

(Bd. V, pag. 22), blaue (Bd. II, pag. 287) und violette (Bd. X, pag. 314), Farben gegebenen Vorschriften die Natur einer Zeugfarbe erkannt zu haben, so vergleicht man sie mit einer mit demselben Farbstoff gefärbten Probe, die man dem Handel entnimmt oder selbst anfärbt. Bei Untersuchung von Baumwollstoffen ist vorher die Appretur möglichst zu entfernen. Wichtige Anhaltspunkte liefert ferner die Untersuchung der Asche, weil sich etwa verwendete mineralische Beizen darin vorfinden.

Dem Färber und Farbenchemiker ist die Aufgabe insofern erleichtert, als er viele Farben schon an ihrem Ton erkennt und ausserdem weiss, welche Farbstoffe nur für Baumwolle, Wolle oder Seide verwendbar sind.

Nach dem §. 7 des deutschen Reichsgesetzes vom 5. Juli 1887 (s. Bd. IV, pag. 246) dürfen Gespinnte und Gewebe kein Arsen in wasserlöslicher Form und überhaupt nicht mehr als 2 mg Arsen in 100 qem des fertigen Gewebes enthalten. Ueber dessen Nachweis und quantitative Bestimmung s. Tapetenfarben, Bd. IX, pag. 602.

Benedikt.

**Zibeben** sind die grossen Rosinen (s. d. Bd. VIII, pag. 611).

**Zibeth** (*Zibethum*). So heisst das stark riechende, vorwaltend aus festen und flüssigen Fetten bestehende Secret, welches bei verschiedenen asiatischen und afrikanischen Arten *Viverra* (s. d.) von Drüsen abgesondert wird, die zwischen dem After und den Geschlechtstheilen liegen, aus denen es in eine eigenthümliche Tasche gelangt, die nach aussen mit einer grossen Längsspalte sich öffnet. Die Thiere können das Secret mittelst eines Muskels herauspressen, doch stammt der Zibeth des Handels von gezähmten Viverren, denen er mittelst eines Löffels oder Bambusstäbchens entnommen wird, worauf man ihn in Zinn- oder Blechbüchsen (asiatischer Zibeth) oder Büffelhörnern (afrikanischer Zibeth) nach zuvoriger Befreiung von den Haaren sammelt. Es ist eine weisse, aber allmählig gelb und mit der Zeit braun werdende, salbenartige Masse von ammoniakalischem und moschusähnlichem Geruche und fettigem, widrig bitterem Geschmacke, leicht schmelzbar, entzündlich und mit leuchtender Flamme verbrennend, nicht in Wasser, schwer in Alkohol und nur theilweise in Aether löslich, meist mit feinen Haaren vermischt.

Asiatischer Zibeth gilt für den besseren; die beste Waare soll aus Buro (Molukken) und Java kommen, die schlechte ist die auch als „Civette“ bezeichnete afrikanische. Eine alte Analyse von BOUTRON-CHARLAND gibt Ammoniak, Elain, Stearin, Schleim, Harz, flüchtiges Oel, gelben Farbstoff, Phosphorsäure, Kalk und Eisenoxyd als Bestandtheile. Statt wirklichen Zibeths kamen früher nicht selten Kunstproducte aus Storax, Muskatbalsam und Schweinefett mit etwas Moschus in den Handel. Seine medicinische Bedeutung hat der Zibeth ganz verloren und er dient gegenwärtig höchstens zu Parfümeriezwecken.

**Zibethum americanum**, auch amerikanischer Moschus genannt, ist das stark riechende Secret der Zibethratte, s. Fiber (Bd. IV, pag. 344).

Th. Husemann.

**Zickenheimer's Rheinischer Traubenbrusthonig** s. Bd. X, pag. 73.

**Ziegelerz** = Zinnober.

**Ziegelöl** und **Ziegelsteinöl** s. *Oleum lateritium* und *Oleum Philosophorum*.

**Ziegelsteine** s. Poröse Thonwaaren, Bd. X, pag. 6.

**Ziegelthee** s. Bd. IX, pag. 667.

**Ziegenbart**. Der echte ist *Sparassis crispa Fr.*, ein beliebter Speisepilz. Auch *Olavaria*-Arten kommen als Ziegenbart auf den Markt. — **Ziegendill** ist *Conium maculatum*. — **Ziegenhorn** oder **Ziegenklee** ist *Trigonella Foenum graecum*. — **Ziegentod** ist *Aconitum*.

**Ziegenhaare** sind nach ihrer Abstammung von sehr verschiedener Beschaffenheit und Bewerthung. Die feinsten Ziegenhaare gehören der Kaschmirziege (Bd. V, pag. 642) und der Angoraziege (Bd. V, pag. 541) an und diese allein sind geschätzte Rohstoffe der Textilindustrie. Von der Hausziege (*Capra Hircus*) stammen das gemeine Ziegenhaar und das Geis- oder Geisbarthaar, die zu grobem Filz, zu Decken und zu Malerpinseln verarbeitet werden. Letztere werden hauptsächlich aus den Schweifhaaren des Itis gefertigt, und Ziegenhaare bilden daher ein Surrogat derselben, das übrigens den Itishaaren an Güte nicht sonderlich nachstehen soll.

Ziegenhaare sind Grannenhaare von weisser, bräunlicher oder schwarzer Farbe, besitzen in ihrem ganzen Verlaufe einen mächtigen, aus breiten, dickwandigen Zellen zusammengesetzten Markeylinder, der nur gegen die Haarspitze schmaler wird und sich schliesslich in Inseln auflöst. Die Faserschichte ist nur wenig entwickelt, die Epidermisschuppen sind schmal, am Vorderende ziemlich uneben; die Breite eines Haares schwankt zwischen 50—100  $\mu$  und das einzelne Haar zeigt verschiedene Dimensionen; mit dem Kuhhaar hat es einige Aehnlichkeit.

Das Geis- oder Ziegenbarthaar ist in der Basishälfte markfrei, im übrigen Theile markhaltig, steif, elastisch, gleichmässig, stielrund, bis 3 dm lang.

Das feinste Haar einiger Ziegenrassen ist wohl auch unter der Bezeichnung „Ziegenflaum“ bekannt. T. F. Hanausek.

**Ziegenpeter** oder **Mumps** sind volksthümliche Bezeichnungen für die Entzündung der Speicheldrüse. — S. Parotitis, Bd. VII, pag. 684.

**Ziervogel's Process** der Silbergewinnung s. Bd. IX, pag. 262.

**Ziest** ist *Herba Sideritidis* (Bd. IX, pag. 252).

**Zimmerfeuerwerk** s. Salonfeuerwerk, Bd. VIII, pag. 715.

**Zimmt**, *Cassia*. Als eines der gebräuchlichsten Gewürze kommt Zimmt (s. *Cinnamomum*, Bd. III, pag. 155) vielfach gepulvert in den Handel und ist in diesem Zustande Verfälschungen unterworfen. Dieselben sind mehrfacher Art.

Die aussen aus schönen Röhren geformten Bündel enthalten im Inneren regelmässig Abfall, welcher nicht blos aus Bruchstücken und Abschnitzeln der Rinde besteht, sondern auch fremdartige Bestandtheile, anscheinend den Kehricht der Arbeitsplätze enthält. In die Pulvermühlen kommen oft genug die uneröffneten Zimmtbündel, also sammt dem Abfall, wenn nicht gar der letztere allein, welcher als „Bruch“ im Kleinhandel sich anhäuft und einen selbstständigen Handelsartikel bildet.

In dem einen wie in dem anderen Falle wird man in dem Zimmpulver unter dem Mikroskope Formelemente erkennen, welche der Zimtrinde fremd sind.

Zimmpulver als solches zu erkennen, ist unter dem Mikroskope sehr leicht. Man findet reichlich die durch ihre Form und Grösse charakteristischen Stärkekörnchen, die Bastfasern, wie sie ähnlich in keinem anderen Gewürze vorkommen, die einseitig verdickten Steinzellen, braunes, derbwandiges Parenchym, seltener Korkgewebe und bei sorgfältigem Suchen auch wohl die kleinen Krystallnadeln. Die Schleimzellen werden fast immer zerrissen; in dem feinen Pulver, wie es gewöhnlich im Handel vorkommt, wird man sie kaum unversehrt oder auch nur erkennbar antreffen.

Von der Menge fremdartiger Pulverfragmente, wie sie bei Durchmusterung mehrerer mikroskopischer Präparate ziemlich gut abgeschätzt werden kann, wird es abhängen, ob man das Pulver als zufällig verunreinigt oder als verfälscht ansprechen wird.

Fig. 68.



Ziegenhaar.  
e Oberhautzellen,  
f Faserschicht, m  
Mark mit luft-  
gefüllten Quer-  
spalten. — Vergr. 340.

Auch die Art der Fremdkörper kann oft das Urtheil erleichtern. Werden sie als solche erkannt, die nicht leicht ohne Absicht in das Pulver gerathen können oder nach den möglicher Weise zu ermittelnden Verhältnissen gar nicht hinein gerathen konnten, so werden natürlich auch sonst geringfügige Verunreinigungen als Fälschung aufgefasst werden dürfen.

Liefert z. B. der Gewürzmüller, welchem die Rindenbündel übergeben wurden, ein Pulver ab, in welchem auch nur Spuren von Getreidemehl nachweisbar sind, so kann es mit Recht als verfälscht beanstandet werden, während ein in gleichem Maasse mit Mehl verunreinigtes Zimmpulver im Laden eines Krämers kaum verurtheilt werden dürfte.

