

Filtire und bewahre in gut verschlossenen Gefässen.

Er sei klar, von gelbbrauner Farbe.

Viscum album. Mistel.

Viscum album Linn. *Loranthæe*.

Die jungen, runden, am Ursprung ringförmig gegliederten Aestchen des gabelspaltigen Strauches, mit einer äusserlich grün-gelblichen Rinde, zugleich mit den gegenüberstehenden länglichen oder lanzettförmigen, nach der Spitze breiteren, stumpfen, ganzrandigen, lederartigen, gelbgrünen Blättern. Eine Schmarotzerpflanze auf Fichten, Buchen, Linden, Birnbäumen und ähnlichen, seltner auf Eichen.

Transeat cum ceteris corporibus.

Zincum. Zinf.

Zum pharmaceutischen Gebrauche soll nur das reinere ostindische Zink verwendet werden. Da die Pharmacopoe jedoch kein auf trockenem Wege bereitetes Zinkoxyd mehr hat, so ist auch dies von geringerer Bedeutung. Beim Verbrennen des Zinkes bleiben die Oxyde der fremden Metalle grösstentheils beim Zinkoxyd; bei der Auflösung und Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Chlor und kohlensaurem Natron können die fremden Metalle leicht ausgeschieden werden. Blei, Zinn, Kupfer bleiben an sich ungelöst und Eisen wird nachträglich entfernt. Man kann sich deshalb auch zu den folgenden Zinkpräparaten der Abschnitte der Zinkplatten bedienen, die von schlesischem und stollberger Zink herrühren, wobei man reine Stücke auszuwählen hat, welche keine Löthstellen enthalten.

Das Zinkmetall kommt im reinen metallischen Zustande nicht auf der Erde vor, sondern mit Sauerstoff und Kohlensäure verbunden als Galmei, und mit Schwefel verbunden als Zinkblende. Früher wurde alles Zink aus oxydischen Erzen dargestellt. In der neueren Zeit verwendet man auch die Zinkblende zu diesem Zwecke, indem man sie durch einen Röstungsprocess, wobei der Schwefel verbrennt und als schweflige Säure entweicht oder benutzt wird, in Zinkoxyd verwandelt und dieses wie den natürlichen Galmei reducirt. Das Zinkoxyd wird erst in einer sehr hohen Temperatur von der Kohle reducirt, bei welcher das Metall flüchtig ist; da es nun bei dieser hohen Temperatur selbst eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, so muss man die Luft so lange davon abhalten, bis es sich verdichtet hat. Durch Kohlenoxydgas wird das Zinkoxyd nicht reducirt. Die Reduction des Zinkoxyds ist zugleich mit der Destillation des Metalles verbunden. Der Galmei wird erst geröstet, um Wasser und Kohlensäure zu vertreiben, fein gepocht und gesiebt, und mit Kohlenpulver vermisch in langen irdenen Röhren, die zu Hunderten durch einen grossen Ofen, wie die Feuerröhren in der Locomotive, liegen, reducirt. Jede Röhre hat einen eigenen Vorstoss, der durch die äussere Luft abgekühlt wird, worin sich die Zinkdämpfe verdichten. Die bedeutendsten Zinkproductionen sind in Schlesien und zu Stollberg bei Aachen. Das Vorkommen des Zinkes als Galmei und Zinksilicat bei

Altenberg in der Nähe von Aachen ist höchst merkwürdig. Er bildet einen zu Tage stehenden Stock von ungeheurer Mächtigkeit, aus dem er mit dem leichtesten Baue weggenommen wird. Das Atomgewicht des Zinkes ist 32,2. Es stellt ein bläulich weisses, sehr leicht krystallisirendes Metall dar, von grossblättrigem Gefüge. Es ist mittelmässig hart, lässt sich schwierig feilen, indem es in den Zähnen der Feile sitzen bleibt, und giebt nach dem Schmelzen gebogen ein schwächeres Geräusch als Zinn. Es lässt sich durch gelindes Erwärmen und behutsamen Druck, wobei es das krystallinische Gefüge verliert, völlig ductil machen, und dann in dünne Platten auswalzen und auch zu Draht ziehen. Es zeigt die grösste Streckbarkeit bei 80 bis 150° R. (100 — 120° C.); bei 164° R. (205° C.) ist es so spröde, dass man es in einem Mörser zu Pulver stossen kann. Das im Handel vorkommende ostindische und europäische Zink ist niemals rein. Es enthält immer etwas Eisen, dann auch Blei, Zinn, Arsen, Antimon, Kobalt, Nickel, Kupfer und etwas Kohle. Diese fremden Stoffe sind niemals alle in demselben Zinke. Das schlesische enthält häufig Kadmium, das ostindische $\frac{1}{2}$ Proc. Eisen und $\frac{1}{3}$ Proc. Blei. Das Eisen ist nicht in dem destillirten Zinke enthalten, sondern kommt von dem Einschmelzen in eisernen Kesseln her.

Wir haben mit diesem Zinke keine ferneren Reinigungsversuche vorzunehmen, da wir kein reines Zink, sondern nur reine Zinksalze bedürfen. Diese werden auf den in den folgenden Artikeln zu beschreibenden Wegen dargestellt.

Zincum chloratum. Chlorzink.

Zincum muriaticum.

Nimm: Salzsäure fünf Unzen.

Erwärme sie in einem gläsernen Gefässe und füge allmählig hinzu kohlenensaures Zinkoxyd, wie es bei der Bereitung des Zinkoxydes erhalten wird, zwei Unzen oder so viel gelöst wird.

Die erkaltete Flüssigkeit filtrire durch grob gestossenes Glas und trockne sie durch Verdampfen unter beständigem Umrühren, zuletzt mit etwas schwächerem Feuer, vollkommen aus. Die noch warme Masse verwandle in Pulver und bringe sie sogleich in ein erwärmtes Gefäss, und bewahre sie darin wohl verschlossen mit Sorgfalt auf.

Es sei ein weisses Pulver, an Luft sehr leicht zerfliessend.

Die Darstellung des Chlorzinks auf diesem Wege bietet keine Schwierigkeiten dar. Durch die Lösung des kohlen-sauren Zinkoxydes in Salzsäure entsteht Chlorzink und Wasser, von denen das letztere durch Verdunstung entfernt wird. Die erhaltene Chlorzinklösung ist sehr schwer und wirkt sehr ätzend auf Papier; aus welchem Grunde auch das Filtriren durch Glaspulver vorgeschrieben ist. Das Filtrirpapier wird von der concentrirten Lösung zu einer schmierigen, sich sehr zart anzufühlenden Masse zerfressen, und platzt zuletzt immer in der Spitze des Trichters. Wenn auch anfänglich die Flüssigkeit gut abläuft und die Filtration einen guten Gang anzunehmen scheint, so bricht das Filtrum je nach der Concentration der Lösung erst nach 5 bis 10 Minuten. Nur verdünnte Lösungen lassen sich mit Erfolg filtriren.

