohol auskocht und noch heiß filtrirt. Der beim Erkalten niederfallende Farbstoff wird mit kaltem Alkohol ausgewaschen, bis er sich in Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auflöst. Auch durch Ausziehen des holzigen Krappmarks mit Äther und Abdestilliren des Äthers kann das Krapporange gewonnen werden. Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, das in der Hitze unter theilweiser Zersetzung zu einem gelben Überzuge sublimirt, in kaltem Wasser fast gar nicht, im heißen mit gelber Farbe und ebenso in Alkohol löslich ist, aus welcher letztern Lösung es beim Erkalten sich krystallinisch abscheidet. Mit Ammoniak gibt es eine braunrothe, mit Kali eine rosenrothe, mit Schwefelsäure eine gelbrothe und mit verdünnten Säuren gelbe Lösungen.

Das Krappgelb ist kein eigentliches Pigment, nur eine gummiartige Substanz, namentlich aus dem holländischen Krapp durch Extraction mit Wasser, Fällen des Auszugs mit Kalkwasser, Ausziehen des Niederschlags mit Essigsäure, Kochen der filtrirten Lösung mit Alaun gebeitzter Wolle, Auflösen des Rückstandes in Alkohol, Fällen durch Bleizucker und Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff darstellbar. — Übrigens scheint, daß die 3 Farbstoffe des Krapps nicht sehr verschieden sind.

Das Sandelroth (Santalin) wird aus dem rothen Sandelholz (von Pterocarpus santalinus) mit Alkohol ausgezogen und ist ein dunkelrothes, in Masse grün erscheinendes, geschmackloses Farbharz. Im reinsten Zustande ist es in Wasseer unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung es durch Wasser größtentheils ausgefällt wird. Auch in Äther löst es sich leicht, jedoch nur bei verlängerter Berührung. Die ätherische Lösung ist bei

abgehaltener Luft gelb; im luftleeren Raume abgedampft, hinterläßt sie einen gelben Rückstand; durch Abdampfen an der Luft aber gewinnt man ein schön carminrothes Residuum. Von den ätherischen Ölen lösen es besonders die sauerstoffreichen; die sauerstoffleeren äußern keine Wirkung auf dasselbe; ähnlich verhalten sich die fetten Öle.

Saflorroth, Carthamin, wird aus den Blumen des Saflors, nachdem aus denselben durch mit Essig angesäuertes Wasser der gelbe Farbstoff entfernt worden ist, mit einer verdünnten Auflösung des kohlens. Natrums ausgezogen und aus der alkalischen Flüssigkeit mit Zitronensäure gefällt. Es erscheint als ein rothes Pulver, in Masse aber schön grün, gleichsam metallisch glänzend, ist in Wasser und Ölen unlöslich, in geringer Menge in Alkohol und Äther löslich, röthet Lakmus und gibt mit Alkalien entweder farblose oder gelbe, zum Theil krystallisirende Verbindungen, welche durch Säuren mit rosenrother Farbe gefällt werden, und Seidenzeuge schön rosenroth färben.

Das Draconin ist der Hauptbestandtheil des Drachenbluts (Sanguis Draconis), welches der erhärtete harzige Saft aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Calamus Rotang, Pterocarpus Draco und santalinus rc. ist. In derben Massen ist das Draconin von röthlichbrauner Außenfläche, von schön rothem, etwas glänzendem Bruche, zerrieben fast carminroth, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Ölen und verbrennt, in der Hitze erst schmelzend, mit aromatischem, storaähnlichem Geruche.

Das Hypericin wurde schon bei Oleum Hyperici coctum (s. S. 150. 2. B.) abgehandelt, wobei auch des rothen Farbstoffs der Anchusa tinctoria Erwähnung geschah.

Parmelroth, welches neben Parmelgelb (s. oben bei den gelben Farbstoffen) in Parmelia parietina enthalten ist, erscheint in ganz kleinen krystallinischen Körnchen oder als ein rother emailartiger Überzug, ist unlöslich in kaltem, spurweise löslich in heißem Wasser, aber löslich in Alkohol, Äther und flüchtigen Ölen.

Krebsroth befindet sich in den Schalen der Krebse, theils in den Schalen selbst, und der zunächst anliegenden grünen Membrane, theils in der darauf folgenden weißlichen, ins Röthliche spielenden Membran, welche beide Membranen sich durch Maceration in Wasser und Alkohol trennen lassen. Die Farbsubstanz der Schalen und der grünlichen Haut ist ursprünglich bräunlichgrün, nimmt aber bei 30—60° R. die bekannte rothe Farbe an. Auch durch Säuren und Alkalien, durch einige Salze und durch Fäulniß wird sie geröthet; dasselbe geschieht in Sauerstoffgas, nicht aber in Wasserstoffgas oder kohlensaurem Gas. Auch beim Ausziehen mit Alkohol geht sie in Roth über. Durch Chlor wird sie entfärbt. Das Krebsroth läßt sich darstellen, wenn man die Schalen und Häute von aller fleischigen Materie befreit, wiederholt mit Alkohol auszieht und die erhaltenen Tinkturen abdampft. Es ist roth, fettähnlich, dauerhaft fleckend und färbend, verändert sich nicht beim Aufbewahren, schmilzt in der Wärme, verbrennt bei stärkerer

Erhitzung mit Entwicklung von Ammoniak und ist in Wasser völlig unauflöslich, aber leicht mit rothgelber Farbe löslich in Alkohol und Äther.

IV. Grüne Farben.

Die grünen Farben sind in den Blättern junger Stengel und in unreifen Früchten sämmtlicher Pflanzen enthalten. Im reinen Zustande ist jedoch der grüne Farbstoff der Pflanzen noch nicht dargestellt worden. Im unreinen Zustande ist desselben schon im 1. B. S. 651 als Blattgrün (Chlorophyll) Erwähnung geschehen. Der grüne Saft der reifen Beeren des Kreuzdorns dient zur Bereitung des Saftgrüns (s. Syrup. domest.) Die gemeine grüne Blattlaus gibt, auf weißem Papier zerdrückt, einen Saft, der durch kohlensaures Kali sogleich gelb wird. — Das sogenannte Holzgrün, in welches das Holz in dichten Waldungen, und zwar an Orten von verhindertem Luft- und Lichtzutritt übergeht, ist auch eine Art von Chlorophyll.

V. Braune Farben.

Die braune Farbe ist sehr selten rein in den lebenden Pflanzen enthalten und ist in denselben, wie in den braunen Blüthen des schwarzen Schotenklees, des schwarzen Germers, der Wallnußschalen (s. 1. B. S. 712) wohl als ein Gemisch der rothen mit einer anderen Farbe zu betrachten. Die braune Farbe, welche die Blätter im Herbste annehmen, deutet schon eine Art Vermoderung an. Sie entsteht auch, wenn Pflanzenauszüge, besonders wässerige und vermischte, der Wärme und Luft ausgesetzt werden; indem sie sich verdunkeln und allmählich braun werden, verlieren sie ihre Klarheit, und es scheidet sich jene Substanz aus, welche Extractabsatz genannt wird (s. 1. B. S. 485).

VI. Schwarze Farben.

Das einfach organische Produkt, welches sich durch die schwarze Farbe auszeichnet und die schwarzen Flecken in den Blüthenblättern der Vicia Faba, des Pelargonium tricolor, Viola tricolor hervorbringt, ist, so wie die durch Salpetersäure ausziehbare Schwärze des Ebenholzes und die schwarze Farbe der Flechten und Pilze noch gänzlich unbekannt.

Pilulae. Pillen.

Die Pillen sind, wie bekannt, kleine Kügelchen von der Größe eines Pfefferkorns bis zur Größe einer Erbse. Sie bestehen in der Regel aus der genauesten Vereinigung von gepulverten Arzneisubstanzen, mit einem zähen Extracte zu einer steifen, zähen Masse (Massa pilularum) verarbeitet, die man in so viel Theile abtheilt, als Pillen daraus verfertigt werden sollen. Um dieses geschwinder zu bewerkstelligen, bedient man sich der Pillenmaschine. Zu einer dergleichen, die dreißig Kanäle hat, wiegt man, wenn es Grampil-

len werden sollen, ein halbes Quentchen von der Pillenmasse ab. Nachdem dieses zu der Breite der Pillenmaschine ausgerollt worden, kann man daraus auf einmal dreißig fertig formirte Pillen abschneiden. Das Zusammenkleben der Pillen wird mit einem schicklichen Pulver (Streupulver) verhindert, oder man überzieht auch zu diesem Zweck die Pillen mit ächten Gold- oder Silberblättchen. Bei der Bereitung der Pillen ist zu beobachten, daß man jedes nach der Vorschrift zur Masse kommende, pulverungsfähige Ingrediens möglichst fein reibe oder stoße und sie dann gut mit einander vermenge, dann die etwa mit vorgeschriebenen gereinigten Harze und Gummiharze, die weder für sich, noch in Verbindung mit den übrigen pulverbaren Substanzen gehörig in Pulver zu bringen sind, in einem in kochendem Wasser warm gemachten Mörser bis zur Vereinigung erwärme und hierauf erst die andern Substanzen hinzusetze. Öfters werden Ingredienzien zusammen verschrieben, welche, mit aller Sorgfalt bearbeitet, dennoch keine brauchbare Masse geben, in welchem Fall man ein angemessenes Verbindungsmittel hinzufügen muß. Dieses darf aber durchaus keine arzneikräftige, die Eigenschaften der zur Masse vermengten Ingredienzien im geringsten abändernde, sondern ganz unschuldige Substanz seyn. Besteht das Gemenge meistens aus schleimigen Pulvern, Seife, Extracten, so ist ein wenig Wasser, wenn dagegen Harze das Übergewicht darin haben, etwas zugetröpfelter Alkohol dazu hinreichend. Bei einer zu großen Quantität trockner Pflanzentheile eignet sich ein dicker Zuckersaft oder etwas Honig als Verbindungsmittel am besten. Dieser Zusatz ist ungleich besser, als Tragant- oder Mimosengummi-Schleim, mit welchem letztern die Pillen in kurzer Zeit so eintrocknen, daß sie zu Pulver zerrieben werden können, weshalb sie sich im Magen schwer auflösen oder auch unaufgelöst abgehen, während bei einem Zusatz von Zucker oder Honigsaft die Pillen ihre Weiche einige Zeit behalten und daher sehr leicht im Magen aufgelöst werden. Mimosen- oder Tragantgummischleim sind nur in den Fällen zweckmäßig anzuwenden, wenn zugleich Harze vorhanden sind, mit denen sie künstliche Gummiharze bilden können. Terpentin als Verbindungsmittel anwenden zu wollen, ist durchaus unstatthaft, wenn es nicht vom Arzt vorgeschrieben wurde. Kalitinktur (Tinctura kalina) darf nur in wenigen Fällen, wie z. B., wenn trockne Harze, als Guajakharz, mit andern pulverförmigen, weder in Wasser noch Alkohol löslichen Substanzen und einer kleinen Portion eines festen Extracts zur Pillenmasse verbunden werden sollen, zu einigen Tropfen Anwendung finden. Wenn aber gegentheils die Masse nach der Vorschrift zu weich ist, als daß Pillen daraus formirt werden könnten, so muß man sie im heißen Wasserbade gehörig eindicken, sonst jedoch, wenn das Abdunsten eine Verminderung an Heilkräften befürchten läßt, selbiger mittelst eines Zusatzes von einem unschädlichen Pflanzenpulver, z. B. Süßholzpulver ꝛc. die erforderliche Consistenz gegeben werden. Sollen aus Extracten Pillen gemacht werden, so setzt man ihnen am zweckmäßigsten das Pulver von dem Theil ihrer Mutterpflanze zu, wovon sie selbst bereitet worden sind; bei dem Quassienholzextract entsteht aber mit dem Quassienholzpulver keine

in Pillen formbare Masse, wenn nicht ein anderes klebriges Extract zugesetzt wird. Gewöhnlich erfordern die Pflanzenpulver einen gleichen, höchstens anderthalb Gewichtstheile eines zähen Extracts von gewöhnlicher Consistenz. Es ist besser, der Arzt schreibt etwas zu wenig, als zu viel Extract vor, weil sich dann leicht mit einigen Tropfen Wasser nachhelfen läßt. Metallische Salze, z. B. Zinkvitriol, Quecksilbersublimat, Brechweinstein, müssen, um sie gleichförmig in die Masse vertheilen zu können, zuvor in Wasser gelöst, oder doch damit abgerieben, den übrigen Ingredienzien zugesetzt werden. Andere Salze sind erst mit den weichern Zusätzen zu vereinigen und dann mit den übrigen pulverförmigen Dingen in genaue Vereinigung zu bringen. Da die meisten Salze aber Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und die Pillen zerfließlich machen, auch viele andere nach kurzer Zeit auf der Oberfläche auskrystallisiren, so eignen sie sich nicht gut zur Pillenform. Geriebener Kampher, ätherische Öle und dergl. werden der Masse gemeinhin zuletzt, wenn jedoch Harze oder Gummiharze dazu kommen, ersterer sogleich diesen, die davon eine merklich weichere Konsistenz annehmen, zugesetzt. Wenn zur Darstellung einer Pillenmasse irgend ein, vom Arzt nicht selbst vorgeschriebenes Verbindungsmittel nöthig gewesen ist, so muß man bei Abtheilung der Pillen dieses nicht mitrechnen, sondern nur gerade so viel Stück Pillen aus derselben machen, als die vorgeschriebenen Ingredienzien an sich gegeben haben würden. Ebenso ist auch der beim Abdampfen einer zu weichen Masse bis zur gehörigen Consistenz entstehende Gewichtsverlust nicht als fehlend zu rechnen, sondern es sind von der jetzt weniger wiegenden Masse doch eben so viel Stück Pillen zu machen, als wenn sie noch das volle Gewicht der nach der Vorschrift vermengten Ingredienzien hätte. Hat aber der Arzt die Menge des zuzusetzenden Bindungsmittels dem Apotheker überlassen, so werden so viel Pillen gemacht, als dem Gewicht der Masse entspricht; doch ist es in diesem Falle zweckmäßiger, der Arzt schreibt die Zahl der Pillen vor, welche er haben will. Das Bearbeiten der Pillenmasse geschieht gewöhnlich in Mörsern von Metall; kommen aber ammoniakalische und andere Salze, Schwefel oder schwefelhaltige Verbindungen, oder Quecksilbersalze und Präparate dieses Metalls zu den Pillen, so muß man sich nicht eines metallenen Mörsers, sondern eines steinernen bedienen.

Von den sonst in den Apotheken vorräthig gehaltenen Pillenmassen sind jetzt nur wenige mehr im Gebrauch. Die aus Quecksilbersublimat und Semmelkrume bestehenden Pilul. maj. Hoffm. werden nach kurzer Zeit so steinhart und schwer auflöslich, daß sie den menschlichen Körper unaufgelöst durchlaufen, mithin auch keine Wirkung auf denselben äußern können. Diesem Übelstand ist aber dadurch zu begegnen, wenn man die Semmelkrumen getrocknet und gepulvert anwendet. Von diesem Pulver, — das viel Wasser verschluckt, und dann sehr anquillt, beim Trocknen aber sich in sein voriges Volumen zurückzieht, — nehme man nur halb so viel, als frische Krume verordnet ist, versetze es mit eben so vielem Zuckerpulver, und bringe dann dies Gemisch mit der Sublimatsolution in Pillenmassen-Verbindung.

Platina. Platin.

Das Platin wurde zuerst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts (1741) durch den Engländer Wood aus Amerika nach Europa gebracht und von dem spanischen Mathematiker Ant. de Ulloa näher beschrieben. Scheffer in Schweden erkannte es als ein eigenthümliches Metall und entdeckte die vorzüglichsten Eigenschaften desselben. Es findet sich (stets gediegen) in den Bergwerken von Santa Fè bei Carthagena, so wie als Sand im Pintofluß und in den Goldgruben Brasiliens. In neuerer Zeit hat man es auch am Ural in Sibirien in großer Menge gefunden, so daß jetzt die russische Regierung Münzen daraus prägen läßt. Es kommt theils in rundlichen, theils in platten, meistens aber sehr kleinen Körnern vor, und ist stets mit andern Metallen, als Iridium, Palladium, Rhodium u. s. w. verbunden. Das größte bis jetzt gefundene Platinstück wurde 1828 bei Nischne-Tagilsk am Ural entdeckt, es wog an 11 Pfund. Auch Humboldt brachte aus Amerika ein Stück Platin, so groß wie ein Taubenei, als eine Seltenheit mit.

Um aus der rohen Platina das reine Platin zu gewinnen, wird dieselbe zuerst mit verdünntem Königswasser digerirt, um das mechanisch beigemengte Gold, Eisen und Quecksilber zu entfernen, dann in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte mit der 4 bis 6fachen Gewichtsmenge concentrirtem Königswasser übergossen und damit anfangs mehrere Stunden lang stärker erhitzt, bis die braune Flüssigkeit dickflüssig erscheint und sich zum Erstarren hinneigt. Die rückständige Masse, aus Platinchlorid und den Metallchloriden bestehend, deren Metalle sich der rohen Platina beigemischt befinden, wird hierauf in Wasser aufgelöst, die filtrirte Auflösung mit wenig Salpetersäure angesäuert und nun so lange mit einer Salmiakauflösung versetzt, als ein gelber Niederschlag erscheint. Indem das Chlorplatin mit Chlorammonium eine Doppelverbindung (Platinsalmiak) eingeht, die sich als ein sehr schwer lösliches Salz abscheidet, bleiben die übrigen Chloride, die mit dem Salmiak keine dergleichen schwerlöslichen Doppelverbindungen eingehen, in der Flüssigkeit gelöst zurück. Der Platinsalmiak wird mehreremale nacheinander mit kaltem Wasser ausgewaschen (zur Entfernung des mitgefällten Iridiumsalmiaks), bis dieses nur noch rein gelb gefärbt abfließt, dann getrocknet und hierauf in einem Tiegel durch eine Zeitlang fortgesetztes Glühen zersetzt, wobei sich Salmiak und Salzsäure verflüchtigen, das feuerbeständige Platin aber als eine schwammige, weiche, graue Masse (Platinschwamm) zurückbleibt. Das unaufgelöst gebliebene Platinschwarz ist noch so lange mit Königswasser zu behandeln, bis nur noch ein schwarzes Pulver zurückbleibt, und mit der Auflösung auf die angezeigte Art zu verfahren. Im Großen geschieht die Ausziehung des Platinerzes in Rußland in großen Porcellanschalen, und das Königswasser wird aus 1 Th. Salpetersäure von 1,37 sp. Gew. und 3 Th. Salzsäure von 1,163 spec. Gew. zusammengesetzt. Sobald die Entwicklung von Salpetergas aufgehört hat, ein Zeichen, daß die Salpetersäure zerstört ist, bleibt dann noch so viel Salzsäure übrig, daß bei

der nachherigen Fällung mit Salmiak kein Iridiumsalmiak mit niederfällt. Ist jedoch letzterer dem Niederschlag beigemengt, so kann er durch kaltes Wasser aus demselben entfernt werden. Die ersten Waschwasser enthalten fast nur Iridiumsalmiak, die letztern dagegen auch Platinsalmiak; man dampft sie einzeln ab, glüht den Rückstand und unterwirft ihn derselben Behandlung wie das rohe Platinerz. Nach Döbereiner (Ann. d. Pharm. XIV. 17) kann das Platin leicht von Iridium, Rhodium, Palladium, Kupfer und Eisen getrennt werden, wenn man die gemeinschaftliche Auflösung derselben mit einer sehr dünnen Kalkmilch fällt, welche das Platin nicht ausscheidet, bevor die Lösung nicht der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird. Wenn die filtrirte Auflösung hierauf mit Salzsäure sauer gemacht und mit Zink gefällt wird, so erhält man das Platin im fein zertheilten Zustande. Das schwammige Platin läßt sich durch starkes Zusammenpressen, Glühen und Hämmern zu einer zusammenhängenden, glänzenden Masse verdichten. Der Platinschwamm wird dazu zuerst in einem messingenen Mörser mit einem messingenen Pistill zu Pulver gerieben, dieses durch ein sehr feines Sieb gesiebt, das gesiebte Pulver in eine cylindrische Form von Gußeisen gefüllt, mittelst eines hineinpassenden stählernen Stempels und einer starken Schraubenpresse heftig zusammengepreßt und, wenn nach wiederholten Schlägen der Presse der Platinschwamm hinlänglich zusammengepreßt ist, derselbe aus der Form genommen, wo man nun das Metall als ein festes Stück erhält, das aber unter dem Hammer noch zerbröckelt. Um es schmiedbar zu machen, müssen die auf die angegebene Weise erhaltenen Platinstücke $1\frac{1}{2}$ Tage dem Feuer eines Porcellanofens ausgesetzt werden, wobei sich aber ihr Umfang oft um $\frac{1}{8}$ in der Höhe und um $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{16}$ im Durchmesser vermindert. Wollaston machte das Platin auf die Weise geschmeidig, daß er das mit Wasser sehr fein zerriebene Platin, welches weder glänzende Blättchen, noch schon zusammenhängende Theile enthalten darf, im nassen Zustande in einer metallenen Form mit der größten Gewalt zusammenpreßte, und die so zusammenhängend gemachte Masse nach dem Austrocknen in einem Tiegel einer sehr heftigen Weißglühhitze aussetzte. Hierdurch schweißen die kleinsten Theilchen so zusammen, daß sich das Stück nun unter dem Hammer bearbeiten läßt. Die ältere Methode, das schwammige Platin in ein geschmeidiges Stück zu bringen, bestand darin, daß man sie mit Arsenik versetzte, wo eine schmelzbare Legirung entsteht, aus welcher dann der Arsenik durch Glühhitze entfernt werden kann.