Im Kleinhandel benützt man zu Fälschungen ohne Wahl alles Mögliche, und es ist mitunter keine leichte Aufgabe, die Verunreinigungen auf ihren Ursprung zurückzuführen. Das ist jedoch zumeist gar nicht nöthig, da es ja genügt, Fremdkörper in nicht zulässiger Menge überhaupt nachgewiesen zu haben. Mitunter soll aber entschieden werden, ob die Verfälschung an dem Orte stattgefunden hat, wo sie entdeckt wurde, d. h. ob der unmittelbare Verkäufer oder der Lieferant derselben der Fälscher ist. Das lässt sich oft genug aus der Art des Fälschungsmittels entscheiden, ja es lässt sich mitunter sogar beweisen, dass mehrere Fälscher die Hand im Spiele hatten. Es gelingt dies dann, wenn Fremdkörper aufgefunden werden, die ein oder der andere Zwischenhändler gar nicht besass.

Im Grossen wird Zimmpulver am häufigsten mit Mehl oder gepulvertem Gebäck, Eichelmehl, Holz, Baumrinden, Oelkuchen, Mandelkleie, extrahirtem Zimmt, Matta, seltener mit Mineralpulvern verfälscht.

Jede Mehlsorte, sowie Gebäck, verräth sich unter dem Mikroskope an den Stärkekörnern. Die gebräuchlichsten Getreidemehle und Eichelmehl besitzen viel grössere Stärkekörner, aber auch die kleinkörnige Stärke des Hafers und des Reises kann auch von Ungeübten kaum mit der Zimmtstärke verwechselt werden, indem diese aus rundlichen Körnern besteht oder doch aus wenigen Körnern zusammengesetzt ist, jedes Bruchkorn daher mindestens eine stark gewölbte Fläche aufweist, während bei jenen die allermeisten Körnchen allseitig abgeplattet, polyedrisch sind.

Holz ist ebenfalls ohneweiters nachweisbar an den so ausgezeichnet verrätherischen Gefässen. Auch Holzfasern, obwohl sie einige Aehnlichkeit mit den Bastfasern des Zimmtes haben, wird man an ihrer Länge, auch wohl an ihrer Tüpfelung erkennen. Holzparenchym und Holzmarkstrahlen könnten höchstens in kleinen Bruchstücken irreführen, ganze Zellen oder gar Zellenverbindungen, wie sie auch im feinsten Pulver anzutreffen sind, können unmöglich mit den Steinzellen des Zimmtes verwechselt werden, weil ihre Form und ihre Porenbildung ganz verschieden ist. Besonders geeignet zur Zimmtfälschung hat man das rothe Sandelholz (s. d. Bd. IX, pag. 34) und das braune Holz der Cigarrenkisten befunden, welches von einem dem Mahagoni verwandten Baume (*Cedrela*) abstammt. Dieses Holz besitzt weite, kurzgliederige Gefässe, deren Wände dicht mit sechseckig behöfteten Tüpfeln besetzt sind, schwach verdickte, mitunter ästige Holzfasern und in den Markstrahlen grosse klinorhombische Einzelkrystalle.

Fremdartige Rinden sind im Zimmpulver manchmal augenblicklich, seltener erst nach genauer Prüfung der Elemente zu erkennen. Findet man sehr lange und geschmeidige (nicht verholzte) Bastfasern oder sehr grosse Steinzellen, wie sie vielen heimischen Rinden eigenthümlich sind, so ist die Fälschung evident. Sind aber Bastfasern und Steinzellen von denen des Zimmtes nicht auffallend verschieden, so wird man doch oft bei sorgfältiger Untersuchung finden, dass die Dimensionen der Bastfasern nicht übereinstimmen mit der innerhalb enger Grenzen schwankenden Länge, Breite und Verdickung der Zimmtfasern oder man wird an jenen Porencanäle beobachten oder an den Steinzellen gewisse, regelmässig wiederkehrende Formen, wie z. B. ästige oder stäbchenartige, die in der Zimmrinde selten oder gar nicht angetroffen werden. Es lässt sich oft gar nicht sagen, wo-

durch eine Zelle sich dem geübten Beobachter als nicht zum Ganzen gehörig verräth und ihn zu weiteren Nachforschungen veranlasst, um den einmal erregten Verdacht zu begründen oder zu widerlegen. Eine Nuance im Glanze, in der Schichtung, in der Farbe der Wandung oder des Inhaltes leitet mitunter auf die erste Spur. Nunmehr betrachtet man Alles mit geschärfter Aufmerksamkeit. Man findet z. B. die parenchymatischen Gewebe auffallend grosszellig oder schwach gefärbt, die Zahl der kleinen kugeligen Stärkekörnchen unverhältnissmässig gross gegenüber den Bruchkörnern der Zimmtstärke oder man findet gar Krystallschläuche mit grossen Krystallen oder einzelne wohlausgebildete Krystalle und Drusen, wie sie im Zimmt niemals, in anderen Rinden aber sehr häufig vorkommen. So stützt ein Merkmal das andere, und schliesslich wird man mit aller Bestimmtheit die Fälschung mit einem Rindenpulver behaupten können.

Mandelkleie ist in jedem seiner histologischen Elemente von Zimmt verschieden. Ebenso auffallend wie charakteristisch sind die grossen braunen Schilferzellen, ferner die Membranen der Samenhaut, welche aus Zellstoff bestehen, daher farblos sind, eigenthümlich glänzen, mit Chlorzinkjod sich bläuen und in Alkalien quellen, ohne gefärbt zu werden.

Die mikroskopischen Charaktere der Oelkuchen-Arten (s. d. Bd. VII, pag. 402) sind leicht zu erkennen, weil das Samengewebe durchaus verschieden ist vom Rindengewebe.

Matta für Zimmt wird aus Hirsesselzen gemahlen und gefärbt. Die Oberhaut der Spelzen ist so charakteristisch, dass sie auf den ersten Blick im Zimmpulver zu erkennen ist. Uebrigens sind auch die Stärkekörner der Hirse, obwohl ebenfalls kleinkörnig, von denen des Zimmtes schon daran leicht zu erkennen, dass sie Klumpen bilden (s. Matta, Bd. VI, pag. 570).

Durch Destillation ihres Oelgehaltes beraubte Zimmtrinde wird gewiss ebenfalls zur Fälschung des Zimmpulvers verwendet, obwohl derartige Fälschungen bisher nicht bekannt geworden sind. Ihr Nachweis ist nämlich kaum möglich, weil die Formelemente der Rinde durch die Destillation nicht merklich verändert werden und der geringere Oelgehalt auch auf eine minderwerthige natürliche Waare bezogen werden kann. In guten Zimmsorten übersteigt der Oelgehalt selten 1.5 Procent.

Mineralische Zusätze sind im Zimmpulver viel bestimmter nachzuweisen, als im Pfeffer, weil die Aschenmenge im Zimmt geringeren Schwankungen unterliegt. Sie beträgt nach KÖNIG durchschnittlich 2.5 Procent, nach HILGER zwischen 3.4 und 4.8 Procent.

Der höchste zulässige Aschengehalt lufttrockener Waare ist 5 Procent, wovon 1.0 in CH unlöslich (Vereinbarungen 1890).

Für die Zimmtasche ist der Mangangehalt charakteristisch. Er beträgt bei Ceylonzimmt gegen 1 Procent, bei *Cassia vera* etwas mehr, bei *Cassia lignea* bis 5 Procent.

Der Ceylonzimmt (*Cinnamomum acutum*) steht etwa 3mal so hoch im Preise wie die Zimmtcassia; die Versuchung liegt also nahe, jenen zu substituieren oder wenigstens zu mischen. In unvermischtem Pulvern ist die Unterscheidung des Ceylonzimmtes leicht an der Kleinheit seiner Stärkekörner (0.006 mm) und an dem Mangel der dem Korke angehörigen Zellen.

Chinesischer Zimmt hat doppelt so grosse Stärkekörner und ist immer mit Kork bedeckt.

Als Zimmtcassia gehen minderwerthige, schlecht geschälte Sorten beider Zimmtarten, so dass ihre Gegenwart in Ceylonzimmt sich mitunter nur aus dem Nachweise von Korkgewebe bestimmen lässt. Dieses fehlt dem immer sorgfältig geschälten Ceylonzimmt vollständig, ist dagegen in jeder anderen Zimmtprobe vorhanden.

J. Moeller.

Zimmt, weisser, s. Canella, Bd. II, pag. 515.

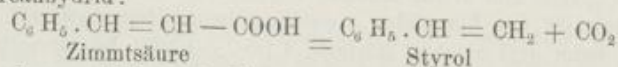


Zur Darstellung der Zimmtsäure unterwirft man Styrax mit überschüssiger Natronlauge der Destillation. Hierbei geht Styrol,  $C_8H_8$ , und Zimmtalkohol über, während zimmtsäures Natrium im Rückstande des Destillationskolbens verbleibt. Man filtrirt die Lösung und scheidet die Zimmtsäure durch Salzsäure aus. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit etwas kaltem Wasser gewaschen, in Ammoniumcarbonatlösung gelöst, von Neuem durch Salzsäure ausgeschieden und durch eventuell mehrmalige Umkrystallisation aus heissem Wasser vollständig rein erhalten.