Das Seihen durch Glaspulver ist eine eigenthümliche Operation, welche gewisse Handgriffe verlangt, um zu gelingen. Man bedarf dazu Glaspulver von drei bis vier verschiedenen Feinheiten, und der Trichter, auf dem man ohne Filtrum filtrirt, muss gleichsam macadamisirt werden. Unten in die Spitze legt man grobe Glasstücke, die nicht durchfallen können, darauf eine Schicht gröbere, fast erbsengrosse Stücke, dann wieder eine Schicht feineres Pulver und zuletzt das ganz feine. Man giesst nun die Zinklösung sanft oben auf und giebt ihr genügende Zeit durchzulaufen. Wenn anfänglich Glasstäubchen mitgehen, so giesst man diese Flüssigkeiten auf das Filtrum zurück. Längeres Absetzenlassen und Abgiessen ist noch ungleich einfacher und eben so wirksam. Die klare Flüssigkeit wird in eine Porcellanschale gebracht und je nach ihrer Menge auf Kohlenfeuer oder auf der Spirituslampe eingedampft. Mit dem Wasserbade ist hier nichts zu erreichen. Wegen des im Ganzen sehr geringen Verbrauches dieses Körpers und wegen der grossen Mühe der Wiederholung des Filtrirens, wenn Kohlenstäubchen hineinfelen, zieht man wohl im Allgemeinen die Anwendung der Weingeistlampe vor. Man bringt die Lösung, welche bei Anwendung von 5 Unzen Salzsäure nicht voluminös sein kann, in eine kleine Porcellanschale und lässt sie bei kräftigem Kochen, wobei man die Blasen mit einem Spatel aus einer dicken Glasscheibe durchbricht, stark einkochen, bis die Masse allmählig dicklich wird und trocken erscheint. Warum hierbei das Feuer gemässigt werden solle, kann ich nicht erkennen, denn das Chlorzink ist bei dieser Temperatur noch nicht flüchtig. Ich verstärke im Gegentheil die Flamme bedeutend, wodurch die Masse nochmal schmilzt, nun aber wasserleer in den feurigen Fluss kommt, jedoch ohne zu glühen. Sie ist jetzt ganz wasserfrei. Während des Erkaltens muss man sie mit dem Spatel losstechen, weil sie sonst zu fest an der Schale haftet, um leicht losgelöst werden zu können. Sollte die Masse an der Schale als ein Ganzes haften bleiben, so erwärmt man die Schale unter Umschwenken über einer starken Weingeistflamme, bis sie abgeschmolzen ist; man sticht sie nun als Ganzes heraus. Dass Zerstossen muss rasch in einem erwärmten Porcellanmörser geschehen und eben so schnell das Pulver, ohne den Versuch des Absiebens zu machen, geborgen werden. Die Stopfen müssen sehr gut schliessen, sonst zerfliesst die Masse im Glase. Glasstopfen streicht man stark mit Talg ein. Gute Korkstopfen sind sicherer.

Das Chlorzink wird nur äusserlich zu Aetzpasten angewendet, bei fressenden Geschwüren, Muttermälern, Milzbrandcarbunkel und ähnlichen Vorkommnissen. Es wird mit Gyps, Gummi oder Mehl zu einer Paste geformt, die sich lange halten lässt. Die durch Chlorzinkpaste angegriffenen Stellen erscheinen wie mit einem Messer ausgeschnitten zu sein und lösen sich in sehr kurzer Zeit.

Wegen dieser äusseren Anwendung ist eine solche chemische Reinheit, wie sie die Pharmacopoe erstrebt, kaum absolut nothwendig, besonders da sie auf einem mühsamen Wege erreicht wird und bereits eine Fällung und Auswaschung vorangegangen sein muss. Man kann Chlorzink sehr gut unmittelbar aus metallischem Zinke darstellen. Man löst dasselbe in reiner oder roher Salzsäure, welche keine oder nur wenig Schwefelsäure enthält. Die Lösung muss in der Art vollendet werden, dass noch metallisches Zink im Ueberschusse vorhanden ist. Man verdünnt so weit, dass man filtriren kann, und filtrirt in eine grosse Flasche. In diese leitet man einen langsamen Strom von Chlorgas, der aus grob gestossenem Braunstein und roher unverdünnter Salzsäure entwickelt wird. Diese Entwicklung dauert oft ganz gleichmässig zwei bis drei Tage lang fort. Die Flasche wird zuweilen tüchtig umgeschüttelt. Von der mit Chlor gesättigten Flüssigkeit nimmt man etwas heraus und fällt es vollständig mit Aetznatron, wäscht das Natronsalz weg und bringt den Niederschlag wieder in die Flasche, rüttelt kräftig um, und stellt diese an einen warmen Ort in den Trockenschrank,

oder man giesst die Flüssigkeit in einen Kolben und erhitzt diesen auf dem Dampfbade. Das Zinkoxyd zersetzt in höherer Temperatur das Eisenchlorid vollständig, indem Eisenoxyd niederfällt. Man lässt absetzen und filtrirt die dünne Flüssigkeit kalt durch Papier. Jetzt dampft man, unter Zusatz einiger Tropfen reiner Salzsäure, in einer Porcellanschale erst auf Kohlenfeuer ein, und bringt die bereits concentrirte Flüssigkeit in einer kleinen Porcellanschale vollends zur Trockne. Das Chlorzink stellt eine weisslichgraue, halb durchsichtige Masse dar. Die graue Farbe rührt von der Verkohlung organischer Stoffe her, die vom Filtrum oder hineingefallenem Staube abstammen. Wenn man vor dem letzteren Erhitzen einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, so erhält man es ganz weiss. Es schmilzt vor der braunen Rothglühhitze, am Tage ohne sichtbares Glühen, und wird beim Erkalten zähe, dann fest. Es zieht Wasser mit ungemainer Stärke an, und kann sehr wohl in geschlossenen Räumen als Austrocknungsmittel statt des Chlorcalciums angewendet werden. In wässerigen Flüssigkeiten leistet es weniger als Chlorcalcium. Mit starkem Weingeist bildet es bei hoher Temperatur Aether, freie Salzsäure und Zinkoxyd.

Wenn man Wasserstofflampen mit Salzsäure statt Schwefelsäure füllt, so erhält man die Chlorzinklösung als Nebenproduct. Selbst wenn man die Zinkschnitzel zu 10 Pfennig für das Pfund ankauft, ist es, mit roher Salzsäure bereitet, ein sehr wohlfeiler Körper.

Das Chlorzink besteht aus 1 At. Chlor (35,4) und 1 At. Zink (32,2), hat also das Atomgewicht 67,6.

Zincum oxydatum. Zinkoxyd.

Oxydum zincicum. Statt der Flores Zinci.

Nimm: Gereinigtes kohlensaures Natron zwei und ein halbes Pfund.

Löse sie in

dreissig Pfund gemeinem Wasser.

Nachdem gelöst und filtrirt ist, giesse unter beständigem Umrühren eine klare Flüssigkeit, aus

zwei Pfund schwefelsaurem Zinkoxyd,

sechs Pfund destillirtem Wasser

bereitet, hinzu und stelle das Gemenge einige Stunden hin.

Dann bringe den Niederschlag in einen Spitzbeutel, süsse ihn mit destillirtem Wasser vollkommen aus und trockne ihn an einem mildwarmen Orte.

Nachher werde dieses kohlensaure Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat in einem bedeckten Tiegel bei nicht zu stark gesteigertem Feuer geglüht, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist. Das erkaltete Pulver werde in einem wohl verschlossenen Gefässe bewahrt.

Es sei ein weisses, zum Glühen erhitzt gelbliches Pulver, von Kohlensäure, Schwefelsäure, Natron, Chlor und fremden Metallen frei.

Die Bereitung dieses Oxydes setzt ein reines Zinksalz voraus, dessen Darstellung im folgenden Artikel beschrieben wird. Wir haben also hier nur von der Fällung und dem Glühen des kohlensauren Zinkoxyds zu sprechen. Es giebt zwei verschiedene Arten der Fällung, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur und in der Siedhitze, und was die Ordnung der Fällung betrifft, so hat man gewöhnlich das Natron zum Zinkvitriol gesetzt, oder man setzt den Zinkvitriol zum Natron, wie die Pharmacopoe vorschreibt.