Das reine geschmiedete Platin hat eine stahlgraue, ins Silberweiße ziehende Farbe, ist im polirten Zustande spiegelglänzend und so geschmeidig wie Gold und Silber, daher es sich gleich den genannten Metallen zu sehr feinem Drath ausziehen und zu dünnen Blättchen ausschlagen läßt. Es ist viel weicher als Silber, ist es aber noch iridiumhaltig, so besitzt es eine größere Härte als Kupfer und hat in diesem Zustande eine große Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Mit dem Golde hat es zwar mehrere Eigenschaften gemein (wie z. B. die geringe Anziehung zum Sauerstoff, die Un-

auflöslichkeit in Säuren ꝛc.), weshalb man es auch weißes Gold genannt hat, unterscheidet sich aber von demselben schon durch sein größeres specifisches Gewicht und durch mehrere wichtige Verschiedenheiten. Das spec. Gewicht der Platina variirt gewöhnlich zwischen 21 und 22—21,45 bis 21,74; Cloud setzt aber das spec. Gew. des reinsten Platin auf 23,54. Das Platin ist daher der schwerste aller bekannten Körper, doch soll ihm nach neuern Erfahrungen sowohl das mit wenig Osmium verbundene Iridium, als auch das gediegene Iridium selbst, in dieser Beziehung noch vorgehen. Unter den Metallen leitet das Platin die Wärme am schlechtesten. Fischer hat jedoch gefunden, daß es bei langsamer Erwärmung die Wärme eben so gut leitet, als andere Metalle. Wird es aber rasch bis zu 200—240° erhitzt, so leitet es dann so schlecht, daß ein etwa 5 Zoll langer Löffel, am Stiele gehalten, der Hand kaum das Gefühl von Wärme mittheilt. Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen und ist für sich im heftigsten Schmelzofenfeuer unschmelzbar. Es schmilzt jedoch in der mit Sauerstoffgas angefachten Alkohol- oder Ätherflamme oder in der Flamme des Knallgebläses, so wie im Brennpunkte des großen Parker'schen Brennglases. Descotils beobachtete auch, daß reines Platin mittelst Borax und Kohle schmelzbar werde. Das schmelzende Platin geräth selbst bei einer gewissen Temperatur ins Kochen, dabei Funken sprühend, ohne aber wie das Gold zu verdampfen. Die Funken sind bloß durch die gewaltige Hitze abgestoßene, glühende Platintheilchen. Das abgetropfte, zu Kugeln erstarrte Platin zeigt zuweilen, wenn es mit Kiesel verunreinigt ist, auf der Oberfläche eine Verglasung. Das mit andern Metallen, z. B. mit Gold, Silber legirte Platin ist aber leichtflüssiger.

Das Platin besitzt gleich dem Eisen die schätzbare Eigenschaft sich schweißen zu lassen, indem es noch lange vor dem Schmelzen oder Flüssigwerden erweicht, wodurch eine innige Adhäsion mehrerer Theile durch einen gehörigen Hammerschlag möglich gemacht wird. Nöthig ist hiebei, daß die Theile, welche an einander haften sollen, gehörig blank, glänzend und glatt sind, ohne daß man sie jedoch polirt, so wie man auch vermeiden muß, Eisenflecke oder kleine Rosttheilchen auf die zu schweißende Fläche zu bringen, weil sonst leicht alle Mühe vergeblich ist. Das Erweichen des Platins beginnt schon bei schwacher Rothglühhitze; zur vollkommenen Schweißung aber gehört Weißglühhitze und das Platin muß, wenn mit dem Hammer darauf geschlagen wird, mindestens noch rothglühend seyn. Alles kommt darauf an, daß das glühende Metall schnell auf den Ambos gebracht werde und ohne Verzug der Schlag erfolge. Der Unterschied zwischen dem Schweißen des Platins und des Eisens liegt nur darin, daß ersteres die Glühhitze schnell annimmt, aber auch weit schneller wieder verliert. Größere dünne Platinstücke können immer nur an einer kleinen Stelle gehörig erhitzt werden; sie müssen daher öfter in das Feuer und unter den Hammer. Größere und dickere Stücke lassen sich besonders gut schweißen, weil sie die Hitze länger behalten. Die so vereinigten Theile verhalten sich bei dem nachherigen Hämmern und son-

stigem Verhalten, wie ein ursprünglich Ganzes, und nur bei schlecht geschweißten Stücken findet Abblätterung unter dem Hammer statt. Die Probe für ein gut geschweißtes Stück ist, daß, wenn man am Rande ein kleines Streifchen wegschneidet, man auf der Schnittfläche keine Trennungslinie mehr wahrnimmt. In höchst feinen Drath läßt sich das Platin verwandeln, wenn man Platindrath mit Silber umgießt, ihn dann durch das Zieheisen sehr fein auszieht, und ihn hierauf in Salpetersäure legt, welche das Silber auflöst und den Drath rein zurückläßt.

Döbereiner hat die höchst interessante Entdeckung gemacht, daß das Platin, als Platinschwamm, durch die bloße Berührung mit Wasserstoffgas eine elektrische Verbindung bildet, welche sich, wenn sie mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht wird, augenblicklich unter Erglühen des Platins entzündet und Wasser erzeugt. Andere Gasarten werden von dem Platinschwamm wie von der Holzkohle absorbirt, unter Wärmeentwicklung. Döbereiner wendet daher den Platinschwamm zu eudiometrischen Versuchen und zur Bereitung des Platinfeuerzeugs an. Er wird nach ihm von vorzüglicher Zündkraft erhalten, wenn man Platinsalmiak mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit anfeuchtet, die teigartige Masse in einem Tiegel von Platin oder Erde fest einstampft und hierauf der Einwirkung des Feuers aussetzt. Böttger (Schweigg. n. J. 8. S. 390) gab zur Darstellung eines wirksamen Platinschwammes folgende Vorschrift: Man koche das zur Bereitung anzuwendende Platin zuerst mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure, dann mit concentrirter Salpetersäure aus, um alle fremden anhängenden Metalltheilchen, namentlich Eisentheilchen, zu entfernen, was besonders bei den Platinfeilspänen, minder bei den verkäuflichen Platinblechen nöthig ist, löse dann dasselbe in Digestionswärme in chemisch reinem Königswasser auf, versetze die Auflösung nach Abdunstung zur Syrupsdicke mit chemisch reiner Salpetersäure, dunste wieder ab und setze erst dann der von etwa entstandenem trübem Bodensatze abgegossenen, mit etwas destill. Wasser versetzten rothbräunlichen Flüssigkeit die vollkommen gesättigte kalte Lösung von gereinigtem Salmiak in destill. Wasser, der man noch ein wenig absol. Alkohol beifügt, im Überschuß zu. Vom erfolgten schön zitrongelben, angefeuchtetem Kartoffelstärkmehl in der Consistenz ähnlichen Niederschlage gieße man die Flüssigkeit vorsichtig ab, erhitze dann den Niederschlag einmal stark in reinem etwa 80 PC. haltenden Alkohol, wasche ihn dann zu wiederholten Malen (3 bis 4mal) mit kaltem destill. Wasser ab und befeuchte ihn zuletzt noch mit einigen wenigen Tropfen einer Ätzammoniakflüssigkeit. Von dem so dargestellten Platinsalmiak trägt man nun mittelst eines Stäbchens auf höchst feinen, um einen Ring von Eisendraht gewickelten Platindraht, der sich vorn in einige größere Windungen oder Gekräusel (welches hauptsächlich das augenblickliche Entzünden bewirkt) endigt, läßt dann die Masse langsam (weil durch schnelle Erhitzung des Salmiaks einige Platintheilchen mit demselben fortgerissen werden) an der Spirituslampe trocken werden und glüht sie hierauf nach und nach an der Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe.

Ist durch die Hitze aller Platinsalmiak zersetzt und hängt die weißgrau gewordene Platinmasse unter sich am Drathe fest zusammen, erst dann bestreicht man die von der Hauptmasse etwas abstehenden und aus derselben hervorragenden 2 oder 3 Platindrathgewinde, welche die Vorderseite des Schwamms bilden, mit Platinsalmiak (nachdem zuvor die schon ausgeglühte poröse Platinmasse mit äußerst wenig dest. Wasser befeuchtet worden ist) und glüht diese ebenfalls langsam aus, wobei der Schwamm so gedreht wird, daß der Rauch des sich in der Hitze zersetzenden Platinsalmiaks nicht die hinter dem Gekräusel befindliche Platinmasse zu durchdringen genöthigt ist, vielmehr diese unmittelbar über die Flamme und das noch auszuglühende Gekräusel noch oben gehalten wird. Solche dargestellte Schwämme zünden, selbst nach tagelanger Erkältung bis —10° R. in ein warmes Zimmer von + 16° gebracht, fast augenblicklich den Wasserstoffgasstrom. Ist nach längerem Gebrauch etwas von der porösen Platinmasse des Schwamms abgefallen, so hat man nur nöthig, den Schwamm mit etwas destill. Wasser anzufeuchten, das Abgefallene mit einem Stäbchen an seine vorige Stelle zu legen, oder die entstandene Lücke mit dem oben beschriebenen Platinsalmiak auszuglühen. — Zur Verpackung der Schwämme eignet sich vorzüglich ganz reine Baumwolle, aber nicht die etwas thierisches Fett enthaltende Schafwolle. — Platinfolie, von doppelter Stärke des Blattgolds, mit einer Nadel durchlöchert und nach Bestreichen mit Platinsalmiak geglüht, zündet zwar anfangs gut, verliert aber bald ihre Wirksamkeit. Tränkt man Druckpapier mit Platinauflösung, trocknet es auf einem geheizten Ofen, rollt es hierauf cylindrisch zusammen, und setzt es endlich in einer Glasröhre der Einwirkung des Feuers aus, so lange bis es gänzlich verkohlt ist, so gibt die rückständige kohlige Substanz, welche die Form des Papiers beibehalten hat, zwar einen trefflichen Zunder, der sich in Knallgas entzündet, und, unter dem Zutritt der Luft, so lange glühend brennt, bis die Kohle total zerstört ist, der aber, weil er leicht Feuchtigkeit anzieht und leicht vom Gasstrom umhergestreut wird, für Platinfeuerzeuge nicht zu empfehlen ist. Verbrennt man aber diese platinhaltige Kohle zu Asche, so entglüht dieselbe, sobald sie einem Strom Wasserstoffgas ausgesetzt wird, schneller als der lockerste Platinschwamm. Diese Asche kann zur Darstellung der Platinfeuerzeuge benutzt werden. Döbereiner wendet den Platinschwamm bei eudiometrischen Versuchen und im Experiment der Wasserbildung in Form von Kugeln an, welche er auf die Art darstellt, daß er fein geriebenen Platinschwamm mit 2—3 Theilen (sandhaltigem) Thon vermengt, das Gemenge mit Wasser zu einem Teige macht und aus diesem kleine Kugeln, von der Größe einer Erbse, formt, die er, während sie noch weich sind, mit einer Nadel durchsticht, dann an der Luft trocknet und hierauf einige Minuten lang glüht. Diese Kugeln werden an einem dünnen Draht von Eisen oder Platin befestigt, damit man sie durch Quecksilber in die mit der zu untersuchenden Kraft gefüllten Eudiometerröhre steigen lassen und nach beendigter Wirkung wieder daraus zurückziehen kann. — Die Platinkugel erleidet dabei keine Veränderung; ihre Wirksamkeit vermindert sich zwar bei wiederholtem Gebrauch, wird aber durch Erhitzen der Kugel bis zum Rothglühen wieder hergestellt. Die Zünd-

kraft drs Platinschwamms kann durch verschiedene Einflüsse geschwächt werden. Nach Böttger geschieht dieß, wenn er in Zimmern liegt, wo sich mehrere Menschen aufhalten und die Luft einen Ammoniakgehalt besitzt.

Dasselbe erfolgt ferner durch Quecksilber, durch Einsaugen von Wasser, Alkohol, Äther und andern Flüssigkeiten, so wie durch Schwefelwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas. Schwefelwasserstoffgas entwickelt sich, wenn das Zink in den Platinfeuerzeugen durch etwas Schwefelzink verunreinigt ist und dürfte wohl häufig der Grund der mangelhaften Beschaffenheit der Platinfeuerzeuge seyn. Hänle (Rep. n. R. 2. B. S. 64) fand, daß gleichzeitig mit der Entwicklung des Wasserstoffgases, vermittelst Vitriolsäure und Zink, sich auch Kohlenwasserstoffgas bildet, welches letztere dann dem Platinschwamm in kurzer Zeit die Zündkraft benimmt. Um das Wasserstoffgas von dem Kohlenwasserstoff zu befreien, muß man es, bevor es mit dem Schwamm in Berührung kommt, durch Alkohol strömen lassen. Die Zündkraft wird jedoch durch Ausglühen des Schwamms wieder hervorgerufen. Am besten behält der Platinschwamm seine Zündkraft, wenn er mit fein zertheiltem Iridium, wie man solches bei Zersetzung des Iridsalmiaks gewinnt, bestreut wird. Herberger (Rep. V. 211) fand einen schlecht zündenden Platinschwamm mit Silber versetzt. Bei Behandlung desselben mit kochender Salpetersäure, wird neben dem Silber auch etwas Platin aufgelöst, welches wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in einer Lösung von Platinsalmiak durch Fällung mit Salmiak und Digeriren des Niederschlags mit W. nicht vollständig getrennt werden kann. Zieht man dagegen silberhaltiges Platin mit Königswasser aus, so bleibt das Silber fast vollständig als Hornsilber zurück.

Von dem Platinschwamm ist das mit dem Namen Platinkohle, Platinschwarz, Platinmohr bezeichnete Platinpräparat nur durch größere Zertheilung verschieden. Es kann sich aber, je nach den Modificationen der Bereitung, in mehr oder weniger reinem Zustande befinden. Nach Davy wird der Platinmohr auf die Weise dargestellt, daß man Schwefelplatin (aus der Auflösung des Platinchlorids mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelammonium gefällt) nach gehörigem Auswaschen mit Wasser durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in schwefelsaures Platinoxyd verwandelt, dieses dann, wenn alle Salpetersäure durch fortgesetztes Erhitzen abgedampft ist, in 4 bis 6 Theilen Wasser auflöst, die braune Auflösung mit ihrem gleichen Volumen Alkohol vermischt und das Ganze einige Minuten lang kocht, wo dann der Platinmohr zu Boden fällt. Man trennt denselben mittelst eines Filters von der sauren alkoholigen Flüssigkeit, kocht ihn einigemal mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt und trocknet ihn bei der Temperatur des siedenden Wassers. Soll er ganz rein seyn, so muß er zuerst mit einer schwachen Ätzlauge und nachher mit destillirtem Wasser ausgekocht werden. Bei diesem Proceß nimmt das Schwefelplatin beim Kochen mit Salpetersäure aus dieser so viel Sauerstoff auf, daß es zu schwefelsaurem Platinoxyd wird. Letzteres — das Platinoxyd — wird hierauf durch die Reaction des Alkohols desoxydirt, dadurch von der Schwefelsäure getrennt und als Platinmohr niedergeschlagen. Nach Liebig erhält man den

Platinmohr am besten, wenn man reines Platinchlorür in der Wärme in conc. Ätzlauge auflöst und der heißen Auflösung unter Umrühren allmählig Alkohol so lange zusetzt, bis ein durch Kohlensäuregas-Entwicklung verursachtes Aufbrausen entsteht, wobei sich der Platinmohr abscheidet, der 3 bis 4 Mal mit Wasser auszuwaschen und in einer Schale, ohne daß man ihn mit Papier in Berührung bringt, zu trocknen ist. Bei der Einwirkung des Kali auf das Chlorplatin wird erst Platinoxydul gebildet, dieses dann von dem überschüssigen Kali aufgelöst und hierauf durch den Alkohol desoxydirt. Böttger (Journ. f. prakt. Ch. III. 279) bereitet den Platinmohr auf die Weise, daß er in eine etwas concentrirte, von überschüssiger Säure befreite Auflösung von Platinchlorid eine Portion Natrium-Amalgam (bereitet durchs Erhitzen von 1 Theil Natriummetall mit 100 Th. Quecksilber unter Steinöl) bringt, wo sich in kurzer Zeit ein Amalgam von Platin bildet, welches man gut auswäscht und trocknet. Dieses wird alsdann über einer Alkohollampe erhitzt, zur Verjagung des Quecksilbers, wobei es ins Kochen geräth, aufschwillt und zuletzt eine graue, feste, zusammenhängende Masse hinterläßt, die, zuvor zerrieben und dann noch stärker erhitzt, sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, dem man durch Behandlung mit kochender Salpetersäure das Quecksilber entzieht. Döbereiner (Ann. d. Ph. XVII. S. 67) hat eine leichte Darstellung des Platinschwarz beschrieben, darin bestehend, daß man rohes Platin mit seinem doppelten Gewicht Zink zusammenschmilzt, die Legirung pulvert und sie erst mit verd. Schwefels., dann mit verd. Salpeters. behandelt, um alles Zink zu oxydiren und aufzulösen, was in diesem Fall selbst in der Wärme sehr langsam geschieht, worauf man den schwarzgrauen Rückstand durch Kalilauge und W. reinigt. Das erhaltene Pulver verhält sich wie Platinmohr und wirkt äußerst stark oxydirend, so daß es sogar das mit ihm noch verbundene Osmium in Säure verwandelt.

Der Platinmohr ist ein sammtschwarzes, sanft (nach Liebig aber körnig und rauh) anzufühlendes Pulver, von 16,00 bis 17,572 spec. Gew., das durch Druck oder Reibung zwischen polirten harten Körpern, gleich dem Platinschwamm, einen völlig reinen, weißen Metallglanz annimmt, sich nicht an der Luft oder in Sauerstoffgas entzündet, aber im höchsten Grade die Eigenschaft besitzt, eine Menge Gasarten, gleich der Holzkohle, unter Wärmeentwicklung einzusaugen und hartnäckig zurückzuhalten. Wird ein Strom Wasserstoffgas in der Luft darauf geleitet, so entzündet sich das Gas augenblicklich unter Erglühung des Platins. Er veranlaßt überdieß die Oxydation des Alkoholdampfes zu Essigsäure und andern Produkten und wird sogleich glühend, wenn man ihn auf einen mit Alkohol befeuchteten Körper fallen läßt. Den flüssigen Alkohol, womit er getränkt ist, entzündet er zwar nicht, verwandelt ihn aber doch in Berührung mit der Luft in Essigsäure ꝛc., so daß Döbereiner hierauf ein Verfahren zur Bereitung concentrirter Essigsäure gegründet hat. Das Platinpräparat erleidet dabei keine Veränderung. Der Platinmohr verschluckt nach Döbereiner an der Luft beim Trocknen keinen Stickstoff, nimmt aber so viel Sauerstoff auf, daß man ihn als ein

mechanisches Suboxydul betrachten kann, weshalb er in diesem mit Sauerstoff vermengten Zustande Oxyrrophon, Sauerstofffanger, genannt wird. Derselbe hat die Eigenschaft, mit Alkohol übergossen diesen ohne Berührung mit der Luft in Essigsäure und die Ameisensäure in Kohlensäure zu verwandeln. Durch Befeuchten mit Salzsäure oder mit Ammoniak verliert der Platinmohr das Absorptionsvermögen für Sauerstoffgas und seine Einwirkung auf Alkohol gänzlich. Es kommt aber wieder hervor, wenn der Platinmohr mit kohlensaurem Natrum befeuchtet, damit eingetrocknet, dann ausgewaschen und getrocknet wird. Das mit Sauerstoff gemengte Platinpulver wirkt aber nicht allein auf Wasserstoffgas und Alkohol oxydirend, sondern auch auf Sauerkleesäure, Ameisensäure und deren Salze, so wie auch auf Holzgeist, ölbildendes Gas, schweflige Säure ꝛc., wodurch ihm sein Sauerstoff entzogen und seine weitere Wirkung vernichtet wird. Es nimmt aber sogleich, an der atmosphärischen Luft liegend, wieder Sauerstoff auf, jedoch aber nach seiner verschiedenen Darstellungsart auch in verschiedener Menge. Daß der feuchte Platinmohr Wasserstoffgas absorbirt, ist nicht Eigenschaft des Platins, sondern des Sauerstoffgases, indem die Menge des absorbirten Wasserstoffs in genauem Verhältniß steht mit der mittelst Ameisens. erzeugten Kohlensäure.

