

nen verloren geht. Der Geschmack ist schleimig dumpfig zusammenziehend, hintennach etwas bitterlich. Im Januar und Februar sammelt man die jungen Aeste der Mistel ein, trocknet sie bei gelinder Wärme und verwandelt sie in Pulver, welches in Glasflaschen aufbewahrt wird.

## Zincum.

*Zinc; Spelter; Spiauter, Zink.*

**Ph. Hamb.** Das Zink enthält Eisen, oft auch Kupfer. Das weisseste ist vorzuziehen.

**Ph. Bor., Hann., Sax., Sl. Hols.**

Das Zink ist schon den Chinesen und Ostindiern seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen. Aus dem Galmei, einem Zinkerze, bereiteten die alten Griechen durch Zusammenschmelzen mit Kupfer Messing. Den Namen Zink hat *Paracelsus* eingeführt. In der Natur kommt das Zink nicht im gediegenen Zustande vor, wohl aber häufig vererzt als Galmei (Zinkspath, kohlen-saures Zinkoxyd,  $\text{ZnO}, \text{CO}_2$ ); ferner mit Kieselsäure verbunden (Zinkglaserz) und als Zinkblende (Schwefelzink,  $\text{ZnS}$ ).

In Deutschland wird das Zink hüttenmännisch bei Aachen, Stollberg, Herbesthal, Iserlohn, zu Raibel und Bleiberg in Kärnthen und zu Tarnowitz in Schlesien dargestellt. Da das Zink bei der Temperatur, bei welcher es aus seinem Oxyde abgeschieden wird, Dampf-form annimmt, so haben die Oefen oder Gefässe, in welchen die Reduktion der Zinkerze stattfindet, besondere Vorrichtungen. In England geschieht die Reduktion in dicht lutirten Tiegeln, durch deren Boden eine eiserne Röhre geht, welche mit ihrem unteren Ende behufs der Verdichtung der Zinkdämpfe in ein Gefäss mit Wasser mündet. In Deutschland wendet man Retorten oder Muffeln an. Die Muffel hat an ihrer vorderen Seite eine irdene Röhre, in welcher sich die Zinkdämpfe verdichten und in ein untergestelltes Gefäss mit Wasser abtröpfeln. Neuerdings konstruirt man Hochöfen, ähnlich den Eisenhochöfen, welche an der Gicht mit einem Deckel verschlossen, gegen die Mitte ihrer Höhe verengt und daselbst mit 4 eisernen offenen Kanälen versehen sind. Die Zinkdämpfe werden in diesen Kanälen verdichtet und fliessen nach Aussen ab. Die Abkühlung der Kanäle geschieht in der Art mit Wasser, wie wir sie beim *Göttling'schen* Kühler kennen gelernt haben.

Zinkoxyderze werden durch Kohle reducirt, Schwefelzinkerze aber durch Röstung in schwefelsaures Zinkoxyd verwandelt und dann mit Kalk und Kohle eingeschmolzen. Das Zink schmelzt man zu Platten, walzt es auch zu Blech aus und bringt es in dieser Form in den Handel. Es ist dies aber kein reines Zink und enthält gemeinlich Arsen Antimon Zinn Blei Kupfer Nickel Eisen Kohle. Das Ostindische Zink ist weniger unrein.

Um reines Zink zu gewinnen unterwirft man es einer nochmaligen Destillation aus irdenen Retorten, wobei das zuerst übergehende Drittel, welches Kadmium und Arsen enthält, verworfen wird. Man muss bei der Destillation darauf Acht haben, dass der Retortenschnabel sich nicht verstopfe. Ein ganz reines Zink erhält man durch Destillation eines Gemisches aus reinem Zinkoxyd und Kohle. Die Manier, das rohe Zink eine halbe Stunde geschmolzen zu erhalten und ihm während dieser Zeit unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe einige Zusätze von Schwefel und Talg zu machen, liefert ein gereinigtes, aber kein reines Zink. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation lässt es sich jedoch arsen- und antimonfrei machen. Der Schwefel verwandelt die verunreinigenden Metalle in Schwefelmetalle, welche abgenommen werden können. Das Talg verhindert die Oxydation des Zinkes.

*Zincum praeparatum*, feinertheiltes Zink (der Homöopathen), gewinnt man nach Kuntzel dadurch, dass man eine neutrale und gesättigte Chlorzinklösung in ein Becherglas giesst, eine Menge reiner Zinkstäbchen hineinstellt, dann behutsam Wasser darübergiesst. Das sich in Warzen metallisch ablagernde Zink wird mit Weingeist abgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Das Zink ist ein weisses glänzendes Metall mit einem Stich ins Bläuliche, spröde und auf dem Bruche krystallinisch blätterig. Es krystallisirt in sechsseitigen Säulen. Es lässt sich schwierig feilen und in Stangen gegossen knistert es beim Biegen. Gegossenes Zink hat ein spec. Gew. von 6,9, gehämmertes oder gewalztes von 7,2. Das reine Zink lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Blech aushämmern, das unreine ist dagegen spröde, aber bei 100 bis 150° C. hämmerbar und wird auch bei dieser Temperatur in den Zinkwerken zu Blech ausgewalzt. Bei 200° C. wird das Zink wieder spröde, so dass es sich zu Pulver zerstossen lässt. Bei 412° C. schmilzt es. In der Rothglühhitze verdampft es. An der Luft verbrennt der Dampf mit weisser Flamme zu Zinkoxyd (*Flores Zinci*, *Lana philosophica*). Auch das geschmolzene glühende Zink verbrennt an der Luft zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich das Zink an der Luft mit einer dünnen Suboxydschicht, welche das darunter befindliche Metall vor weiterer Oxydation schützt. Unter Wasser überzieht es sich gleichfalls mit Suboxyd. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung. Mit Eisen in Berührung schützt es dieses vor Oxydation durch chemische Mittel. Es fällt Blei Kupfer Kadmium Arsen etc. aus ihren Lösungen. Alkalien greifen das Zink an.

Prüfung auf Reinheit. Da beim Auflösen des Zinks in Säuren, wenn das Zink im Ueberschusse vorhanden ist, die verunreinigenden Metalle wie Blei Kupfer Kadmium etc. ungelöst bleiben, Arsen mit Wasserstoff in Verbindung entweicht, so genügt in vielen Fällen auch das käufliche rohe Zink zur Darstellung pharmaceutischer Präparate. Bleibt beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salpetersäure ein weisser Rückstand, welcher mit Soda vor dem Löthrohre dehnbare Metallkörner

giebt, so ist dieser Zinn. Giebt die salpetersaure Lösung mit Barytnitrat eine Trübung, so deutet dieselbe auf Schwefel. Eine andere Probe des Zinks wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Im *Marsh'schen* Apparate entdeckt man das Arsen. Ist das entweichende Schwefelwasserstoffgas sehr übelriechend, so kann das Zink, Schwefel oder Kohle enthalten. Aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung werden mit Schwefelwasserstoff etc. die verunreinigenden Metalle nach den in der Einl. S. 195 gegebenen Notizen gefunden. Hauptsächlich sind auf Blei Kupfer Kadmium Eisen und Mangan Reaktionen zu versuchen. Eisen giebt sich auch in der Auflösung auf Zusatz von Tanninlösung durch eine blauschwarze Färbung zu erkennen.

### **Zincum aceticum.**

$\text{ZnO}, \bar{\text{A}} + 3\text{HO}$ ; *Acetas zincicus*; *Acetate de Zinc*; *Acetate of Zinc*; Zinkacetat, essigsäures Zinkoxyd, essigsäures Zink.

**Ph. Hamb.** *Weisses Zinkoxyd wird in der genügenden Menge konc. Essige gelöst, die mit der Hälfte destill. Wasser verdünnte Lösung filtrirt, bis zum Krystallisationspunkte abgedampft und in Krystalle gebracht.*

*Es sollen blättrige perlmutterglänzende, in 3 Th. Wasser lösliche Krystalle sein.*

**Ph. St. Hols.** *Zinkoxyd wird in konc. Essige, welcher mit gleichviel destill. Wasser verdünnt ist, aufgelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation gebracht.*

Statt des Zinkoxyds kann man auch reines kohlen-säures Zinkoxyd nehmen. 4 Th. des officinellen Zinkoxyds erfordern 21 Th. konc. Essig von 1,040 spec. Gewicht, 4 Th. basisches kohlen-säures Zinkoxydhydrat, wie man es bei Bereitung des *Zincum oxydatum Ph. Bor.* gewinnt, erfordern ungefähr 17 Th. konc. Essig. Ein geringer Essigüberschuss bei der Auflösung, welche man durch Erwärmen unterstützt, ist ohne Schaden. Die Lösung wird noch warm schnell filtrirt, bis auf  $\frac{3}{4}$  ihres Volums abgedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Das Verdünnen der Lösung mit destill. Wasser, wie die *Ph. Hamb.* vorschreibt, hat nur den Zweck, eine Krystallisation im Filtrum zu verhüten. Bei Filtrationen grösserer Mengen und in der kälteren Jahreszeit ist eine Verdünnung der Lösung am passenden Orte. Die Darstellung des basischen kohlen-säuren Zinkoxyds ist unter *Zincum oxydatum* nachzusehen.