Diese letztere Methode ist von Rudolph Schindler in seinem lehrreichen Aufsätze über die Zinkverbindungen *) zuerst beschrieben worden. Sie kam darauf wieder ganz in Vergessenheit, und wurde von keinem derjenigen, welche später über diesen Gegenstand geschrieben haben, geprüft, zum Theil auch nur erwähnt. Ohne von dieser Angabe damals Kenntniss zu haben, habe ich sie aus inneren Gründen in die *Pharmacopoea universalis* aufgenommen, so wie ich sie auch bei anderen Präparaten, wie *Crocus Martis aperitivus* (*Pharm. univ.* II, 898), *Calomel via humida par* (*ibid.* 896), *Morphium* und anderen adoptirt habe. Nachdem ich obigen Aufsatz Schindler's gelesen habe, räume ich ihm hier gern die Priorität ein.

Das eigenthümliche der an jener Stelle der *Pharm. univ.* genau beschriebenen Ausfällung des kohlensauren Zinkoxyds besteht in der Vereinigung der beiden Verfahrensarten, nämlich der siedend heissen Fällung und der umgekehrten Ordnung des Zusetzens der Substanzen. Für beide Methoden sind die trifflichsten Gründe vorhanden. Was zunächst die heisse Fällung betrifft, so muss ich mich sehr wundern, dass die Herausgeber der Pharmacopoe nicht den Werth dieses Verfahrens erkannt haben, was ihnen auch nicht unbekannt sein konnte, da es gerade an der angeführten Stelle, wo die umgekehrte Ordnung der Fällung empfohlen wurde, beschrieben, erläutert und begründet ist. Sie würden dem vorliegenden Artikel keinen Schaden zugefügt haben, wenn sie ihn wörtlich nach jener Stelle wiedergegeben hätten. In der jetzigen Form ist das Verfahren höchst unpraktisch und giebt sehr schwierig ein genügendes Präparat.

Bei der Fällung in der Kälte entsteht ein äusserst lockeres, gequollenes Magma, welches, wie nasser Thon, dem Durchdringen des Wassers das grösste Hinderniss entgegenstellt. Es ist sehr aufgequollen, nimmt auf dem Filter mehr als das vierfache Volum von dem in der Siedhitze bei gleichen Mengen entstandenen Niederschlag ein, lässt sich fast gar nicht auswaschen, und trocknet sehr langsam; bei einigermassen bedeutenden Mengen hat man 3 bis 4 grosse Filter voll. In diesem Brei bleiben unausgezogene Salzreste stecken, wenn man auch noch so lange aussüsst. Die Pharmacopoe giebt hiergegen keine Hülfe an die Hand, und die Anwendung eines Spitzbeutels schützt weniger gegen solche Salzreste, als die eines gemeinen Trichters, weil das aufgequollene Wasser bei dem Spitzbeutel seitlich über die äussere Wand sehr leicht herabrinnen kann, also gar nicht lange auf dem Niederschlage liegen bleibt, noch weniger Zeit hat, tief in denselben einzudringen. Bei solchen schlammigen Niederschlägen ist es eine praktische Regel, sie nicht eher auf den Spitzbeutel zu nehmen, als bis sie vollkommen durch Umrühren und Decantiren ausgesüsst sind. Werden solche unvollständig ausgesüsst Niederschläge getrocknet und geglüht, so wird statt eines lockeren zarten Pulvers eine stänglich abgesonderte körnige Substanz erhalten, die in diesem Zustande unbrauchbar ist. Man verfehlt also gerade den Zweck, wegen dessen man die kalte Fällung vorgenommen hat, indem der Schluss, dass man aus einem lockeren Niederschlage auch ein lockeres Pulver

*) Magazin für Pharmacie, 36, 81.

erhalten müsse, durch die Erfahrung nicht bestätigt ist. Aus den heiss gefällten Niederschlägen erhält man gerade das lockerste und weissste Präparat. Abgesehen von dem äusseren Ansehen, ist auch die chemische Reinheit des kalt gefällten Zinkoxydes ungleich verdächtiger. Die nicht ausgewaschenen Salze brennen sich in dem Oxyde fest und können nachher nicht mehr entfernt werden. Ein solches körniges Oxyd kann basisch schwefelsaures Zinkoxyd, Glaubersalz und kohlensaures Natron in kleinen Mengen enthalten.

Im 63sten Bande des Archivs der Pharmacie, S. 11, hat Becker mit Recht auf die Thatfachen hingewiesen, nur irrt er sich darin, dass er dieselben als vor ihm noch nicht bekannt oder noch nicht publicirt angesehen hat.

In Betreff der umgekehrten Ordnung der Fällung hat die Pharmacopoe unseren Gründen Anerkennung geschenkt. Die Schwefelsäure bildet mit dem Zinkoxyd mehrer basische Verbindungen, nämlich achtel-, sechstel-, viertel- und halbschwefelsaures Zinkoxyd *).

Diese Verbindungen sind sämmtlich in Wasser schwerlöslich, theils ganz unlöslich. Sie entstehen, wenn Zinkvitriol mit überschüssigem gefällten Zinkoxyde zusammengebracht wird, oder wenn er unvollständig gefällt wird. Nun werden aber gerade diese Bedingungen durch die ältere Fällungsmethode herbeigeführt. Wegen der Entwicklung der Kohlensäure kann die Fällung nicht auf einmal geschehen, und es muss eine Zeit lang unzersetzt Zinkvitriol mit bereits gefälltem kohlensaurem Zinkoxydhydrat zusammen sein. Bei der kalten Fällung entsteht ein so dickes gequollenes Gerinnsel, dass man selbst bei raschem Zusetzen des kohlensauren Natrons, ja sogar, wenn man nicht stark rührt, bei der empfohlenen Umkehrung der Ordnung des Zusetzens nicht verhindern kann, dass an einzelnen Stellen Zinkvitriol unzersetzt und an anderen das kohlensaure Natron im Ueberschusse sei. Hat sich einmal dieses Salz gebildet, so lässt es sich auf kaltem Wege nicht mehr ausziehen. Durch starkes Kochen zerfällt das halbschwefelsaure Zinkoxyd in reines Zinkoxyd und lösliches neutrales schwefelsaures Zinkoxyd, welches ausgewaschen werden kann.

Der Zweck des neuen Verfahrens, welcher vollkommen erreicht wird, ist kein anderer, als die Bildung einer solchen basischen Verbindung absolut zu verhindern. Giesst man die Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds in kleinen Mengen in die kochende Lösung der ganzen Menge der kohlensauren Natrons, so wird der Zinkvitriol augenblicklich vollständig zersetzt, er hat also keine Gelegenheit, mit freiem Oxyde in Berührung zu kommen. Durch das Kochen verliert das kohlensaure Zinkoxyd augenblicklich seine aufgequollene Consistenz, und es findet beständig eine vollständige Durchdringung aller Substanzen Statt. Da von Anfang an eine überschüssige Menge kohlensaures Natron angewendet wurde, so ist kein Augenblick vorhanden, in welchem nicht das Natron vorwaltete und die Bildung eines basischen Salzes unmöglich machte. Ich habe diese Methode so häufig geprüft und mit so gleichbleibendem günstigem Erfolge, dass ich nicht umhin kann, sie allgemein zu empfehlen.

Man bringt also die filtrirte Lösung des kohlensauren Natrons in einer Porcellanschale zum Kochen, und tröpfelt unter beständigem Umrühren die filtrirte Lösung des Zinkvitriols allmählig hinein, jedoch so langsam, dass die Flüssigkeit nicht bedeutend unter die Siedhitze kommt, und dass der Niederschlag die lockere Gestalt niemals dauernd annehme. Sollte dies eintreten, so höre man mit dem Zugiessen auf, und lasse einige Minuten lang aufsieden. Was die hierbei anzuwendenden Mengenverhältnisse betrifft, so zersetzen sich krystallisirter Zinkvitriol und krystallisirtes kohlensaures Natron gerade bei gleichen Gewichtstheilen. Denn durch Zufall ist das Atomgewicht des Zinkvitriols mit

*) Gmelin, Handbuch der Chemie, III, 20.