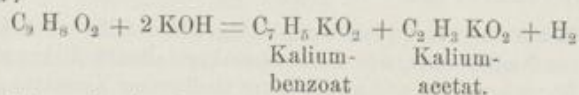
Technisch wird die Zimmtsäure in grossem Maassstabe nach der oben angegebenen Methode aus Benzaldehyd und Acetylchlorid dargestellt. Das hierzu verwendete Benzaldehyd wird ebenfalls künstlich gewonnen, und zwar aus dem Toluol,  $C_6H_5 \cdot CH_3$ . Zu diesem Zwecke wird das Toluol zunächst durch Chlorirung in Benzylchlorid,  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ , übergeführt und dieses dann in Benzaldehyd,  $C_6H_5 \cdot COH$ , verwandelt. Dies geschieht, indem man ein Gemisch von 1 Th. Benzylchlorid, 1.4 Th. Bleinitrat und 10 Th. Wasser 3—4 Stunden am Rückflusskühler kocht und während des Kochens einen langsamen Strom von Kohlensäure durch den Kochapparat leitet. Nach beendigter Einwirkung unterwirft man die Masse direct der Destillation und sammelt den mit den Wasserdämpfen übergegangenen Benzaldehyd.

Oder man stellt die Zimmtsäure technisch dar, indem man das auf oben beschriebene Weise gewonnene Benzaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Endlich geht man auch von dem zweifach gechlorten Toluol aus, dem sogenannten Benzalchlorid,  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ , indem man dieses mit Natriumacetat auf  $180-200^\circ$  erhitzt.

Die Zimmtsäure,  $C_9H_8O_2$ , ist structurtheoretisch als die Phenylacrylsäure,  $C_6H_5 \cdot CH = CH - CO \cdot OH$ , zu betrachten. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in heissem Wasser und in Alkohol. Sie ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und bei sehr raschem Erhitzen auch fast unzersetzt destilliren. Bei wiederholter langsamer Destillation dagegen spaltet sich die Zimmtsäure völlig in Styrol und Kohlensäureanhydrid:



Dieselbe Spaltung erleidet die Zimmtsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzkalk oder mit Wasser unter Druck auf  $200^\circ$ . Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd wird sie in Benzoësäure und Essigsäure gespalten unter Entwicklung von Wasserstoff:



Ihrem Charakter als Acrylsäure entsprechend wird die Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff bei der Behandlung mit Natriumamalgam in die Hydrozimmtsäure oder Phenylpropionsäure,  $C_9H_{10}O_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 - COOH$ , übergeführt.

Gleich Wasserstoff addirt die Zimmtsäure auch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff und geht dabei in die Säuren: Chlorhydrozimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CHCl - CH_2 - COOH$ , Bromhydrozimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CHBr - CH_2 - COOH$  und Jodhydrozimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CHI - CH_2 - COOH$ , über. Ferner vereinigt sie sich mit unterchloriger Säure zu der mit 1 Molekül  $H_2O$  in rhombischen Tafeln der Formel  $C_9H_8O_2 \cdot CH \cdot OH - CH \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CO} \cdot OH \end{matrix}$  krystallisirenden Phenylchlormilchsäure.

Durch Behandlung der Zimmtsäure mit rauchender Schwefelsäure gelangt man zu der Sulfosäure  $C_9H_7(SO_3H)O_2$ , und bei der Nitrirung mit kalter concen-

trierter Salpetersäure zu zwei isomeren Nitroderivaten der empirischen Formel  $C_9H_7(NO_2)_2O_2$ , der Ortho- und der Paranitrozimmtsäure, welche bei der Oxydation beziehungsweise Ortho- und Paranitrobenzoësäure geben. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, Chromsäure, verdünnter Salpetersäure geht die Zimmtsäure zunächst in Benzaldehyd und sodann in Benzoësäure über.

Die Zimmtsäure enthält nur eine Carboxylgruppe, sie ist demnach eine einbasische Säure und bildet daher nur eine Reihe von Salzen. Die Ester der Zimmtsäure lassen sich nach den üblichen Methoden darstellen (s. Ester, Bd. IV, pag. 113).

Die technisch gewonnene Zimmtsäure dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung des künstlichen Indigoblaus (s. Bd. V, pag. 417).

Isomer mit der Zimmtsäure ist die Atropasäure (Bd. II, pag. 4), polymer sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäuren.

Als Oxyzimmtsäuren,  $C_9H_8O_3$ , sind zu betrachten die Cumarsäure, die Metacumarsäure und die Paracumarsäure.

Erstere, die Cumarsäure oder Orthoximmtsäure, findet sich unter anderem neben Melilotsäure in *Melilotus officinalis*, bildet farblose, bei  $203^\circ$  schmelzende Nadeln und wird erhalten beim Kochen des Cumarins (Bd. III, pag. 329) mit starker Kalilauge.

Als Dioximmtsäuren,  $C_9H_8O_4$ , sind die Kaffeesäure und die Umbellsäure aufzufassen. Die Kaffeesäure findet sich in *Conium maculatum* und in *China cuprea* und wird erhalten durch Kochen von Kaffeegerbsäure oder alkoholischem Kaffeeauszug mit Kalilauge und Fällung aus der Lösung durch Salzsäure. Sie bildet gelbliche, schwer lösliche Blättchen. Die Umbellsäure wird erhalten durch Kochen ihres Anhydrids Umbelliferon,  $C_9H_6O_4$ , welches bei der trockenen Destillation des Galbanums und anderer Umbelliferenharze gebildet wird, mit Kalilauge und Auscheiden durch eine Mineralsäure. Jahn.

**Zimmtsäureäthylester**,  $C_2H_5 \cdot C_9H_7O_2$ , liess sich bis jetzt nur durch Aetherifizierung der Zimmtsäure gewinnen. Nach einer von L. CLAISEN in München entdeckten Methode lässt sich Zimmtsäureäthylester direct aus Benzaldehyd, ohne Isolirung der Zimmtsäure, gewinnen, wenn man auf Essigäther, in welchem metallisches Natrium suspendirt ist, Benzaldehyd einwirken lässt.

Die Reaction verläuft leicht und glatt und es erscheint bei dem geringen Verbrauch von Natrium dieses Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäureäthylester billiger, als jedes bisher bekannte Verfahren. Da die Darstellung der Nitrozimmtsäure am besten durch Nitrirung des Aethyläthers der Zimmtsäure, nicht der Zimmtsäure selber, geschieht, so bietet dieses neue Verfahren eine wesentliche Vereinfachung der Synthese der o-Nitrophenylpropionsäure, respective des Indigos.

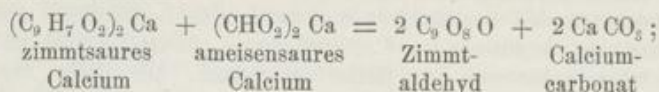
Man verfährt nach dem den Farbwerken vormals MEISTER LUCIUS & BRÜNING in Höchst a. M. zum Patent angemeldeten Verfahren wie folgt:

„Zu Essigäther (alkoholfrei, etwa 5—6 Mol.), in Eiswasser gekühlt, fügt man fein geschnittenes Natrium (1 Atom), dazu lässt man Benzaldehyd allmählig zufließen, so dass die Reaction nie zu lebhaft wird. Wenn alles metallische Natrium verschwunden ist, wird eine dem Natrium entsprechende Menge Essigsäure zugesetzt. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet man hierauf den Aether ab, trennt die ölige Schicht ab, trocknet mit Chlorealcium, destillirt den Essigäther aus dem Wasserbade ab und rectificirt den Aether, der gleich sehr constant (bei etwa  $260-275^\circ$ ) übergeht.

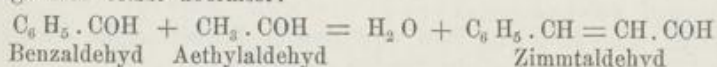
Das Product soll zur Darstellung des künstlichen Indigos dienen.

**Zimmtsäurealdehyd**, Zimmtaldehyd, Phenylacrolein,  $C_9H_8O$  oder  $C_6H_5 \cdot CH = CH - COH$ , ist eine farblose, zimmartig riechende und scharf aromatisch schmeckende Flüssigkeit von 1.04 spec. Gewicht bei  $15^\circ$ . Der Zimmtaldehyd ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, unter gewöhnlichem Druck für sich der Destillation unterworfen, siedet er jedoch erst bei  $220-225^\circ$ , und zwar unter theilweiser Zersetzung. Im luftverdünnten Raume ist er ohne Zersetzung destillirbar.

Der Zimmtsäurealdehyd bildet den hauptsächlichsten Bestandtheil des ätherischen Zimmt- und Ceylonzimmtöls. Er entsteht durch gelinde, vorsichtige Oxydation des Zimmtalkohols, durch Destillation eines Gemenges von zimmtsäurem und ameisensaurem Calcium:

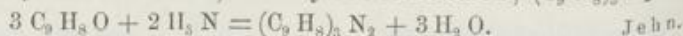


ferner durch Aneinanderlagerung von Benzaldehyd und Acetaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser, wenn man das Gemisch der beiden Aldehyde entweder mit Chlorwasserstoff sättigt oder mehrere Tage lang mit verdünnter Natronlauge sich selbst überlässt:



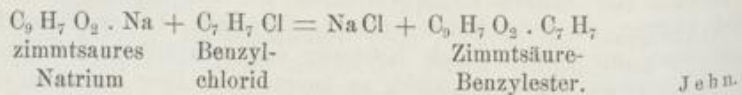
Die Darstellung des Zimmtsäurealdehyds beruht auf der Eigenschaft der Aldehyde, sich mit Alkalibisulfiten zu Doppelverbindungen zu vereinigen. Man schüttelt zu diesem Zweck ätherisches Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit, presst die ausgeschiedenen Krystalle der Doppelverbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O.NaHSO}_3$  ab, wäscht sie mit Alkohol, zerlegt sie unter möglichster Abhaltung der Luft mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt den Zimmtaldehyd im luftverdünnten Raume über.