Zinkoxyd und Essigsäure verbinden sich einfach zu essig-

saurem Zinkoxyd. Die Mischung des Essigs mit dem Zinkoxyde erwärmt sich stark in Folge der eintretenden chemischen Aktion.

**Eigenschaften.** Das essigsäure Zinkoxyd krystallisirt in ansehnlichen weissen perlmutterglänzenden schiefen rhombischen Tafeln von schwachem Essigsäuregeruche, ekelhaftmetallischem Geschmacke. An der Luft verwittern die Krystalle ein Wenig. 1 Th. erfordert 3 Th. kaltes,  $\frac{1}{2}$  Th. heisses Wasser, 30 Th. kalten und 2 Th. heissen höchstrectif. Weingeist zur Lösung. Verunreinigungen des Salzes werden in ähnlicher Weise wie beim *Zincum sulphuricum* nachgewiesen. Schwefelsäure wird durch Baryacetat gefunden.

Formel  $\text{ZnO}, \bar{\text{A}} + 3\text{HO}$ ; Aeq.-Gew. 118,5.

*Zincum valerianicum*, baldriansaures Zinkoxyd,  $\text{ZnO}, \bar{\text{Va}}$ . Aus 15 Drachm. krystallis. schwefelsaurem Zinkoxyd, gelöst in 20 bis 30 Th. Wasser, wird mit kohlensaurer Natronlösung kohlensaures Zinkoxyd gefällt und das gut ausgewaschene Präcipitat noch feucht mit 12 Th. Baldriansäure und 4 Th. Wasser gemischt und die breiige Masse bei gelinder Wärme eingetrocknet. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung dieses Salzes scheidet es sich wasserfrei,  $= \text{ZnO}, \bar{\text{Va}}$ , ab. — Das baldriansaure Zinkoxyd bildet ein blättrig-krystallinisches, perlmutterglänzendes Salz, schwach nach Baldriansäure riechend. Es ist schwer in Wasser und Weingeist löslich. Krystallisirt ist es  $= \text{ZnO}, \bar{\text{Va}} + 12\text{HO}$ .

## **Zincum chloratum.**

$\text{ZnCl} + \text{Aq}$ ; Zincum muriaticum, Chloretum zincicum, Murias zincicus; Chlorure, Hydrochlorate, Muriate de Zinc; Chloride of Zinc;

Zinkmuriat, salzsaures oder chlorwasserstoffsäures Zink, Zinkchlorid, Chlorzink.

**Ph. Bor.** In fünf Unz. reiner Chlorwasserstoffsäure, welche man in einem Glase erwärmt, werden unter allmählichem Zusetzen zwei Unz. oder die genügende Menge basischkohlensaures Zinkoxydhydrat, wie man bei der Bereitung des Zinc. oxydat. erhält, gelöst. Die erkaltete Lösung wird durch grobgestossenes Glas filtrirt und unter beständigem Umrühren und bei zuletzt vermindertem Feuer durch Abdampfen ausgetrocknet. Die noch warme Masse wird zu Pulver zerrieben alsbald in ein erwärmtes Gefäss gebracht und in demselben gut verstopft vorsichtig aufbewahrt. Es soll ein weisses, an der Luft sehr leicht zerfließendes Pulver sein.

**Ph. Hamb.** Eine Unz. weisses Zinkoxyd wird in drei Unz. oder der genügenden Menge reiner Chlorwasserstoffsäure gelöst und die klare Lösung in einem porcellanen Gefässe unter beständigem Umrühren zur völligen

*Trockne gebracht, dann in etwas Wasser wieder aufgelöst, filtrirt und aufs Neue bei stärkerem, zuletzt gelinderem Feuer zur Trockne abgedampft und alsbald in erwärmten gut verstopften Flaschen aufbewahrt. Es soll ein grauweisses Pulver sein.*

**Ph. Sl. Hols.** *Reines Zinkmetall wird bei gelinder Wärme in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung filtrirt und in einem porcellanen Gefässe im Dampfbade zur Trockne eingedampft.*

Die Vorschrift der **Ph. Bor.** zur Darstellung des Chlorzinks ist eine gute. Die Filtration der Salzlösung wird besser durch Absetzenlassen und Dekantation ersetzt. Die konc. Lösung des Salzes verwandelt das Fließpapier in eine weiche pappige Masse, so dass die Filter nicht nur bald zerrissen, sondern sich auch die Lösung mit einer schleimigen organischen Materie verunreinigt. Ist eine Filtration durch Papier erwünscht oder nöthig, so verdünnt man die Salzlösung zuvor mit einem halben Volum Wasser. Das Chlorzink wird nur selten und in kleinen Mengen gebraucht, so dass man es auch durch Auflösen von Zinkoxyd in reiner Chlorwasserstoffsäure darstellt. Das Abdampfen der Lösungen zur Trockne geschieht in einem porcellanen Kasserol unter Umrühren mit einem Glasstabe, bei kleinen Mengen am besten über der Weingeistflamme. Das trockne Präparat wird mit einem warmen Pistille zu einem gröblichen Pulver zerrieben und sogleich in etwas erwärmte kleine Zwei- bis Vierdrachmenfläschchen gebracht. Die Fläschchen werden mit guten gedrückten Korken verstopft und mit feuchter Blase tektirt. Nachdem die Tektur getrocknet ist, wird sie mit Kollod überzogen. Das Präparat der **Ph. Bor.** ist weiss und enthält ungefähr 2 bis 3 Proc. Wasser. Erhitzt man die eingetrocknete Masse so weit, dass sie schmilzt, so hat sie nach dem Erkalten und Zerreiben einen Stich ins Graue. Im letzteren Falle ist sie aber fast wasserfrei. Die **Ph. Hamb.** lässt die Lösung des Zinkoxyds in Chlorwasserstoffsäure zur Trockne eindampfen, den Rückstand lösen und nach dem Filtriren wieder eintrocknen. Diese Operation bezweckt die Entfernung überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Die **Ph. Hamb.** erhält ein graues Präparat, obgleich sie die völlige Austrocknung des Präparats durch Erhitzen bis zum Schmelzen nicht vorschreibt. Die graue Farbe hat hier ihren Ursprung in der Filtration der Lösung durch Papier. Beim Eintrocknen der Chlorzinklösung

an der Luft geht stets eine geringe Zersetzung vor sich. Unter Entweichen von etwas Chlorwasserstoffsäure bildet sich Zinkoxyd, das sich mit unzersetztem Chlorzink zu einem basischen Chloride, Zinkoxychlorid, verbindet. Daher kommt es auch, dass das Chlorzink gewöhnlich mit Wasser eine etwas trübe Lösung giebt. Bei Darstellung grosser Mengen Chlorzink kann man ein ähnliches Verfahren, wie die *Ph. Bor.* zur Darstellung des reinen schwefelsauren Zinkoxyds vorschreibt, anwenden. Statt der Schwefelsäure wird natürlich eine entsprechende Menge reiner Chlorwasserstoffsäure verwendet. Uebersehen darf man hierbei nicht, dass das rohe Zink beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss zu verwenden ist. Auf 3 Th. Zink sind ungefähr 13 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,120 spec. Gew. erforderlich.

Wird Zinkoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so bildet sich Zinkchlorid, in dem der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff der Base sich zu Wasser und das Zink mit dem Chlor zu Chlorzink vereinigt. —  $\text{ZnO}$  und  $\text{HCl}$  bilden  $\text{HO}$  und  $\text{ZnCl}$ . — Wird das gefällte basischkohlensaure Zinkoxyd in der Chlorwasserstoffsäure gelöst, so wird zugleich Kohlensäure gasförmig abgeschieden. —  $3\text{ZnO}, \text{CO}_2 + 3\text{HO}$  und  $3\text{HCl}$  geben  $3\text{ZnCl}$  und  $\text{CO}_2$  und  $6\text{HO}$ . — Das Chlorzink bildet sich auch durch Erhitzen von Zinkspänen in Chlorgas. Die alten Chemiker bereiteten es durch Destillation eines Gemisches aus Quecksilberchlorid und Zink und nannten die in der Vorlage sich sammelnde wachsähnliche Masse Zinkbutter, *Butyrum Zinci*.