7 Atom Wasser gerade so gross, als das des kohlensauren Natrons mit 10 At. Wasser. $\text{ZnO} + \text{SO}_3 + 7\text{HO} = 40,2 + 40 + 63 = 143,2$ und $\text{NaO} + \text{CO}_2 + 10\text{HO} = 31,2 + 22 + 90 = 143,2$.

Nach unserem eben ausgesprochenem Grundsatz soll das Natron immer etwas im Ueberschuss vorhanden sein. Die Pharmacopoe giebt auf 24 Unzen Zinkvitriol 6 Unzen kohlensaures Natron im Ueberschuss. Das ist allerdings etwas viel, und man wird mit 3 Unzen über die zwei Pfund auch ausreichen. Bei der heissen Fällung bedarf man viel weniger Wasser. Das Sechsfache vom Natron ist hinreichend; die Pharmacopoe muss wegen der kalten Fällung das Zwölfache nehmen. In der Wärme des Dampfbades kann diese Fällung ebenfalls vorgenommen werden, nur muss man alsdann langsamer zusetzen und länger stehen lassen.

Nachdem der Niederschlag richtig erzeugt ist, kommt alles auf seine vollständige Auswaschung an. Man setzt die Schale vom Feuer und lässt den Niederschlag sich absetzen; dann giebt man die Flüssigkeit, die sich rasch bei der Wärme und der Dichtigkeit des Niederschlags klar oben aufsetzt, ab, bringt frisches destillirtes Wasser auf und kocht noch einmal. Endlich giesst man den ganzen Brei auf ein grosses flaches Filtrum. Erst lässt man vollständig ablaufen und dann beginnt man das Aussüssen. Ich habe immer gefunden, dass ein so weisser Niederschlag, wie das kohlensaure Zinkoxyd, wenn man viel destillirtes Wasser hindurchgiesst, eine dünne Schmutzschicht von Stäubchen, Infusorien und Farbestoff auf sich sammelt. Um dies zu vermeiden, bedecke ich den Niederschlag mit einer runden Scheibe Filtrirpapier mit aufrecht stehenden Rändern, und giesse das Wasser darauf. Es wird dadurch gleichsam vor dem Niederschlag noch einmal filtrirt. Etwas Absatz habe ich häufig sogar unter der Papierscheibe auf dem Niederschlag gefunden. Dieser Niederschlag ist kein neutrales kohlensaures Zinkoxyd, sondern, wie die *Magnesia alba* und das siedend gefällte kohlensaure Eisenoxydul, eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit neutralem kohlensaurem Zinkoxyd. Nach den damit vorgenommenen Analysen besteht er aus 5 At. Zinkoxyd (201), 2 At. Kohlensäure (44) und 3 At. Wasser (27), das Atomgewicht ist also 272. Er giebt nach dem Glühen 73,9, also nahe 74 Proc. reines Zinkoxyd; im Allgemeinen kann man nur auf 72 bis 73 Proc. rechnen, da er leicht etwas mehr Wasser enthält.

Heinrich Rose*) hat das Verhalten der kohlensauren Alkalien zu schwefelsaurem Zinkoxyd sehr genau untersucht, und im Wesentlichen die eben geschehenen Angaben bestätigt.

Der kalt erhaltene Niederschlag verändert sich durch ein Austrocknen bei 48° R. (60° C.) fast gar nicht, beim Siedepunkt des Wassers verliert er etwas Kohlensäure, so dass er 11 At. Zinkoxyd statt 10 auf 4 At. Kohlensäure enthält.

Bei sehr starker (hundertfacher) Verdünnung der Salzlösungen enthält der Niederschlag 3 At. Zinkoxyd (75,24 Proc.) auf 1 At. Kohlensäure (13,62 Proc.). Bei 48° R. (60° C.) getrocknet, hatte er denselben Wassergehalt wie die anderen Niederschläge, nämlich 13 Proc. Durch eine kalte Fällung wird niemals alles Zinkoxyd gefällt, wohl aber bei kochender Fällung, mag nun das kohlensaure Natron zur Zersetzung eben hinreichen oder etwas überschieszen. Die reine Verbindung ist im Stande schwefelsaures Natron zu zersetzen. Es entsteht kohlensaures Natron und schwefelsaures Zinkoxyd. Ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron beim Füllen verhindert diese Erscheinung. Ein schwefelsaures Zinkoxyd enthaltender Niederschlag ist kleisterartig, nach dem Trocknen hart und

*) Poggendorf's Annaen 85, 107.

dicht, und zu unseren Zwecken unbrauchbar. Das Uebergehen aus der kleisterartigen Beschaffenheit in die pulverige ist immer mit einem Austreten des schwefelsauren Zinkoxydes verbunden. Das Auswaschen muss dann mit siedend heissem destillirtem Wasser geschehen.

Doppelt kohlensaure Alkalien geben denselben Niederschlag, und sehr leicht frei von Schwefelsäure. Es ist jedoch ganz überflüssig, zu diesem theureren Salze seine Zuflucht zu nehmen, wenn es gleich jetzt viel wohlfeiler als sonst ist.

Dieser Niederschlag wird in seinem Filtrum eingeschlagen, getrocknet und dann geglüht. Die pulverigen Niederschläge trocknen ungemein leicht, wogegen die durchsichtigen, wie geronnenes Eiweiss aussehenden sehr schwierig das Wasser entweichen lassen, immer mehr einschrumpfen und zuletzt harte Massen zurücklassen. Das kohlensaure Zinkoxyd verliert seine Kohlensäure schon lange unter der Rothglühhitze. Um es also nicht dichter zu machen, als gerade zu diesem Zwecke nothwendig ist, muss man das Glühen desselben mit grosser Vorsicht ausführen.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren füllt man einen reinen neuen hessischen Tiegel bis auf $\frac{1}{2}$ damit an, und setzt ihn gut bedeckt einem schwachen Holzkohlenfeuer aus. Hierbei muss man jeden stärkeren Zug vermeiden, weil sonst eine höhere Temperatur entsteht. Das Glühen geschieht in kleinen nicht hohen Oefen, in denen die Kohlen wie in freier Luft brennen und sich fast mit Asche bedecken. Was an Intensität des Feuers fehlt, ersetzt man durch die längere Zeit. Bei diesem schwachen Brennen fliegen keine Aschen auf, und man kann ohne Gefahr den Tiegel öffnen und den Process beobachten. Das kohlensaure Zinkoxyd lässt sich aber auch, wie ich finde, vortheilhaft, ohne zu glühen, garbrennen.