Nach Liebig besitzt auch der Platinschwamm ähnliche Wirkungen auf den Alkohol, als der Platinmohr, wenn auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Denn erhitzt man den aus dem Platinsalmiak durch schwache Glühhitze erhaltenen Platinschwamm, der ein höchst feines, lockeres, wenig zusammenhängendes Pulver darstellt, bis zur Siedhitze des Wassers, und befeuchtet ihn alsdann tropfenweise mit gewöhnlichem Alkohol, so geräth er sogleich ins Glühen, wobei sich der Alkohol in die oben erwähnten Produkte verwandelt. Auch wird der Platinschwamm augenblicklich lebhaft glühend, wenn man Alkoholdampf auf in einer nicht zu weiten Röhre befindlichen, erwärmten Platinschwamm leitet. Dieselbe Eigenschaft besitzen aber auch noch mehrere andere Körper, wenn sie schwach erhitzt werden, wie z. B. gepulverter Braunstein, Nickelschwamm, Iridiumschwarz u. s. w.

Das Platin wird weder bei niederer, noch bei hoher Temperatur, weder in trockner, noch in feuchter Luft oder in Sauerstoffgas oxydirt, eben so wenig erfolgt dieß durch Wasser. In der Glühhitze wird es jedoch von Kalihydrat, Salpeter und salpetersaurem Ammoniak oxydirt. In Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren ist es unauflöslich, nur das Königswasser, also Chlor, so wie auch Jod und Brom, greifen es in der Hitze an und lösen es auf. Von Cyaneisenkalium wird es in Cyanplatinkalium und von Schwefelkalium in Schwefelplatin verwandelt.

Das Platin geht mit dem Sauerstoff 2 Verbindungen ein und bildet ein Oxydul und ein Oxyd. Ersteres, aus gleichen At. Sauerstoff und Platin bestehend, wird als ein schwarzes Hydrat erhalten, wenn man Platinchlorür mit Ätzlauge behandelt. Es verliert in der Wärme sein Wasser und reduzirt sich dann bei stärkerer Hitze, unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Mit brennbaren Stoffen erhitzt, erfolgt die Reduktion unter Detonation.

Mit Säuren verbindet es sich zu Platinoxydulsalzen, welche schwarzbraun gefärbt sind, und mit Ätzlauge einen schwarzen Niederschlag geben. — Das Oxyd, (aus 1 At. Platin und 3 A. Sauerstoff) wird erhalten, wenn man die salpetersaure Platinoxydauflösung zur Hälfte mit Ätznatrumlauge fällt und den Niederschlag absondert. Bei Zusatz von mehr Alkalilauge scheidet sich dann aus dem Platinsalz eine Doppelverbindung aus. Das Oxyd, so dargestellt, ist mit Wasser zu einem Hydrat verbunden, besitzt eine röthlichbraune Farbe, ist sehr voluminös, dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat täuschend ähnlich, schrumpft beim Trocknen zu einer gelbbraunen Masse zusammen, verliert beim Erhitzen, eine schwarze Farbe annehmend, sein Wasser und wird bei fortwährender Einwirkung von Wärme zu Metall hergestellt. Nach Döbereiner bleibt auch Platinoxyd mit ockergelber Farbe zurück, wenn man platinsaures Natrum mit Essigsäure behandelt, welche das Natrum auszieht und nur wenig von dem Oxyde auflöst. Der durch Erhitzen der Lösungen des Platinchlorids und neutralen weinsteinsauren Natrums erhaltene Niederschlag, den Cooper für Platinoxydhydrat angesehen hat, ist bloß fein zertheiltes, metallisches Platin. Mit den Säuren bildet das Platinoxyd die Platinoxydsalze, welche eine rothbraune oder gelbe Farbe besitzen, widerlich herb metallisch schmecken und durch Glühen metallisches Platin liefern. Aus ihrer Auflösung in Wasser schlagen Phosphor und die meisten Metalle, so wie viele organische Substanzen, das Platin metallisch nieder. Die Platinoxydsalze bilden gerne mit dem Kali, Natrum und Ammoniak Doppelsalze. Das Platinoxyd zeigt gegen Alkalien, alkalische Erden und mehrere Metalloxyde saure Reactionen, sich mit diesen Basen zu platinsauren Salzen verbindend. Das platinsaure Kali wird durch Rothglühen eines befeuchteten Gemenges von Kaliumplatinchlorid mit Kalihydrat und durch Auswaschen der geschmolzenen, zinnoberrothen Salzmasse, als ein rostähnliches Pulver erhalten, das 7 PC. Kali enthält, in Salzsäure vollständig löslich ist, beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen Platinoxydulkali liefert und mit brennbaren Körpern heftig detonirt. — Das platinsaure Ammoniak ist ebenfalls ein heftig detonirendes Salz, welches zwar nicht durch Reibung oder Stoß und nicht durch Electricität, dagegen beim Erhitzen bis zu 214° verpufft und welches erhalten wird durch Fällen von schwefelsaurer Platinoxydlösung mit überschüssigem Ammoniak. — Übergießt man wohl ausgewaschenes Platinoxydkali (platinsaures Kali) mit Ameisensäure, so wird nach Döbereiner das Metall reducirt, und man erhält unter heftiger Reaction ameisensaures Alkali, Kohlensäuregas und ein schwarzes Pulver von ungewöhnlicher Zündkraft. Es besitzt dieselbe Eigenschaft wie die Kohle, aus Flüssigkeiten aufgelöste Stoffe zu absorbiren.

Das schwefelsaure Platinoxyd wird erhalten, wenn man eine concentrirte Platinchloridauflösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Es stellt eine glänzende, schwarze, poröse Masse dar, von scharfsaurem, metallischem Geschmack, die Lakmus schwach röthet. — Salpetersaures Platinoxyd läßt sich darstellen, wenn man zu einer Auflösung des Platinchlo-

rids so lange Salpeter setzt, als sich Chlorplatinkalium absetzt, und die von dem Niederschlag abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit zur Honigconsistenz abdampft.

Das Chlor verbindet sich mit dem Platin in 2 Verhältnissen: zu Platinchlorür (aus 1 At. Platin und 1 At. Chlor) und Platinchlorid (aus 1 At. Platin und 2 At. Chlor). Das Chlor löst sowohl im gasförmigen als auch im liquiden Zustande das Platin auf, doch bedient man sich gewöhnlich des Königswassers zur Auflösung, welches man in den oben angegebenen Verhältnissen aus Salz- und Salpetersäure zusammensetzt. Die Auflösung des Platins geht aber weit langsamer und schwieriger vor sich, als die des Goldes, erfordert auch einen weit höhern Wärmegrad. Durch vorläufiges Legiren mit Silber wird seine Auflösung beschleunigt, wobei das Silber als Hornsilber liegen bleibt. Die reine Platinauflösung besitzt eine gelbe, im eingeengten Zustande braunrothe Farbe, hat einen herb metallischen Geschmack, und färbt, gleich der Goldauflösung, das Oberhäutchen, Elfenbein und die Federn schwarzbraun. Gelinde verdunstet, liefert sie kleine eckige, gelbe Krystalle (salzsaures Platinchlorid), die an der Luft beständig sind und sich im Wasser ziemlich schwer auflösen. In der Wärme verliert das krystallisirte Salz sein Wasser und die Salzsäure, sich in rothbraunes Platinchlorid verwandelnd, das bei noch stärkerer Erhitzung unter Entwicklung von Chlor zuerst in Platinchlorür und zuletzt in metallisches Platin übergeht. Das Platinchlorid ist mit dunkelbrauner Farbe auflöslich in Wasser, Alkohol und Äther, wird die Auflösung im Äther dem Lichte ausgesetzt, so nimmt sie unter Abscheidung von Platin eine blaßgelbe Farbe an. Die Platinauflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas braun gefärbt; nach einiger Zeit scheidet sich dann Schwefelplatin als ein schwarzer Niederschlag aus. Zinnchlorür bringt darin eine sehr dunkle, braunrothe Färbung hervor; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt damit einen starken, gelbröthlichen Niederschlag und Jodkalium zuerst eine dunkelbraune Färbung und später einen braunen Präcipitat. Gallussäure färbt die Platinauflösung grünlich gelb, ohne einen Niederschlag zu veranlassen, Gerbstofflösung gibt aber damit einen schwarzgrünen, pulverigen Präcipitat. Der Wirkung des ameisensauren Natrums auf die Platinauflösung ist schon im 1. B. S. 119 Erwähnung geschehen. Phosphor, viele Metalle, so wie die meisten organischen Substanzen scheiden aus der Platinauflösung metallisches Platin aus. Das salzsaure Platinchlorid wird unter dem Namen **Platina muriatica** als Arzneimittel gebraucht.

Das Kali und sämmtliche Kalisalze (mit Ausnahme des Cyankaliums und Cyaneisenkaliums, welches letztere Salz die Platinchloridauflösung nur grün färbt, ohne sie zu fällen), desgleichen Ammoniak und sämmtliche Ammoniaksalze fällen aus der Platinauflösung eine gelbes, schwer lösliches Doppelsalz, nur dürfen diese Salze nicht zu sehr verdünnt seyn, denn schon bei der 200fachen Verdünnung derselben entsteht kein Niederschlag mehr. Als Reagens auf Kalisalze wird das Platinchlorid demnach von der Weinsteinsäure übertroffen. — Das **Kaliumplatinchlorid**, am zweckmäßigsten durch

Fällen der Platinauflösung mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung bereitet, erscheint als ein schön zitronengelber Niederschlag, läßt sich aber auch aus seiner wässerigen Auflösung in pomeranzenfarbenen Krystallen darstellen. Es ist in Wasser schwerlöslich, verwandelt sich, der Hitze ausgesetzt, in ein Gemenge von Platin und Chlorkalium unter Entwicklung von Chlor und enthält 40 PC. Platin. — Auf ähnliche Weise wird auch das Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) durch Fällen der Platinauflösung mit Salmiaklösung erhalten. Es ist dem vorigen Salz dem Aussehen nach ganz ähnlich, enthält 48 PC. Platin und wird in der Hitze in Wasser, Salzsäure, Salmiak und metallisches Platin zersetzt. — Die Natrumsalze, und bei hinlänglichem Säureüberschuß auch freies Natrum, bringen in der Platinauflösung keinen Niederschlag hervor, bilden aber mit dem Platinchlorid ein leichtauflösliches Doppelsalz. Man erhält das Natriumplatinchlorid durch Vermischen der Platinauflösung mit Kochsalz und Abdampfen der Flüssigkeit, wo es in gelben — wenn es Iridium enthält, morgenrothen — Säulen und dreieckigen Tafeln krystallisirt. In Wasser ist es leicht löslich, wird in der Hitze in ein Gemenge von Platin und Kochsalz zersetzt, und enthält 34 PC. Platin. Es ist als Arzneimittel empfohlen worden. Die Kalkerde präcipitirt die Platinauflösung zwar auch, aber nur, wie schon oben erwähnt wurde, beim Einfluß des Sonnenlichts. Wird nehmlich die Platinsolution zuerst mit etwas Kalkmilch, dann mit einer großen Menge Kalkwasser vermischt, und die filtrirte klare Auflösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erscheint dieselbe sehr schnell milchig trübe, bildet nach wenigen Stunden einen weißen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein gelblichweißes Pulver darstellt, das nach Döbereiner aus platinsaurem Kalk und Chlorcalcium besteht.

Platinchlorür bildet sich aus Platinchlorid, wenn letzteres in einer im Sandbade befindlichen Porcellanschale unter öfterm Umrühren bis zur Schmelzhitze des Zinns erhitzt wird. Es ist ein olivengrünes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in der Hitze in Chlorgas und Platin zersetzt und aus welchem die Alkalien Platinoxydul abscheiden. Setzt man zu einer Auflösung des Platinchlorürs in Salzsäure Chlorkalium, so liefert diese Auflösung prismatische Krystalle von Doppelchlorür des Platins und Kaliums. Auf ähnliche Art erhält man auch die Doppelsalze von Platinchlorür mit Chlornatrium und Chlorammonium. — Erhitzt man Platinchlorür oder noch mit Platinchlorür verunreinigtes Platinchlorid mit 12 Theilen Alkohol, bis das Platinsalz schwarz und die Flüssigkeit klar wird, so bildet sich ein schwarzer Platinniederschlag, der, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet, sich durch die Eigenschaft auszeichnet, bei Erhitzung zu explodiren und den Alkohol bei Berührung damit meist flammend zu entzünden. Zeise (Pogg. Ann. LX. 632) hält diesen Niederschlag für eine gemengte Verbindung von metallischem Platin mit Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff. — Entzündliches Chlorplatin oder Kohlenwasserstoff-Chlorplatin (eine Verbindung von Platinchlorür mit den Bestandtheilen des ölbildenden Gases) wird erhalten durch Kochen von Platinchlorid mit Alkohol, langsames Ab-

dampfen der Auflösung, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Wiederabdampfen der Lösung im luftleeren Raume, neben Ätzkali, und Wiederholung des Auflösens und Austrocknens. Das entzündliche Chlorplatin vermag mit Chlorkalium, so wie mit Salmiak, entzündliche krystallisirbare Verbindungen zu geben, während es dagegen mit Chlornatrium bloß einen wenig Neigung zum Krystallisiren zeigenden Körper liefert. Auch mit bloßem Ammoniak vereinigt es sich nicht. Zeise betrachtet das entzündliche Kaliplatinsalz als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Chlorplatin und Chlornatrium; nach Liebig's Überzeugung ist es aber als eine Verbindung dieser letzten beiden mit Äther anzusehen.

Das Platin wird von reinem Brom bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig angegriffen, aber durch Kochen in Bromwasser oder in einem Gemisch von Hydrobromsäure und Salpeters. ebenso wie im Chlor- und Königswasser aufgelöst. Das Bromplatin ist in den meisten Beziehungen dem Chlorplatin ähnlich. — Das Jodplatin wird durch Fällen einer Platinauflösung mit Jodkaliumlösung erhalten; es ist dunkelbraun und in Wasser und Salzlaugen löslich. — Mit dem Schwefel vereinigt sich das Platin sowohl auf trocknem als nassem Wege leicht und verbrennt sogar in fein zertheiltem Zustande in Schwefelgas. Das einfache Schwefelplatin wird durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Platinsalmiak mit 2 Theilen Schwefel in einem verschlossenen Tiegel bis zum Rothglühen oder durch Zersetzung von Platinchlorürlösung mit Schwefelwasserstoffgas erhalten. Es ist ein bläulichgraues (nach Davy glänzend schwarzes) Pulver, das, auf Papier gerieben, Metallglanz annimmt. An der Luft verändert es sich nicht, beim Erhitzen aber unter Zutritt der Luft verbrennt sein Schwefel und Platin bleibt im Rückstande. — Das doppelte Schwefelplatin wird dargestellt, wenn man die Platinchloridauflösung mit Schwefelwasserstoffgas oder einem schwefelwasserstoffsauren Schwefelkalium fällt. Es ist ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen im luftleeren Raume schwarzes Pulver, welches sich an der Luft oxydirt, Schwefels. erzeugt und feucht wird. Beide Schwefelplatina sind Schwefelbasen; das doppelte Schwefelplatin verbindet sich aber auch mit stärkern Schwefelbasen. Das durchs Auswaschen von der Schwefelsäure befreite Schwefelplatin hat nach dem Trocknen im luftleeren Raum die Eigenschaft, den Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, ohne dabei ins Glühen zu kommen. — Mit dem Phosphor läßt sich das Platin zu Phosphorplatin verbinden; besonders leicht entsteht dasselbe, wenn phosphorsaure Salze, in Berührung mit Platin, bei hoher Temperatur mit Kohle oder kohlehaltigen Körpern zerlegt werden, so wie sich auch Phosphorplatin bildet, wenn man Platin in einem Tiegel zum Glühen bringt, und nun den Phosphor in kleinen Stückchen nach und nach darauf wirft, bis das Platin in Fluß kommt, dann alles umrührt, den Tiegel bedeckt, und vom Feuer entfernt. Oder man kann gleiche Theile glasartige Phosphorsäure und Platin mit $\frac{1}{10}$ des Ganzen Kohlenstaub vermengen und in heftiger Glühhitze zusammenschmelzen. Das Phosphorplatin ist silberweiß, zeigt eine krystallinische Fügung, ist sehr spröde und so hart, daß es

mit dem Feuerstein Funken gibt. Es ist ziemlich leichtflüssig und schmilzt früher, als Silber. Wird das Phosphorplatin lange im glühenden Fluß erhalten, so verdampft und verbrennt der Phosphor, das Platin zurücklassend, und so wie der Phosphor aus dem Gemisch allmählig entweicht, nimmt auch die Strengflüssigkeit des Platins zu. Man kann sich daher auch des Phosphors bedienen, um das rohe Platin in ein Stück zusammenzuschmelzen. Man läßt nehmlich das Phosphorplatin auf Treibscherben schmelzen, wobei der Phosphor sich abscheidet und das Platin geschmeidig zurückbleibt. Kohlenplatin bildet sich leider, wenn man Platingefäße in der Flamme der Alkohollampe so tief einsetzt, daß sie sich mit Ruß bedecken; dieser Ruß (Kohlenplatin) läßt nehmlich nach Verbrennung der Kohle ein aufgelockertes Platin von dunkelgrauer Farbe zurück, das durch Scheuern vom Gefäße entfernt werden muß.

Das Platin legirt sich leicht mit den meisten Metallen. Mit der Grundlage der Kieselerde, dem Kiesel, verbindet es sich ausserordentlich leicht und wird durch eine größere Menge desselben sehr schwer löslich. Mit den Glasflüssen verbindet sich das Platinoxyd nicht. Mit dem Kalium vereinigt sich das Platin sehr leicht unter Erglühen zu einer glänzenden spröden Masse, die durch Wasser zerstört wird, darin kleine schwarze Schuppen (Wasserstoffplatin) absetzend, während das gebildete Kali aufgelöst wird. 2 Th. Platin und 1 Th. Gold geben ein bleiches sprödes Gemisch; gleiche Theile beider Metalle aber eine sehr dehnbare, fast die Farbe des Goldes habende Legirung. Der Platinschwamm verbindet sich mit Arsenik unter Feuererscheinung und bildet mit demselben ein schmelzbares Gemisch. Beim Erhitzen von Platin mit arseniger Säure und kohlens. Natrum bildet sich gleichfalls Platinarsen nebst arsenikfaurem Natrum. Auf die Eigenschaft dieser Legirung, im Feuer leicht in Fluß zu kommen und bei verstärkter Hitze den Arsenik fahren zu lassen, gründet sich die schon oben erwähnte Methode, das schwammige Platin in ein Stück zu vereinigen, und daraus allerhand kleine Gefäße zu bereiten. Ein Gemisch aus 16 Th. Kupfer, 1 Th. Zink und 7 Th. Platin gibt nach Cooper ein dem Golde täuschend ähnliches Metallgemisch, welches zu Verzierungen gebraucht wird. Silber und Platin geben ein hartes und etwas sprödes Gemisch, aus welchem Vitriolöl, mit Hinterlassung des Platins, das Silber auflöst. Salpetersäure löst aus dieser Verbindung mit dem Silber auch das Platin auf, daher man auch platinhaltiges Gold am besten durch Zusammenschmelzen mit Silber und Behandlung mit Salpetersäure von Platin scheidet. Ein Platinamalgam läßt sich darstellen, wenn man Platinschwamm einige Zeit in Salzsäure kocht, ihn dann auswäscht und mit Quecksilber in gelinder Wärme zusammenreibt. Das Amalgam ist fest, wenn das Platin vorschlägt, salbenartig weich bei vorschlagendem Quecksilber.