Durch Oxydationsmittel wird der Zimmtaldehyd in Benzaldehyd und Benzoesäure übergeführt. Schon an der Luft wird er bald oxydirt, wird rasch gelb und geht unter theilweiser Verharzung allmählig in Zimmtsäure über. Bei der Behandlung mit trockenem Ammoniakgas bildet sich unter Wasserabspaltung eine bei  $107^\circ$  schmelzende krystallinische Base, das Hydrocinnamid,  $(\text{C}_9\text{H}_9)_2\text{N}_2$ :



**Zimmtsäure-Benzyläther**, Cinnamein, Zimmtsäure-Benzylester,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2 - \text{C}_7\text{H}_7$ , bildet glänzende, aromatisch riechende Prismen, welche bei  $39^\circ$  schmelzen. Das Cinnamein ist im Peru- und Tolubalsam, sowie in kleiner Menge auch im Styrax enthalten.

Künstlich wird es dargestellt durch Erhitzen von zimmtsäurem Natrium mit Benzylchlorid:



**Zimmtsäurephenylpropylester**,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2$ , findet sich im Storax. Rein gewinnt man ihn durch Reduction einer alkoholischen Lösung von Styracindibromid mit Zink und Schwefelsäure. Eine nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit.

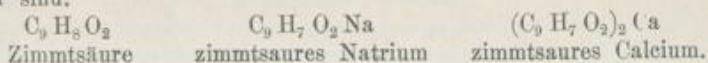
**Zimmtsäure-Zimmtäther**, **Zimmtsäure-Styryläther**, **Styracin**,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2 - \text{C}_9\text{H}_9$ , bildet feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, welche bei  $44^\circ$  schmelzen, in Wasser unlöslich und schwer löslich in kaltem Alkohol sind. Das Styracin findet sich im Styrax und Perubalsam. Es wird erhalten durch Digestion des Styrax mit verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, bis das ungelöst zurückbleibende Styracin farblos geworden ist. Es wird dann mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus heissem Alkohol oder Aetheralkohol umkrystallisirt.

Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt der Zimmtsäure-Zimmtäther in Zimmtsäure und Zimmtalkohol (s. d.); bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure liefert er Benzaldehyd und Benzoesäure. Jehn.

**Zimmtsäure Salze**, Cinnamylate. Die meisten zimmtsäuren Salze sind krystallisirbar. Sie leiten sich von der einbasischen Zimmtsäure ab durch Ersatz des Wasserstoffes der Carboxylgruppe durch Metall, wobei je nach der Werthig-



keit des betreffenden Metalles ein oder mehrere Moleküle Säure zur Salzbildung erforderlich sind.



Die zimmtsaurer Alkalisalze sind in Wasser leicht, die Salze der Erdalkalimetalle schwer löslich und die der Schwermetalle schwer löslich oder unlöslich. Die wässerigen Lösungen der Cinnamylate werden durch Eisenchlorid gelb gefärbt.

Die in Wasser löslichen Cinnamylate werden gewonnen durch Neutralisation der freien Säure durch die Metallhydroxyde, die in Wasser unlöslichen durch Wechselwirkung zwischen Alkalieinnamylat- und den entsprechenden Metallsalzlösungen.

Jehn.

**Zinalin** ist ein gelber Theerfarbstoff, welcher bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Rosanilinlösung entsteht. Das Zinalin findet keine Verwendung.

Benedikt.

**Zinco-Ferrum cyanatum**, s. *Zincum ferrocyanatum*, pag. 513.

**Zincum.** Bläulichweisses, stark glänzendes Schwermetall von blätterigkrystallinischem Gefüge, bei langsamem Erkalten in hexagonalen Pyramiden krystallisirend. Specifisches Gewicht 6.9—7.2, Schmelzpunkt 433°. An trockener Luft verändert sich das Zink nicht, an feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer weissgrauen Schicht von Zinksubcarbonat. Wird das Metall an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit blendendem Licht zu Zinkoxyd, welches in lockeren, weissen Flocken erhalten und daher *Lana philosophica* genannt wird. Gegen 1000° verdampft das Metall und lässt sich bei Luftabschluss destilliren. In der Glühhitze zersetzt das Metall Wasser. Verdünnte Säuren lösen das Zink unter Entbindung von Wasserstoff; diese Einwirkung geht besonders dann leicht vor sich, wenn das Metall nicht völlig rein ist. Um eine lebhaft Gasentwicklung auch bei Verwendung eines reinen Zinks hervorzurufen, fügt man demselben eine sehr kleine Menge Platin in Form des Chlorides bei. Wirkt nicht genügend verdünnte, heisse Schwefelsäure auf das Zink ein, so findet zu Folge einer theilweisen Reduction der Schwefelsäure durch den entwickelten Wasserstoff die Bildung von Schwefelwasserstoff statt. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst das Metall unter Entwicklung von schwefeliger Säure zu Zinksulfat. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zink wird Zinknitrat gebildet, während der entwickelte Wasserstoff im statu nascendi eine Reduction der überschüssigen Salpetersäure je nach der Temperatur und Concentration derselben zu Stickoxyd, Stickoxydul, ja selbst Stickstoff und Ammoniak veranlasst. Kali- oder Natronlauge nehmen das Zink, besonders bei Gegenwart anderer Metalle, unter Wasserstoffentwicklung auf, indem Zinkoxydkalium oder -Natrium entstehen.

Das Zink fällt eine grosse Anzahl Schwermetalle aus ihren Lösungen aus, z. B. Kupfer, Blei, Quecksilber, Cadmium, Platin, Silber u. s. w.; nicht gefällt werden Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel u. s. w. Das Zink kommt in den Handel in Form von Blöcken oder Kolben, in gekörnter Form unter dem Namen *Zincum granulatum*, in 4—5 mm dicken Stäben als *Zincum in bacillis*, geraspelt als *Zincum raspatum*, in Pulverform als Zinkstaub. Es kann verunreinigt sein mit Blei, Cadmium, Kupfer, Eisen, Arsen, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff u. s. w.

**Identitätsreactionen:** Im Glasröhrchen erhitzt schmilzt es und überzieht sich dabei mit einer grauen Haut, bei stärkerer Hitze verflüchtigt sich ein kleiner Theil, wobei der Dampf theilweise zu wolligem, in der Hitze gelb aussehendem, beim Erkalten weiss werdenden Zinkoxyd verbrennt. Auf der Kohle vor dem Löthrohr verbrennt es mit bläulichweisser Flamme und weissem Rauche zu Zinkoxyd, welches die Kohle als Beschlag bedeckt. Salzsäure löst es unter Wasserstoffentwicklung zu farblosem Zinkchlorid, in welcher Lösung Kalium- und Natriumhydroxyd einen weissen gelatinösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels

löslichen Niederschlag von Zinkhydroxyd, Ammoniak einen gleichen, im Ueberschuss des Fällungsmittel ebenfalls löslichen Niederschlag bewirken, während Natriumcarbonat einen weissen Niederschlag von basischem Zinkcarbonat (unter Entwicklung von Kohlensäure), Schwefelammon einen weissen Niederschlag von Zinksulfid hervorruft. Kaliumferrocyanid fällt aus der Lösung weisses, in Ammoniak und in verdünnter Salzsäure unlösliches Zinkferrocyanid.

Symbol und Atomgewicht: Zn = 65.

Gewinnung: s. Zink, pag. 525.

Gebrauch. Medicinische Anwendung findet das Zink in metallischer Form nicht, wohl aber als Reagens. Pharm. Germ. II. liess ein chemisch reines Zink zum Nachweis von Arsen in der Weise benutzen, dass das mit Säuren entwickelte Gas auf ein mit concentrirter Silbernitratlösung getränktes Stückchen Filtrirpapier einwirkt. Wurde auf demselben nach einer gewissen Zeit die benetzte Stelle gelb gefärbt oder ging die Färbung von der Peripherie aus in Braun bis Schwarz über, so wurde auf eine Verunreinigung des untersuchten Körpers mit Arsen geschlossen. Diese ausserordentlich scharfe und empfindliche GUTZEIT'sche Arsenreaction liess jedoch nur dann einen untrüglichen Schluss zu, wenn ein wirklich chemisch reines Zink zur Anwendung gelangte. Ein solches ist aber im Handel sehr selten anzutreffen; erweist sich ein Zink arsenfrei, so ist es nicht selten mit Schwefel oder Phosphor verunreinigt, und beide Körper wirken durch den in diesem Falle sich gleichzeitig entwickelnden Schwefel- oder Phosphorwasserstoff verändernd auf die Silbernitratlösung ein und verhindern somit eine sichere Beurtheilung der Reaction. — S. auch Zink. H. Thoms.