Eigenschaften. Das reine Zinkchlorid bildet ein geruchloses sauerreagirendes weisses krystallinisches Pulver von ätzendem salzigen ekelhaft metallischen Geschmacke. An der Luft zieht es mit Begierde Wasser an und zerfliesst zu einer klaren Flüssigkeit. Bei  $115^\circ \text{C}$ . schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer grauweissen Masse erstarrt. Beim Erhitzen bis zum Glühen stösst es dicke weisse Dämpfe von Chlorzink und Chlor aus und eine gelblich-weiße Masse aus Zinkoxyd und Chlorzink bestehend bleibt zurück. In Wasser, Weingeist und Aether ist das Zinkchlorid leicht löslich. Die Lösungen des officinellen Präparats sind in Folge eines Rückhaltes von Zinkoxychlorid stets etwas trübe. Aus der wässrigen syropdicken Lösung scheidet sich das Chlorzink in kleinen sehr leicht zerfliesslichen oktaëdrischen Krystallen

( $\text{ZnCl} + \text{HO}$ ) ab, und sublimirt in der Glühhitze in weissen Nadeln. Mit Zinkoxyd bildet es basische Chloride; mit einem gleichen Aequivalente Chlorammonium bildet es Chlorzinkammonium oder Zinksalmiak, welcher in sechsseitigen Prismen krystallisirt und durch seine Eigenschaft Kupferoxyd und Eisenoxyd aufzulösen nicht nur beim Reinigen kupferner und eiserner Gefässe, sondern auch beim Verzinnen kupferner Gefässe brauchbar ist. Die Formel des Chlorzinks ist  $\text{ZnCl}$ . Aeq.-Gew. = 68.

Stärkste Gabe des *Zincum chloratum* = ein Viertel-Gran. Die Reinheit des Chlorzinks ergibt sich aus seiner völligen Löslichkeit in Weingeist sowie in überschüssiger Aetzkali-Flüssigkeit. Letztere setzt man so lange zu, bis der anfänglich sich bildende Niederschlag gelöst ist. Mit Schwefelwasserstoffwasser muss die Chlorzinklösung rein weiss gefällt werden. Die specielle Prüfung geschieht in der Art wie bei *Zincum sulphuricum purum*.

*Causticum Landolfii*, Landolfis Aetzmittel gegen den Krebs, ist eine Mischung aus gleichen Th. *Zincum chloratum*, *Aurum chloratum pur.*, *Liquor Stibii chlorati* und *Chlorobromum*. Dieses letztere bereitet man durch anhaltendes langsames Hindurchleiten von Chlor durch Brom unter Abkühlung des Gefässes mit Schnee oder Eis, bis sich krystallinische Gruppen bilden. Diese Arbeit wird im Freien vorgenommen. Auch hüte man sich vor dem Einathmen der Dämpfe. Ist man genöthigt die Landolfische Mischung in der wärmeren Jahreszeit zu bereiten, so substituirt man dem Chlorobrom eine 3fache Menge des *Liquor chlorobromatus*. Derselbe wird auf folgende Weise bereitet. Einem frisch bereiteten, mit Chlor stark übersättigten Chlorwasser setzt man in kleinen Portionen und unter Umschütteln so lange Brom zu, bis davon eine Kleinigkeit ungelöst bleibt. Der *Liquor chlorobromatus* erfordert eine sorgfältige Aufbewahrung in kleinen Fläschchen mit Glasstopfen, tektirt mit Harz und Blase. — Das *Causticum* wird *ex tempore* schnell mit 2 Th. gepulv. Stärkemehl oder Weizenmehl gemischt und in einem Gläschen mit Glasstopfen dispensirt.

*Zincum jodatum*, *Jodetum* s. *Joduretum Zinci*, ist ein korrodirendes Gift. Man bereitet es durch Digestion von 3 Th. reinem gekörnten Zink und 11 Th. Jod in 18 Th. dest. Wasser, Filtration und Eindampfen der Lösung zur Trockne. Das Jodzink wird in kleinen Flaschen aufbewahrt. Es ist ein weisses hygroskopisches Pulver.

### **Zincum ferroso-cyanatum.**

$\text{Zn}^2\text{FeCy}^3 + 3\text{HO}$ ; *Zincum cyanatum cum Ferro*, *Zincum ferro-cyanatum* s. *ferro-cyanicum*; *Zincum ferroso-hydrocyanicum*, *Zincum Borussicum* s. *zooticum*, *Zinco-Ferrum cyanatum*, *Zincum hydrocyanicum Ph. Hann.*; *Prussiate de Zinc ferrugineux*,

*Ferrocyanate de Zinc; Ferro-cyanate or Ferropussiate of Zinc;*  
eisenblausaures Zinkoxyd, Cyaneisenzink, Zinkeisencyanür.

**Ph. Hamb., Sl. Hols.** *Einer filtrirten Lösung von einer Unz. Kaliumeisencyanür in einem Pfd destill. Wasser wird eine Lösung aus anderthalb Unz. krystall. schwefelsaurem Zinkoxyd in sechs Unz. destill. Wasser zugesetzt. Der gehörig ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und in einem gut verstopften Glase aufbewahrt. Es soll ein weisses geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver sein.*

**Ph. Hamm.** *löst eine Lösung des reinen schwefelsauren Zinkoxyds unter Umrühren mit einer Kaliumeisencyanürlösung versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht.*

Vor allen Dingen ist daran zu erinnern, dass dieses Präparat nicht mit Cyanzink, *Zincum cyanatum s. Zincum hydrocyanicum*, einem sehr giftigen Präparate, verwechselt werden darf! Eine starke Dose von *Zincum ferrosocyanatum* sind mehrere Grane, eine sehr starke Dose von *Zincum cyanatum* ist ein Gran. Es schreibt die *Ph. Austr. nova* daher vor, dass das *Zincum ferroso-cyanatum* dispensirt werden solle, wenn der Arzt nicht ausdrücklich *Ferrum cyanatum sine Ferro* vorschreibt.

Die Darstellung des Cyaneisenzinks nach obiger Vorschrift ist eine ganz praktische, nur vergesse man nicht das Auswaschen selbst mit lauwarmem Wasser so lange fortzusetzen, bis das Abtröpfelnde auf Zusatz von Barytnitratlösung sich nicht im Geringsten trübt. Ein Rückhalt von schwefelsaurem Zinkoxyd macht das Präparat Uebelkeit und Brechen erregend. Wendet man einen eisenhaltigen Zinkvitriol zur Fällung an, so fällt das Präparat mehr oder weniger grau oder graublau aus. Schwefelsaures Zinkoxyd ( $\text{ZnO}, \text{SO}^3$ ) und Kaliumeisencyanür ( $2\text{KaCy} + \text{FeCy}$ ) zersetzen sich in der Art, dass das Zink und Kalium ihre Plätze austauschen. Das gebildete Cyaneisenzink ( $2\text{ZnCy} + \text{FeCy}$ ) scheidet als ein unlösliches Pulver aus und das schwefelsaure Kaliumoxyd bleibt gelöst. — Aus  $2\text{KaCy}, \text{FeCy}$  und 2 Aeq.  $\text{ZnO}, \text{SO}^3$  entstehen  $2\text{ZnCy}, \text{FeCy}$  und 2 Aeq.  $\text{KaO}, \text{SO}^3$ . — Es ist jedoch dieser Process nicht so einfach, denn der Niederschlag enthält noch unzersetzt Kaliumeisencyanür.

**Eigenschaften.** Das Cyaneisenzink ist ein weisses geruchloses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, welches von sehr verdünnten Säuren und von Aetzammonflüssigkeit nicht angegriffen wird. Beim Glühen auf Platinblech hinterlässt es Eisenoxyd, Zinkoxyd und kohlensaures Kali. Es soll 3 Aeq. Wasser enthalten,

**Zincum cyanatum** (*sine Ferro*), *Zincum hydrocyanicum*, *Cyanetum zincicum*; *Cyanure* ou *Prussiate de Zinc*; *Cyanate* or *Prussiate of Zinc*; *ZnCy*, *Cyanzink*, blausaures Zinkoxyd. Dieses Präparat darf nicht dem *Zincum ferroso-cyanatum*, wie oben erwähnt ist, substituiert werden. Unter *Zincum cyanatum* verstehen viele Aerzte das *Zincum ferroso-cyanatum*. Die stärkste Gabe von *Zincum cyanatum sine Ferro* ist ein Gran. Man bereitet dieses Präparat durch Vermischen zweier wässrigen Lösungen, von denen die eine 3 Th. geschmolzenes Cyankalium, die andere 7 Th. reines krystall. schwefelsaures Zinkoxyd enthält. Der Niederschlag wird mit einer Mischung aus 1 Th. konc. reinem Essig und 10 Th. destill. Wasser geschüttelt und dann mit destill. Wasser gut ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und bei ungefähr 30° C. so schnell als möglich getrocknet. Es wird in gut verkorkten kleinen Fläschchen abgesondert aufbewahrt. Man bereitet es auch wohl durch Zutropfen einer Zinkacetatlösung zu der officinellen Cyanwasserstoffsäure. Das Cyanzink bildet ein weisses lockeres Pulver ohne Geruch und Geschmack. Aetzammonflüssigkeit löst es auf. Beim Glühen an der Luft hinterlässt das Cyanzink reines Zinkoxyd.

### **Zincum oxydatum.**

*ZnO*; *Zincum oxydatum album*, *Flores Zinci*, *Oxydum Zinci* s. *zincicum*, *Nihilum album purum*, *Tutia pura*; *Oxyde de Zinc*, *Fleurs de Zinc*; *Oxyde of Zinc*, *Flowers of Zinc*, *Tutty*; *Zinkblumen*, *Zinkoxyd*.