Bringt man eine kleine Menge in einen Platintiegel, und setzt diesen über eine Spiritusflamme, die noch 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll davon entfernt ist, so sieht man das weisse Salz am Rande gelb werden, und allmähig ganz und gar seine Kohlensäure verlieren. Hierauf habe ich das Verfahren gegründet, das kohlensaure Zinkoxyd in einem Kolben auf freiem Kohlenfeuer zu brennen. Die Operation gelingt überraschend leicht und bedarf kaum der halben Zeit und Kohlen, um dasselbe Resultat wie im Glühofen zu erreichen. Das kohlensaure Zinkoxyd wird zu einem feinen Pulver zerrieben, durch ein Sieb geschlagen und dieses in einen trockenen gläsernen Kolben gebracht, der auf einem mässigen Kohlenfeuer auf einem Triangel oder in einem Drahtnetz steht. Sobald das kohlensaure Zinkoxyd warm wird, verliert es Wasser und Kohlensäure. Es ruht in dem Kolben auf einer Schicht Kohlensäure und Wasserdampf, weshalb es äusserst beweglich wie eine Flüssigkeit erscheint und in der Mitte scheinbar kocht, wie kohlensaure Magnesia oder Gyps, welche man brennt. Man fast den Hals des Kolbens mit einem Tuche an und schüttelt leicht um. Dadurch kommen andere Theile auf den Boden, und das Entweichen von Wassergas und Kohlensäure ist so reichlich, dass feine Stäubchen des Pulvers bis zum Halse hinauf-fliegen. So lange die Masse noch nicht gar ist, schwimmt sie beweglich im Kolben. Sobald sie ausgebrannt ist, haftet sie im Kolben, und sitzt ruhig daran fest, wie ein jedes andere Pulver. Man nimmt nun eine Probe heraus, die, wenn die genannten Erscheinungen nach heftigem Schütteln eingetreten sind, jedesmal gut ist. Man reinigt den Hals des Kolbens mit der Fahne einer Feder, dass die Stäubchen herunterfallen und mit gebrannt werden.

In einem kleinen 6 Unzen fassenden Kölbchen kann man über der Wein-geistlampe in wenigen Minuten Zinkoxyd bei einer so niederen Temperatur darstellen, dass es selbst warm noch nicht intensiv gelb erscheint. Die Vortheile dieses Verfahrens gegen das Glühen in Tiegeln sind augenfällig. Erstlich ver-

liert man nicht die geringste Menge des Pulvers, sondern kann es mit Leichtigkeit aus dem Kolben herausschütten. Es fällt kein Staub hinein und die Operation ist in sehr kurzer Zeit beendigt. Die Möglichkeit, bei gelindem Feuer schneller als bei dem Glühfeuer des Tiegels zu Stande zu kommen, ist durch das Umschütteln gegeben. Während im Tiegel die Wärme langsam durch schlecht leitende ruhende Substanzen hindurchkriechen muss, werden hier die Körper der Wärmequelle selbst näher gebracht. Die überhitzten Partikeln vermengen sich mit den kalten und treiben auch aus diesen die Gase aus. Dadurch geschieht es, dass in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit grosse Mengen Zinkoxyd dargestellt werden können, indem man nach dem Ausleeren einer Portion sogleich eine neue Menge kohlensaures Zinkoxyd ohne Gefahr für den heissen Kolben in denselben hineingeben kann. Mit ganz demselben Erfolge kann man auch das Pulver in einer Porcellanschale, die über einem schwachen Kohlenfeuer steht, unter Umrühren gar brennen. Ein durch Glühen sich gelb brennendes kohlensaures Salz bleibt, in dieser Art behandelt, vollständig weiss.

Nach der Pharmacopoe ist hiermit das Präparat fertig. Aus zwei Gründen finde ich jedoch die folgende Operation nützlich, wenn auch nicht nothwendig. Ich bringe das gebrannte Zinkoxyd in einen Mörser oder eine Porcellanschale, und zerreihe es darin mit wenig Wasser zu einem zarten Brei, dann giesse ich reichlich kochendes destillirtes Wasser auf. Nach dem Umrühren und einigen Augenblicken des Absetzens giesse man die trübe Flüssigkeit in ein Absetzgefäss. Den Rest in der Schale oder im Mörser zerreihe man wieder und schlämme zuletzt alles in das Absetzgefäss. Nachdem sich hier der Niederschlag abgesetzt hat, giesse man das überstehende Wasser ab, bringe den Niederschlag auf ein Filtrum und wasche ihn so lange mit heissem destillirten Wasser aus, als das abfließende Wasser noch auf Barytsalze reagirt.

Wenn man das kohlensaure Zinkoxyd auch so lange aussüsst, dass das abfließende Wasser keine Reaction mit Barytsalzen giebt, so tritt diese nach dem Brennen jedesmal von Neuem, aber schwach, ein. Man kann jetzt durch heisses Wasser alle Schwefelsäure vollkommen entziehen.

Dies ist der eine Zweck der Operation. Der andere ist eine vollständige Vertheilung und Auflockerung durch das Schlämmen zu bewirken. Alle durch das Erhitzen gebildeten Körnchen verschwinden vollständig, und nach dem Trocknen hat das Präparat bedeutend an Weisse gewonnen. Dieses so dargestellte Zinkoxyd ist ein sehr reines Präparat und zu den Zwecken der Heilkunst vollkommen geeignet. H. Rose*) bezweifelt aus theoretischen Gründen die Wirksamkeit dieses Verfahrens und glaubt, die Schwefelsäure würde dadurch nicht aus dem Präparate entfernt, wenn sie als unlösliches basisches schwefelsaures Zinkoxyd darin enthalten gewesen wäre. Das geglühte Zinkoxyd würde bei dieser Verunreinigung nach dem Auswaschen sandig wie zuvor bleiben. Die Erfahrung spricht aber dagegen. Ein so lange ausgewaschener Niederschlag, dass das ablaufende Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte, gab nach gelindem Glühen ein merkbar schwefelsäurehaltiges Waschwasser. Wenn man den Niederschlag vorher in reiner Salzsäure löst und dann die Reaction macht, so hat man die Schwefelsäure mit der ganzen Menge des Zinkchlorids oder Nitrats gemengt und die Reaction erscheint anfangs gar nicht. Im Waschwasser des geglühten Körpers ist jedoch das schwefelsaure Salz allein vorhanden und giebt reichliche Fällungen, wenn man mit einigermaßen bedeutenden Mengen gearbeitet hat. Bei der Fällung der Magnesia habe ich dasselbe bemerkt. Es ist jedoch auch gar nicht ungewöhnlich, dass sich ein basisches Salz durch Glühen in ein neu-

*) Poggendorff's Annalen 85, 125.

trales und reines Oxyd verwandelt. Die Darstellung des römischen Alauns ist das schlagendste Beispiel. Die basisch schwefelsaure Thonerde ist in Wasser unlöslich. Nach dem Glühen lässt sich die neutrale leicht ausziehen.

Die Geschichte des Zinkoxyds bildet in den pharmaceutischen Zeitschriften eine ganze Literatur. Manches darin Gesagte hat sich, als nicht genügend begründet, nicht behauptet und ist abgethan. Häufig sind Beobachtungen auf einen einzigen Versuch gegründet verbreitet worden. Dies ist sehr gefährlich, und ich habe schon sehr häufig gesehen, dass die Wiederholung desselben Versuches bei anderen Quantitäten schon andere Resultate gegeben hat. Ich werde deshalb nur die bewährtesten Thatsachen, die noch zur Geschichte dieses Körpers gehören, hier vorbringen.

Bei der ersten Fällung hat man theils andere Arten des Verfahrens, theils andere Stoffe angewendet. Von der Fällung bei kalten Flüssigkeiten ist gelegentlich schon gesprochen worden.

Als Zinksalze haben einige essigsaures Zinkoxyd, andere salpetersaures, andere Chlorzink vorgeschlagen. Es ist jedoch kein Grund zu einem solchen Wechsel vorhanden. Alle diese Salze haben keine Vorzüge. Das Chlorzink lässt sich nicht krystallisiren, das essigsaure Zink schwer auswaschen, und giebt beim Glühen leicht ein graues, erst durch starkes Glühen gelb werdendes Oxyd, und das salpetersaure Zinkoxyd giebt wie die anderen nur bei völliger Reinheit ein schönes Präparat. Die Entfernung fremder Metalle, wie Blei, Eisen, macht dabei fast noch mehr Schwierigkeiten, als bei Zinkvitriol. Letzterer lässt sich durch Krystallisiren in der höchsten Reinheit darstellen.