**Zincum aceticum**, Zinkacetat, essigsäures Zinkoxyd, Acétate de Zinc, Acetate of Zinc.

Darstellung: 100 Th. käuflichen eisenfreien Zinkoxyds werden mit 250 Th. Wasser und 500 Th. verdünnter Essigsäure (spec. Gew. 1.064) gemischt und mit einigen Stückchen (10—15 Th.) reinen Zinks (zur Ausfällung etwa vorhandenen Bleis) mehrere Stunden lang erwärmt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation bei Seite gestellt, die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und letztere unter Zusatz von etwas Essigsäure zur weiteren Krystallisation eingedampft. Man darf aus nicht zu concentrirter Lösung auskrystallisiren lassen, da in diesem Falle ein krystallwasserärmeres (mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O) Präparat erhalten wird. Die gewonnenen Krystalle werden auf Fliesspapier ausgebreitet und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften: Farblose, glänzende, schiefe rhombische Tafeln von blätterigem Gefüge, welche in 3 Th. kalten, in 2 Th. heissen Wassers und in 36 Th. Weingeist löslich sind. Sie reagiren schwach sauer, zeigen einen sehr schwachen Essigsäuregeruch, schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, verlieren an der Luft Wasser und Essigsäure und werden dadurch allmählig undurchsichtig. Sie lösen sich dann in Wasser trübe auf unter Abscheidung von basisch-essigsäurem Zinkoxyd.

Identitätsreactionen: Die schwach sauer reagirende, wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung dunkelroth gefärbt (Acetatreaction) und gibt mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser wird aus dieser Lösung weisses Zinksulfid gefällt.

Formel:  $(C_2H_3O_2)_2Zn + 3H_2O = 237$ .

Prüfung: Die wässrige Lösung (1 + 9) werde durch überschüssigen Schwefelwasserstoff rein weiss gefällt; ist der Niederschlag gelblich gefärbt, so ist an eine Verunreinigung mit Cadmiumsalz zu denken, eine dunkle Färbung des Niederschlages würde auf einen Gehalt des Zinkacetats an Blei oder Cupriacetat deuten. Die vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Verdampfen einen Rückstand nicht hinterlassen und concentrirt durch Schwefel-

säure eine Schwärzung, welche auf eine zur Herstellung des Acetats verwendete unreine Essigsäure hindeuten würde, nicht erleiden.

Aufbewahrung: Vorsichtig, in wohlverschlossenen Gefässen.

Gebrauch: Innerlich zu 0.03—0.3 mehrmals täglich als beruhigendes Mittel bei nervösen Zuständen, 0.5—1.5 g als Brechmittel, äusserlich als Adstringens zu Augenwässern, Einspritzungen (bei Gonorrhoe in 0.5 bis 1procentiger Lösung), Verbänden u. s. w.

H. Thoms.

**Zincum carbonicum**, *Zincum subcarbonicum*, Zinkcarbonat, Zinksubcarbonat, basisches kohlenensaures Zinkoxyd, Carbonate de Zinc, Carbonate of Zinc.

Darstellung: 100 Th. des reinen krystallisirten Zinksulfats werden in 2000 Th. Wasser gelöst, die Lösung bis zum Kochen erhitzt und mit einer heissen Lösung von 115 Th. krystallisirten Natriumcarbonats in 2000 Th. Wasser versetzt. Man lässt den Niederschlag absitzen, decantirt, giesst heisses Wasser auf, decantirt nochmals, bringt schliesslich auf ein Colatorium und wäscht so lange mit heissem Wasser aus, bis die abtropfende Flüssigkeit eine Schwefelsäure-reaction nicht mehr zeigt. Man trocknet hierauf an einem warmen Orte.

Eigenschaften: Lockeres, weisses Pulver, welches sich in Säuren unter Aufbrausen löst.

Identitätsreactionen: In der mit Salzsäure oder Schwefelsäure bewirkten Lösung rufen Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak Niederschläge hervor, welche im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind; auf Zusatz von Schwefelwasserstoff fällt aus diesen Lösungen weisses Zinksulfid aus.

Formel:  $2\text{ZnCO}_3 + 3\text{Zn(OH)}_2$ .

Prüfung: Die mit Säure hergestellte Lösung wird auf fremde Metalle, wie unter *Zinc. aceticum* angegeben, untersucht.

Gebrauch: Das Zinkcarbonat wird als solches medicinisch wohl kaum verwendet; es dient zur Herstellung des Zinkoxyds und einiger Zinksalze.

H. Thoms.

**Zincum chloratum**, *Zincum muriaticum*, *Zincum oxydatum hydrochloratum*, *Butyrum Zinci*, Zinkchlorid, Chlorzink, salzsaures Zinkoxyd, Chlorure de Zinc, Chloride of Zinc.

Darstellung: Entweder dient hierzu das rohe Zinkoxyd oder das metallische Zink. In ersterem Falle reibt man 100 Th. des Oxydes mit dem dreifachen Gewicht Wasser an und löst nebst einer kleinen Menge des Metalles (circa 5 Th.) in 380 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1.124), lässt absitzen, decantirt und filtrirt durch Glaswolle. Verwendet man Metall zur Lösung, so übergiesst man dieses mit Salzsäure (spec. Gew. 1.124), welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, und zwar nimmt man einen kleinen Ueberschuss an Zink, um zu verhüten, dass Blei und Kupfer in Lösung gehen, oxydirt in der klar abgegossenen Lösung das Eisen mit Chlor und bewirkt durch eingerührtes reines Zinkoxyd eine Fällung des Eisens, giesst wiederum klar ab und dampft die Lösung an einem vor Staub geschützten Ort zunächst über freiem Feuer unter stetem Umrühren schnell ein, gibt, nachdem die Masse bereits breiförmig geworden, noch eine kleine Menge freier Salzsäure hinzu und trocknet sodann im Dampfbade aus. Die noch warme, trockene Masse zerreibt man mit einem erwärmten porzellanenen Pistill, stellt sie über Aetzkalk zum völligen Austrocknen auf und füllt sie in kleine, trockene und erwärmte Flaschen ein, deren Oeffnungen nach dem Zukorken mit Paraffin überzogen werden.

Eigenschaften: Weisses, an der Luft leicht zerfliessliches Pulver oder bröcklige Masse, welche stark ätzend wirkt. Das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes beträgt 2.75. In Wasser und Weingeist leicht löslich. Zu Folge eines geringen Gehaltes an basischem Salz löst sich das Zinkchlorid zumeist trübe; auf Zusatz einer geringen Menge Salzsäure klärt sich jedoch die Flüssigkeit. Erhitzt schmilzt es und verflüchtigt sich grösstentheils unzersetzt, meist

einen kleinen Rückstand von basischem Salz hinterlassend. Die wässrige Lösung reagirt sauer und besitzt einen unangenehmen, ätzenden Geschmack. Versetzt man die sehr concentrirte Lösung mit etwas Salzsäure und überlässt an einem völlig lufttrockenen Orte der Ruhe, so scheidet sich ein mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Zinkchlorid in octaëdrischer Form ab.

Identitätsreactionen: Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer, wird durch Schwefelammon weiss gefällt und gibt sowohl mit Silbernitratlösung, wie mit Ammoniakflüssigkeit weisse, im Ueberschuss der letzteren lösliche Niederschläge.

Formel:  $ZnCl_2 = 136$ .

Prüfung: Die Lösung des Zinkchlorids in einer gleichen Menge Wasser sei klar und farblos, der bei Zusatz der dreifachen Menge Weingeist entstehende flockige Niederschlag verschwinde durch einen Tropfen Salzsäure. Die wässrige Lösung (1 + 9) soll nach Zusatz von Salzsäure weder durch Baryumnitrat getrübt (schwefelsaures Salz), noch durch Schwefelwasserstoffwasser gefärbt werden (fremde Metalle). 1g Zinkchlorid muss mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak eine klare Lösung geben, in welcher durch überschüssigen Schwefelwasserstoff ein reiner weisser Niederschlag entsteht, während das Filtrat nach dem Abdampfen und Glühen einen Rückstand nicht hinterlassen darf.

Aufbewahrung: Vorsichtig in kleinen, wohlverschlossenen Gläsern.

Gebrauch: Aeusserlich als Aetzmittel, zu Verbandwässern, Einspritzungen, als Waschmittel. Die innerliche Anwendung in Gaben zu 0.003—0.005 g mehrmals täglich bei Syphilis, scrophulösen Leiden, chronischen Hautausschlägen, Krebs u. s. w. ist fast ganz verlassen worden. In Vereinigung mit Zinkoxyd bildet das Zinkchlorid eine sehr feste Masse, welche als Zahnkitt Verwendung findet.

H. Thoms.

**Zincum cyanatum**, *Zincum hydrocyanatum*, *Zincum cyanatum sine Ferro*, Zinkcyanid, Cyanzink, blausaures Zink.

Darstellung: Man versetzt eine Lösung von 10 Th. Zinkchlorid in 80 Th. Wasser mit einer solchen von 10 Th. Cyankalium in 100 Th. Wasser, fügt zu der Mischung noch  $2\frac{1}{2}$  Th. verdünnter Essigsäure, lässt den Niederschlag nach mehrmaligem Aufrühren gut absitzen, wäscht decantirend aus, bringt auf ein Filter und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Abfliessende mit Silbernitratlösung nur noch eine opalisirende Trübung gibt. Der Niederschlag wird hierauf bei gelinder Wärme getrocknet.

Nach einer anderen Darstellungsmethode versetzt man eine Lösung von 10 Th. krystallisirten Zinkacetats in 100 Th. Wasser mit einer kalten Blausäurelösung, welche durch Destillation aus 13.5 Th. gelben Blutlaugensalzes, 30 Th. Wasser und 7 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure (diese vorher mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt) erhalten worden ist.

Eigenschaften: Weisses, amorphes, fast geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit Mineralsäuren unter Entwicklung von Blausäuregeruch zersetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist. Beim Glühen an der Luft hinterbleibt Zinkoxyd.