**Ph. Bor.** Dreissig Unz. gereinigtes kohlen-saures Natron werden in dreissig Pfd gemeinem Wasser gelöst. Die Lösung wird filtrirt, unter beständigem Umrühren mit einer klaren Lösung aus zwei Pfd krystall. schwefelsaurem Zinkoxyd in sechs Pfd destill. Wasser vermischt und einige Stunden bei Seite gestellt. Das Präcipitat bringt man alsdann in einen leinenen Spitzbeutel, wäscht es völlig mit destill. Wasser aus und trocknet es an einem lauwarmen Orte.

Hierauf wird dieses kohlen-saure Zinkoxydhydrat in einem bedeckten Tiegel bei nicht zu starker Hitze geglüht, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist. Erkalte wird es in einem gut verstopften Gefässe aufbewahrt.

Es soll ein weisses, beim Glühen gelbliches, von Kohlensäure, Schwefelsäure, Natron, Chlor und fremden Metallen freies Pulver sein.

**Ph. Hamb.** Gleiche Th. krystallis. schwefelsaures Zinkoxyd und krystallis. kohlen-saures Natron. Das schwefelsaure Zinkoxyd wird in 24 Th., das kohlen-saure Natron in 2 Th. destill. Wasser, ein jedes aber für sich gelöst. Die klaren Lösungen mischt man kalt auf einmal unter starkem Umrühren zusammen. Das dadurch entstandene sehr weisse und sehr leichte Präcipitat lässt man 24 bis 36 Stunden

stehen, sondert es dann mittelst eines etwas dichten Spitzbeutels von der Flüssigkeit, bringt es nun in ein irdenes Gefäss, süsst es mit warmen destill. Wasser völlig aus und sondert es endlich in den Spitzbeutel zurückgebracht von dem Wasser. Nachdem es gut ausgetrocknet ist, glüht man es in einem bedeckten Hessischen Tiegel, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser vermischt auf Zusatz einer Säure nicht mehr aufbraust.

**Ph. Hann.** Es wird auf zweifache Weise bereitet, entweder durch Kalcination, oder durch Fällung und nachherige Kalcination.

In einen glühenden hohen geräumigen und geneigt gestellten Tiegel wirft man allmählig Stücke von Indischem Zink hinein, nachdem man einen anderen Tiegel so darüber gestürzt hat, dass die Luft dem Zinke zugänglich ist und dieses auch mit einem eisernen Spatel umgerührt werden kann. Das sich hierauf bildende Oxyd wird sogleich herausgenommen, der weisse und leichtere Theil desselben durch ein Sieb geschlagen, endlich mit Wasser übergossen und umgerührt. Nach einer kurzen Pause wird das obenaufschwimmende trübe Wasser in ein anderes Gefäss gegossen und bei Seite gestellt, damit das Pulver sich absetze. Zuletzt giesst man das Wasser aus und trocknet das höchstfeine Pulver. Oder:

eine Lösung von reinem krystallis. schwefelsauren Zinkoxyd in der 20fachen Menge heissem destill. Wasser wird durch eine Lösung des gereinigten kohlensauren Natrons gefällt. Das weisse, gut abgewaschene und getrocknete Präcipitat wird in einem bedeckten Tiegel geglüht, bis eine Probe auf Zusatz einer Säure nicht mehr aufbraust.

**Ph. Sax.** Zinkblech wird in soviel Salpetersäure gelöst, dass die Säure zugleich etwas vorwallt. Die Lösung wird auf Neue mit Zink, hierauf mit frischgefälltem Zinkoxyd digerirt. (Blei fällt man mit einer Lösung des schwefelsauren Natrons, Kadmium aber in der Art, dass man die Lösung mit Salpetersäure ansäuert und dann mit Schwefelwasserstoffgas fällt.) Die reine Zinklösung verdünnt man mit der sechsfachen Menge destill. Wassers und fällt daraus das Zinkoxyd mittelst kohlensauren Ammons, welches abgewaschen, getrocknet und geglüht aufbewahrt wird. Es soll ein weisses, sehr wenig gelbliches Pulver sein.

**Ph. St. Hols.** Von reinem Zinke (Ostindischem) in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Unz. schweren Stücken wirft man einige Stücke in einen geräumigen hohen, etwas nach der Seite geneigten, zwischen glühenden Kohlen stehenden Tiegel. Man fache das Feuer an, bis das Metall schmilzt, endlich in eine Flamme ausbricht und sich in flüchtige weisse Flocken verwandelt. Dann stürzt man einen anderen Tiegel umgekehrt darauf, so dass

der Luftzutritt nicht gänzlich abgeschlossen ist. Nach dem Erlöschen der Flamme entfernt man den oberen Tiegel und nimmt das an den Gefäßen sitzende, so wie das auf dem geschmolzenen Metalle schwimmende Oxyd mit einem eiser-  
nen Löffel weg. Nachdem dies geschehen und aufs Neue eine Flamme hervorgebrochen ist, werden die gebildeten Oxyd-  
flocken wie vorhin abgesondert, so oft bis das ganze Metall zu Oxyd geworden ist. Hierauf wird diese Operationsweise mit anderen Zinkstücken wiederholt.

Das so auf einer unglasirten irdenen Schale gesammelte und erkaltete Zinkoxyd wird mit kaltem Wasser geschlämmt, um den leichtesten Theil desselben zu sondern, welchen man durch ein Haarsieb schlägt, auf einem leinenen Kolatorium sammelt, bei einer Wärme von 30—40° R. schnell trocknet und in ein höchstfeines Pulver gebracht in einem verstopften Glase aufbewahrt.

Hellst lehrte zuerst 1735 die Darstellung des Zinkoxyds durch Glühen des Zinks an der Luft, dagegen stellte v. Crell 1776 das Zinkoxyd aus dem Zinkvitriol durch Fällung mittelst eines Alkalis dar. Van Mons wendete später dazu Aetzkali an.

Man unterscheidet ein auf trockenem Wege bereitetes Zinkoxyd, *Zincum oxydatum via sicca paratum (Flores Zinci)*, und ein auf nassem Wege bereitetes Zinkoxyd, *Zincum oxydatum via humida paratum*. Beide Präparate hat die Ph. Hann. recipirt. Die Aerzte haben zuerst mit dem auf trockenem Wege bereiteten, weniger reinen Oxyde experimentirt und ihre Erfahrungen damit haben dem Zinkoxyd den medicinischen Ruf gesichert. Die Puristerei der Pharmaceuten, welche dem Arzneischatze zwar schon so manchen Schaden zufügte, hat aber auch, und vielleicht nicht mit Unrecht, die Zinkblumen in ihren Bereich gezogen und es schon dahin gebracht, dass man diese für ein schlechtes Präparat hält und nur dem reinen, auf sogenannten nassen Wege bereiteten Zinkoxyde einen Werth beilegt. Daher verschwinden die *Flores Zinci* allmählig aus den Pharmakopöen. Nur die älteren Pharmakopöen, wie Ph. Hann. und St. Hols. fordern noch ihre Darstellung. Die Vorschrift der Ph. St. Hols. ist eine deutliche. Einen Hessischen Tiegel stellt man, um bequemer mit einem Löffel hineinzulangen, schräg in einen Windofen, so dass sein Boden durch ein Ziegelstück auf dem Roste unterstützt ist und sein Rand sich an den Rand des Ofens lehnt. In den Tiegel werfe man nur so viel

Zinkstücke, dass sie geschmolzen den Tiegel zu  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{8}$  seines Raumes ausfüllen. In starker Rothglühhitze bricht die obere Schicht des Zinks mit der Luft in Berührung in eine blendend gelblich und bläulichweisse Flamme aus und verbrennt zu Zinkoxyd, wobei ein kleiner Theil dieses letzteren sich in Form leichter wolliger oder spinnenwebentartiger Flocken (*Lana philosophica*) erhebt und sich theilweise an die Wandungen des Tiegels ansetzt. Mit einem eisernen Löffel oder Spatel nimmt man das Oxyd heraus, damit die Oberfläche des Zinks wieder mit der Luft in Berührung komme und der Oxydationsprozess sich erneue. Durch Nachwerfen von Zinkstücken und des mit dem Oxyd zugleich herausgenommenen Zinks setzt man die Arbeit nach Bedürfniss und Belieben fort. Verwendet man ein unreines Zink, so oxydiren sich auch zugleich die das Zink begleitenden fremden Metalle und verunreinigen das Präparat, wengleich dieses meist schön weiss ausfällt. Man verwende ein gereinigtes oder Ostindisches Zink. Dem gesammelten Zinkoxyd ist mehr oder weniger Zinkmetall und Suboxyd, welches sich immer zuerst an der Oberfläche des geschmolzenen Zinks bildet, beigemischt. Durch Zerreiben und wiederholtes Schlämmen mit Wasser und Durchgiessen durch ein Haarsieb sondert man das leichtere Zinkoxyd ab. Die Ausbeute an trockenem Zinkoxyd beträgt ungefähr  $\frac{1}{8}$  von dem in den Tiegel geworfenen Metalle, bei vorsichtiger Arbeit etwas mehr.