Als Fällungsmittel wurde früher kohlenensaures Kali angewendet. Abgesehen davon, dass es mit kohlensaurem Zinkoxyd eine schwerlösliche Verbindung giebt, ist jetzt gar kein Grund mehr zu seiner Anwendung vorhanden. Das kohlen saure Natron ist sowohl reiner als wohlfeiler wie das kohlen saure Kali. Namentlich enthält das Natronsalz seiner Bereitung nach niemals Kiesel-erde.

Ein anderes Fällungsmittel ist das kohlen saure Ammoniak. Es liefert ein kohlen saures Zinkoxyd von ganz anderer Zusammensetzung als das Natronsalz. Das von Ammoniak gefällte kohlen saure Zinkoxyd enthält kein Hydrat und ist neutrales kohlen saures Zinkoxyd. Aus diesem Grunde hat es nicht das gequollene Ansehen. Beim Trocknen verliert es Kohlensäure und geht in die Zusammensetzung des mit Natron heiss gefällten Salzes über. Als ein solches gefälltes kohlen saures Zinkoxyd mit Chlorcalcium und einer Schale Kalkwasser unter eine Glasglocke gestellt wurde, war am folgenden Tage das Kalkwasser mit einer dicken Schicht kohlen sauren Kalkes bedeckt. Aus diesem Verluste von Kohlensäure entspringt das eigenthümliche Zerfallen der auf Filtrirpapier aufgesetzten Klumpen des Niederschlags. Sie zerfallen bei dem leisesten Berühren zu Pulver, während das heiss mit Natron gefällte Salz nach dem Trocknen eine gewisse Cohäsion behält. Das kohlen saure Ammoniak liefert ein schönes Präparat. Wegen seines höheren Preises und weil es sonst gar keine bessere Resultate giebt, verdient es nicht vorgezogen zu werden.

Man kann auch das Zinkoxyd direct aus seinen Salzen mit Aetzkali fällen, und dadurch des Glühens ganz überhoben sein. Wenn diese Operation richtig angestellt wird, so liefert sie ein ganz tadelloses Präparat. Es ist ganz weiss, höchst locker, und so rein wie das beste mit kohlen saurem Natron dargestellte Oxyd. Meistens jedoch enthielt es so dargestellt Kohlensäure von der unglücklichen concentrirten officinellen Aetzkallauge. Auch zu diesem Präparate ist Aetznatron dem Kali vorzuziehen. Nachdem man das Aetznatron durch Kochen in der verdünnten Lösung dargestellt hat, und es sich durch Absetzen geklärt hat, zieht

man es nach dem Erkalten mit einem Glasheber in eine reine Glasflasche ab. Mit dieser ganz kohlen säurefreien Flüssigkeit wird die Fällung vorgenommen. Man erwärmt diese Aetznatronlauge in dem Glase, indem man sie an eine warme Stelle des Trockenofens stellt, und giesst eine filtrirte Lösung von reinem Zinkvitriol unter Umrütteln in die Flasche hinein. Es entsteht ein Niederschlag, der sich in der warmen Flüssigkeit bald absetzt. Man setzt so lange Zinkvitriollösung hinzu, bis die alkalische Reaction etwas abzunehmen angefangen hat. Ganz darf man sie aber nicht aufheben. Man lässt absetzen, giesst ab, und verdünnt mit destillirtem Wasser. Nachdem dies einigemal abgegossen ist, bringt man auf ein Filtrum, lässt ablaufen, bedeckt den Niederschlag mit einer runden Scheibe Filtrirpapier mit aufstehenden Rändern und süssst durch Deplaciren (Decken in der Zuckerraffinerie genannt) vollständig aus. Nachdem das Wasser abgelaufen ist, trochiscirt man den feuchten Niederschlag, indem man ihn mit Hornlöffelchen aussticht und auf Filtrirpapier aufsetzt.

Grosse Mengen trocknen so in einigen Tagen, während die konischen Klumpen eines ganzen Filters erst nach Wochen innen trocken erscheinen. Dabei kann dann die äussere Schicht wieder Kohlensäure anziehen, ehe die innere trocken ist. Ein solches Präparat gut getrocknet, aber nicht geglüht, zeigte durch Glühen einen Verlust an Wasser von 3 Proc. Es ist also kein Hydrat. Dieses Oxyd erhält durch Glühen ebenfalls den Stich in's Citronengelbe. Es darf natürlich jetzt nicht angewendet werden, indem die Pharmacopoe eine andere Bereitungsmethode vorschreibt.

Früher gab es nur *Flores Zinci*, d. h. Zinkoxyd auf trockenem Wege bereitet. Dieses Oxyd hat die Lorbeeren errungen, welche überhaupt dies Arzneimittel besitzt. Mag es ein reines Zinkoxyd sein oder nicht, es ist ein vortreffliches Arzneimittel. Es hat vor dem auf nassem Wege dargestellten den Vorzug, dass seine Güte nicht so sehr von der Geschicklichkeit und dem Fleisse des Laboranten abhängig ist. Es ist geringeren zufälligen Verunreinigungen unterworfen. Das auf trockenem Wege dargestellte Zinkoxyd ist immer weiss, ein Stich in's Gelbe rührt entschieden von fremden Metalloxyden her, die zum Theil schon an der Farbe zu erkennen sind. Es besitzt nicht die eigenthümliche Modification des auf nassem Wege bereiteten Oxydes von jener nach dem Erkalten bleibenden citronengelben Farbe. Bei namhaften Mengen von Eisenoxyd erscheint es noch weiss, weil dieses Oxyd nicht gleichmässig vertheilt ist, sondern in einzelnen reinen Partikelchen darin enthalten ist.

Das auf trockenem Wege bereite Zinkoxyd enthält die Oxyde aller Metalle, die im Zinke vorkommen. Da es nun kein reines Zink giebt und auch das destillirte Metall noch jene Verunreinigungen enthält, so giebt es auch kein reines auf diesem Wege dargestelltes Oxyd. Dieses hindert jedoch nicht seine Anwendbarkeit zu therapeutischen Zwecken. In jedem Falle nimmt man zu diesem Präparate das reinste vorkommende Zinkmetall, wofür das ostindische gehalten wird. Blechschmitten von schlesischem und goslarischem Zink dürfen zu dieser Arbeit nicht genommen werden.

Die Präparation ist sehr einfach. In einem schief liegenden hessischen Tiegel erhitzt man einige Pfund Zink bis zum schwachen Weissglühen. So lange hält man den Tiegel bedeckt. Jetzt öffnet man ihn, und entblösst das geschmolzene glühende Metall mit einem Spatel, wodurch es in Flammen ausbricht. Man lässt nun möglichst ruhig brennen und entfernt das gebildete Oxyd mit einem Spatel, indem man Sorge trägt, von dem glühenden Metall nichts mit abzustreichen. Durch Nachlegen von Metall kann man beliebig grosse Mengen in einem Tiegel von mittlerer Grösse darstellen. Das abgenommene unreine Oxyd wird in einem Mörser unter leichtem Drucke mit Wasser zu einem Schlamm gerieben, und dies in ein Absetzglas abgeschlämmt. Hiermit darf man

nicht zu weit gehen. Nach dem Abgiessen des Wassers bringt man den Niederschlag auf ein Filtrum, lässt abtröpfeln und trocknet ihn. Nach dem Trocknen muss man ihn noch einmal in einem reinen Tiegel durchglühen, um die kleinen Partikelchen von metallischem Zink noch zu verbrennen. Das Präparat ist nun fertig.