Identitätsreactionen: Die mit Salzsäure bewirkte Lösung gibt auf Zusatz von Ferro-Ferrisalzlösung eine Abscheidung von Berlinerblau. Durch Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak entsteht in der Lösung ein Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Formel:  $Zn(CN)_2 = 117$ .

Prüfung: Mit Wasser geschüttelt darf das Filtrat auf Zusatz von Baryumnitratlösung nach Hinzufügung einer kleinen Menge Salzsäure nicht verändert, auf Zusatz von Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden. Die Reinheit des zur Darstellung des Präparates verwendeten Zinkes ergibt sich aus den unter *Zincum aceticum* mitgetheilten Reactionen.

Aufbewahrung: Sehr vorsichtig in gut verschlossenen Gefässen.

Gebrauch: Früher in Gaben zu 0.005—0.01 mehrmals täglich bei Nervenleiden, Epilepsie, Hysterie angewendet. Eine alte gesetzliche Vorschrift besagt, dass der Arzt das Zinkcyanid nur mit der Bezeichnung *sine ferro* verschreiben solle; fehlt dieser Hinweis, so wäre *Zincum ferrocyanatum* zu verabfolgen.

H. Thoms.

**Zincum ferrocyanatum**, *Zincum ferrohdrocyanicum*, *Zincum borussicum*, *Zincum cyanatum cum Ferro*, *Zincum zooticum*, Zinkferrocyanid, Ferrocyanzink, Zinkeisencyanür.

Darstellung: 6 Th. krystallisirten gelben Blutlaugensalzes werden in 60 Th. Wasser gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 8 Th. krystallisirten Zinksulfats in 200 Th. Wasser versetzt. Der Niederschlag wird nach dem Absetzen decantirt und ausgewaschen, sodann auf ein Filter gebracht und solange mit Wasser übergossen, als das Abfließende noch mit Baryumchloridlösung eine Schwefelsäurereaction zeigt. Der Niederschlag wird an einem lauwarmen Orte getrocknet und zu Pulver zerrieben.

Eigenschaften: Weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Kali- und Natronlauge lösen es.

Identitätsreactionen: Die mit Kalilauge bewirkte Lösung, mit Ferrisalzlösung versetzt und mit Salzsäure übersättigt, gibt eine Abscheidung von Berlinerblau.

Formel:  $Zn_2Fe(CN)_6 + 3H_2O = 396$ .

Prüfung: Das Zinkferrocyanid soll beim Schütteln mit verdünnter Essigsäure ein Filtrat geben, welches beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlässt. Wird das Präparat mit Essigsäure angefeuchtet und mit Schwefelwasserstoff übergossen, so darf eine Färbung nicht eintreten.

Gebrauch: In Gaben zu 0.05—0.1 innerlich in ähnlichen Fällen, bei welchen Zinkoxyd indicirt ist. Eine Cyanwirkung kommt wegen der Unlöslichkeit des Präparates nicht zur Geltung.

H. Thoms.

**Zincum jodatum**, Zinkjodid, Jodzink, Jodure de Zinc, Jodide of Zinc.

Darstellung: Zink und Jod werden zusammengerieben und der Sublimation unterworfen, wobei das Zinkjodid in farblosen Nadeln erhalten wird. Auf nassem Wege stellt man es dar, indem 3 Th. Jod in 10 Th. Wasser suspendirt und unter Umschütteln und schwachem Erwärmen, um die Reaction einzuleiten, nach und nach mit 1 Th. granulirtem Zink versetzt werden. Ist die über dem überschüssigen Zink befindliche Flüssigkeit farblos geworden, so kann die Reaction als beendet angesehen werden. Man filtrirt die Flüssigkeit durch Glaswolle und dampft sie entweder — am besten im Vacuum — zur Krystallisation ein (es scheiden sich farblose, sehr hygroskopische, octaëdrische Krystalle aus) oder dickt im Wasserbade bei gelinder Wärme zur Trockne ein. Das trockene Salz wird noch warm in erwärmte, kleine trockene Flaschen gefüllt und deren Oeffnung mit paraffin-getränktem Kork verschlossen.

Eigenschaften: Zinkjodid bildet entweder farblose octaëdrische Krystalle oder eine weisse, sehr hygroskopische Salzmasse, welche sich leicht in Wasser und Weingeist löst und, unter Luftabschluss erhitzt, sich unzersetzt verflüchtigen lässt.

Identitätsreactionen: Das Salz löst sich leicht in Wasser, in welcher Lösung auf Zusatz von Silbernitratlösung gelblichweisses Silberjodid gefällt wird. Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak bewirken in der Lösung weisse Fällungen, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen. Auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu diesen Lösungen fällt weisses Zinksulfid aus.

Formel:  $ZnJ_2 = 319$ .

Prüfung: Es haben die für Zinkchlorid angegebenen Reactionen auch hier Gültigkeit.

Aufbewahrung: Vorsichtig in kleinen, wohlverschlossenen Gläsern.

Gebrauch: Wurde früher als Aetzmittel angewendet in gleicher Weise und bei denselben Leiden, für welche das Zinkchlorid indicirt ist. Ferner findet das Zinkjodid Anwendung zur Herstellung der Jodzinkstärkelösung, des *Liquor Amyli* des deutschen Arzneibuches (Bd. VI, pag. 332).  
H. Thoms.

**Zincum lacticum**, Zinklactat, milchsaures Zink, Lactate de Zinc, Lactate of Zinc.

Darstellung: s. Bd. VII, pag. 29 unter Milchsäure.

Eigenschaften: Kleine, glänzende, sauer reagirende, zu Krusten vereinigte, nadelförmige Krystalle oder ein krystallinisches Pulver, welches in 58—60 Th. kalten und in 6 Th. kochend heissen Wassers löslich ist, nur wenig in Weingeist.  
Formel:  $(C_3 H_5 O_3)_2 Zn + 3 H_2 O = 297$ .

Prüfung: Die wässrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoff rein weiss gefällt, durch Baryumnitratlösung und Silbernitratlösung nicht getrübt werden. Beim Uebergiessen des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure darf höchstens eine leichte Braunfärbung, keine Schwärzung stattfinden.

Aufbewahrung: Vorsichtig und in gut verschlossenen Gefässen.

Gebrauch: Von HERPIN wurde das Zinklactat als Mittel gegen Epilepsie empfohlen. Dosis 0.03—0.06 mehrmals täglich. Aeusserlich wird es angewendet zu Augewässern, Einspritzungen, Waschungen u. s. w.  
H. Thoms.

**Zincum oxydatum**. In den medicinischen Gebrauch wird sowohl das auf trockenem Wege hergestellte, käufliche, unreine Zinkoxyd (für äusserliche Zwecke), als auch das auf nassem Wege bereitete reine Zinkoxyd (zur innerlichen Anwendung) gezogen.

1. **Zincum oxydatum venale**, *Zincum oxydatum crudum*, *Flores Zinci*, *Cerussa zincica*, *Lana philosophica*, käufliches Zinkoxyd, Zinkweiss.

Darstellung: Beim Erhitzen von Zink an der Luft zum Glühen verbrennt das Metall mit blendend-bläulichweisser Flamme zu Zinkoxyd, welches in lockeren Flocken (daher *Lana philosophica*) niederfällt.

Eigenschaften: Je nach der Reinheit des zur Verbrennung gelangenden Zinkmetalls ist das Product der Verbrennung, das Zinkoxyd, mehr oder weniger mit fremden Metallen verunreinigt und daher auch hinsichtlich seines Aussehens und seiner sonstigen äusseren Beschaffenheit verschieden. Das beste Zinkweiss des Handels wird mit dem Namen „Schneeweiss“ bezeichnet und bildet ein sehr weisses, feines, amorphes, in verdünnter Essigsäure leicht und vollständig lösliches Pulver.

Identitätsreactionen: In der Glühhitze färbt sich das Zinkoxyd gelb und nimmt nach dem Erkalten wieder eine weisse Färbung an. Die mit Salzsäure bewirkte Lösung gibt die unter Zinkchlorid angegebenen, für das Zink charakteristischen Reactionen.

Prüfung: In verdünnter Essigsäure löse sich das käufliche oder rohe Zinkoxyd ohne Aufbrausen (Prüfung auf Carbonat). Der in dieser Lösung durch Kali-, Natronlauge oder Ammoniak entstehende Niederschlag muss sich im Ueberschuss der Lauge zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit auflösen. Fügt man zu derselben einen Ueberschuss an Schwefelwasserstoff, so muss ein rein weisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag von Schwefelzink entstehen. Ein Blei-, Eisen- oder Cadmiumgehalt würde eine Färbung des Niederschlages bewirken. Zur besonderen Prüfung auf Blei verfährt man nach BILTZ folgender Weise: 0.2g Zinkoxyd, in 2g warmer verdünnter Essigsäure gelöst, dürfen nach dem Erkalten durch Kaliumjodid nicht verändert werden — eine gelbliche Trübung würde von gebildetem Bleijodid herrühren.

Gebrauch: In der Medicin äusserlich zu Streupulvern, Salben und Pasten, in der Technik besonders als Malerfarbe.

2. **Zincum oxydatum purum**, *Zincum oxydatum*, *Zincum oxydatum via humida paratum*, reines Zinkoxyd, Zinkoxyd, Oxyde de Zinc, Oxyde of Zinc.

**Darstellung:** Trockenes basisch-kohlensaures Zinkoxyd (s. *Zincum carbonicum*) wird zerrieben und in einem bedeckten Tiegel unter häufigerem Umrühren so lange schwach geglüht, bis beim Eintragen einer Probe in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure ein Aufbrausen nicht mehr stattfindet. Man lässt hierauf erkalten und füllt das Präparat in gut zu verschliessende Flaschen ein.