Die Darstellung des Zinkoxyds auf nassem Wege hat eine bedeutende Litteratur für sich und ohgleich eine praktische Darstellung desselben seit langer Zeit bekannt ist, so haben dennoch die neueren Pharmakopöen, wie *Ph. Bor.* und *Hamb.*, Vorschriften gegeben, welche nicht als praktische belobt werden können.

Werden die Lösungen des schwefelsauren Zinkoxyds und des kohlensauren Natrons zusammengemischt, so bildet sich unter Entweichen eines Theiles der Kohlensäure schwefelsaures Natron, welches gelöst bleibt, und ein basischkohlensaures Zinkoxydhydrat, welches als unlöslicher Niederschlag sich absondert. Wird die Natronlösung der Zinklösung zugesetzt, so dass vorübergehend das schwefelsaure Zinkoxyd mit einer ungenügenden Menge kohlensaurem Natron in Berührung kommt, so bilden sich verschiedene basischschwefelsaure Zinkoxydverbindungen, welche sich dem Niederschlage beimischen und wegen ihrer Unlöslichkeit nicht nur zum Theil der Einwirkung des

ferner zugesetzten Natrons entgehen, die selbst auch nicht durch Auswaschen zu entfernen sind. Aus diesem Grunde lässt die Vorschrift der *Ph. Bor.* die Zinksalzlösung der Lösung des kohlensauren Natrons zusetzen, so dass durch die stete vorwiegende Menge des Natrons die völlige Zersetzung des Zinksalzes gesichert ist. Aus demselben Grunde wird auch das kohlensaure Natron im Ueberschusse zur Fällung angewendet, obgleich gleiche Mengen des Natron- und Zinksalzes zu ihrer gegenseitigen Zersetzung genügen. Das Aeq.-Gew. des krystallis. kohlensauren Natrons ist =143, das des krystallis. schwefelsauren Zinkoxyds =143,5. Die *Ph. Hamb.* hat dieses letztere Verhältniss aufgenommen. Ein Ueberschuss des Natronsalzes ist jedoch in jedem Falle gut, der von der *Ph. Bor.* vorgeschriebene aber übermässig gross, und wirkt mit seiner Masse auflösend auf einen Theil des Niederschlages.

Geschieht die Fällung bei mittlerer oder niedriger Temperatur, so sondert sich das basischkohlensaure Zinkoxydhydrat in Form eines voluminösen schleimiggallertartigen Niederschlages ab, welcher sich nur mit vieler Mühe auswaschen und auch sehr schwer austrocknen lässt. Bei Bearbeitung kleiner Mengen kommt dies natürlich weniger in Anschlag. Bei grösseren Mengen wird das Auswaschen unangenehm ermüdend, und ist in einem Spitzbeutel, welchen die *Ph. Bor.* hierbei verwenden lässt, kaum zu vollenden. Dies ist der Grund, warum die *Ph. Hamb.* den Niederschlag aus dem Spitzbeutel wieder herausnehmen, in einem Topfe durch Aufgiessen von Wasser und Abgiessen auswaschen und endlich erst wieder im Spitzbeutel abtropfen lässt. Dieses Auswaschen eines so obstinaten Niederschlages reicht hin, dem Arbeiter die Darstellung des Zinkoxyds zu verleiden. Die bessere Fällungsmethode besteht in dem Zusetzen der erwärmten schwefelsauren Zinkoxydlösung zur kochenden Lösung des kohlensauren Natrons. Der hierbei entstehende Niederschlag ist körniger und dichter und lässt sich leicht auswaschen. Die Partikel dieses Niederschlages halten übrigens nicht fester Antheile von Natron und Schwefelsäure zurück, als die des kaltgefällten. Das Aussüssen des Niederschlages ist dann beendet, wenn das Abtropfende auf Zusatz von Chlorbaryumlösung nicht im Geringsten getrübt wird.

Die letzte Operation der Zinkoxyddarstellung besteht in der Austreibung der Kohlensäure und des Hydratwassers aus

dem Niederschlage durch Erhitzen. Die Pharmakopöen lassen dies durch Glühen in einem bedeckten Tiegel vorkerkstelligen. Da jedoch die Kohlensäure nur schwach an Zinkoxyd gebunden ist und schon bei 160° C. davon völlig getrennt wird, so ist es praktischer statt des Tiegels einen kurzhalsigen Glaskolben anzuwenden, wie dies von *Mohr* vorgeschlagen ist. Einen trocknen Glaskolben füllt man zu  $\frac{1}{3}$  seines Raumes mit dem feinzerriebenen und durch ein Sieb geschlagenen, gut ausgetrockneten basischkohlensauren Zinkoxyde, stellt ihn etwas erwärmt auf den Windofen und erhitzt ihn durch ein sehr mäßiges Kohlenfeuer, welches sich um anderthalb Spannen tiefer als der Kolbenboden befindet. Hin und wieder ergreift man den Kolben mit der von einem Tuche umwickelten Hand und mischt durch Schütteln seinen sehr beweglichen leicht pulverigen Inhalt. Dies ist nothwendig, weil das Zinkpräparat ein schlechter Wärmeleiter ist. Auch etwa im Kolbenhalse hängende Theilchen des Zinkniederschlages müssen mit einer Federfahne abgestossen werden, damit sie der Entkohlensäuerung nicht entgehen. Das Präcipitat in Pulverform ist in kurzer Zeit fertig gebrannt, in Stücken aber erfordert es bei 3mal längerer Zeit eine weit stärkere Hitze. Sobald der Kolbeninhalt an Beweglichkeit verliert und das Pulver sich dichter an die Wandung des Gefäßes anlegt, ist man dem Ende der Operation nahe. Mit einem Stäbchen holt man eine Probe heraus, schüttet sie in ein Probirgläschen mit etwas kaltem destill. Wasser und übergießt sie dann mit verdünnter Schwefelsäure. Es müssen hier Gesicht und Ohr entscheiden. Ein Aufschäumen oder ein vernehmbares Geräusch der Mischung zeigt noch Kohlensäure an. Schüttet man die heisse Probe unmittelbar in die Säure, so macht sich natürlich ein Zischen vernehmbar, das zu Täuschungen Veranlassung giebt. Hat man einen Ofen, der Kohlenstaub und Flugasche durch eine seitliche Röhre ableitet, so kann das Brennen des Präparates auch in einer Porcellanschale vorgenommen werden, welche man zur Abhaltung von Staub nicht dicht mit einem Terrinendeckel oder einer Glasscheibe bedeckt. Hin und wieder rührt man mit einem Spatel um. Kleine Mengen lassen sich über der Weingeistflamme entkohlensäuern.

Durch die Zerstörung des kohlensauren Zinksalzes werden auch die ihm aus der Fällung her anhaftenden geringen Spu-

ren Natron und Schwefelsäure frei gemacht und können durch Auswaschen des gebrannten Zinkoxyds entfernt werden. Dieselben können jedoch unmöglich einen Einfluss auf die medicinische Wirkung des Präparats haben. Desshalb wird diese Operation auch von keiner der Pharmakopöen gefordert. Die Ausbeute an Zinkoxyd beträgt ungefähr etwas mehr als der dritte Theil von der Menge des verwendeten schwefelsauren Zinkoxyds.

Eine praktische Darstellungsweise des Zinkoxyds auf nassem Wege lehrt folgende Vorschrift:

Eine filtrirte Lösung von 9 Th. gereinigtem krystallis. kohlen-sauren Natron in 45 Th. destill. Wasser wird in einem porcellanen Kasseroll oder in Ermangelung eines solchen in einem sehr kurzhalsigen gläsernen Kolben, welcher in einem Sandbade steht, zum Kochen gebracht und nur nach und nach unter Umrühren mit einem porcellanen Spatel mit einer filtrirten und erwärmten Lösung von 8 Th. krystallis. reinem schwefelsauren Zinkoxyd in 3 bis 4 Th. destill. Wasser versetzt, wobei man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit nach jedem Zusatze immer wieder ins Kochen kommt. Bei Anwendung eines Kolbens rührt man mit einem Stäbchen aus weichem Holze um. Nach geschbehener Fällung giesst man noch weiteres heisses destill. Wasser hinzu. Durch Dekantiren, Wiederaufgiessen von heissem destill. Wasser süsst man den Niederschlag aus, sammelt ihn zuletzt auf einem Kolatorium oder in einem Spitzbeutel, wäscht ihn hier noch einmal mit destill. Wasser nach, lässt das Wasser abtropfen, presst das übrige Wasser soviel als möglich, selbst unter gelinder Anwendung der Presse ab und trocknet den in kleine Stücke zertheilten Kuchen über weisse ausgewaschene Leinwand ausgebreitet in einem bedeckten Spansiebe aus. Zu Pulver zerrieben und durch ein Haarsieb geschlagen wird er durch Erhitzen in einem Kolben oder einer porcellanen Schale entkohlensäuert.

Statt des schwefelsauren Zinkoxyds lassen sich auch Chlorzink, salpetersaures Zinkoxyd verwenden und als Fällungsmittel eignet sich ferner eine filtrirte Lösung des kohlen-sauren Ammons, selbst eine frischbereitete dünne Natronlauge, welche letztere jedoch nicht kohlen-saures Zinkoxyd, sondern Zinkoxydhydrat fällt. Unpassende Fällungsmittel sind wegen eines Gehalts an Kieselsäure das kohlen-saure und kaustische Kali.