Da das Platin unter den gewöhnlichen Umständen sich weder oxydirt noch schmilzt, auch den Säuren widersteht, so wird es zu verschiedenen chemischen Apparaten und Instrumenten angewendet. Die Platintiegel werden namentlich in London, Paris und Berlin gemacht und man erhält sie von

allen 3 Orten in gleicher Güte, seitdem man sich in Frankreich nicht mehr des Arseniks zur Vereinigung des rohen Platins bedient. Denn das nach der Methode Jeanetty's in Paris früher verarbeitete Platin wird wegen seines Arsenik-Gehalts in starker Glühhitze gerne blasig. Bei der Benutzung der Platintiegel ist aber zu beobachten, daß man in ihnen niemals schmelzen darf: 1.) kaustische Alkalien oder salpetersaure Salze mit Alkali, Kalk-, Baryt- oder Strontianerde zur Basis, weil die Affinität des Alkali zum Platinoxyd eine bedeutende Oxydation auf der Oberfläche des Tiegels bewirkt, der Tiegel dadurch sehr angegriffen wird und nach Herausnahme der Salzmasse mit Gruben bedeckt erscheint. 2.) Schwefelalkalien oder schwefelsaure Salze mit Kohlenpulver, weil das Schwefelalkali noch stärker als das kaustische das Platin angreift. 3.) Metalle im reguliniſchen Zustand, bei einer Temperatur, wobei sie schmelzen und wobei sich das Platin zugleich mit ihnen legiren würde. Gold, Silber, Kupfer u. a. lassen sich in Platingefäßen ohne Gefahr glühen, so lange die Hitze nicht dem Schmelzpunkte dieser Metalle zu nahe kommt; hingegen geschmolzenes Blei kann man nicht in einen kalten Tiegel gießen, ohne denselben zu verderben. Ein Tropfen geschmolzenen Bleis, Zinns oder Wismuths, auf den Deckel eines glühenden Platintiegels gespritzt, macht unvermeidlich ein Loch. 4.) Phosphor oder Phosphorsäure mit brennbaren Substanzen bilden Phosphorplatin, und an der Stelle schmilzt entweder der Tiegel sogleich, oder bekommt beim Erkalten Risse und ist dann mehrentheils nicht mehr auszubessern. 5.) Die Oxyde mehrerer Metalle dürfen in Platin nicht weiß geglüht werden, weil sie dabei öfters ihren Sauerstoff verlieren und das Metall sich mit dem Platin legirt. Die Oxyde von Blei, Wismuth und Nickel haben dazu die größte Neigung. In mäßiger Glühhitze werden sie nicht verändert. 6.) Da sich das Platin leicht mit Kiesel verbindet, so darf man es daher nur so wenig wie möglich bei höhern Temperaturen mit Holzkohle in Berührung bringen. Indessen können doch die Tiegel in der Hinsicht mehr vertragen, als man nach der Leichtigkeit, womit das schwammige Platin in Thontiegeln mit Kohlenpulver zusammenschmilzt, vermuthen sollte. Auf nassem Wege hat man zu vermeiden, in Platintiegeln zu behandeln: Königswasser, selbst nicht das verdünnteste, oder darin mit Salzsäure manganhaltige Substanzen aufzulösen; ist z. B. bei Mineralanalysen die mit kohlens. Alkali gebrannte Masse grün oder schwarz, so muß sie in einem Glasgefäß mit Salzsäure versetzt und bis zum Verschwinden alles Chlorgeruchs abgedampft werden. Im Allgemeinen kann man in Platintiegeln alle Flüssigkeiten, die nicht Chlor oder Brom enthalten, oder in denen sich nicht diese entwickeln, kochen und abdampfen. Die Flecken, welche zuweilen die Oberfläche von Platin erhält, und die schwierig abzuwaschen sind, lassen sich leicht durch Scheuern mit Seesand, dessen Körner alle rund sind, reinigen. Die Oberfläche des Tiegels ist stets polirt zu halten, weil sie alsdann nur wenig von solchen Substanzen angegriffen wird, die sie sonst schnell genug angreifen würden; und wenn ein Tiegel einmal angegriffen ist, läßt sich, nach Ausziehung der fremden Substanz mit Säuren, fast nichts mehr

darin glühen, ohne ihn noch weiter anzugreifen, wenn nicht zuvor die innere poröse Oberfläche vorsichtig gehämmert und alsdann polirt worden ist. Bekommt Platin Flecke, die nicht ohne zu große Abnutzung mit Sand wegzubringen sind, so schmilzt man darin etwas Borax zu Glas, wodurch die Oberfläche stets wieder rein und metallisch erscheint und worauf man sie durch Scheuern mit Sand wieder polirt. Löcher und Risse können mit Gold zugelöthet werden; allein die Tiegel halten keine starke Hitze mehr aus, weil in solchem Falle das Gold schmilzt, sich in das Platin einzieht und den Riß wieder offen läßt. Besser ist es, das Loch oder den Riß mehreremale mit einem aus Platinpulver und Terpentinöl gemachten Firniß zu überstreichen und darauf die Stelle, nachdem die verschiedenen Überzüge völlig getrocknet sind, in der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme einer Spirituslampe zu erhitzen. Die Platintiegel, welche mit Hülfe des Arseniks verfertigt worden sind, werden auch von der mittelst Salpetersäure aus Phosphor dargestellten Phosphorsäure (die fast immer salpetrige Säure enthält) angegriffen, so daß selbst Platin mit aufgelöst wird. Selbst reine Platingefäße können durch Phosphorglas, das aus mit arseniger Säure verunreinigter Phosphors. erhalten wird, einen Angriff erleiden. Bischoff bemerkte auch, daß, als er einige Filter, auf denen sich nur Spuren von phosphorsaurem Baryt befanden, nacheinander in einem Platintiegel einäscherte, der Tiegel ein kleines Loch bekam, ungeachtet er das zusammengefaltete Filter mit nach oben gekehrter Spitze mit der Zange so über den glühenden Tiegel hielt, daß die glühende Kohle des Papiers nur in geringe Berührung mit dem Platin kam. Es kommen auch silberhaltige Platingeräthschaften vor, die aber nur eine bedingte Anwendung finden können. — In neuerer Zeit werden sowohl metallene (kupferne), als andere Gegenstände (Glas, Porcellan) mit Platin überzogen oder platinirt. Letzteres geschieht nach Döbereiner, indem man Chlorplatin mit Alkohol in der Wärme in eine braune Masse verwandelt, welche, in vielem Alkohol gelöst, eine geistige Flüssigkeit liefert; in diese taucht man nun die Geräthschaften ein, befeuchtet sie gleichförmig damit, trocknet sie dann an der Luft und erhitzt sie zuletzt über der Alkohollampe bis zum Glühen, wo dieselben mit einem spiegelglänzenden Platinüberzug bedeckt erscheinen.

Das Platin wird in den Platinerzen von 4 andern eigenthümlichen Metallen begleitet, nehmlich von Iridium, Osmium, Rhodium und Palladium.

Das Iridium bleibt, mit Osmium verbunden, zurück nach Behandlung des Platinerzes mit Königswasser. Ein kleiner Theil desselben wird aber durch Vermittlung des Platins mit aufgelöst und bei der Fällung des Platins durch Salmiak oder Chlorkalium zugleich ausgeschieden. Osmium-Irid findet sich ausserdem in krystallinischen Körnern am Ural und man hat zwei bis dreierlei Osmium-Iriderze unterschieden. Breithaupt machte auf silberweiße Körner aufmerksam, die im Rückstand von der Auflösung des Pla-

tinerzes von Nischne-Tagilsk vorkommen und ein specifisches Gewicht von 21,500 bis 24,940 besitzen, mithin den schwersten bis jetzt bekannten metallischen Körper darstellen und gediegen Iridium zu seyn scheinen, da die geringe Spur von Osmium, welche bei der Analyse desselben erhalten wurde, ohne aber durch den Geruch erkennbar zu seyn, nach Berzelius wohl wahrscheinlich ein wenig Iridium gewesen ist, welches bei der Destillation leicht übergespritzt seyn kann.

Das meiste Iridium findet man indessen mit Osmium verbunden in dem in Königswasser unauflöslichen Rückstande des Platinerzes. Dieses Osmium-Iridium ist aber gewöhnlich noch mit andern Mineralien, vorzüglich mit Titaneisen, verunreinigt. Da das Iridium die Fähigkeit besitzt, mit Chlor und Chlornatrium ein in Wasser auflösliches Salz zu bilden, während das Titaneisen davon nicht verändert wird, so hat Wöhler hierauf ein Verfahren gegründet, das Iridium abgesondert darzustellen. Man mengt zu diesem Zweck den erwähnten, möglichst fein gepulverten, Rückstand mit dem gleichen Gewicht trocknen Kochsalzes, erhitzt das Gemenge zur Austreibung aller Feuchtigkeit, füllt es dann in eine Röhre von Glas oder Porcellan, bringt diese zwischen Kohlen zum gelinden Glühen, und leitet während dessen Chlorgas hindurch, indem man an das andere Ende der Röhre einen kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Ballon anfügt, welcher zur Aufnahme der sich bildenden Osmiumsäure dient, die Ableitungsröhre aber in ein Gefäß mit verdünntem Ammoniak führt, damit nichts von der Osmiumsäure verloren geht. Anfangs wird das Gas von der Masse in der Röhre vollständig absorbirt: erst später gelangt es bis in das Ammoniak, wo man dann die Operation unterbricht. Das Iridium ist nun in Iridnatriumchlorid verwandelt, das Osmium aber ist durch Einwirkung des Chlors und der Feuchtigkeit des Gases zum Theil zu Osmiumsäure oxydirt, welche man in schönen langen Krystallen in der Vorlage findet; ein Theil des Osmiums findet sich im vordern Theile der Röhre, theils als Osmiumsäure und theils als tiefgrünes oder rothes Chlorosmium. Das in der Röhre befindliche Iridnatriumchlorid wird nun in Wasser aufgelöst, der ungelöst bleibende Rückstand ausgewaschen, getrocknet, wieder mit seinem halben Gewicht Kochsalzes gemengt und von neuem derselben Operation unterworfen. Neben dem Iridnatriumchlorid befindet sich auch ein Antheil Osmiumnatriumchlorid in dem Wasser gelöst, von welchem ein Theil unter Bildung von Osmiumsäure zersetzt wird, deren Geruch die Flüssigkeit annimmt. Diese Osmiumsäure scheidet man dadurch ab, daß man die Flüssigkeit in einer Retorte bis etwa zur Hälfte abdestillirt. Die rückständige braune Salzauflösung bringt man jetzt in eine Porcellanschale, versetzt sie mit kohlensaurem Natrum im Überschusse und dampft das Ganze über Feuer bis zur Trockne ab. Die schwarze Masse wird alsdann in einem hessischen Tiegel schwach geglüht und mit Wasser ausgezogen, welches Kochsalz und kohlensaures Natrum auflöst und eine Verbindung von Iridiumoxyd mit Natrum ungelöst läßt. Durch Behandlung mit Salzsäure wird das Natrum und ein Eisengehalt ausgezogen, und das rückständige Oxyd

reduzirt man am leichtesten, wenn man es in einer Glasröhre, wodurch Wasserstoffgas geleitet wird, mäßig erhitzt; selbst ohne Anwendung äusserer Wärme erfolgt durch Wasserstoffgas unter Selbsterhitzung die Reduktion des Iridiumoxyds, doch ist die Anwendung äußerer Wärme vorzuziehen. Nach Berzelius (Jahresb. 15. 147) enthält jedoch das auf diese Weise dargestellte Iridium noch Platin, welches sich mit Königswasser ausziehen läßt.

Das Iridium erscheint als ein schwarzgraues, dem Platinschwamm ähnliches Pulver, welches durch starkes Pressen und nachheriges Weißglühen als ein zusammenhängendes grauweißes Metall erhalten wird. Es ist nur bei der Entladung einer colossalen galvanischen Batterie schmelzbar, bekommt dann einen starken Glanz, ist aber spröde und läßt sich nicht schweißen. Sein specifisches Gewicht beträgt 18,68. Das gediegene Iridium soll aber, wie schon oben erwähnt wurde, ein größeres spec. Gew. als das reine Platin besitzen. Das fein zertheilte Iridium, der Iridiumschwamm, veranlaßt die Oxydation des Wasserstoffs und des Alkohols ebenso, und noch besser als Platin. Iridiumschwamm wird von vorzüglicher Wirksamkeit erhalten, wenn man nach Döbereiner eine Auflösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd in Alkohol den Sonnenstrahlen aussetzt, dann den abgeschiedenen Mohr mit einer großen Menge dest. Wassers fast bis zum Sieden erhitzt und ihn hierauf bei + 100 trocknet. Fast die kleinsten Staubtheilchen des so gewonnenen Präparats entglühen augenblicklich zischend, wenn sie auf mit Alkohol befeuchtetes Druckpapier gestreut werden, und nehmen dabei die graue Farbe des durch Glühen des Iridiumsalmiaks erhaltenen Iridstaubes an. Dagegen ist das im Kochen aus der Iridiumlösung gefällte Pulver weit schwächer. Das Iridium ist, wie Frick (Pogg. Ann. XXXI. 17) gezeigt hat, für die Porcellan-Malerei das schönste und reinste Schwarz, gegen welches die besten schwarzen Farben, die man zeithero anwandte, bräunlich aussehen. Auch gibt es ein reines Grau, und läßt sich mit vielen andern Porcellanfarben verarbeiten, ohne auf diese anders als wie Grau oder Schwarz zu wirken, was mit dem gewöhnlichen Schwarz nur selten der Fall ist.

Das Iridium verbindet sich mit dem Sauerstoff in 4 Verhältnissen. Iridiumoxydul, aus gleichen Atomen Iridium und Sauerstoff bestehend, wird durch Digestion des Iridiumchlorürs mit Ätzlauge dargestellt, und ist ein schwarzes Pulver, welches mit Wasser ein graues Hydrat und mit Säuren schmutzig grüne Salze liefert, nach dem Glühen aber nicht mehr in Säuren löslich ist.

Überiridiumoxydul (Sesquioxydul), aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt, bildet sich, wenn fein zertheiltes Iridium bei dem Zutritt der Luft erhitzt wird, und noch leichter unter dem Einfluß der fixen Alkalien; ferner auch beim Glühen des Iridiums mit Salpeter, oder mit chlorsaurem Kali. Es ist bläulichschwarz, löst sich in Säuren mit gelblich bis schwarzbrauner Farbe, jedoch nur schwer auf, und gibt mit Wasser ein braunes Hydrat, mit Säuren aber rothe oder braune Salze. Es verbindet sich auch mit Alkalien, die Rolle einer Säure übernehmend, zu iridiumsauren

Salzen. Das Iridiumoxyd, bestehend aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff, ist im isolirten Zustande nicht bekannt, bildet aber mit Säuren eigenthümliche Salze, von denen bis jetzt aber nur ein einziges hervorgebracht werden konnte, nehmlich das schwefelsaure, welches entsteht, wenn das Iridium durch Schwefelwasserstoff aus dem Chlorid gefällt und dieser Niederschlag dann in Salpetersäure aufgelöst wird, was schon ohne Hülfe von Wärme geschieht. Die gelbe Auflösung gibt nach dem Abdampfen ein gelbes, gummiartiges, nicht krystallisirtes Salz, dessen Auflösung weder von kaustischen, noch kohlensauren Alkalien gefällt wird. Überiridiumoxyd, aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt, bildet sich durch Digestion des mit Salpeter geglühten Iridiums mit Königswasser; es bildet ein bräunlich- oder grünlichgelbes Hydrat, dessen Verhalten zu Säuren aber noch unbekannt ist. Das blaue Iridiumoxyd ist eine Verbindung von Oxydul mit Überoxydul. — Von den Säuren vermag nur die concentrirte Salpetersäure bei längerer Einwirkung das Iridium zu oxydiren und aufzulösen. Durch Desoxydation der höhern Iridiumsalze und Oxydsalze mittelst Schwefelwasserstoffgas, Eisenvitriol, Zinnsolution u. s. w. oder durch Oxydation der niedern Oxyde und Oxydsalze erhält man blaue, grüne ꝛc. Verbindungen von Oxydul und Sesquioxydul oder ihren Salzen, und man kann so in den Lösungen der Iridiumsalze alle Regenbogenfarben hervorbringen.

Auf das Iridium wirkt das Königswasser nur dann ein, wenn es noch mit Platin verbunden ist. Mit dem Chlor verbindet es sich aber in 4 verschiedenen Verhältnissen. Beim Erhitzen des Iridiums in Chlorgas entsteht Iridiumchlorür, welches ein dunkelgrünes, stark abfärbendes und in Wasser unlösliches Pulver darstellt. Das Überiridiumchlorür (Sesquichlorür) bildet sich beim Auflösen des Sesquioxyduls in Salzsäure. Es ist dunkelbraun, undurchsichtig, und gibt beim Verdunsten eine glänzend schwarze, an der Luft feucht werdende Masse. Das Iridiumchlorid wird durch Behandlung des Sesquichlorürs mit concentrirtem Königswasser erhalten. Beim Abdampfen zieht es sich ins Rothe, auch ist es nach dem Eintrocknen in dünnen Kanten roth. Mit den Chloralkalien gibt es die schon früher bekannt gewesenen Doppelsalze. — Das beste Auflösungsmittel für das Iridium ist das Chlornatrium (Kochsalz) mit Chlorüberschuß, wobei sich ein in Wasser auflösliches Iridiumnatriumchlorid bildet. — Iridiumsalmiak schlägt sich, gleich dem Platinsalmiak, nieder, wenn man Salmiak oder etwas Ammoniak zu einer concentrirten Auflösung des Iridiumchlorids bringt. Dieses Salz erzeugt sich häufig in der St. Petersburgischen Platinmanufactur beim Verdampfen der Flüssigkeit, aus der das Platin durch Salmiak abgeschieden worden ist. Es bildet kleine, rothe Krystalle, die zerrieben ein dunkelrothes Pulver geben, und beim Glühen das Metall im porösen Zustande hinterlassen. In 20 Theilen kaltem Wasser ist der Iridiumsalmiak mit dunkelrother Farbe auflöslich und 1 Theil derselben färbt noch merklich 40000 Theile Wasser. Mit dem Platinsalmiak geht er eine chemische Verbindung ein, diesem schon in geringer Menge eine ziegelrothe Farbe ertheilt

lend. Wird die Auflösung des Iridiumsalmiaks, mit Kleesäure versetzt, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erfolgt sehr bald eine fast totale Entfärbung der Auflösung; es entwickelt sich kohlensaures Gas und nach kurzer Zeit scheidet sich, unter fortdauernder Gasentwicklung, metallisches Iridium von grauer Farbe ab. — Das Iridiumüberchlorid (Sesquichlorid) ist in isolirter Form nicht bekannt. Ein Doppelsalz desselben bildet sich, wenn Iridium durch Salpeter oxydirt und die Masse direct mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt und die Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet wird. — Das Kohleniridium bildet sich auf eine ähnliche Weise wie das Kohlenplatin; es ist schwarz und verbrennt wie Feuerschwamm zu metallischem Iridium. Das Phosphoriridium sieht dem reinen Iridium ähnlich und verbrennt in der Glühhitze zu phosphorsaurem Iridiumoxydul und Metall. Mit dem Schwefel verbindet sich das Iridium in der Glühhitze unmittelbar, und durch Fällen der entsprechenden Chlorverbindungen mit Schwefelwasserstoffgas entstehen verschiedene Iridiumschwefel-Verbindungen. — Mit den Metallen legirt sich das Iridium nur bei sehr hoher Temperatur. Die Legirung von nur einigen Procenten Iridium mit Platin ist geschmeidig, hart und daher dauerhafter als Platin selbst. Die Legirung von Platin mit mehr Iridium ist brüchig und eine Legirung von gleichen Theilen ist ganz spröde, aber schweißbar.

Das Osmium kommt mit Iridium verbunden in dem Platinsande und in dem Platinerz selbst vor. Unter letzterm finden sich auch Körner von Osmium-Iridium von 19,255 spec. Gew., die im Glühen nicht verändert werden. Man gewinnt das Osmium bei Gelegenheit der Darstellung des Iridiums entweder als Osmiumsäure oder als Osmiumchlorid, oder auch als Chlorür. Aus diesen Verbindungen wird das Metall geschieden, wenn man das Chlorosmium oder die Osmiumsäure mit Ammoniak sättigt, die Flüssigkeit mit Salmiak und kohlens. Natrum versetzt, die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und die Salzmasse in einer Retorte bis zum schwachen Glühen erhitzt, wobei das Metall leicht reduzirt wird. Laugt man hierauf die Masse mit Wasser aus, so bleibt das Osmium als schwarzes Pulver zurück. Oder man kann die Osmiumsäure, oder das osmiumsaure Ammoniak mit Salzsäure im Überschuß versetzen und die Reduktion mittelst Zink oder Quecksilber vornehmen. Dasselbe gilt auch vom Chlorosmium. Durch Wasserstoff und organische Substanzen wird das Osmium ebenfalls leicht reduzirt.