**Eigenschaften:** Ein gelblichweisses, zartes, amorphes, in Wasser unlösliches, in verdünnter Essigsäure lösliches Pulver. Beim Erhitzen wird es vorübergehend dunkler gelb gefärbt.

**Identitätsreactionen:** s. *Zincum oxydatum venale*, pag. 574.

**Formel:**  $ZnO = 81$ .

**Prüfung:** Schüttelt man Zinkoxyd mit Wasser, so soll das Filtrat durch Baryumnitratlösung oder durch Silbernitratlösung sich nur opalisirend trüben. In 10 Th. verdünnter Essigsäure löse es sich ohne Aufbrausen. Diese Lösung gebe auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak eine klare, farblose Flüssigkeit, welche sich durch Ammoniumoxalatlösung (Kalk) oder Natriumphosphatlösung (Magnesium) nicht trüben darf und beim Ueberschichten mit Schwefelwasserstoffwasser einen rein weissen Niederschlag (Blei und Eisen) abscheiden muss. Nach REICHARDT führt man die Bleiprobe in der Weise aus, dass man das Zinkoxyd mit wenig Wasser anschüttelt, mit Salzsäure löst und nun Schwefelwasserstoffwasser aufschichtet, welches eine braun gefärbte Zone nicht bilden darf.

**Aufbewahrung:** In gut verschlossenen Gefässen, um zu verhindern, dass das Präparat Kohlensäure anzieht.

**Gebrauch:** In Gaben zu 0.05—0.2 mehrmals täglich bei chronischen Neurosen (Chorea, Epilepsie) und vielen krampfhaften Leiden.

H. Thoms.

**Zincum permanganicum, Zincum hypermanganicum, Zinkpermanganat, Zinkhypermanganat, übermangansaures Zink, Permanganate de Zinc, Permanganate of Zinc.**

**Darstellung:** Man fügt zu einer Lösung von 9 Th. Baryumpermanganat in 90 Th. Wasser unter Umrühren eine Lösung von 7 Th. krystallisirten Zinksulfats in 50 Th. Wasser, lässt das Baryumsulfat absitzen und dampft die klar abgossene Flüssigkeit im Vacuum ein.

**Eigenschaften:** Dunkelroth gefärbte, tafelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen und sehr zersetzlich sind. Das spec. Gew. einer 10procentigen Zinkpermanganatlösung bei 15° beträgt nach BIEL 1.101.

**Formel:**  $Mn_2O_3 \cdot Zn = 303$ .

H. Thoms.

**Zincum phosphoricum, Zinkphosphat, phosphorsaures Zinkoxyd, Phosphate de Zinc, Phosphate of Zinc.**

**Darstellung:** Man löst 10 Th. krystallisirten Zinksulfats in 200 Th. Wasser und trägt in die erwärmte Lösung unter Umrühren eine solche von 13 Th. des krystallisirten Dinatriumphosphats in 80 Th. Wasser ein. Man lässt den Niederschlag absitzen, wäscht denselben decantirend aus, bringt ihn auf ein Filter und giesst solange Wasser auf, als noch nach dem Ansäuern des Abfliessenden mit Salpetersäure auf Zusatz von Baryumnitratlösung eine Trübung entsteht. Hierauf trocknet man den Niederschlag bei gelinder Wärme.

**Eigenschaften:** Weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Weingeist nahezu unlöslich ist, hingegen von den Mineralsäuren, Ammoniak und Ammoniumsalzlösungen gelöst wird.

**Identitätsreactionen:** Wird Zinkphosphat in Salmiakgeist gelöst, so entsteht auf Zusatz von Magnesiumsalzlösung ein weisser Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, auf Zusatz von Schwefelwasserstoff wird weisses Zinksulfid gefällt.

**Formel:**  $(PO_4)_2 Zn_3 + 4 H_2 O = 457$ .

**Prüfung:** Zinkphosphat muss in Salmiakgeist völlig und klar löslich sein und auf Zusatz von Schwefelwasserstoff einen rein weissen Niederschlag geben.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Gebrauch: Gegen Epilepsie und andere Nervenkrankheiten in Gaben zu 0.1—0.3 drei- bis viermal täglich.

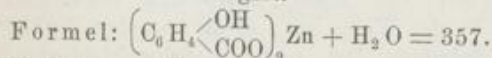
H. Thoms.

**Zincum salicylicum**, Zinksalicylat, salicylsaures Zink, Salicylate de Zinc, Salicylate of Zinc.

Darstellung: 34 Th. Natriumsalicylat und 29 Th. krystallisirten Zinksulfats werden mit 125 Th. Wasser kurze Zeit gekocht. Der nach dem Abkühlen entstehende Krystallbrei wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften: Farbloser, krystallinischer Körper, welcher sich in 25.2 Th. kaltem, leicht in kochendem Wasser, in 36 Th. Aether und in 3.5 Th. Weingeist löst.

Identitätsreactionen: In der wässerigen Lösung entsteht auf Zusatz von Eisenchloridlösung violette Färbung. Beim Glühen des Salzes hinterbleibt Zinkoxyd, welches, in Salzsäure gelöst, die unter Zinkchlorid angegebenen, für Zink charakteristischen Reactionen gibt.



Prüfung: Die wässerige Lösung (1 + 19) darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Auflösen der ausgeschiedenen Salicylsäure durch Weingeist auf Zusatz von Baryumnitratlösung oder Silbernitratlösung keine Trübung zeigen. Das beim Glühen von Zinksalicylat hinterbleibende Zinkoxyd muss die unter *Zincum oxydatum purum* erwähnten Eigenschaften besitzen.

Gebrauch: Innerlich und äusserlich. Für den äusserlichen Gebrauch wird von ITALIE eine Gelatine empfohlen, welche nach folgender Vorschrift bereitet werden soll: *Gelatinae albae part. 8, Aq. destill. p. 30, Glycerini p. 25. Solve leni calore et adde Zinci salicylici p. 5. Post solutionem evapora ad part. 50.*

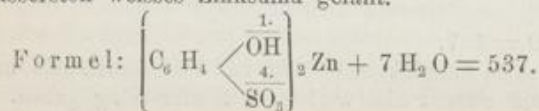
H. Thoms.

**Zincum sulfocarabolicum**, Zincum sulfophenylicum, Zinksulfocarbolat, Zinksulfophenylat, carbolschwefelsaures Zink, phenolsulfosaures Zink, phenylschwefelsaures Zink.

Darstellung: Man schmilzt reine Carbolsäure und fügt zu 100 Th. derselben 115 Th. concentrirter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.84, vermischt gut und überlässt an einem circa 50° temperirten Orte 2—3 Wochen der Ruhe. Man giesst hierauf die Mischung, welche in grösster Menge *p*-Phenolsulfonsäure neben Schwefelsäure und kleinen Mengen *o*-Phenolsulfonsäure enthält, in die dreifache Menge Wasser und trägt soviel reines Baryumcarbonat ein, als zur Sättigung der Säuren erforderlich ist. Man filtrirt hierauf von dem Baryumsulfat ab, zersetzt die Lösung des phenolsulfonsauren Baryums mit der äquivalenten Menge einer Lösung von krystallisirtem Zinksulfat (circa 160 Th.) und fügt so lange von letzterer hinzu, als noch eine Fällung von Baryumsulfat stattfindet, lässt absitzen und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein.

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende, an der Luft verwitternde rhombische Säulen, welche sich in 2 Th. Wasser oder Weingeist zu schwach sauer reagirenden Flüssigkeiten lösen.

Identitätsreactionen: Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchloridlösung violett gefärbt. Auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak zu der Lösung entsteht ein weisser Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Aus diesen Lösungen wird auf Zusatz von Schwefelwasserstoff weisses Zinksulfid gefällt.





**Prüfung:** Die wässrige Lösung des Salzes (1 + 9) soll durch verdünnte Schwefelsäure (Prüfung auf Baryum) oder Ammoniumoxalatlösung (auf Kalk) gar nicht, nach Ph. Germ. II. durch Baryumnitratlösung (auf Zinksulfat) nur schwach getrübt werden. Mit Schwefelammon im Ueberschuss versetzt, scheidet die wässrige Lösung einen rein weissen Niederschlag ab; nach dem Verdampfen des Filtrats hinterbleibt ein Rückstand, welcher in starker Hitze flüchtig sein muss. Nach Ph. Germ. II. sollen 100 Th. beim Glühen nahezu 14.6 Th. Zinkoxyd hinterlassen.

**Aufbewahrung:** Vorsichtig in gut verschlossenen Gefässen.

**Gebrauch:** In gleicher Weise wie Zinksulfat äusserlich zu Umschlägen, Einspritzungen, Waschungen u. s. w.

H. Thoms.

**Zincum sulfuricum**, Vitriolum zincicum purum, Vitriolum album purum, Zinksulfat, schwefelsaures Zinkoxyd, reiner Zinkvitriol, weisser Vitriol, weisser Galitzenstein, Sulfate de Zine, Sulfate of Zine.