Die *Ph. Sax.* giebt eine Vorschrift, nach welcher eine salpetersaure Zinklösung mittelst kohlensauren Ammons gefällt wird. Die Operationen zur Darstellung einer reinen Zinklösung findet man unter *Zincum sulphuricum* hinreichend erklärt. Es ist übrigens auch nicht nothwendig die Lösung des krystallis. schwefelsauren Zinkoxyds anzuwenden, es lässt sich jede von fremden Metallen reine Zinklösung zur Fällung gebrauchen. Der Niederschlag, welchen man durch Zusatz des kohlensauren Ammons erhält, ist neutrales kohlensaures Zinkoxyd ohne Hydratwasser, wesshalb er nicht so gelatinös ist, sich leicht auswaschen lässt und welcher auch wegen seiner Neigung sich in ein basisches kohlensaures Salz umzuwandeln unter Verlust von Kohlensäure sehr leicht zu einer staubigen lockeren Pulvermasse austrocknet. Das zerfallene kohlensaure Ammon, welches nicht verkäuflich ist und sich oft in Menge in dem Vorrathsgefäße ansammelt, dürfte ganz passend zur Zinkoxydfällung sich verbrauchen lassen. Die Fällung geschieht hier bei mittlerer Temperatur, am besten in einer etwas erwärmten reinen chlorwasserstoffsäuren Zinklösung.

Da die Fällungsmittel stets in einem geringen Ueberschusse den Zinklösungen zugesetzt werden müssen und alkalische Flüssigkeiten Zinkoxyd auflösen, so können auch die Aussüßflüssigkeiten nicht zu Gute gemacht werden, man müsste sie denn erst durch Fällung mit Schwefelwasserstoff von dem gelösten Zinkoxyde reinigen.

Der chemische Vorgang bei der Darstellung des Zinkoxyds auf nassem Wege ist folgender. Werden schwefelsaures Zinkoxyd und kohlensaures Natron in ihren Lösungen zusammengemischt, so scheidet sich unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Natron und Ausscheiden eines Theiles der Kohlensäure ein basischkohlensaures Zinkoxydhydrat ab, welches nach *Willstein* aus 3 Aeq. Zinkoxyd, 1 Aeq. Kohlensäure und 3 Aeq. Hydratwasser besteht. —  $3(\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO})$  und  $3(\text{NaO}, \text{CO}_2 + 10\text{HO})$  geben  $3\text{ZnO}, \text{CO}_2 + 3\text{HO}$  und  $3(\text{NaO}, \text{SO}_3)$  und  $2\text{CO}_2$  und Aq. — Durch Glühen oder Erhitzen des basischkohlensauren Zinkoxydhydrats wird Kohlensäure und Hydratwasser ausgetrieben und reines Zinkoxyd bleibt zurück. Die chemische Konstitution des basischkohlensauren Zinkoxyds wird übrigens sehr verschieden gefunden, je nachdem bei der Bildung desselben verschiedene Temperaturen und dünnere oder concentrirtere Lösungen Einfluss ausübten.

Zur Erlangung eines reinen Zinkoxyds ist vor allen Dingen ein reines Zinksalz erforderlich. Der käufliche rohe Zinkvitriol ist gar nicht brauchbar, weil er neben Verunreinigungen mit fremden Metallen auch gemeinlich Magnesiasalz enthält. Ueber die Darstellung reiner Zinksalze siehe unter *Zincum sulphuricum*.

Das Zinkweiss des Handels, weisses Nichts (*Nihilum album*), Tutia (*Tutia praeparata*) sind unreine Zinkoxyde. Diese beiden letzteren Substanzen gewinnt man beim Ausschmelzen der Zinkerze und beim Schmelzen des Messings, indem sie sich an die Ofenwände ansetzen. Häufig ist das weisse Nichts eine Mischung aus weissen Erden, ohne allen Zinkoxydgehalt. Das Zinkweiss ist ein Farbematerial.

Eigenschaften. Das Zinkoxyd bildet ein etwas lockeres geruch- und geschmackloses weisses Pulver mit einem leisen Stich ins Gelbliche. An der Luft zieht es etwas Kohlensäure an. Es ist sehr feuerbeständig, wird beim Erhitzen citronengelb, nimmt aber beim Erkalten seine weisse Farbe wieder an. Nach dem Glühen leuchtet es noch eine halbe Stunde im Dunkeln. In der Weissglühhitze schmilzt es zu einem gelblichen Glase. Auf der Kohle vor dem Löthrobre wird es reducirt und verdampft unter Zurücklassung eines gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlages. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in verdünnter Schwefel-, Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Essigsäure. Aus seiner Salzlösung wird es durch Aetzalkali als Hydrat,  $\text{ZnO} \cdot \text{HO}$ , gefällt. Die Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien lösen es mehr oder weniger. Die Zinkoxydsalze sind, wenn die Säure farblos ist, auch farblos und von scharfem, ekelhaft metallischem Geschmacke. Die Formel des Zinkoxyds ist  $\text{ZnO}$ . Aeq.-Gew. 40,5.

Prüfung auf Reinheit. Eine Probe des Zinkoxyds wird mit destill. Wasser gekocht. Das Filtrat darf nicht alkalisch reagiren und sich auf Zusatz von Barytnitrat- und Silbernitratlösung nicht trüben, widrigen Falls war das Präparat nicht gehörig ausgewaschen. Eine andere Probe Zinkoxyd schüttet man in einen Probircylinder zu mit Wasser verdünnter und erwärmter Salpetersäure. Die Lösung muss ohne Aufbrausen und Entwicklung von röthlichen Dämpfen stattfinden. Ein Aufbrausen würde kohlensaures Zinkoxyd, die Entwicklung von rothen Dämpfen (Untersalpetersäure) beigemischtes

metallisches Zink anzeigen. Erleidet die filtrirte salpetersaure Lösung auf Zusatz von Barytnitratlösung und Silbernitratlösung eine kaum merkliche Trübung, so macht diese das Präparat gerade nicht verwerflich. Eine starke Trübung beweist aber die nicht genügende Zersetzung des bei der Bereitung des Zinkoxyds in Anwendung gekommenen Zinksalzes und verräth eine grössere Menge beigemischten basischschwefelsauren Zinkoxyds oder eines Zinkoxychlorids. Eine in verdünnter Chlorwasserstoffsäure bewirkte, aber etwas saure Lösung des Zinkoxyds darf auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleiden. Niederschläge können von Blei Kupfer Kadmium Zinn Arsen etc. herrühren. Ein anderer Theil der chlorwasserstoffsäuren Lösung wird mit Ammon alkalisch gemacht und mit Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt. Es darf nur eine rein weisse Fällung stattfinden, ein schmutziger oder dunkler Niederschlag zeigt Eisen, Mangank, Nickel etc. an. Magnesia findet man, wenn die salpetersaure Lösung mit Aetzkalkflüssigkeit im Ueberschuss versetzt wird, so dass sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder auflöst. Ungelöst bleibendes ist Magnesia. Thonerde bleibt in ähnlicher Art ungelöst, wenn man die salpetersaure Zinkoxydlösung im starken Ueberschusse mit Aetzammon versetzt, so dass der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst wird. Wird diese Lösung filtrirt und mit oxalsaurem Ammon versetzt, so darf keine Trübung, welche Kalk anzeigen würde, erfolgen. Die Probe auf Arsen wird im *Marsh'schen* Apparate vorgenommen.

### **Zincum sulphuricum crudum.**

Vitriolum Zinci, Vitriolum album; *Couperose blanche*, *Vitriol blanc*; *White Copperas*, *white Vitriol*; weisser Kupferrauch (Kupferroth), Augenstein, weisser Galitzenstein, weisser Vitriol, Zinkvitriol.

**Ph. Hamb.** *Es wird aus Zinkerzen, besonders auf den Hüttenwerken zu Goslar bereitet. Es bildet dichte grauweissliche, etwas krystallinische Massen.*

*Es enthält immer Eisen und oft auch Kupfer. Jenes wird aus der wässrigen Lösung durch überschüssige Aetzammonflüssigkeit in Form eines braunen Sediments abgeschieden. Die blaue Farbe der abfiltrirten Flüssigkeit zeigt Kupfer an. Man wähle die weissste Waare aus.*

**Ph. Sl. Hols.**

Der Zinkvitriol war schon im 14ten Jahrhundert bekannt. Er wird seit dem 16ten Jahrhundert zu Goslar im Harz aus den Zinkerzen des Rammelsberges dargestellt. Man röstet die Schwefelzink (Zinkblende) enthaltenden Erze, wobei das Schwefelzink sich zu schwefelsaurem Zink oxydirt, laugt mit Wasser aus, kocht die geklärten Laugen in bleiernen Pfannen ein und lässt sie dann in hölzernen Bottigen krystallisiren. Die Krystalle werden in kupfernen Kesseln in ihrem Krystallwasser geschmolzen, abgeschäumt und dann durch Abdampfen von einem grossen Theil des Krystallwassers befreit, in hölzerne Fässer gebracht, wo man sie bis zum halben Erstarren umrührt. Durch Eindrücken der weichen Masse in Formen und völliges Erstarren erhält man sie in Hutzuckerähnlichen Massen, welche in den Handel kommen.