Das Osmium erscheint gewöhnlich als ein schwarzes oder schwarzblaues Pulver, das aber auch als eine zusammenhängende Masse erhalten werden kann, welche eine weißliche (nach andern kupferrothe) Farbe hat und Metallglanz annimmt. Es ist ein wenig elastisch-biegsam, läßt sich leicht pulvern und scheint nach den Untersuchungen Berzelius und anderer Chemiker ein größeres specifisch. Gewicht zu besitzen als Platin und Iridium. Bei Ausschluß der Luft ist es unschmelzbar und nicht flüchtig. An der Luft zieht es bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff an, und das mit Quecksilber reduzirte Metall oxydirt sich oft unter Entzündung, dabei einen eigenthümlichen starken Geruch verbreitend, und sublimirt, in einer Luft enthaltenden Retorte

erhitzt, größtentheils zu Osmiumsäure, von welcher auch der ebenerwähnte starke Geruch des Osmiums herrührt. Es färbt die Alkohollampe weiß. Das Osmium hat mehrere Oxydationsstufen. Das Oxydul ist im Hydratzustande ein schwarzes Pulver, welches sich in Säuren mit dunkelgrüner Farbe auflöst und mit brennbaren Körpern detonirt. — Das Osmiumsesquioxydul ist braunschwarz, und fällt, mit Ammoniak verbunden, nieder beim Kochen und Abdampfen des osmiumsauren Ammoniaks; in Säuren ist es mit gelblich- bis schwarzbrauner Farbe, aber nur wenig auflöslich, durch Zink daraus nicht fällbar. Das Osmiumoxyd ist ein schwarzes Pulver, welches sich bei Ausschluß der Luft rothglühen läßt und mit brennbaren Substanzen detonirt. In Alkalien ist es leicht löslich, in Säuren aber nicht. Diese Oxyde bestehen aus 1, 1½ und 2 At. Sauerstoff und 1 At. Metall. Die höchste Oxydationsstufe des Osmiums ist die Osmiumsäure, die aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff besteht. Sie bildet sich, wie oben erwähnt worden, beim Erhitzen des Osmiums bei Zutritt der Luft, und entsteht auch beim Auflösen des Metalls in concentrirter Salpetersäure oder Königswasser. Sie ist farblos, durchsichtig, wie Wachs biegsam, besitzt einen äußerst heftigen, durchdringenden, dem Chlor und Jod ähnlichen Geruch, und einen brennend scharfen, dem Gewürznelkenöl ähnlichen, aber nicht sauren Geschmack. Ihr Dampf, die Respirationsorgane und die Augen heftig reizend, röthet Lakmus nicht. Schon unter 100° zu einer wasserklaren öligen Flüssigkeit schmelzend, gesteht sie beim Erkalten zu einer farblosen, festen Masse, kommt dann bei stärkerer Hitze ins Kochen und sublimirt in Nadeln. Auf glühenden Kohlen verpufft sie wie Salpeter. In Wasser ist sie leicht auflöslich, auch Äther und Alkohol löst sie auf; die Lösung färbt die Haut schwarz. Viele sich leicht oxydirende Körper färben die wässerige Osmiumsäure anfangs purpurroth, dann blau und fällen endlich das Osmium als schwarzes Pulver; durch diese Reduktion werden daher auch vegetabilische und thierische Stoffe schwarz gefärbt. Durch wenig Ameisensäure fällt das Osmium in Gestalt eines tief dunkelblauen Pulvers aus der Osmiumsäure nieder, welches so verbrennlich ist, daß es mit chlorsaurem Kali verpufft, wenn dieses damit gemengt und erhitzt wird. Schweflige Säure bringt in der wässerigen Osmiumsäure eine indigblaue Farbe hervor. Durch Desoxydation der Osmiumsäure und durch Oxydation der niedern Oxydationsstufen des Osmiums erhält man ein blaues Oxyd, welches wahrscheinlich osmiumsaures Osmiumoxyd ist.

Die Osmiumoxyde bilden Salze, die denen von Iridium sehr ähnlich sind. — Die Osmiumsäure geht mit den Basen Verbindungen ein zu osmiumsauren Salzen, welche orangegelb und braun gefärbt sind, nur wenig riechen und die Säure selbst in hohen Temperaturgraden fest zurückhalten. Das Osmium hat ein Chlorür, ein Sesquichlorür, ein Chlorid und ein Sesquichlorid. Das Chlorür und Chlorid erhält man durch Erhitzen von Osmium in einem Strom von Chlorgas. Sie bilden sich beide zugleich, aber das Chlorür, als das am wenigsten flüchtige, setzt sich zunächst an das

Metall als eine schön dunkelgrüne krystallisirte Masse, das Chlorid aber erst ein Stück weiter davon als ein zinnoberrothes Pulver an. Das Sesquichlorür und Sesquichlorid ist nur in seiner Doppelverbindung mit Chlorammonium bekannt. Das Osminmchlorür und Chlorid gibt Doppelsalze mit Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium. Mit dem Phosphor verbindet sich das Osmium zu einer metallisch weißen Masse und mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Mit andern Metallen geht zwar das Osmium Verbindungen ein, die aber nur wenig gekannt sind. Döbereiner (Ann. d. Ph. XIV. 16) fand, daß Osmium-Iridium durch Glühen mit Schwefelnatrium im Maximum auf die Weise zersetzt wird, daß der nach Auslaugung des Schwefelalkalis bleibende Rückstand durch einmaliges Glühen mit 1 Theil kohlensaurem Kali und 2 Theilen Salpeter oxydirt werden kann. Die Lösung des Schwefelalkalis ist dunkelgrün und gibt mit Säuren einen dunkelgrauen Niederschlag von Schwefelmetallen.

Das Palladium kommt in und mit den Platinerzen vor, findet sich ferner in dem brasilianischen Platinsande in kleinen Körnern und ist in Begleitung von gediegenem Golde und Selenblei neuerlich bei Tilkerode am Harz von Zinken und Bennecke entdeckt worden. Breithaupt fand auch unter dem Sibirischen Platinerz weiße Körner von 12,926 bis 13,2 spec. Gewicht, von denen er vermuthet, daß sie hauptsächlich aus gediegen Palladium bestehen.

Man kann das Palladium nach Wollaston vor der Fällung des Platins aus der Auflösung des Erzes in Königswasser, nachdem aller Säure-Überschuß entfernt ist, mittelst Cyanquecksilber fällen, weil die übrigen Metalle davon nicht niedergeschlagen werden, und den Präcipitat ausglühen, wobei metallisches Palladium im Rückstande bleibt.

Das Palladium ist in der Farbe und dem Glanze dem Platin sehr ähnlich; seine Härte ist etwas weniges größer, als die des Stangeneisens. Es ist geschmeidig, läßt sich leichter schweißen als Platin und in dünne Platten austreiben; sein spec. Gewicht beträgt 11,3—11,8. Es erfordert zum Schmelzen fast dieselbe Temperatur wie das Platin; in einem starken Essenfeuer kleben jedoch seine Theile zusammen, so daß man es nachher hämmern und strecken kann. Bei der gewöhnlichen Temperatur wirken weder Luft noch Wasser auf dasselbe, beim starken Erhitzen nimmt aber seine Oberfläche eine blaue Farbe an; bei noch stärkerem Erhitzen erhält es aber seinen Metallglanz wieder, den es dann auch beim raschen Abkühlen, z. B. durch Eintauchen in Wasser, behält. Auf einer durch Sauerstoffgas in Flamme gesetzten Kohle oder vor dem Knallgasgebläse bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Funkensprühen. Es ist ein eben so schlechter Wärmeleiter als das Platin, mit welchem es übrigens als Palladiummohr die zündende Eigenschaft theilt (s. B. Rep. 17. B. S. 97). Das Palladium hat 2 Oxydationsstufen. Das Oxydul bildet sich beim Schmelzen des Palladiums mit Kali und Salpeter, so wie beim Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Vitriolöl. Es ist schwarz, als Hydrat dunkelbraun, welches letztere auch

leichter als das reine Oxyd von den Säuren aufgelöst wird, und mit diesen braune oder rothe Salze gibt. Das geglühte Oxydul ist in Säuren unlöslich. — Die Palladiumoxydulsalze geben mit einigen Alkalisalzen Doppelsalze von grüner und blaßrother Farbe. Das Oxydul besteht aus gleichen Atomen Sauerstoff und Metall. Es löst sich auch in wässerigen Alkalien auf. Das Oxyd erhält man durch Zersetzung von Doppeltchlorpalladium-Chlorkalium mit wässerigen Alkalien. Es ist schwarz von Farbe und besteht aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff. Das Hydrat dieses Oxydes besitzt eine dunkelgelbbraune Farbe, löst sich, selbst im feuchten Zustande, nur langsam in Säuren auf, mit welchen es die Palladiumoxydsalze bildet, und wird von concentrirter Salzsäure aufgenommen, während es mit verdünnter Chlor entbindet. In wässerigen Alkalien löst es sich auf.

Mit dem Chlor verbindet sich das Palladium ebenfalls in 2 Verhältnissen. Das Chlorür erzeugt sich beim Auflösen des Palladiums in Salpetersalzsäure (Königswasser), welche dasselbe schon in der Kälte auflöst, und schießt, nach Verdampfen der überschüssigen Säure, in undeutlichen, gelben, im Wasser schwer löslichen Krystallen an. Es bildet leicht auflösliche gelbe Doppelchlorüre mit Kochsalz, Chlorkalium und Salmiak.

Das Palladiumchlorid kann nicht isolirt erhalten werden; wenn man aber das Palladiumchlorür-Doppelsalz mit Chlorkalium oder Chlorammonium in Königswasser auflöst, und dieses zur Trockne abdunstet, so bleibt eine zinnoberrothe oder braune Masse zurück, die jetzt die höhere Chlorstufe, nehmlich Palladiumchlorid, enthält. Das Palladium-Kaliumchlorid ist in kaltem Wasser wenig löslich; von warmem wird es zersetzt in sich entwickelndes Chlor und in Chlorürsalz. Das Palladiumchlorid bildet sich indessen für sich auf nassem Wege, wenn man Palladium in concentrirtem Königswasser auflöst; denn setzt man zu einer solchen Auflösung etwas Chlorkalium, so erhält man zuerst einen zinnoberrothen Niederschlag von Chlorid-Doppelsalz, und dann einen weit stärker gelbbraunen von Chlorür-Doppelsalz.

Die Palladiumauflösung wird durch Zink zu einem schwarzen metallischen Pulver gefällt. Zinkchlorür und Jodkalium erzeugen in der Solution von Palladiumchlorür dunkelbraune, fast schwarze Niederschläge, salpetersaures Quecksilberoxydul einen grünlichschwarzen, und Schwefelwasserstoff, so wie Schwefelammonium, einen schwarzen Niederschlag. Eisenvitriol fällt daraus das Palladium im metallischen Zustande.

Das Palladium verbindet sich mit dem Kohlenstoff, durch Schmelzen in einem Kohlentiegel; diese Verbindung ist spröde und hinterläßt nach dem Verbrennen der Kohle reines poröses Metall. Ein Palladiumblech, über eine Alkoholflamme gehalten, welche an kein anderes Metall Ruß absetzt, überzieht sich im inneren Theile derselben, wo es blaß rothglühend wird, mit Ruß, welcher, von dem Blech abgenommen und verbrannt, Palladium läßt (s. Poggend. Ann, 3,71). Mit Phosphor bildet das Palladium eine leichtflüssige Verbindung. Das Schwefel-Palladium ist ebenfalls leichtflüssig, spröde, metallisch glänzend und grauweiß. Die Palladiumlegirungen sind meistens spröde.

Chenevix behauptet aus synthetischen Versuchen, daß das Palladium ein Gemisch aus Platin und Quecksilber sey. Grüner Eisenvitriol fällt zwar weder die Auflösung des Platins, noch die des Quecksilbers; als er aber beiderlei Auflösungen zusammengoß, oder in der Platinauflösung rothes Quecksilberoxyd auflöste, schlug der Eisenvitriol einen metallischen Stoff nieder, der geschmolzen dem Palladium völlig glich, auch das specifische Gewicht desselben besaß und aus etwa 2 Th. Platin und 1 Th. Quecksilber bestand. Analytische Versuche gelangen ihm nicht; er konnte aber auch dem künstlichen, von ihm gemachten Palladium das Quecksilber nicht abscheiden. Andere Chemiker, welche die Zusammensetzung des Palladiums auf dem von Chenevix angegebenen Wege versuchten, bemühten sich vergebens, durch Synthesis Palladium darzustellen, so daß seine Zusammensetzung noch sehr problematisch erscheint.

Das Rhodium ist in der Auflösung des Platinerzes enthalten und wird daraus als Schwefelrhodium in Verbindung mit andern Schwefelmetallen gewonnen, wenn man aus der mit Alkohol verdünnten Platinlösung zuerst das Platin fällt, und dann in die davon abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung leitet, die Flasche verschließt und 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen läßt, damit sich die gebildeten Schwefelmetalle absetzen können. Die davon abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit setzt beim Verdunsten noch etwas Schwefelmetall ab. Sämmtliche Schwefelverbindung wird nach dem Trocknen geröstet, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrgenommen werden kann, und hierauf mit starker Salzsäure behandelt, welche schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst, während Rhodium und Iridium nebst etwas Platin im Rückstande bleiben. Dieser Rückstand wird nun im bedeckten Platintiegel mit dem 6fachen Gewicht Kali sulph. acid. zusammengeschmolzen, wobei sich das Rhodium unter Entwicklung von schwefliger Säure oxydirt; sobald aber beim Abnehmen des Deckels die Salzmasse an der Oberfläche gesteht und krystallisirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt. Das erzeugte Rhodiumsalz löst man hierauf in kochendem Wasser auf, und fällt das Rhodium daraus entweder durch Zink, oder man versetzt die Solution mit kohlensaurem Natrum im Überschuß, dampft zur Trockne ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, laugt ihn hierauf mit Salzsäure und heißem Wasser aus und reduzirt das zurückbleibende Oxyd durch Wasserstoffgas zu Rhodiummetall.

Das Rhodium erscheint, auf vorstehende Weise dargestellt, als ein graues Pulver, welches sich zwar nicht auf der Kohle durch Sauerstoffgas schmelzen läßt, doch etwas zusammenhängend und silberweiß wird. Sein spec. Gew. ist ungefähr 11,0. Es ist spröde, sehr hart und zerreiblich, ungemein strengflüssig und nicht schweißbar; für sich allein ist es auch in allen Säuren, selbst im Königswasser, unauflöslich und wird von letzterm nur in Verbindung mit Platin, Kupfer, Wismuth oder Blei aufgelöst. Es hat übrigens ebenfalls die Eigenschaft des Platins, in feinzertheiltem Zustande den Sauerstoff zu absorbiren und besitzt daher dieselbe Kraft zu oxydiren und zu

zünden. Das Rhodium hat zum Sauerstoff eine ziemlich große Verwandtschaft, und verbindet sich mit demselben in 2 Verhältnissen. Rhodiumoxydul bildet sich beim Erhitzen des Metalls an der Luft, ist aber stets mit Oxyd verbunden. Rhodiumoxyd entsteht beim Glühen des Rhodiums mit Kalihydrat und Salpeter, wobei unter Entzündung des Metalls und schwacher Verpuffung eine aufgeschwollene, nach dem Erkalten dunkelbraune Masse im Rückstande bleibt, die, durch Salzsäure zersetzt, Rhodiumoxydhydrat von grünlichgrauer Farbe liefert. Es bildet mit den Säuren gelbe und rothe Salze. Die Rhodiumsalze geben für sich und mit Flußmitteln unschmelzbares metallisches Rhodium. Das Metall und Oxyd wird von doppelt schwefels. Kali beim Schmelzen zu einer nach dem Erkalten gelben Masse aufgelöst. Das schwefelsaure Kali-Rhodiumoxyd ist in einer concentrirten Solution sehr dunkel, fast schwarz; nach dem Erkalten und bei einem gewissen Grade von Verdünnung kann die Solution auch hellgelb seyn. — Mit dem Chlor geht das Rhodium 2 Verbindungen ein. Die erste, das Chlorür, wird erhalten, wenn Chlor über glühendes Rhodium getrieben wird. Sie ist von rosenrother Farbe und besteht aus 1 At. Rhodium und 2 At. Chlor. In Wasser und Salzsäure ist das Chlorür unauflöslich. Das Rhodiumchlorid, die 2te Verbindung des Chlors mit dem Rhodium, kommt in den Doppelchloriden von Rhodium und Alkalien vor, und enthält 3 At. Chlor; man erhält dasselbe durch Zersetzung seines Kalium-Doppelsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Es bildet eine schön rothe Auflösung. Die Doppelsalze von Rhodiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlornatrium werden erhalten, wenn man Rhodium mit Chlorkalium oder Chlornatrium mengt, und in einem Strom von Chlorgas schwach glüht. Mit dem Schwefel verbindet sich das Rhodium zu einer graublauen, metallisch glänzenden Masse. Die Rhodiumlegirungen sind noch wenig bekannt. Daß ein Zusatz von Rhodium den Stahl sehr verbessert, ist schon im 1. B. S. 788 erwähnt worden. Es wird auch für sich zu Schreibfedern verwendet.

Plumbum. Blei.

Das Blei ist von den frühesten Zeiten her bekannt. Moses thut desselben öfters Erwähnung, und Homer beschreibt es als ein Metall, dessen man sich zur Zeit des trojanischen Krieges häufig bediente. Es findet sich sehr mannichfaltig in der Erde, doch selten als gediegenes Metall oder in Verbindung mit andern Metallen; dagegen sehr häufig mit Schwefel verbunden im Bleiglanz und einigen complicirten Schwefelmetallen. Im oxydirten Zustande kommt es mit Säuren verbunden vor, nehmlich mit Kohlensäure als Bleiglas, mit Schwefelsäure als natürlicher Bleivitriol, mit Chlor als Hornblei, mit Phosphorsäure als grünes Bleierz u. s. w.

Das metallische Blei wird im Großen aus dem Bleiglanz oder der beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis gebildeten Glätte dargestellt. Der Bleiglanz wird entweder durch Rösten in Rösthaufen, Röststätten oder Röstöfen

von einem Theil Schwefel befreit und das jetzt aus Bleioxyd, Bleivitriol und unzersetztem Schwefelblei bestehende Erz in Flamm- oder Schachtöfen mit Kohle und Zusatz von Kalk eingeschmolzen, wobei das Blei abfließt, und die mit unzersetztem Schwefelblei (Bleistein) zurückbleibenden Schlacken durch wiederholtes Rösten und Ausschmelzen zu Gute gebracht werden; oder indem man ihn sogleich mit Gußeisen, Abgängen von metallischem Eisen, oder mit einem Eisenerze glüht. Das auf diese Weise bereitete Blei heißt Werkblei. Aus dem kohlensauren Bleioxyde und der Glätte wird das Blei ebenfalls in Schacht- und Flammenöfen mit Kohle und Kalkzusatz ausgeschmolzen, welches den Namen Frischblei führt. Ist das Blei gold- oder silberhaltig, so wird es auf Treibheerden oxydirt (abgetrieben), wo Gold und Silber zurückbleiben, und dann das Bleioxyd auf die angezeigte Weise reduzirt. Das käufliche Blei ist gewöhnlich mit Kupfer und Eisen verunreinigt. Um sich reines Blei zu verschaffen, fällt man eine verdünnte Auflösung des im Handel vorkommen Bleis in Salpetersäure mit Zink, wo das Blei in baumähnlicher Gestalt (Bleibaum) sich ausscheidet; oder man glüht das durch wiederholte Krystallisation gereinigte salpetersaure Bleioxyd im irdenen Tiegel bis zur Verjagung der Salpetersäure, und reduzirt das Oxyd durch Kohle. Man kann auch die Bleizuckerauflösung durch Schwefelsäure fällen und das gut ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd mit Pottasche und Kohle glühen. Überhaupt läßt sich das oxydirte Blei in seinen Verbindungen sehr leicht zu Metall reduziren, wenn man es vor dem Löthrohr im Kohlengrübchen mit Soda und Borax der Reduktionsflamme aussetzt, oder bei größerer Quantität in einem bedeckten Tiegel mit Öl und Borax oder mit schwarzem Fluß schmilzt.