Das reine Zinkoxyd ist ein weisses Pulver. Durch Erhitzen wird es vorübergehend gelb und nimmt nach dem Erkalten seine weisse Farbe wieder an. Dass auf nassem Wege nach bekannten Methoden bereitete Zinkoxyd hat, wenn es durch gelindes Glühen dargestellt worden ist, einen Stich in's Citronengelbe, der von der ziegelfarbigem Nüance des Eisenoxyds sehr leicht unterschieden werden kann. Unter der Glühhitze nach meinem Verfahren dargestellt, ist es weiss, nimmt aber durch nachheriges Glühen ebenfalls die citronengelbe Färbung an. Man hat die Ursache der lichtgelben Farbe des *via humida* bereiteten Oxydes in einem Rückhalte von kohlen saurem oder schwefelsaurem Natron, in einem unbemerkten Gehalte von Kobalt, Mangan oder sonst eines Metalles gesucht, dafür aber keine Beweise finden können. Die Sache scheint so zusammenzuhängen, dass die lichtgelbe Farbe eine Eigenschaft alles bei niederer Glühhitze dargestellten Zinkoxyds ist. Das durch Verbrennen bei Weissglühhitze gebildete Oxyd ist rein weiss, und wenn man den reinen kohlen sauren Niederschlag in einem Tiegel einmal weissglüht, so ist er ebenfalls nach dem Erkalten weiss. Das bereits durch gelindes Glühen lichtgelb dargestellte Oxyd wird durch nachheriges Weissglühen ganz weiss. Ein Rückhalt von Kohlensäure ist nicht die Ursache der lichtgelben Farbe, da das unter der Glühhitze bereitete Oxyd auch weiss ist, mag es noch Kohlensäure enthalten oder nicht. Sein specif. Gewicht ist 5,6 bis 5,7. Es besteht aus 1 At. Zink = 32,2 und 1 At. Sauerstoff = 8; Atomgewicht 40,2.

Es löst sich in Säuren ohne Aufbrausen auf. Seine Prüfung ist auf die möglichen Verunreinigungen gerichtet.

Ein Gehalt an Kohlensäure wird durch Aufbrausen mit Säuren erkannt. Man befeuchtet das Oxyd zuerst mit Wasser und giesst dann die Säure zu. Hält man das Glas an's Ohr, so bemerkt man die kleinste Gasentwicklung an dem eigenthümlichen Ton. Jedes Zinkoxyd, auch das auf trockenem Wege bereitete, zieht Kohlensäure an. Ich habe den Fall gehabt, dass ein bei einer Revision kohlen säurefrei befundenes Oxyd nach 3 Jahren bei der nächsten Revision kohlen säurehaltig war, da es wegen des anderen auf nassem Wege bereiteten Oxydes niemals gebraucht worden war.

Ein Gehalt an Schwefelsäure wird durch Auflösen in reiner Salzsäure oder Salpetersäure und Zutropfeln von Chlorbaryum erkannt. Das officinelle giebt immer nach einiger Zeit eine kleine Fällung, wenn es nicht nach dem Glühen noch einmal mit Wasser ausgezogen worden ist. Diese Fällung ist natürlich zu dulden.

Chlor wird nach dem Lösen in Salpetersäure durch Siberales erkannt. Freies Natron wird durch eine entschiedene Reaction auf rothes Lackmuspapier erkannt. Eine schwache Bläuung desselben zeigt jedes auf nassem Wege bereitete Oxyd sehr bald, und selbst das auf trockenem Wege bereitete nach 24 Stunden. Es kommt diese Reaction dem reinen Oxyde als solchem zu. Eisen oxyd verräth sich im officinellen Präparate unbedenklich durch die ziegelrothe Farbe; dann durch Lösen in nicht zu reichlicher Salzsäure und Zusatz von Galustinctur oder etwas Tannin.

Bleioxyd und Kupferoxyd erkennt man in der salpetersauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoff durch eine dunkle Färbung oder Fällung.

Zincum sulphuricum. Schwefelsaures Zink.

Vitriolum album purum. Vitriolum Zinci. Sulphas zincicus
cum Aqua. Zinkvitriol.

Nimm: Zink, in Stücken, ein und ein halbes Pfund.
 Giesse darauf

rohe Schwefelsäure zwei Pfund, die mit
 zehn Pfund gemeinen Wassers vorher
 mit Sachkenntniss gemischt sind.

Stelle das Gemenge unter häufigem Umschütteln an einen zuletzt erwärmten Ort hin, bis die Säure nicht mehr wirkt. Nachdem die Flüssigkeit einige Tage ruhig hingestellt, dann filtrirt und erwärmt worden ist, so mische hinzu

Chlorwasser zwei bis drei Pfund, oder soviel, dass es einen starken Geruch nach Chlor verbreite.

Zu zwei bis vier Unzen dieses Gemenges, die herausgenommen sind, füge von einer aus

einem Theile kohlensaurem Natron und
 drei Theilen destillirtem Wasser bereiteten
 Flüssigkeiten so viel hinzu, dass eine (vollständige) Fällung stattfindet.

Den durch ein Filtrum getrennten, gut ausgewaschenen und noch feuchten Niederschlag mische mit dem übrigen erwärmten Gemenge und stelle es unter häufigem Umschütteln hin, bis eine durch Filtration abgeschiedene Menge nicht mehr die Gegenwart von Eisen anzeigt. Die filtrirte Flüssigkeit verwandele unter Zusatz von zwei Unzen verdünnter Schwefelsäure in Krystalle, welche so lange gesammelt werden sollen, als sie nach dem Auswaschen noch frei von Chlorzink erscheinen. Dann trockne sie und bewahre sie in wohl verschlossenen Gefässen mit Sorgfalt auf.

Es seien weisse, anfänglich durchscheinende, mit der Zeit oberflächlich verwitternde Krystalle, von zusammenziehendem Geschmack, in zwei und einem halben Theile Wasser löslich, von Chlorzink und fremden Metallen frei.

Der Zinkvitriol ist sowohl für sich selbst Arzneikörper, wie auch Urstoff zur Bereitung des Zinkoxyds. Zu beiden Zwecken muss er chemisch rein sein. Er kann vortheilhaft nur aus metallischem Zink dargestellt werden. Die bei den Wasserstofflampen abfallenden Flüssigkeiten sind als solche Lösungen anzusehen und können, in grossen Krügen angesammelt, zu diesem Zwecke aufgearbeitet werden. Man bringt sie in grossen steinernen Töpfen mit Zinkabschnitteln zusammen, und lässt die Wirkung zuletzt unter Einwirkung von Wärme so weit fortschreiten, bis sie sich ganz erschöpft hat. Hierbei ist zu bemerken, dass, wenn man nicht mit dem vorgeschriebenen Gemenge der Pharmacopoe arbeitet,

man für eine genügende Verdünnung Sorge tragen müsse. Bei zu concentrirten Flüssigkeiten hört die Wirkung der freien Schwefelsäure zuletzt ganz auf, und etwa gelöste fremde Metalle werden nicht gefällt.