Der Zinkvitriol ist kein reines schwefelsaures Zinkoxyd, sondern enthält mehr oder weniger die schwefelsauren Salze des Eisens, Kupfers, Mangans, des Kalkes und der Magnesia.

Der Zinkvitriol, welcher ein heftig wirkender Arzneikörper ist, wird häufig im Handverkauf gefordert und von dem Publikum zur Darstellung von Augenwässern benutzt. Um Schaden zu verhüten, gebe man den Zinkvitriol nicht nur zu Pulver zerrieben, um ihm die Aehnlichkeit mit Zucker in Stücken zu nehmen, sondern auch nur in kleinen Mengen ( $\frac{1}{2}$  bis 3 Drachm.). Zu Salbenmischungen gegen Scabies wird er durch anhaltendes Reiben in einem porcellanenen Mörser zu einem sehr feinen Pulver zerrieben.

*Lapis medicamentosus Krollii* ist eine Mischung aus *Zinc. sulphuric. crud.*, *Ammon. muriat.*, aa 2 Unz., *Cerussa*, *Bolus Armen.*, aa 4 Drachm., und 6 Unz. Essig, welche in einem irdenen Gefässe zur Trockne eingedampft und zu Pulver zerrieben ist.

### **Zincum sulphuricum purum.**

$\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$ ; Vitriolum album purum, Vitriolum Zinci purum s. depuratum, Sulphas zincicus; *Sulfate de Zinc*, *Sulphate of Zinc*; reiner Zink-Vitriol, schwefelsaures Zinkoxyd, Zinksulfat, schwefelsaures Zink.

**Ph. Bor.** Auf achtzehn Unz. Zink in kleinen Stücken giesst man zwei Pfd rohe Schwefelsäure, welche vorher vorsichtig mit zehn Pfd gemeinem Wasser vermischt ist. Das Gemisch lässt man unter häufigem Umrühren zuletzt an einem warmen Orte stehen, bis die Säure nicht mehr wirkt. Dann wird die Flüssigkeit einige Tage bei Seite gestellt, filtrirt und erwärmt mit 2 bis 3 Pfd oder so viel Chlorwasser (*Liquor Chlorigi*) vermischt, dass sie stark nach Chlor riecht. Von dieser Mischung nimmt man 2 oder 4 Unz. und versetzt diese mit soviel einer Lösung von einem

Th. gereinigtem kohlensauren Natron in drei Th. destill. Wasser, als sie einen Niederschlag giebt. Dieser Niederschlag wird durch ein Filter abgesondert, gut ausgewaschen und noch feucht mit der rückständigen warmgemachten Mischung vermischt und unter häufigem Umrühren bei Seite gestellt, bis eine abfiltrirte Probe die Gegenwart von Eisen nicht mehr anzeigt. Die filtrirte Flüssigkeit wird nach Zusatz von zwei Unz. verdünnter Schwefelsäure in Krystalle gebracht, welche man so lange sammelt, als sie von beigemischtem Chlorzink frei erscheinen. Dann werden sie getrocknet und in gut verstopften Gefässen vorsichtig aufbewahrt. Es sind weisse, anfangs durchscheinende, später oberflächlich verwitternde Krystalle von styptischem Geschmacke, frei von Chlorzink und fremden Metallen und in  $2\frac{1}{2}$  Th. Wasser löslich.

**Ph. Hamb.** Zwei Pfd reines Zink löst man in achtzehn Pfd verdünnter Schwefelsäure (*Acid. sulphuricum dilutum*), so dass nach geschehener Lösung ein Theil Zink ungelöst bleibt. Hierauf setzt man das Ganze an einem temperirten Orte einen Monat lang bei Seite, filtrirt alsdann und tröpfelt der filtrirten Lösung nach und nach soviel Chlornatronflüssigkeit (*Liquor Natri chlorati*) hinzu, dass das noch gelöste Eisen mit brauner Farbe völlig gefällt werde und bis eine filtrirte Probe der Lösung auf Zusatz von Chlornatronflüssigkeit nur einen sehr weissen Niederschlag fallen lässt. Hierauf setzt man einige Tage bei Seite, sondert endlich die Flüssigkeit durch Filtriren von dem Niederschlage und bringt sie nach den Regeln der Kunst in Krystalle. Die letzte Mutterlauge, welche etwas Chlorwasserstoffsäure enthält, wird verworfen. Die gesammelten Krystalle werden getrocknet und aufbewahrt.

**Ph. Hann.** Ein Pfd in kleine Stückchen zerbrochenes Ostindisches Zink wird in der genügenden Menge roher Schwefelsäure, welche mit fünf Th. Regenwasser verdünnt ist, gelöst, die warme Lösung filtrirt und in einem Kolben soweit abgedampft, bis sich schwefelsaures Zink abzuscheiden anfängt. Dann setzt man zwei Unz. reine Salpetersäure hinzu, lässt einige Male aufkochen und mischt dann anderthalb Unz. weisses Zinkoxyd hinzu. Nun wird die Flüssigkeit mit vier Th. destill. Wasser gemischt, aufs Neue eine halbe Stunde gekocht und nach Verdünnen mit Wasser filtrirt. Durch Abdampfen wird sie zur Krystallisation gebracht. Dies geschieht so oft, als sich Krystalle bilden. Wenn etwa trotz des gehörigen Abdampfens die Salzlösung nicht gut Krystalle ausgiebt, so setze man noch zwei Unz. verdünnte Schwefelsäure zu.

**Ph. Sax.** Es wird aus kleinen Zinkstücken wie *Ferrum sulphuricum* bereitet.

**Ph. Sl. Hols.** *Eine Lösung von kleinen Zinkstücken in der genügenden Menge roher, mit fünf Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure wird nach Zusatz einer neuen Menge Zink bei Seite gesetzt, bis die fremden Metalle niedergeschlagen sind, ausgenommen das Eisen, welches auf diese Weise nicht abzusondern ist. Dann wird die Lösung filtrirt und in Krystalle gebracht, welche getrocknet aufbewahrt werden.*

Schon *Theophrast Paracelsus* lehrte in der ersten Hälfte des 16ten Jahrh. den käuflichen Zinkvitriol durch Digestion mit gekörntem Zink zu reinigen. Erst 1735 entdeckte *Brandt* in Schweden die Darstellung des Zinkvitriols durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure.

Der käufliche Zinkvitriol enthält neben Eisen- und Mangansalzen gemeinlich auch noch schwefelsaure Magnesia (Talkerde). Die Abscheidung dieser letzteren ist sehr schwierig und umständlich. Durch Krystallisation ist die Scheidung nicht möglich, denn die Sulphate des Zinkoxyds und der Magnesia sind isomorph. Vergl. Einl. S. 115.

Ein reines schwefelsaures Zinkoxyd lässt sich unter gewissen Maassnahmen aus dem käuflichen Zinkmetalle durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure darstellen. Gewöhnliche Begleiter des Zinks sind Eisen Kupfer Blei Kadmium, denen sich häufig Mangan Zinn Arsen Kohlenstoff Schwefel, selten Antimon Nickel und Kobalt anschliessen. Kupfer Blei Kadmium Zinn Antimon bleiben ungelöst, wenn das Zink im Ueberschusse der Säure dargeboten wird oder sie werden aus ihrer Lösung durch Zink abgeschieden. Arsen und Antimon entweichen dabei zum Theil als Wasserstoffverbindungen, zum Theil werden sie in ihrer elementaren Form abgeschieden. Kohlenstoff und Schwefel entweichen gleichfalls als stinkende Gase in Form von Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Nur Eisen und Mangan werden mit dem Zink zugleich gelöst, so auch Nickel und Kobalt.

Die schwefelsaure Zinklösung, welche wir also durch Digestion von überschüssigem Zink mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen, enthält, wie aus dem so eben Gesagten folgt, das Eisen und möglicher Weise auch Mangan, Nickel und Kobalt in Form schwefelsaurer Oxydulsalze. Die Oxydule dieser Metalle sind eben so kräftige Basen wie das Zinkoxyd, nicht aber die Oxyde. Da auch die Oxydulsalze dieser Metalle dem Zink-

salze meist isomorph sind und sich durch Krystallisation nicht abscheiden lassen, so werden die Oxydule in Oxyde verwandelt, um sie dann mittelst Zinkoxyd zu fällen. Die Oxydation geschieht entweder durch Chlor oder durch eine Chlorabgebende Flüssigkeit, oder auch durch Salpetersäure, welche letztere die *Ph. Hann.* vorschreibt. Die *Ph. Bor.* lässt Chlorwasser, die *Ph. Hamb.* unterchlorigsaures Natron verwenden. Durch Salpetersäure erreicht man den Zweck nicht mit Sicherheit, man müsste denn die mit Salpetersäure versetzte Zinklösung bis zur Trockne eindampfen, wohl aber durch Chlor. Durch unterchlorigsaures Natron kommt dagegen ein Natronsalz in die Zinklösung. Aus diesem Grunde ist die Anwendung des Chlors vorzuziehen und der Kürze halber leitet man das Chlor direkt in die etwas erwärmte Zinklösung bis sie stark darnach riecht. In erwärmter Lösung, welche das Chlor beharrlich zurückhält, ist nämlich die Oxydation völlig gesichert. Die Abscheidung des Eisen- und Manganoxys, sowie der Oxyde des Nickels und Kobalts wird durch Zinkoxyd bewirkt. Aus einem Theile der Zinklösung fällt man mittelst kohlensauren Natrons basisch kohlensaures Zink, mit welchem man die Zinklösung macerirt. Diese letztere Operation fällt weg, wenn man unterchlorigsaures Natron zur Oxydation anwendet. Das Natron desselben verbindet sich nämlich mit Schwefelsäure und scheidet Zinkoxyd ab.