Das Blei hat eine graulichweiße Farbe und starken Glanz, wenn es eben ausgeschmolzen und frisch angeschnitten worden ist, den es auch in vollkommen trockner Luft unverändert behält, in feuchter Luft aber bald verliert; es besitzt ein spec. Gewicht von 11,445, einen schwachen unangenehmen Geschmack und verbreitet, wenn es gerieben oder erhitzt wird, einen eigenthümlichen Geruch. Es färbt, auf weiße Körper gestrichen, diese grau. Es ist unter den Metalleen das weichste, nimmt vom Nagel Eindrücke an, läßt sich mit dem Messer schneiden und, wenn es nach dem Schmelzen nicht zu schnell abgekühlt worden, besitzt es eine solche Weichheit, daß es sich wie nasses Leder biegen läßt, ohne beim Biegen wie Zinn zu knirschen. Seine Dehnbarkeit ist bedeutend; es läßt sich unter dem Hammer oder zwischen Walzen zu dünnen Blättchen ausdehnen, aber nicht zu feinem Drath ziehen. Die Härte und Elasticität desselben sind nur gering, daher es auch wenig Klang besitzt. Es ist sehr leichtflüssig, schmilzt schon vor dem Glühen und krystallisirt beim langsamen Erkalten in 4seitigen Pyramiden. Durchs Granuliren kann es in einen Zustand versetzt werden, wo seine Theilchen fast nur wie feuchter oder fetter Sand zusammenhängen. In gesperrten Gefäßen, oder mit Kohlenstaub bedeckt, erträgt es einen hohen Grad von Rothglühhitze, ohne sich merklich zu verflüchtigen, kommt aber beim Weißglühen ins Kochen, wo

es sich verflüchtigt. Leitet man einen Strom von Sauerstoffgas auf das stark erhitzte Blei, so brennt es, einen dicken Rauch ausstoßend, mit einer glänzend weißen Farbe; selbst an der atmosphärischen Luft entzündet es sich bei hinlänglich starker Erhitzung. Der Dampf des Bleis wirkt betäubend und lähmend.

Während das Blei sich in trockner Luft vollkommen unverändert erhält, erleidet es in feuchter Luft eine sehr deutliche, wiewohl schwache Oxydation, verliert seinen metallischen Glanz und nimmt eine rein graue matte Oberfläche an. In einer mit Wassergas gesättigten Atmosphäre geht diese Oxydation in wenigen Tagen vor sich, das Metall aber läuft zuvor mit mehreren Farben an. Legt man ein mit einem Messer rein geschnittenes oder geschabtes Stück Blei unter die Wasserglocke, so entsteht ein successiver Anlauf von allen Farben des Regenbogens. Innerhalb weniger Stunden hat die Oberfläche eine gelblichbraune Farbe angenommen, welche bald in eine hübsch blaue übergeht; die grüne, rothe und violette Farbe zeigen sich ebenfalls, doch weniger herrschend, und endlich erscheint die ganze Oberfläche mit einem matten, grauen Häutchen bedeckt. Bei Anwendung einer gelinden Wärme erfolgt die Oxydation schneller und das Blei wird in einigen Tagen vollkommen mit diesem grauen Häutchen bedeckt, welches als ein Suboxyd angesehen werden kann. Bleispähne, in die Wasserglocke gelegt, werden, obwohl sie äußerst fein sind, doch nur auf der Oberfläche oxydirt, erhalten aber doch eine merkliche Zunahme am Gewicht.

Das Blei bildet mehrere Oxydationsstufen. Wird es beim Zutritt der Luft (selbst einer völlig wasserfreien) in Fluß erhalten, so bedeckt es sich bald mit einer Haut und wird durch Entfernung derselben bei beständiger Erneuerung der metallischen Oberfläche in ein graues Pulver, in Bleiasche (Cinis Plumbi), verwandelt, welche Berzelius für ein Bleisuboxyd, Proust aber für ein Gemeng aus gelbem Bleioxyd und Metall ansieht. Ein reines Suboxyd soll aber erhalten werden, wenn man trocknes kleesaures Blei in einer Glasröhre, aus der durch einen Strom von Kohlensäure die atmosphärische Luft vertrieben worden, so lange erhitzt, bis der Inhalt durchaus eine graue Farbe angenommen hat. Dieses Suboxyd zeigt beim Reiben in einem Achatmörser einen sehr auffallenden Metallglanz und besteht aus 2 At. Blei und 1 At. Blei. Die Bleiasche geht beim anhaltenden Glühen in Berührung mit der Luft in gelbes Bleioxyd über, das den Namen Bleigelb, Masticot erhalten hat. Dasselbe wird ebenfalls gewonnen, wenn man kohlensaures oder salpetersaures oder sauerkleesaures Blei durch schwaches Glühen im Platin- oder Hessischen Schmelztiegel zersetzt. — Das Bleioxyd ist ein schweres, gelbes, geschmackloses Pulver, welches beim Reiben rothgelb und beim Erhitzen vorübergehend bräunlich roth wird. Es läßt sich auch in Krystallform darstellen, wenn man nach Becquerel (Ann. de Ch. et de Ph. LI. S. 101) einen Theil des Oxyds mit 4—6 Th. reinen Kalis einige Minuten lang in einem offenen Silbertiegel bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, wo sich das Oxyd vollständig auflöst, dann nach dem Erkalten die geglühte

Masse mit Wasser behandelt, wo sich Sauerstoff entbindet, herrührend von durch die Hitze gebildetem Kaliumsuperoxyd, und Krystalle des Bleioxyds niederfallen. Auch Brendecke (B. Rep. 5. 318) erhielt krystallisirtes Bleioxyd, als er in vorher bis 20 R. erwärmtes Kalkwasser, unter öfterem Umschütteln desselben, eine Auflösung von Bleizucker tröpfelte. Das Oxyd, sich bald ausscheidend, erscheint, auf einem Filter gesammelt, nach dem Trocknen in perlmutterglänzenden Krystallschuppen, die sich weich und wie Talk anfühlen, und, in geringer Menge auf die Haut, Holz ꝛc. gestrichen, diesen Körpern eine glänzende Oberfläche ertheilen. Zerlegt man eine kochendheiße Auflösung des Bleizuckers mit einer ebenfalls kochenden Auflösung von Ätzkali, so fällt das Bleioxyd als ein aus sehr glänzenden Metallflimmern bestehendes rothes Pulver nieder, das sich durch Kohlenoxyd und Wasserstoff bei einer etwas über den Siedpunkt des Wassers steigenden Temperatur reduziren läßt. Ein solches gewonnene Blei zeigt glänzende Metallflitter, erhält sich an trockner Luft lange unverändert, oxydirt sich aber in feuchter Luft langsam. Über 70° erhitzt entzündet es sich und verbrennt, schwach explodirend, zu gelbem Bleioxyd.

Mit den Säuren, zu welchen das Bleioxyd eine starke Affinität besitzt, bildet es die Bleisalze, welche farblos sind, wenn die Säure nicht gefärbt ist, und ein großes specifisches Gewicht besitzen. Sie geben, auf der Kohle vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natrum erhitzt, ein Bleikorn. Die auflöslichen schmecken süß zusammenziehend; die in Wasser unauflöslichen werden meistens von der Salpetersäure aufgelöst. Die in Wasser aufgelösten Bleisalze werden durch Zink, Kadmium und Zinn metallisch gefällt, durch Alkalien weiß als Hydrat, und durch kohlensaure Alkalien als kohlensaures Bleioxyd. Verdünnte Schwefelsäure und die schwefelsauren Alkalien gehören zu den vorzüglichsten Reagentien auf Bleiverbindungen; sie schlagen aus diesen Auflösungen schwefelsaures Bleioxyd als ein weißes, schweres Pulver nieder, das in Wasser und verdünnten Säuren nur in höchst unbedeutender Menge auflöslich ist. Jodkalium, chromsaures Kali und Gerbstofflösung geben mit den Bleiauflösungen, wenn diese keinen Säureüberschuß enthalten, gelbe Niederschläge. Schwefelwasserstoffsäure und schwefelwasserstoffsaures Ammonium fällen aus den Bleisalzlösungen einen sehr reichlichen schwarzen Niederschlag, der selbst bei 100,000facher Verdünnung noch bemerkbar ist. Auf das in Wasser vertheilte schwefelsaure Bleioxyd ist aber die Wirkung des Schwefelwasserstoffs nur gering (s. 1. B. S. 130). Reinsch (Buchn. Rep. n. R. B. 6. S. 183) erhielt, als er Chlorblei in Wasser löste, etwas Salzsäure zusetzte und Schwefelwasserstoff durchleitete, oder wenn er verdünnten Bleizucker mit Salpetersalzsäure versetzte und dann Schwefelwasserstoff hinzubrachte, einen blutrothen, auf dem Filter braunroth werdenden, vor dem Löthrohr auf Kohle mit Natrum ein Bleikorn gebenden Niederschlag, der durch längeres Stehen in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit oder durch zu lange fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas in schwarzes Schwefelblei übergeht. Wird dagegen die Bleiauflösung mit reiner chlorfreier Salz-

säure versetzt, so entsteht durch Schwefelwasserstoff statt des rothen Niederschlags ein hellgelber, der dann bei mehr Zusatz von Schwefelwasserstoff ebenfalls in schwarzes Schwefelblei übergeht. Simon (s. d. mit Sobernheim herausgegebene Toxikologie S. 297) beobachtete, daß der rothe Niederschlag sich am besten zeigte, wenn eine ziemlich concentrirte Auflösung von Chlorblei mit überschüssiger Salzsäure mit einer zur vollkommenen Fällung des Bleis nicht hinreichenden Menge Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird. Wurde zu viel von diesem Reagens hinzugesetzt, daß die Flüssigkeit danach roch, so fiel das Schwefelblei schwarz nieder.

Mit Wasser verbindet sich das Oxyd, wenn man eine Bleisalzauflösung mit reinem fixen Alkali fällt, zu einem Hydrat, in Gestalt eines weißen Pulvers, das aus gleichen Atomen Oxyd und Wasser besteht. Fällt man aber die Bleilösung mit Ammoniak, so ist der Präcipitat stets ammoniakhaltig. In der Hitze verliert das Bleioxydhydrat sein Wasser, zu reinem Oxyd zurückkehrend. Nach Winkelblech scheint jedoch kein Bleioxydhydrat zu existiren; die Niederschläge, welche durch Ätzkali in den Bleisalzen entstehen, sind nach ihm bassische Salze, in denen durch die Hitze die entsprechenden Säuren erkannt werden.

Ob das reine Bleioxyd und das Bleioxydhydrat im Wasser wirklich auflöslich sind oder nicht, darüber sind die Angaben der Chemiker verschieden. Brendecke und Simon (Buchn. Repert. 3. R. S. 155) suchten durch Versuche zu beweisen, das das Bleioxyd, es mag dargestellt seyn, wie es will, weder in Glas- noch Bleigefäßen bei keiner Temperatur mit und ohne Zutritt der Luft sich nur im Geringsten in reinem oder Quellwasser löst, daß sich aber bei Zutritt der Luft, nach Maßgabe der Temperatur und der Menge der Luft schneller oder langsamer kohlensaures Bleioxyd erzeugt, welches sich in dem Wasser suspendirt und bei nicht äußerst sorgfältiger Filtration die Erscheinungen aufgelösten Bleis darbieten kann. Dasselbe Resultat wurde auch bei Anwendung des aus essigs. Bleioxyd durch Fällen mit Ätzlauge im Überschuß dargestellten Bleioxydhydrats erhalten. Herberger (B. Rep. n. R. 5. S. 55) bestättigte diese Angaben durch eigne deshalb angestellte Versuche, und zeigte, wie es gekommen sey, daß er früherhin das Gegentheil beobachtet zu haben glaubte. Tunnermann und Andere sind der Meinung, daß nur salzsaure Salze haltiges Wasser etwas Bleioxyd auflöse, daher auch Dumas zum Schutze der bleiernen Wasserleitungsröhren in bestimmten Entfernungen Eisen in denselben befestigt, welches die Oxydation und Auflösung von ihnen abwendet.

Bonsdorf hat über das Verhalten des Bleis zu Wasser in flüssiger Form verschiedene Versuche angestellt (s. Ann. d. Phys. u. Ch. XLI. S. 306) und den obigen entgegengesetzte Resultate erhalten. Legt man frisch geschnittene Stücke von metallischem Blei in reines, aber lufthaltiges, destillirtes Wasser, so bildet sich augenblicklich ein Wölkchen von Bleioxydhydrat, welches zu Boden fällt, und dabei in nicht unbedeutender Menge vom Wasser aufgelöst wird. Sowohl das auf eben beschriebene Art gebildete Hydrat, als das durch

Zersetzung vermittelst Wärme von salpeters. Bleioxyd gewonnen, ist in etwa 7000 Th. Wasser löslich; diese Auflösung, welche alkalisch reagirt, ist ein empfindliches Reagens für die Kohlensäure, und wird, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, augenblicklich von der darin enthaltenen Kohlens. getrübt, und ein Hydrocarbonat von Bleioxyd fällt zu Boden, in Gestalt weißer, schuppiger Krystalle. Nothwendige Bedingung hierbei ist, daß das Wasser chemisch rein sey; der kleinste Gehalt von Salzen, Alkalien und Säuren hindert diesen Proceß. Die einzige Ausnahme machen die salpetersauren Salze, welche in größerer Quantität gegenwärtig seyn müssen, um die Bildung des Hydrats zu verhindern. Merkwürdig ist es, daß die Einwirkung des Wassers auf das Blei am besten erfolgt, wenn das Wasser ruhig auf Blei einwirken kann, und daß eine schnelle Bewegung die Wirkung aufhebt. Auf das mit Suboxyd bedeckte Blei hat selbst lufthaltiges Wasser keine Wirkung mehr; daher man metallisches Blei im Wasser vor der Einwirkung des Sauerstoffs des Wassers und der Kohlensäure schützt, wenn man es in feuchter Luft an der Oberfläche sich oxydiren läßt. Wenn Bleischeiben, von reiner Oberfläche, mit Wasser übergossen der Einwirkung der Luft überlassen werden, so wird das Blei sehr schnell mit dem Bleihydrocarbonat bedeckt, welches zuweilen die Form einer schönen, seidenglänzenden Vegetation annimmt. Man hat dieses Hydrocarbonat mit gewöhnlichem kohlensaurem Bleioxyd verwechselt, allein es fehlt demselben die deckende Eigenschaft des gewöhnlichen Bleiweißes gänzlich.

Wenn das Bleioxyd so stark erhitzt wird, daß es sich dem Schmelzpunkt nähert, so gibt es nach dem Erkalten eine gelblichweiße oder röthliche, glänzende, aus biegsamen Blättchen oder Schuppen bestehende Masse, welche Bleiglätte genannt wird. Sie wird im Großen bei dem Abtreiben des silberhaltigen Bleierzes, oder bei der Reinigung des Silbers (s. 1. B. S. 397) als Nebenprodukt gewonnen. Die Farbe der Bleiglätte ist mehr oder weniger weißlich oder röthlich. Erstere nennt man Silberglätte, letztere Goldglätte. Je stärker die Hitze ist, um so weißer fällt die Farbe der Glätte aus. Bei weniger starker Hitze ist die entstandene Glätte zerreiblicher, und von glänzender rother Farbe. Da die beim Silber befindlichen fremden Metalle bei dem Abtreiben des Silbers zugleich mit dem zugesetzten Blei sich oxydiren, so ist die Bleiglätte daher auch mit Kupfer, Eisen, Silber und Kieselerde verunreinigt. Eine reine Glätte bereitet man an verschiedenen Orten aus reinem Blei selbst, indem man auf das auf dem Heerde des Ofens fast bis zum Schmelzen erhitzte Blei, vermittelst Blasebälge, einen starken Luftstrom strömen läßt, so daß die Luft ununterbrochen über die Oberfläche des Bleis hinstreicht, welches, sich oxydirend, in halbflüssigen Zustand geräth und beim Erkalten zur Glätte gesteht. Oder man erhitzt das gelbe Bleioxyd bis zum anfangenden Schmelzen, bringt die ganze zusammengebackene Masse in großen Klumpen auf einen eignen Heerd ausserhalb des Ofens, wo sie beim langsamen Erkalten in mehr oder weniger feine, glimmerartige Schuppen sich blättert und so eine reine Glätte darstellt. Je länger das gelbe Bleioxyd dem

Luftzuge ausgesetzt bleibt, ehe es zum Schmelzen kommt, desto röther wird die Glätte, weil sich da schon viel rothes Bleioxyd erzeugt hat; je eher dagegen nach der Oxydation das Schmelzen eintritt, desto blasser oder gelber fällt die Glätte aus. Die Glätte ist übrigens um so schöner, je reiner von andern Metallen, vorzüglich von Kupfer und Eisen, das dazu verwendete Blei ist und je weniger sie Gelegenheit findet, während des Schmelzens sich mit Erden und andern fremdartigen Stoffen zu verunreinigen.

Die aus England kommende Bleiglätte stellt sich dar in dünnen glänzenden, ziemlich ganzen und gleichförmigen Blättchen von mehr oder minder dunkel goldgelber Farbe, zuweilen jedoch auch als rundliche, grünlichgelbe oder bläuliche Punkte. Sie ist frei von Kupfer, aber immer mehr oder minder mit Eisen verunreinigt. — Die gewöhnliche deutsche Glätte besitzt ein mattes Ansehen, als wenn sie mit Staub bedeckt wäre, bildet keine dünnen Schüppchen und ist immer mit grünlichgelben, körnigen Punkten übersät. Manchmal findet man sie im pulverigen Zustande mit einer erdartigen Farbe, wo sie dann mit Sand, dessen Menge bis 12 PC. gehen kann, vermengt ist. Sie enthält Eisen und Kupfer in veränderlichen Verhältnissen, und zwar die von glanzlosem Ansehen im Allgemeinen mehr Kupfer als andere. Als eine reine Glätte empfiehlt Buchner (Rep. XLIV. 303) die aus der Fabrik von Schachtrapp zu Osterode kommende. Diese Glätte stellt ein ganz zartes, sowohl in Essigsäure, als in Öl unter Zusatz von Wasser völlig lösliches Pulver dar. — Die französische Glätte ist im Allgemeinen wenig von der deutschen verschieden; doch bildet sie in der Regel kleinere und glänzendere Blättchen, und scheint weniger Kupfer zu enthalten als die deutsche.

Die Bleiglätte steht auf derselben Oxydationsstufe, als das gelbe Bleioxyd, hat aber schon eine anfangende Verglasung erlitten und enthält auch bald mehr, bald weniger rothes Bleioxyd beigemengt. Wenn die Glätte alt wird, so verliert sie etwas an Glanz, aus der Luft Kohlensäure und Wasser anziehend, und sich mit einer Rinde von Hydrocarbonat bedeckend. Mit den Säuren bildet sie die gewöhnlichen Bleisalze, mit den fetten Ölen und Fetten aber die aus fettsauren Bleioxyden bestehenden Bleipflaster (s. 1. B. S. 625.) Reine Bleiglätte löst sich in Salpetersäure auf und in dieser Auflösung darf überschüssig zugesetztes Ammoniak nach Fällung des Bleioxyds keine blaue Farbe annehmen. Da das Blei mit der Schwefelsäure ein fast unauflösliches Salz bildet, so darf auch die mit Glaubersalz gefällte salpetersaure Auflösung, nachdem sie von dem entstandenen Bleivitriol abgegossen worden, auf den Zusatz von Ammoniak kein Eisenoxyd fallen lassen, oder eine blaue Farbe annehmen. Von Kupferoxyd kann die Bleiglätte nach Bischoff (Jahrb. d. Ch. u. Ph. 10. S. 65) schnell und vollständig gereinigt werden, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäß einige Zeit lang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt. Durch Destillation läßt sich das Ammoniak aus der abgegossenen Flüssigkeit wieder erhalten. Wird das Bleioxyd in einer Säure, z. B. Essigsäure, aufgelöst, so kann das Kupfer vollkommen durch Blei niedergeschla-

gen werden, wenn die Lösung überschüssige Säure enthält, nicht aber, wenn das Salz neutral ist.

Dem Bleioxyd kann durch Anwendung des Chlornatrums ein halbes Atom Sauerstoff zugefügt werden, wo ein Bleisesquioxyd entsteht. Dasselbe wird rein erhalten, wenn man eine Lösung von Bleizucker so lange mit Kalilauge versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt, den Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit befreit und ihn bis zu seiner vollkommenen Aufnahme mit Kalilösung schüttelt. Diese Bleioxydlösung wird mit Chlornatrum oder Chlorkali ohne Erwärmung vermischt, wo sich alsbald ein gelber Niederschlag bildet, der sich schnell zu Boden setzt und nach dem Auswaschen und Trocknen eine etwas mehr ins Rothe gehende Farbe annimmt. Das Chloralkali muß aber mit ätzendem Alkali bereitet werden, um eine Verunreinigung mit Kalkerde zu vermeiden. Dieses Oxyd stellt ein zartes, nicht krystallinisches Pulver dar, dessen Farbe röthlichgelb ist und mit der Bleiglätte Ähnlichkeit hat, ohne den Glanz derselben zu zeigen. Es hält beim Trocknen die Feuchtigkeit sehr stark zurück und verliert sie erst vollständig bei einer Temperatur, die nicht weit von seinem Zersetzungspunkt entfernt liegt. Es verhält sich nicht als Salzbasis; Kleesäure sowohl, als Ameisensäure reduziren es unter Erhitzung und sehr heftiger Gasentwicklung zu Oxyd; Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure scheiden meist schon ohne Erwärmung unter Bildung von Bleisalzen braunes Superoxyd aus.