So wie das käufliche Zink, welches in eisernen Kesseln eingeschmolzen wird, immer ist, enthält die fertige erste Lösung kein fremdes Metall als Eisen im oxydulirten Zustande. Die durch Schwefelwasserstoff aus einer sauren Lösung nicht fällbaren Metalle werden sämmtlich durch Zink aus ihren Lösungen im metallischen Zustande gefällt, oder bei der ersten Lösung des Zinkes bleiben sie im ungelösten Zustande zurück. Eine mit überschüssigem Zink gekochte Zinklösung giebt mit Schwefelwasserstoff im angesäuerten Zustande behandelt keinen Niederschlag, weshalb diese Operation auch ganz entbehrlich ist. Die von Zink nicht fällbaren Metalle, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel, werden auch durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung nicht gefällt. Von diesen Metallen ist glücklicher Weise nur Eisen vorhanden, welches sich am leichtesten entfernen lässt. Die Entfernung der übrigen bietet solche Schwierigkeiten dar, dass man sich weit zweckmässiger ein anderes Zinkmetall verschafft, welches die bösen Gäste nicht enthält. Ein solches Zink ist bis jetzt sehr leicht und reichlich im Handel zu haben. Wir schenken also diesen möglichen, aber sehr selten vorkommenden Metallen keine fernere Aufmerksamkeit. Wir entfernen sie, indem wir den ganzen Plunder in die Gosse werfen.

Das Eisen geht als Oxydul in die Zinklösung ein. In diesem Zustande lässt es sich gar nicht vom Zinke trennen, indem es damit isomorph ist, und dasselbe in alle Krystallisationen begleitet. Zu seiner Trennung muss es nothwendig in Oxyd oder in das dem Oxyd entsprechende Chlorid verwandelt werden. Dies geschieht durch das Chlor, welches in die warme Lösung gebracht wird. Die Pharmacopoe lässt das officinelle Chlorwasser anwenden. Sie setzt voraus, dass es stark und womöglich frisch bereitet ist. Sonst ist es ungleich zweckmässiger, Chlorgas unmittelbar in die Zinklösung hineinzuleiten, da diese Arbeit nicht mehr Mühe veranlasst, als wenn man das Chlorwasser bereiten wollte. Man bringt die filtrirte Zinklösung in eine grosse Flasche und lässt Chlorgas aus einem Gemenge von grobem Braunstein und rauchender roher Salzsäure ohne alle Verdünnung hineinstreichen. Wenn der leere Raum in der Flasche stark mit Chlorgas gefüllt ist, so schüttelt man die Flasche mit verschlossener Oeffnung kräftig um. Dieses ist viel wirksamer, als wenn stundenlang das Chlorgas ruhig an einer Stelle des Gemenges durchstreicht. Die Absorption von Chlorgas in Wasser wird durch Erwärmung verhindert, bei Eisenoxydulsalzen aber durch Erwärmung befördert. Der Grund dieses scheinbaren Widerspruchs liegt in dem Umstande, dass das Chlorgas im Eisenchlorid nicht flüchtig, im Chlorwasser aber wohl flüchtig vorhanden ist.

Ueber die Art der Anwendung des Chlors existiren mehrere Varianten, die aber alle auf eine Oxydirung des Eisenoxyduls hinauslaufen. Man leitet Chlorgas direct in die Zinklösung, oder man giesst Chlorwasser in die Zinklösung und fällt nachher mit kohlensaurem Natron das Eisenoxyd, oder man leitet Chlorgas in kohlensaures Natron und fällt mit diesem Gemenge das Eisenoxyd; oder man zersetzt Chlorkalk mit kohlensaurem Natron und setzt die filtrirte Flüssigkeit zu, oder gar man setzt eine Lösung von Chlorkalk hinzu. Die zwei letzten Abarten übertragen die Chlorentwicklung dem Fabrikanten des Bleichpulvers. Bei der Leichtigkeit, womit jetzt Chlor entwickelt wird, halte ich die oben beschriebene Methode für die beste und kürzeste. Man leite Chlor in die warme Zinkvitriollösung, bis sie nach dem Umschütteln stark darnach riecht.

Dann fällt man die warme Flüssigkeit mit etwas zugesetztem kohlensauren Natron, und bringe sie in einer Porcellanschale zum Kochen, wodurch alles

Eisenoxyd gefällt wird. In dem ausgeschiedenen Eisenoxyd muss man einen Ueberschuss von Zinkoxyd in der lichten Farbe erkennen, um der vollständigen Fällung des Eisenoxyds sicher zu sein. Die Methode der abgesonderten Fällung einer Portion der Flüssigkeit, wie sie die Pharmacopoe vorschreibt, führt auch zum Ziele; sie hat die Absicht, die kleine Menge von gebildetem schwefelsauren Natron fern zu halten. Ich lege darauf kein Gewicht, weil dieser Körper durch die Krystallisation ausgeschieden wird. Man filtrirt die gekochte Flüssigkeit, worin das Eisenoxyd schwebt, von diesem ab, setzt eine kleine Menge Schwefelsäure hinzu, um eine klare sich an der Luft nicht trübende Flüssigkeit zu erhalten und dampft zur Krystallisation ein. Die Krystalle lässt man abtropfeln und trocknet sie. Wenn man concentrirte Salzlösungen während des Krystallisirens bewegt, so erhält man ein feinnadliges Salz, wie Bittersalz, welches mit Papier bedeckt und etwas destillirtem Wasser deplacirt, blendend weiss und chemisch rein ist. Die Mutterlauge, welche eisenfrei ist, giebt mit kohlensaurem Natron gefällt einen schönen weissen Niederschlag, der sich zu Zinkoxyd benutzen lässt. Zur Darstellung dieses Präparates ist also die Krystallisation des Zinkvitriols nicht einmal absolut nothwendig. Man kann die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ohne weiteres mit kohlensaurem Natron fällen, und wie bekannt, weiter verarbeiten.

Alle anderen Oxydationen des Eisenoxyduls durch Salpetersäure, durch Glühen des Zinkvitriols mit Salpeter sind viel schwieriger und unangenehmer auszuführen, machen mehr Kosten und leisten weit weniger. Selten erhält man eine vollständige Oxydirung des Eisens, welche doch die erste Bedingung des Gelingens ist.

Das reine schwefelsäure Zinkoxyd mit 7 Atom Wasser schießt aus der wässrigen Lösung unter 24° R. (30° C.) an. Es stellt grosse wasserhelle Säulen dar, oder bei gestörter Krystallisation zarte Nadeln. Das specif. Gewicht ist 2,036. Die Krystalle verwittern schwach an der Luft; bei 80° R. (100° C.) verlieren sie 6 Atome = 37,31 Proc. Wasser; das letzte Atom Wasser entweicht erst bei gelindem Glühen unter gleichzeitiger Verflüchtigung von etwas Schwefelsäure, so dass das wasserfreie Salz eigentlich nicht bekannt ist. Krystallisirte Salze mit geringerem Wassergehalt, 2 oder 5 oder 6 Atomen, werden durch verschiedene Behandlungen, meistens durch Krystallisationen bei höheren Temperaturen erhalten. Sie haben für uns keine Bedeutung und dürfen wegen ihrer verschiedenen Zusammensetzung in der Officin gar nicht vorkommen.

Das krystallisirte normale Salz besteht aus 1 At. Schwefelsäure = 40, und 1 At. Zinkoxyd = 40,2 und 7 At. Wasser = 63. Atomgewicht 143,2.

Seine Prüfung richtet sich auf die möglichen Verunreinigungen. Zunächst auf Eisenoxyd: die Lösung des Vitriols giebt mit Galläpfeltinctur oder Tanninlösung eine tintenartige Färbung; das daraus bereitete Zinkoxyd ist sichtbar eisenroth gefärbt. Kupfer wird durch Schwefelwasserstoff in der sauren Auflösung durch eine schwarze Fällung erkannt. Bittererde nach vollständiger Fällung der mit essigsaurem Natron versetzten Lösung mit Schwefelwasserstoff durch die bekannten Reactionen auf Bittererde in der filtrirten Lösung, nämlich kohlensaures Natron, oder basisch phosphorsaures Ammoniak. Diese Verunreinigungen können bei eigener Darstellung bis auf jene mit Eisen nicht vorkommen.