In Bezug auf den praktischen Theil der Darstellungsweise des reinen schwefelsauren Zinkoxys ist noch Folgendes zu beachten. 2 Th. Zink erfordern 3 Th. Engl. Schwefelsäure zur Lösung. Damit das Zink stets der Schwefelsäure gegenüber im Ueberschuss verbleibe, so nehme man 3 Th. Zink auf 4 Th. Säure, wie die *Ph. Bor.* vorschreibt. Die *Ph. Hamb.* hat dies übersehen, so dass nach ihrer Vorschrift ein sehr geringer Ueberschuss an Zink verbleibt. Allerdings lässt sie ein reineres Zink verwenden, auf der anderen Seite ist aber der nach dem Auflösen verbleibende Zinkrest nicht verloren und kann immer wieder gebraucht werden. Zweitens geht die Auflösung des Zinks anfangs bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sobald aber die verdünnte Schwefelsäure ziemlich mit Zink gesättigt ist, zeigt sich diese inaktiv und zu ihrer völligen Sättigung ist dann die Anwendung von mässiger Wärme nothwendig. Man stellt daher das Gefäss von Steingut oder Porcellan, worin die Auf-

lösung vorgenommen wird, in ein Sandbad, das man erwärmt, oder an einen warmen Ort. Die Auflösung geht übrigens viel schneller vor sich, wenn man eine mit 6 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure anwendet. Drittens beachte man wohl, dass der bei dem Auflösungsakte sich entwickelnde Wasserstoff Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff mehr oder weniger enthält, und dass diese Wasserstoffverbindungen der Gesundheit nicht allein sehr schädlich sind, sondern selbst das Leben gefährden können. Es ist die Pflicht des Laboranten seine Gesundheit und die seiner Mitarbeiter zu schonen und die Auflösung des Zinks an einem zugigen oder freien Orte vorzunehmen. Der Zinklösung setzt man, ehe man sie zum Krystallisationsakte geschickt macht, etwas verdünnte reine Schwefelsäure zu, um sie theils recht klar zu erhalten, theils das gegenwärtige Chlorzink zu zersetzen. Aus der angesäuerten Salzlösung scheiden übrigens erfahrungsgemäss schöner gebildete Krystalle aus. Die Zinklösung wird so weit eingeeengt, bis ein Tropfen davon auf ein Glasscheibchen gebracht beim Erkalten eine Menge kleiner Krystalle abscheidet. Dass beim Behandeln der schwefelsauren Zinkoxydlösung alle metallenen Geräthschaften zu vermeiden sind, versteht sich von selbst. Die letzte Mutterlauge macht man dadurch zu Gute, dass man daraus mittelst reinen kohlen-sauren Natrons alles Zinkoxyd als kohlen-saures Zinkoxyd abscheidet, um dieses gelegentlich zu Zinkoxyd zu verarbeiten.

Das Trocknen der Krystalle darf höchstens bei einer Temperatur zwischen 25 bis 30° C. geschehen. Bei einigen Graden mehr schmelzen sie in ihrem Krystallwasser.

Der Vorgang beim Auflösen des Zinks ist folgender. Die verdünnte Schwefelsäure löst das Zink unter Zersetzung von Wasser und Entwicklung von Wasserstoff auf. Das zersetzte Wasser giebt hierbei seinen Sauerstoff an das Zink, welches als Zinkoxyd mit der Schwefelsäure sich zu schwefelsaurem Zinkoxyd verbindet, und der Wasserstoff des zersetzten Wassers entweicht als Gas.  $\text{Zn}$  und  $\text{SO}^3 + \text{HO}$  geben  $\text{ZnO}, \text{SO}^3$  und  $\text{H}$ . — Das Eisen ist als schwefelsaures Eisenoxydul in der Zinklösung. Durch Chlor wird das Eisenoxydul in Oxyd oder das entsprechende Chlorid verwandelt —  $6(\text{FeO}, \text{SO}_3)$  und  $3\text{Cl}$  bilden  $2(\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3)$  und  $\text{Fe}^2\text{Cl}^3$ . — Durch Zusatz von basisch-kohlen-saurem Zinkoxyd zur Eisenoxyd- und Eisenchlorid-hal-

tigen schwefelsauren Zinkoxydlösung wird Eisenoxyd gefällt —  $2(\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3)$  und  $\text{Fe}^2\text{Cl}^3$  bilden auf Zusatz von  $3(3\text{ZnO}, \text{CO}^2)$  erstens  $6(\text{ZnO}, \text{SO}^3)$ , zweitens  $3\text{ZnCl}$  und  $3\text{CO}^2$  scheidet gasförmig ab und  $3\text{Fe}^2\text{O}^3$  scheiden als brauner Niederschlag aus. — Wird der schwefelsauren Zinkoxydlösung Chlornatronflüssigkeit ( $\text{NaO}, \text{ClO} + \text{NaCl} + x\text{Aq.}$ ) zugesetzt, so verbindet sich das Natriumoxyd ( $\text{NaO}$ ) mit Schwefelsäure der Zinklösung und scheidet Zinkoxyd ab. Die freigewordene unterchlorige Säure tritt dabei ihren Sauerstoff an das Natrium des Chlornatriums ( $\text{NaCl}$ ), oxydirt es zu Natriumoxyd, welches wie das vorerwähnte Natron unter Abscheidung von Zinkoxyd sich zu schwefelsaurem Natriumoxyd umbildet. Das Chlor sowohl der unterchlorigen Säure, wie das Chlor des Chlornatriums sind also frei und üben ihre oxydirende Wirkung auf die Oxydule des Eisens, Mangans etc. —  $\text{NaO}, \text{ClO} + \text{NaCl}$  geben mit  $2(\text{ZnO}, \text{SO}^3)$  nicht nur  $2(\text{NaO}, \text{SO}^3)$ , sondern auch  $2\text{Cl}$ . — Wird Salpetersäure als Oxydationsmittel gebraucht, so entweicht nach Oxydierung des Eisenoxyduls Stickoxyd ( $\text{NO}^2$ ), welches mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Berührung zu Untersalpetersäure wird und sich als solche in Form braungelber Dämpfe zu erkennen giebt.

Eigenschaften. Das reine krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd bildet farblose gerade rhombische Prismen von scharfem ekelhaften metallischsalzigen Geschmacke, welche an der Luft oberflächlich verwittern, in der Wärme in ihrem Krystallwasser schmelzen und nach Verdampfung des Krystallwassers in der Glühhitze fast alle Schwefelsäure verlieren und Zinkoxyd zurücklassen. Beim Austrocknen wird 1 Aeq. Krystallwasser hartnäckig zurückgehalten und mit Verdampfung desselben tritt gleichzeitig eine theilweise Verflüchtigung von Schwefelsäure ein. Die Krystalle lösen sich in  $2\frac{1}{2}$  kaltem Wasser, und in weniger den  $\frac{3}{4}$  heissem Wasser, indem sie zugleich in ihrem Krystallwasser schmelzen. Sie enthalten 7 Aeq. Krystallwasser.

Werden die Lösungen des Salzes in der Wärme zur Krystallisation gebracht, so schießt dasselbe in schiefen rhombischen Prismen mit 6 Aeq. Krystallwasser an. Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalien geht das schwefelsaure Zinkoxyd verschiedene krystallisationsfähige Verbindungen ein. Das Zinkoxyd geht übrigens mit Schwefelsäure verschiedene basische Verbindungen ein. Diese bilden sich, wenn die neutrale schwefelsaure Zinkoxydlösung mit einer unzureichenden Menge Alkali gefällt wird. Die Formel des officinellen schwefelsauren Zinkoxyds ist  $\text{ZnO}, \text{SO}^3 + 7\text{HO}$ . Aeq.-Gew. 143,5.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht in derselben Art, wie vom *Zincum chloratum* und *Zincum oxydatum* angegeben ist. Das Eisen giebt sich durch eine violette Färbung auf Zusatz von Gerbsäurelösung oder Galläpfeltinktur zu erkennen.

Das schwefelsaure Zinkoxyd ist ein ätzend wirkender Arzneikörper. Eine sehr starke Gabe ist ein Gran, in Brechmitteln 10 Gran.