Ein anderes Oxyd (Bioxyd) des Bleis erzeugt sich, wenn man zu einer kochenden Lösung von Bleizucker so lange Chlornatrium hinzufügt, als ein Niederschlag entsteht. Dieser Präcipitat enthält außer dem Bioxyd noch eine geringe Menge Chlorblei und muß zu dessen Entfernung, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen worden, mit etwas Salpetersäure gekocht werden. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

Wenn das gelbe Bleioxyd oder auch die Bleiasche mit Wasser befeuchtet und dann beim freien Zutritt der Luft in eigenen Öfen 48 Stunden lang calcinirt wird, so zieht es noch 1½mal so viel Sauerstoff, als es bereits als Oxyd enthält, aus der atmosphärischen Luft (auch wohl aus dem Wasser) an und geht in rothes Bleioxyd, Mennige (Minium) genannt, über. Die Bereitung der Mennige geschieht fabrikmäßig im Großen, und sobald das gelbe Bleioxyd bis zum vollständigen Rothglühen erhitzt ist, werden die Züge des Ofens zugestopft, das Brennmaterial aus dem Ofen entfernt und das Bleioxyd mit dem Ofen erkalten gelassen, wo beim Abkühlen eine Temperatur eintritt, bei welcher sich das Oxyd mit Sauerstoff zur Mennige verbindet. Je langsamer das Abkühlen erfolgt, desto schöner fällt die Mennige aus. Man erkennt, daß die Masse gehörig oxydirt sei, wenn eine aus dem Ofen herausgenommene Probe heiß eine dunkel ockerrothe Farbe, nach dem Erkalten aber eine schön rothe Farbe hat. Nachdem die Mennige aus dem Ofen genommen worden und in einem hölzernen Zuber völlig erkaltet ist, wird sie, da mehrere Theile derselben zusammengebacken sind, in eigenen verschlossenen Kasten durch ein Drathsieb gesiebt, hierauf mit Wasser befeuchtet und auf einer Mühle

ganz fein gemahlen. Man sondert nun durch Schlämmen das noch bei der Mennige befindliche gelbe Oxyd ab und erhitzt dann letzteres nochmals im Ofen, bis es ebenfalls ganz in Mennige verwandelt ist.

Die Mennige erscheint als ein schweres hochrothes Pulver, das gewöhnlich wegen eines Rückhalts von gelbem Oxyd sich etwas ins Gelbe zieht; mit dem Finger auf Papier gestrichen, ist sie beinahe gelb. Sie ist geschmack- und geruchlos und in Wasser unauflöslich. Ihr spec. Gew. ist 8,94; in der Wärme wird sie vorübergehend anfangs schöner roth, dann violett; am Lichte färbt sie sich braun. Durch stärkeres Erhitzen verliert sie einen Antheil Sauerstoff und kehrt zu gelbem Oxyd zurück. Auch durch viele oxydirbare Körper wird ihr bei verschiedenen Temperaturen Sauerstoff entzogen, wie z. B. durch schweflige und salpetrige Säure, welche sich in Berührung mit ihr in vollkommene Säuren verwandeln und dann mit dem gelben Bleioxyd in Verbindung treten. Auf der Kohle vor dem Löthrohr verwandelt sie sich vollständig in ein Bleikorn. Beim Behandeln der Mennige mit Salzsäure nimmt ihr Sauerstoff den Wasserstoff der Salzsäure auf und bildet Wasser; der dem überschüssigen Sauerstoff entsprechende Antheil Chlor wird frei und entweicht, wogegen der dem im Bleioxyd enthaltenen Sauerstoff entsprechende Antheil Chlor sich mit dem reduzirten Blei zu Chlorblei verbindet. Die Mennige ist nicht fähig, mit den Säuren Salze zu bilden. In concentrirter Essigsäure ist sie zwar vollkommen auflöslich, damit eine farblose Flüssigkeit bildend, die aber beim Erwärmen und auch beim Verdünnen mit Wasser zersetzt wird in braunes Bleihyperoxyd, welches zu Boden fällt, und in essigsaures Bleioxyd, welches aufgelöst bleibt. Auch Salpetersäure und andere Säuren verwandeln sie augenblicklich in Bleioxyd, welches sich in der Säure auflöst, und in unlösliches Bleisuperoxyd. Sie kann aber durch Zusatz von Zucker, Gummi ꝛc. vollkommen in Säuren auflöslich werden, da diese Substanzen ihr so viel Sauerstoff entziehen, daß sie zu gelbem Oxyd zurückkehrt.

Die Mennige enthält außer dem nicht in Mennige verwandelten Rückhalte an gelbem Bleioxyd, welches durch Digestion mit verdünnter Essigsäure ausgezogen werden kann, alle die Beimengungen, die sich in dem Bleioxyde finden, gewöhnlich einen merklichen Kupfergehalt, der sich in der durch Zucker bewirkten Auflösung in Salpetersäure durch Kupferammoniak nachweisen läßt. Man gibt auch an, daß die Mennige mit rothem Bolus und Ziegelsteinmehl verfälscht vorkomme. Diese Zusätze werden durch Behandlung der Mennige mit dem Löthrohr auf einer Kohle leicht entdeckt; durch den Kohlenstoff wird nehmlich der Sauerstoff entzogen, und das reduzirte Metall bildet ein Bleikorn, das Ziegelmehl bleibt aber als solches zurück. Rothes Eisenoxyd, welches auch der Mennige beigemengt werden soll, gibt sich zu erkennen, wenn die mit Zusatz von etwas Zucker gemachte Auflösung der Mennige in Salpetersäure, nachdem das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt worden, auf Zusatz von Ammoniak braunrothes Eisenoxyd fallen läßt. — Man wendet die Mennige als rothe Farbe an; ferner dient sie als Grund bei Vergoldungen und Versilberungen auf Glas und wird in der Pharmacie zu Salben, Pflastern u. a. m. benutzt.

Ein Hyperoxyd (Superoxyd) des Bleis, welches Scheele zuerst darstellte, wird, wie schon vorhin erwähnt wurde, bei Einwirkung der Salpetersäure und anderer Säuren (mit Ausnahme der Salzsäure) auf Mennige erhalten. Wenn man daher Mennige mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, so wird die Mennige auf die Art zerlegt, daß ein Theil zu Oxyd reduzirt wird, und der Sauerstoff, welcher sich dabei abscheiden sollte, sich mit dem andern Theil der Mennige zu braunem Hyperoxyd verbindet, das ungelöst bleibt, während das Oxyd sich mit der Säure zu salpetersaurem Bleioxyd auflöst. Das Hyperoxyd ist mit kochendem Wasser auszuwaschen und bei gelinder Hitze zu trocknen. Das gelbe Bleioxyd verwandelt sich, mit chlorsaurem Kali zusammengeschmolzen, ebenfalls leicht in das Hyperoxyd. Das Bleihyperoxyd ist ein dunkelbraunes oder flohfarbenes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Sonnenlicht in Sauerstoffgas und Mennige und durch Glühhitze in Sauerstoffgas und verglastes Bleioxyd verwandelt wird. Leicht oxydirbare Stoffe, wie Phosphor, Schwefel, schweflige Säure u. s. w., entziehen ihm, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Reiben oder bei Berührung mit Vitriolöl aber unter Explosion und Feuererscheinung einen Theil Sauerstoff. In Säuren ist es unauflöslich; es enthält doppelt so viel Sauerstoff, als das gelbe Oxyd.

Sowohl das gelbe Bleioxyd, als auch die Mennige und das Hyperoxyd verwandeln sich im Schmelzfeuer, letztere beiden Oxyde unter Entbindung von Sauerstoffgas, in ein durchsichtiges, honiggelbes und äußerst leichtflüssiges Glas, das Bleiglas genannt wird. Wegen seiner großen Dünnflüssigkeit und seiner auflösenden Kräfte auf alle Erden durchdringt es die irdenen Schmelzgefäße, so daß reines Bleiglas eine chemische Seltenheit ist. Man bereitet es daher auf die Weise, daß man 3 Theile gelbes Bleioxyd oder Mennige mit 1 Theile weißem reinen Sand in einem wohl bedeckten Tiegel bei nach und nach verstärktem Feuer zusammenschmilzt und, wenn Alles in einen dünnen Fluß gekommen ist, das durchsichtige, gelbe, kieselerdehaltige Glas auf ein erwärmtes Blech ausgießt. An der Luft bleibt dieses Glas trocken, verliert aber mit der Zeit seinen Glanz und wird unscheinbar.

Das Bleioxyd macht wegen seiner so leichten Verglasbarkeit und wegen der Auflösungskraft, die es bei der Verglasung auf Erden und Metalloxyde äußert, einen Bestandtheil einiger Glasarten, des Flintglases ꝛc., vorzüglich aber die Grundlage der Glasuren des leichten Töpfergeschirres aus. Die gewöhnlichen irdenen Gefäße, welche zur Bereitung der Speisen dienen, würden sehr bald von den darin behandelten Fetten und andern flüssigen Theilen der Speisen durchdrungen und wegen der dadurch entstehenden Verunreinigung der Speisen sehr bald zum fernern Gebrauch untauglich werden, wenn man sie nicht mit einem leichtflüssigen Schmelzglase überzöge, welches das Eindringen der Flüssigkeiten verhinderte. Da das Bleioxyd in den Säuren und Fetten leicht auflöslich ist und auf die thierische Ökonomie wie ein Gift wirkt, so hat man seit langer Zeit Bedenklichkeiten gegen die Anwendung des Bleis zur Glasur gehegt. Ebell (über die Bleiglasur unserer

Töpferwaare 1794) hat vorzüglich das Publikum darauf aufmerksam gemacht, aber diesen Gegenstand von einer zu schwarzen Seite angesehen. Die Versuche von Westrumb (Versuche über die Bleiglasur ꝛc. im Hannöverischen Magazin 1794 St. 74) und Anderer haben gezeigt, daß, wenn auch die Glasur des leichten Töpfergeschirrs in reinen Säuren auflöslich ist, doch ohne Nachtheil für unsre Speisen solche in diesen Gefäßen gekocht werden können, weil nur wenige derselben einen höchst unbedeutenden Antheil des Bleiglases auflösen. Man hat nur darauf zu sehen, daß die Bleiglasur von guter Beschaffenheit und nicht zu dick aufgetragen sey, auch so lange gebrannt werde, bis das Bleiglas keine auflösende Kraft mehr auf die Masse zeige. Dann findet eine innige Verbindung der Glasur und der Masse statt, und das Bleiglas der Glasur hat eine Härte angenommen, wodurch es sowohl mechanischen, als auch chemischen Einwirkungen länger widersteht. Auch Lampadius hat die Bleiglasuren einer Prüfung unterworfen (s. Erdmann's Journ. XVI. S. 36) und nach zahlreichen Versuchen gefunden, daß man den Gebrauch von Kochgeschirren mit Bleiglasur für unschädlich halten kann. Destillirter Weinessig von 1,024 spec. Gew., in dergleichen Gefäßen gekocht und erkaltet, gab bei Versetzung mit verdünnter Schwefelsäure durchaus keinen Niederschlag mehr. Durch dieses Reagens vermag nach seinen Versuchen noch ein Theil Bleioxyd in 20000 Th. dest. Essig angezeigt zu werden. Allerdings finden sich in der Regel unter den mit Bleiglas glasurten Geschirren nur wenige, aus welchen die Essigsäure nicht Spuren von Bleioxyd auszieht, die aber nur durch die empfindlichsten Reagentien, wie Schwefelwasserstoff, angezeigt werden können und in Betracht ihrer Verdünnung nicht zur Verwerfung solcher Geschirre zu berechtigen scheinen.

Das Blei wird von allen Säuren angegriffen. Von den Bleisalzen sind jedoch nur das neutrale und das basische essigsaure Bleioxyd, so wie das kohlensaure Bleioxyd als Arzneimittel aufgenommen und bereits im 1. Band bei den treffenden Säuren näher beschrieben worden. Die Schwefelsäure äußert nur in der Siedhitze eine Einwirkung auf das Blei und bildet damit, unter Entbindung von schwefelsaurem Gas, schwefelsaures Bleioxyd, Bleivitriol. Schneller entsteht dieses Salz beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit Bleioxyd und seinen Salzen. Es findet sich auch natürlich, und zwar krystallisirt. Das künstlich dargestellte schwefelsaure Bleioxyd stellt ein weißes Pulver oder eine weiße, lose zusammenhängende Masse dar. Es kommt in starker Glühhitze in Fluß, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, und ist für sich in der stärksten Hitze unzerstörbar. Beim Glühen mit Kohle wird es zum Theil zu Metall reduzirt, über dem sich etwas geschmolzenes Oxyd befindet. Seine Unauflöslichkeit oder Schwerauflöslichkeit in Wasser ist schon mehrmals erwähnt worden. Bischof hat gezeigt, daß es niemals vollständig bei der doppelten Zersetzung mit schwefelsauren Salzen ausgefällt wird. In mehreren dieser Salze ist es auflöslich, und 1 Theil des Bleivitriols wird von 172 Th. Salpetersäure von 1,144 sp. Gew., von 969 Th. salpetersaurer Ammoniaklösung von 1,29 spec. Gew. und von 47 Th. essig-

saurem Ammoniak von 1,036 spec. Gew. aufgelöst. Das Lösungsvermögen der Salpetersäure vermindert sich nicht durch Verdünnung, aber aus allen diesen Auflösungen wird das Blei ziemlich vollständig von überschüssig zugesetzter Schwefelsäure gefällt, welches darin seinen Grund hat, daß ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure nicht einmal metallisches Blei angreift. Durch kohlensaures Kali wird das schwefelsaure Blei zersetzt.

Die Salpetersäure ist das eigentliche Auflösungsmittel des Bleis. Auch die Bleioxyde werden von ihr leicht aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und läßt sich mit vielem Wasser verdünnen, ohne getrübt zu werden. Sie gibt durch Abdampfen und Abkühlen das salpetersaure Bleioxyd, den Bleisalpeter, in farblosen Tetra- und Octaëdern, welche in kaltem Wasser schwer, in 8 Th. kochendem Wasser leicht und vollkommen löslich sind, einen süßlich herben Geschmack besitzen und in der Glühhitze die Säure verlieren, so daß gelbes Bleioxyd zurückbleibt. Das salpetersaure Bleioxyd wird gleich den andern auflöslichen Bleisalzen durch Schwefelsäure und Hydrothionsäure auf die bekannte Weise zerlegt. Mit Kohle gemengt und geglüht, verpufft es unter starkem Geprassel und Funkensprühen, so wie, wenn es mit Schwefel verrieben wird, ebenfalls ein schwaches Verpuffen erfolgt. Auch wenn es für sich bei hinreichender Menge erhitzt wird, soll es sich mit lebhaftem Knall entzünden. Die ältern Chemiker nannten es daher Knallblei. Durch Ammoniak werden aus der Bleisalpeterlösung mehrere basische Salze in Gestalt weißer Pulver gefällt, und durch Salpetersäure wird diese Lösung eben so gut, wie die des salpetersauren Baryts präcipitirt.

Die Phosphorsäure wirkt auf das Blei sehr langsam. Das phosphorsaure Bleioxyd erhält man durch doppelte Affinität, am reinsten durchs Vermischen einer Auflösung von 2 Theilen Chlorblei in einer hinreichenden Menge kochenden destillirten Wassers mit einer gleichfalls heißen Auflösung von 1 Theil krystallisirtem phosphorsaurem Natrum in destillirtem Wasser. Das gefällte weiße, phosphorsaure Blei ist mit kochendem Wasser auszusüßen und an einem schattigen Orte zu trocknen. Die von demselben abgegossene Flüssigkeit enthält Kochsalz und noch etwas Chlorblei aufgelöst. Wird letzteres dadurch ganz zersetzt, daß man das phosphorsaure Alkali etwas vorwalten läßt, so entsteht nebst dem neutralen Bleisalz auch basisch phosphorsaures Blei, welches sich ersterem beimengt. Das phosphorsaure Blei wird sowohl von Salpetersäure, als auch von Ätzkali- und Ätznatrumlauge aufgelöst. Es schmilzt in hoher Temperatur und krystallisirt während dem Erkalten, wobei es im Momente des Erstarrens wieder auf einen Augenblick glühend wird. Mit Bleisalpeter bildet es leicht Doppelsalze, kann daher nicht durch Fällung einer Auflösung von Bleisalpeter mit phosphors. Alkali dargestellt werden. Mit Kohle geglüht, wird es zu Phosphor und metallischem Blei reduzirt. Es ist als Arzneimittel vorgeschlagen worden.

Das chromsaure Bleioxyd, welches als Mahlerfarbe dient, ist schon beim Artikel Chrom (1. B. S. 606) erwähnt worden.

Chlorblei, bestehend aus gleichen Atomen Blei und Chlor, entsteht beim Erhitzen des Bleis in Chlorgas, oder wenn man Bleioxyd durch Chlor zersetzt, in welchem Fall Sauerstoff entweicht. Es findet sich auch in der Natur fertig gebildet als Hornblei. Mit dem metallischen Blei erzeugt die Salzsäure nur sehr langsam unter Mitwirken der Luft Chlorblei; vermischt man aber eine concentrirte Bleioxydsalzlösung mit einer concentrirten Kochsalzauflösung, so fällt Chlorblei als ein weißes krystallinisches Pulver nieder, das sich in 135 Theilen kaltem und in 22 Theilen kochendem Wasser auflöst und beim Abkühlen der heißen Auflösung in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Chlorblei-Krystalle bilden sich vorzüglich schön beim Kochen schwefelsauren Bleis mit Salmiak. In gelinder Hitze schmilzt es und gesteht beim Erkalten zu einer dem Horn ähnlichen Materie, daher es von den ältern Chemikern den Namen Hornblei erhalten hat. In starker Hitze, beim Zutritt der Luft, verdampft es zum Theil und hinterläßt Bleioxyd-Chlorblei. Es wurde als Schminke und innerliches Arzneimittel angewendet. Mit dem Bleioxyd verbindet sich das Chlorblei in mehreren Verhältnissen. Brandes (Ann. d. Ph. X. 269) erhielt Chlorblei-Bleioxyd durch Behandlung von Chlorblei mit Bleizuckerlösung als ein weißes Pulver. Das Caßlergelb, eine schöne gelbe dauerhafte Farbe, ist ebenfalls eine Verbindung des Chlorbleis mit Bleioxyd. Um diese Farbe zu erhalten, vermengt man 2 Unzen gepulverten Salmiak mit 21 Unzen feiner Mennige und erhitzt das Gemenge in einem Schmelztiegel bis zum ruhigen Fluß, worauf es auf eine eiserne Platte ausgegossen und nach dem Erkalten fein gerieben wird. Das dem Bleichlorid sehr ähnliche Bromblei hat keine Anwendung.

Das metallische Blei wird von einer Kochsalzauflösung bei anhaltendem Sieden angegriffen. Die Salzauflösung bleibt zwar ungetrübt, allein Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammonium färben sie stark schwarzbraun, und ein Niederschlag setzt sich ab. Eine Bleiplatte, welche zwar rein abgewaschen, allein mit dem gewöhnlichen Suboxyd überzogen ist, gibt, mit einer Kochsalzauflösung mehrere Tage digerirt, an letztere etwas Oxyd ab, denn Schwefelwasserstoffwasser zeigt darinnen das Blei durch eine geringe bräunliche Trübung an. Metallisches Blei, mit Kochsalzlösung besprengt und der Luft ausgesetzt, erhält bald einen weißen Überzug. Andere Neutralsalze, welche Kali oder Natrum zur Base haben, wirken auf das Kochsalz nicht. Salmiak wird aber durch Blei langsam zerlegt und Salpeter verpufft damit in der Glühhitze.

Die Verbindung des Jods mit dem Blei, welche hie und da als Arzneimittel angewendet wird, ist im 1. B. S. 863 beschrieben worden. Das Jodblei verbindet sich auch mit dem Bleioxyd zu Jodblei-Bleioxyd, welches ein hellgelbes, in Wasser unauflösliches Pulver darstellt. Das Jodblei geht übrigens mit dem Bleioxyd mehrere Verbindungen ein. Das Eisen-Cyanblei schlägt sich bei der Vermischung des aufgelösten Bleizuckers mit Blutlaugensalz als ein in Wasser unauflösliches, weißes Pulver nieder und ist ebenfalls in neuerer Zeit als Heilmittel empfohlen worden.

Die Alkalien und Erden äußern auf das metallische Blei keine Wirkung; jedoch befördern die Alkalien die Oxydation des Bleis durch die atmosphärische Luft. Das Bleioxyd löst sich aber in heißer Ätzlauge zu einer gelben, nicht krystallisirenden Flüssigkeit auf, daher auch, wenn eine Bleisalzauflösung durch Ätzalkalien zerlegt wird, das ausgeschiedene Oxyd sich bei überschüssig vorhandener Ätzlauge wieder auflöst. Mit der Kalkerde gibt das Bleioxyd eine krystallisirbare Verbindung, die entsteht, wenn man Bleioxyd mit Kalkwasser kocht, und die Auflösung in einer Retorte verdünstet. Das Bleioxyd spielt bei diesen Verbindungen mit Alkalien die Rolle einer Säure. Die bleisaure Kalkerde schmeckt ätzend, ist wenig auflöslich in Wasser, und die Auflösung schwärzt Wolle, Nägel und Haare, wirkt aber nicht auf die Farbe der Seide, der Haut, des Eigelbes. Ein Gemenge von Kalkerdehydrat und Bleioxyd mit etwas Pottasche oder sehr verdünnter Ätzlauge wird zum Schwarzfärben der Haare gebraucht. Kieselerde und Bleioxyd verbinden sich auf trocknem Wege zu einem gelben Glase, das sich auch mit dem gewöhnlichen Glase vereinigen läßt. (S. Silicium.)

Bleioxyd und Gummi gehen eine chemische Verbindung ein. Setzt man zu Bleiessig eine geringe Quantität einer Gummilösung, so entsteht ein Niederschlag, der aber durch Hinzumischen von mehr Gummilösung wieder aufgelöst wird, und durch Abdampfen dieser Auflösung wird dann das Bleioxyd-Gummi als eine trockne Masse erhalten, die leichtlöslich in Wasser, in Alkohol jedoch unlöslich ist.

Das Blei verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstoffblei; es wird erhalten, wenn man Cyanblei oder ein organisch-saures Bleisalz für sich in verschlossenen Gefäßen der Glühhitze aussetzt und stellt ein schwarzes, zuweilen pyrophorisches, und beim Erhitzen an der Luft, unter Ausscheidung von Bleikügelchen, verglimmendes Pulver dar. Nach John (Berl. Jahrb. 1820. S. 320) verflüchtigt sich beim Glühen des Bleis mit Kohle Kohlenblei und dieses sublimirt in schwarzen, metallisch glänzenden Flimmern. Das weinsteinsaure Bleioxyd, welches durch Zusammenmischen einer Bleizuckerlösung mit einer Auflösung des weinsteinsauren Kali als ein weißes Pulver zu Boden fällt, zeigt bei seiner Zersetzung im hohen Grade pyrophorische Eigenschaften. Schon im 1. Bd. S. 253 ist erwähnt worden, daß, wenn man krystallisirte Weinsteinsäure mit Bleihyperoxyd zusammenreibe, das Gemenge erglühe. Dieß ist vorzüglich der Fall, wenn man ihres Krystallisationswassers beraubte Weinsteinsäure anwendet und 8 Theile derselben mit 2½ Theil Bleihyperoxyd in einer trocknen Reibschale schnell zusammenreibt, wo in Kurzem ein überaus lebhaftes und lange anhaltendes Erglühen der ganzen Masse eintritt. Nach Böttger (s. d. Beiträge zur Physik und Chemie 1838. S. 19) gibt das weinsteinsaure Bleioxyd, welches sich beim Glühen des Hyperoxyds mit Weinsteinsäure bildet, einen Pyrophor, der in jeder Beziehung alle bisher bekannten übertrifft. Bringt man Weinsteinsäure und Bleihyperoxyd in den oben angeführten Verhältnissen in eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt diese über einer Alkohollampe mit doppeltem Luftzuge, so

bläht sich der Inhalt des Glases zu einer sehr voluminösen Masse auf; glüht man diese so lange, bis aus der Öffnung der Glasröhre kein Rauch mehr entweicht, und verschließt letztere dann sorgfältig mit einem gut passenden Korke, so erhält man, gerade als ob man reines weinsteinsaures Bleioxyd angewandt hätte, einen vortrefflichen Pyrophor. Jedes Staubtheilchen erglüht, ohne daß man nöthig hat, es anzuhauchen, selbst bei einer Temperatur von mehreren Graden unter 0 augenblicklich, sobald es die atmosphärische Luft berührt. Wendet man statt der Weinsteinsäure Zucker an, und glüht 2 Gewichtstheile Bleihyperoxyd mit 1 Theil feingepulvertem Zucker, so erhält man ebenfalls einen guten Pyrophor. Daß übrigens die Kohle, wie bekannt, bei den Pyrophoren das Hauptagens ist, folglich das Blei nur eine untergeordnete Rolle spielt, sieht man daraus, daß weinsteinsaurer Kalk ebenfalls einen trefflichen Pyrophor abgiebt.

Blei und Schwefel verbinden sich leicht mit einander zu Schwefelblei, welches sich schon fertig gebildet in der Natur vorfindet und den Namen Bleiglanz führt. Künstlich erhält man es auf trocknem Wege durchs Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel, oder auf nassem Wege durch Fällung eines Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Das natürliche Schwefelblei ist krystallisirt; das künstliche, durchs Zusammenschmelzen bereitete, stellt eine graue spröde Masse dar und das mit Schwefelwasserstoff gefällte erscheint als ein braunschwarzes Pulver. Becquerel (Ann. d. Ch. et de Ph. LIII. 105) stellte künstlich krystallisirten Bleiglanz durch eine galvanische Kette dar, indem er in eine Röhre Schwefelquecksilber brachte, eine Auflösung von Chlormagnesium darüber schüttete und einen Bleistreifen hineinstellte. Das Blei ist hier gegen das Magnesiumsalz negativ; es wird etwas Magnesium reduzirt und Blei ersetzt seine Stelle in Verbindung mit Chlor, so daß die Flüssigkeit bleihaltig wird: zuletzt aber wird auch der Zinnober zersetzt, das Blei in der Flüssigkeit nimmt seinen Schwefel auf und krystallisirt damit, während das mit dem Zinnober in Berührung stehende Ende des Bleistreifens amalgamirt wird. — Das Schwefelblei hat ein spec. G. von 7,58, schmilzt in der Hitze, verdampft etwas über dem Schmelzpunct und sublimirt sich bei abgehaltener Luft unzersetzt. Es hinterläßt vor dem Löthrohr auf der Kohle ein Bleikorn; mit Salpetersäure behandelt, geht es in schwefelsaures Bleioxyd über.

Phosphor und Blei verbinden sich zu Phosphorblei, wenn man beide zusammen in verschlossenen Gefäßen erhitzt, oder Phosphorsäure mit gefeiltem Blei zusammenschmilzt, desgleichen auch, wenn Phosphorwasserstoffgas durch ein in Wasser gelöstes Bleisalz strömt. Das Phosphorblei ist bläulichweiß, silberglänzend, weich und etwas dehnbar, an der Luft läuft es schnell an, ist schwerer schmelzbar, als Blei, und läßt in starker Hitze allen Phosphor fahren.

Das Blei läßt sich mit den meisten Metallen vereinigen. Dem Golde ertheilt es schon in geringer Menge eine bedeutende Sprödigkeit, kann aber durch Abtreiben auf der Kapelle davon wieder getrennt werden. Die Verbindung des Bleis mit dem Silber ist ein weiches, bleifarbenes Gemisch, das

sein Blei durch Abtreiben auf der Kapelle, gleich dem Golde, wieder verliert (s. 1. B. S. 391). Pattinson (Journ. f. prakt. Chemie 10. B. S. 323) hat ein neues Verfahren angegeben, Silber vom Blei zu scheiden, das sich darauf gründet, daß, wenn man eine Blei- und Silberlegirung, die völlig in Fluß gekommen ist, während dem sie langsam erkaltet, beständig umrührt, sich nach Verlauf einer gewissen Zeit in der flüssigen Masse eine fortwährend zunehmende Menge unvollkommener Krystalle absetzt, die man mit einem Schaumlöffel abnehmen kann, gerade wie die, welche unter den nehmlichen Umständen eine Flüssigkeit absetzen würde, die mit einem Salze gesättigt ist, welches in der Wärme auflöslicher ist, als in der Kälte. Wenn man das auf diese Weise im krystallinischen Zustande weggenommene Metall der Analyse unterwirft, so wie das, welches die Masse ausmacht, die man mit der Mutterlauge vergleichen könnte, so findet sich, daß das erstere viel ärmer und das 2te viel reicher ist, als die ursprüngliche Legirung. Wenn man demnach dieser Art von Scheidung durch die Krystallisation eine gegebene Legirung, so wie die davon herkommenden Produkte unterwirft, so erhält man 2 Reihen, eine von Legirungen, die immer reicher und reicher werden, die andere von Legirungen, die immer ärmer und ärmer werden. In den englischen Hütten begnügt man sich, das arme Blei auf den Gehalt des Glättebleis zu bringen, und man reichert das Blei nicht mehr an, als bis auf den 10fachen Silbergehalt der ursprünglichen Legirung. Diese reiche Legirung wird nachher dem Abtreiben unterworfen. — Eine Legirung von 100 Th. Blei und 25—40 Antimon mit etwas Eisen oder Zink ist als Schriftgießermetall zur Bereitung der Buchdruckerlettern bekannt. Das Neapolitanergelb besteht aus antimonsaurem Bleioxyd. Diese schöne Farbe wird auf die Weise verfertigt, daß man 1 Theil fein geriebenen Brechweinstein mit 2 Th. Bleisalpeter genau vermengt, dem Gemenge noch 4 Th. trocknes gepulvertes Kochsalz zusetzt und dasselbe 2 Stunden hindurch in einem hessischen Schmelztiegel calcinirt, wobei die Hitze stark genug seyn muß, um es zum Schmelzen zu bringen. Nach dem Erkalten findet sich das Neapelgelb unter der Salzrinde, welche letztere man durch wiederholtes Auswaschen trennt, wo ersteres als ein feines Pulver zurückbleibt. Der Brechweinstein erleidet bei dieser Operation durch den Bleisalpeter eine Zersetzung, wobei der Sauerstoff der Säure zur Oxydirung der Elemente der Weinsteinsäure dient, und das Antimonoxyd geht in Antimonsäure über, welche sich mit dem Bleioxyd verbindet. Der Salzzusatz dient dazu, die Wirkung der gegenseitigen Zersetzung zu mäßigen, welche ohne diesen Zusatz die Reduktion eines Theils dieser Metalle zur Folge haben würde. Andere Darstellungsmethoden des Neapelgelbs sind im 10. B. d. Journ. f. prakt. Chemie 3. H. S. 196 beschrieben. — Blei und Wismuth vereinigen sich leicht in jedem Verhältniß und unter Verdichtung. Der leichtflüssigen Metallgemische aus Blei, Zinn und Wismuth ist bereits im 1. B. S. 453 Erwähnung geschehen. — Mit dem Kupfer verbindet sich das Blei in starker Rothglühhitze, mit dem Quecksilber aber durchs Zusammenreiben in allen Verhältnissen. Verbindet man dieses Amalgam mit dem des Wismuths, so wird es ausnehmend flüssig.

Das metallische Blei wird außer andern Anwendungen auch zur Verfertigung von Schrot oder Hagel benutzt, welche Operation als eine Art Granulirung dieses Metalls zu betrachten ist. Dem zu schmelzenden Blei wird etwas Arsenik oder Operment zugesetzt, welcher Beisatz das Blei geneigter macht, sich schneller zu sphärischen Tropfen zu bilden, als es bei ganz reinem Blei der Fall ist. Das schmelzende Blei wird in einen Zylinder gegossen, dessen Umfang durchgängig mit Löchern versehen ist. Das Blei, durch diese Löcher fließend, zertheilt sich in Tropfen, welche, in Wasser fallend, darin fest werden. Je größer die Höhe ist, von welcher die Tropfen herabfallen, ehe sie das Wasser erreichen, um desto runder und glatter werden sie. Diejenigen Schrotkörner, welche nicht sphärisch sind, werden abgesondert und noch einmal umgeschmolzen.

Das Blei enthält öfters Kupfer, Eisen und Silber beigemischt. Diese Beimischungen werden erkannt, wenn man das Blei in Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit Natrum neutralisirt, das Bleioxyd durch Glaubersalz präcipitirt und die von dem Präcipitat durch Filtriren getrennte Flüssigkeit mit Kochsalz auf Silber und mit Blutlauge auf Kupfer und Eisen prüft.

Pulpa. Fruchtmark oder Muß.

Das Mark ist ein eingedickter Fruchtsaft, der von den beigemischten zarten, weichen Fasern der Früchte eine aufgequollene markige Beschaffenheit erhalten hat. Die Bereitung eines solchen Marks geschieht im Allgemeinen auf die Weise, daß man die markreichen Früchte ganz oder gequetscht mit Wasser so lange kochen läßt, bis sie weich werden, selbige nachher durch ein Haarsieb oder einen fein durchlöcherten, weißblechernen Durchschlag durchreibt, mit dem Rückstand noch einigemal auf gleiche Art verfährt, bis alles Mark abgesondert ist, und hierauf letzteres unter beständigem Umrühren zur Dicke eines steifen Honigs abdampft. Zur bessern Haltbarkeit des Marks pflegt man demselben so viel Zucker zuzusetzen, als das Gewicht der Frucht betragen hat.

Die Pulpa Tamarindorum darf, da die Tamarinden sehr viel Säure enthalten, nicht in kupfernen Geschirren, sondern nur in Gefäßen von Porcellan oder auch in gut glasirten irdenen Schalen bereitet werden. Selbst zinnerne oder verzinnte Kessel werden beim Eindampfen des Tamarindenmarks angegriffen. Gewöhnlich begeht man bei der Bereitung dieser Pulpa den Fehler, zu viel Wasser zum Auskochen der Früchte zu verwenden, wo dann dieselben nicht so leicht weich kochen, als bei wenigem Wasser, auch das Durchtreiben durch ein Sieb erschwert wird; es ist daher nach Westrumb zweckmäßiger, die Tamarinden nur mit eben so vielem, oder anderthalb mal so vielem Wasser, als sie selbst am Gewicht betragen, zum Feuer zu bringen und sie damit aufwallen zu lassen. Nach dem Durchreiben dieses ersten Absuds kann diese Arbeit noch ein- bis zweimal mit der Hälfte des zuerst verbrauchten Wassers wiederholt werden. Das Verdampfen muß unter

fortwährendem Umrühren nur bei gelinder Wärme geschehen, weil sonst sich etwas an dem Boden ansetzen, und das Präparat leicht brenzlich werden kann. Da bei dem Auskochen der Tamarinden die in demselben befindlichen Körner der Pulpa einen zusammenziehenden Geschmack mittheilen können, so empfiehlt Rüde (d. pharmac. Erfahrungen 2. Ausgabe. 1816. S. 111) die Ausspühlung des Mark-Bestandtheils dieser Schotenfrucht durch kaltes Wasser. Man übergieße in dieser Hinsicht Abends vorher die zur Bereitung der Pulpa bestimmte Quantität Tamarinden mit genugsamer Menge kalten Wassers und lasse sie so die Nacht hindurch zum Durchweichen stehen. Am folgenden Morgen zerknete man mit den Händen die Frucht, löse so die Mark-Masse derselben von den Körnern und dem Fasergewebe und vertheile die Theile derselben im Wasser. Hierauf erfolgt, wie gewöhnlich, das Durchtreiben, wobei abermals, da alles kalt ist, die unmittelbare Hülfe der Hände die Arbeit ungemein fördert. Durch nochmaliges Wiederholen dieser Arbeit wird alles Mark aus den Tamarinden erhalten.

Ehe die Tamarinden verschickt werden, sollen sie noch vorher in einem kupfernen Kessel mit kaltem Wasser, auch wohl mit Essig, so lange durchgearbeitet werden, bis sie eine Art von Brei bilden, der dann erst in Tonnen eingeschlagen wird. Man findet daher die Tamarinden zuweilen mit Kupfer verunreinigt, welches dann auch in die daraus verfertigte Pulpa übergeht. Man entdeckt den Kupfergehalt, wenn die Tamarinden mit heißem Wasser angerührt werden, ein blankpolirtes Eisen hineingelegt und damit öfter gerührt wird; es darf sich nicht mit einer Kupferhaut überziehen. (Blos ein Messer in die Tamarinden zu stellen und eine Zeit darin zu lassen, ist unzureichend.) Oder man verbrennt etwas Tamarinden und behandelt einen Theil der Asche mit Salpetersäure, den andern Theil mit Salmiakgeist; ersterer gibt mit Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag, und letzterer nimmt eine blaue Farbe an.

Pulpa prunorum ist, aus frischen Zwetschgen bereitet, angenehmer von Geschmack, als die aus getrockneten dargestellte, welche letzterer fast immer einen mehr oder weniger brandigen, unangenehm säuerlichen Geschmack und Geruch besitzt. Nach Widnmann (B. Rep. N. R. 4. B. S. 237) ist folgende, von den Zuckerbäckern befolgte Methode zu empfehlen: Man taucht die Zwetschgen in kleinen Mengen in heißes Wasser und läßt sie darin, bis sich die Haut ablöst. Das Wasser darf nicht kochend seyn, denn sonst springen die Pflaumen, aber warm genug, daß dieses Ablösen nach 1—2 Minuten geschieht. Darauf zieht man die Zwetschgen wieder heraus, schält sie und nimmt die Kerne heraus, während eine 2te Portion in Wasser liegt u. s. f. Ist die ganze Menge so behandelt, so bringt man sie nebst 1 Pfund Zucker auf je 5 Pfund in einen kupfernen Kessel und dampft sie unter ununterbrochenem starkem Umrühren bei lebhaftem Feuer zur steifen Pulpenconsistenz ab; bringt sie dann noch warm in steinerne Töpfe, in welchen man sie aufbewahrt, eine Verunreinigung mit Kupfer findet nicht statt, wenn der Kessel rein gescheuert war.

Die Pulpa Cassiae, welche noch zu Zeiten verlangt wird, ist aus dem aus den Hülsen der Rohrcassia herausgenommen Mark auf ähnliche Weise, wie die Pulp. tamarind. darzustellen. Da sie dem Verderben leicht ausgesetzt ist, so darf sie nicht auf längere Zeit vorräthig seyn.

Reagentia. Reagentien, gegenwirkende Mittel.

Man versteht unter Reagentien diejenigen Stoffe, welche durch eine leicht in die Sinne fallende Erscheinung, die sie in andern Stoffen bewirken oder von ihnen erleiden, wie z. B. Fällung, Hervorbringung, Änderung oder Tilgung einer Farbe, Entzündung, Gasentwicklung ꝛc. die Gegenwart dieser andern Stoffe anzeigen. Diese Veränderungen erfolgen nicht immer sogleich; zuweilen zeigen sie sich, besonders bei sehr kleinen Mengen, oft erst nach einigen Minuten oder Stunden, welche Zeit daher abzuwarten ist. Ein wesentliches Erforderniß ist ferner, daß die Reagentien vollkommen rein seyn müssen, weil sonst leicht unrichtige Schlüsse gefolgert werden können. Die Reagenzien zeigen übrigens eine verschiedene Empfindlichkeit, d. h. ihre Fähigkeit, durch die Wechselwirkung mit den Substanzen, welche durch sie angezeigt werden, bei gleicher Menge dieser verschiedenen Substanzen mehr oder weniger auffallende Veränderungen zu veranlassen, ist verschieden. Zunächst bezieht man diese Empfindlichkeit auf die relative Menge der Substanz, welche durch das Reagens angezeigt wird, d. h. auf den Grad der Verdünnung der Auflösung, in welcher sich die zu entdeckende Substanz befindet, und von mehreren Reagenzien für eine und dieselbe Substanz ist also dasjenige Reagens das empfindlichste, welches dieselbe noch in der am meisten verdünnten Auflösung anzeigt. So ist z. B. von den drei ältern Reagentien für den weißen Arsenik, Kalkwasser, Schwefelwasserstoffwasser und Kupferammoniak, das erste das am wenigsten empfindliche, der Schwefelwasserstoff dagegen das empfindlichste, da er noch bei einer 25600fachen Verdünnung der Auflösung in kurzer Zeit einen gelblichen Schiller erzeugt. Man theilt die Reagentien ein: 1.) in Reagentien auf nassem Wege, und 2.) in Reagentien auf trocknem Wege.

Die Reagentien auf nassem Wege sind im Allgemeinen in ihren gesättigten Auflösungen anzuwenden; denn je verdünnter die Auflösung derselben ist, desto geringer ihre Empfindlichkeit. Die wichtigern dieser Reagentien sind folgende:

Acidum aceticum, Essigsäure (s. 1. B. S. 8). Sie dient 1.) zur Entdeckung des freien Ammoniaks, wenn um einen mit einem Tropfen Essigsäure befeuchteten und über eine Flüssigkeit gehaltenen Glasstab sichtbare Nebel sich erheben; 2.) bedient man sich derselben zur Neutralisation freier und kohlensaurer Alkalien und Erden, z. B. bei Untersuchung der Mineralwasser, damit die Wirkung der nachher zugesetzten Reagentien, wie des essigsauren Silbers, des essigsauren Baryts, um Salzsäure und Vitriolsäure abzuscheiden, sicherer werde; 3.) wendet man sie zur Auflösung der leichter