**Darstellung:** Man löst rohes, möglichst eisenfreies metallisches Zink in verdünnter Schwefelsäure und unterstützt, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber, die Reaction durch schwaches Erwärmen. Man trägt dafür Sorge, dass ein kleiner Theil Zink im Ueberschuss sich befindet, also ungelöst bleibt, wodurch es vermieden wird, dass Blei oder Kupfer in Lösung gehen. Die so erhaltene Zinksulfatlösung wird zur Entfernung des Eisens am besten mit Mennige erwärmt und hierauf das oxydirte Eisen durch eingeführtes reines Zinkoxyd ausgefällt. Man dampft sodann das Filtrat möglichst concentrirt ein, um das Zinksulfat in klein krystallinischer Form zu erhalten und befreit es am besten mittelst einer Centrifuge von der anhängenden Mutterlauge. Man kann auch Zinkweiss in verdünnter Schwefelsäure lösen, aus der Lösung die verunreinigenden Metalle nach oben beschriebener Methode ausscheiden und die Flüssigkeit zur Krystallisation abdampfen.

**Eigenschaften:** Farblose, in trockener Luft langsam verwitternde, in 0.6 Th. Wasser lösliche, in Weingeist unlösliche, rhombische Prismen, welche mit den Krystallen des Magnesiumsulfats isomorph sind, oder bei rascher Krystallisation in Form kleiner Nadeln krystallisirend. Letztere Gestalt zumeist das Handelspräparat. Die wässrige Lösung des Zinksulfats reagirt sauer. Aus Lösungen, deren Temperatur über 30° liegt, scheidet sich das Salz mit nur 6 Mol. Krystallwasser in monoklinen Krystallen ab.

**Identitätsreactionen:** Die wässrige Lösung des Salzes gibt mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak rufen in der wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Schwefelwasserstoff bewirkt in diesen Lösungen einen weissen Niederschlag von Zinksulfid.

**Formel:**  $ZnSO_4 + 7H_2O = 287$ .

**Prüfung:** Eine Lösung von 0.5 g des Salzes in 10 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit soll klar sein und mit überschüssigem Schwefelwasserstoff eine weisse Fällung geben. Nach Ph. Germ. III. soll das Salz mit Natronlauge kein Ammoniak entwickeln; 2 ccm der wässrigen Zinksulfatlösung (1 + 9), mit 2 ccm Schwefelsäure versetzt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschiehtet, dürfen auch bei längerem Stehen eine gefärbte Zone nicht geben.

Diese Prüfung auf Salpetersäuregehalt hat aus dem Grunde ihre Berechtigung, als zur Oxydation des Eisens, um dasselbe aus Zinkoxyd ausfällen zu können, Salpetersäure angewendet sein konnte, deren Ueberschuss durch Erwärmen der Flüssigkeit nicht wieder vollständig beseitigt war. Die wässrige Lösung des Zinksulfats (1 + 19) soll durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden. Zur Prüfung auf freie Säure lässt Ph. Germ. III. 2 g Zinksulfat mit 10 ccm Weingeist schütteln und nach 10 Minuten filtriren; es muss sich hierbei ein Filtrat ergeben, welches mit 10 ccm Wasser verdünnt, Lackmuspapier nicht verändern darf.

**Aufbewahrung:** Vorsichtig in gut verschlossenen Gefässen.

Gebrauch: Aeusserlich als adstringirendes Mittel zu Einspritzungen (bei Gonorrhoe), Verbänden und Augengewässern. Innerlich als Brechmittel (0.3—0.6 g) bei narcotischen Vergiftungen.

Ph. Germ. III. normirt als grösste Einzelgabe 1 g.

H. Thoms.

**Zincum sulfuricum crudum**, *Vitriolum album*, Zinkvitriol, rohes Zinksulfat, weisser Kupferrauch, Weiss-Kupferroth, weisses Kupferwasser.

Darstellung: Zinkblende (Zinksulfid) wird geröstet, die Masse mit Wasser ausgelangt und zur Krystallisation eingedampft. Man erhält auf diese Weise ein mit den Salzen des Eisens, Kupfers, Cadmiums, Calciums, Magnesiums u. s. w. verunreinigtes Product, welches arzneilich kaum noch verwendet wird.

H. Thoms.

**Zincum tannicum**, Zinktannat, Tanninzink, gerbsaures Zink, Sal Barnitii, Sel de Barnit.

Darstellung: 10 Th. reines Zinkoxyd werden mit 15 Th. Wasser angerieben und mit einer Lösung von 50 Th. Tannin in 100 Th. 45procentigem Weingeist durchmischt (HAGER). Nach Verlauf einer Stunde wird die Mischung auf ein Filter gegeben, mit etwas destillirtem Wasser ausgewaschen und an einem lauwarmen Orte abgetrocknet. Man kann auch das Zinktannat durch Fällung erhalten, indem man Zinksulfat in Wasser löst, soviel Natronlauge hinzufügt, als zum Wiederauflösen des ausgeschiedenen Zinkhydroxyds gerade erforderlich ist, und mit einer wässrigen Tanninlösung versetzt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften: Zinktannat stellt ein gelbliches oder grüngelbliches, in Wasser und Weingeist unlösliches, in verdünnten Mineralsäuren lösliches Pulver dar.

Formel: Zinktannat hat keine constante Zusammensetzung.

Anwendung: Von BARNIT als Specificum gegen Gonorrhoe empfohlen. Aeusserlich zu Einspritzungen als mildes Adstringens, innerlich in Gaben zu 0.1—0.3 mehrmals täglich.

H. Thoms.

**Zincum valerianicum**, Zinkvalerianat, baldriansaures Zink, Valerianate de Zinc, Valériate de Zinc, Valerianate of Zinc.

Darstellung: 1 Th. reines Zinkoxyd wird mit Alkohol zu einem dünnen gleichmässigen Brei angerieben und demselben 3 Th. der officinellen Baldriansäure (s. *Acid. valerianicum*, Bd. I, pag. 95 und Baldriansäure, Bd. II, pag. 121) zugemischt. Die Mischung bleibt unter häufigerem Umrühren bei mässiger Wärme einige Zeit stehen und die hierauf entstandene krystallinische Abscheidung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Man kann das baldriansaure Zink auch durch Umsetzung einer Lösung von Ammoniumvalerianat mit einer solchen von Zinkacetat darstellen. Zu dem Zwecke neutralisirt man 12 Th. der officinellen Baldriansäure genau mit Ammoniakflüssigkeit und versetzt alsdann unter Umrühren mit einer Lösung von 11 Th. Zinkacetat in der 3 $\frac{1}{2}$ fachen Menge Wasser. Man überlässt einige Stunden der Ruhe, sammelt den Krystallbrei auf einem Filter und reinigt ihn nach dem Auswaschen mit kleinen Mengen Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Eigenschaften: Kleine, weisse, glänzende, fettig anzufühlende, schwach nach Baldriansäure riechende Krystallschuppen, welche in etwa 90 Th. Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich sind und von Alkohol leichter gelöst werden. Beim Kochen mit Wasser findet Zersetzung und Abscheidung eines basischen Salzes statt. Auch bei längerer Aufbewahrung oder schwachem Erwärmen an der Luft bildet sich basisches Salz. Das mit 2 Molekülen Wasser krystallisirende Salz lässt sich beim Stehen über Schwefelsäure vollständig entwässern. Durch Mineralsäuren wird das baldriansaure Zink zersetzt, indem sich Baldriansäure abspaltet und das Zinksalz der betreffenden Säure in Lösung geht.

Identitätsreactionen: Kocht man die wässrige Lösung des Salzes oder fügt man zu demselben Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, so tritt der charakteristische Baldriansäuregeruch auf. Beim Erhitzen des mit etwas Salpetersäure angefeuchteten Salzes hinterbleibt Zinkoxyd; dasselbe löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und gibt die für Zink charakteristischen Reactionen.

Formel:  $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O = 303$ .

Prüfung: Eine über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht ausgetrocknete Probe verliere 11.8 Procent Feuchtigkeit. Feuchtet man den Trockenrückstand mit Salpetersäure an, verdunstet und glüht, so hinterbleibt Zinkoxyd, dessen Gewicht 26.8 Procent betragen muss, bei einem höheren Procentgehalt liegt die Vermuthung nahe, dass das baldriansaure Zink mit basischem Salz oder auch Zinkacetat verunreinigt sein kann. Die weitere Reinheit ergibt sich durch Prüfung des hinterbleibenden Zinkoxyds auf fremde Metalle, wie unter *Zincum aceticum* angegeben ist.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Gebrauch: Einzelgabe 0.01—0.06, grösste Tagesgabe 0.3 bei gleichen Fällen indicirt, in welchen *Zincum aceticum* und andere Zinksalze anwendbar sind.

H. Thoms.

**Zingiber**, Gattung der nach ihr benannten Familie und Unterfamilie. Perennirende Kräuter mit kriechendem, gegliedertem, fleischigem Rhizom und dicken fadenförmigen Wurzeln. Beblätterte Triebe einjährig, bis 2 m hoch, die Blätter 2zellig, die unteren als Scheidenblätter entwickelt, die Laubblätter mit langen Scheiden und mit kurzer Ligula. Blütenstand bisweilen endständig an dem beblätterten Stengel, öfter dem Rhizom entspringend und in diesem Falle entweder ganz kurzstengelig, wie bodenständig, oder von einem kürzeren oder längeren schuppentragenden Schaft getragen, bisweilen mit sehr dicht gestellten Blüten und daher zapfenähnlich. Blüten einzeln in der Achsel dachziegeliger, bisweilen kurz 2—3lappiger Deckblätter. Aeusseres Perigon scheidig oder 2—3zählig, inneres Perigon röhrig, schwach trichterförmig, seine drei Abschnitte fast 2lippig gestellt. Die 2 vorderen Kronzipfel einander genähert, Lippe dreilappig bis fast ungetheilt. Connectiv nach oben in eine steife, hornartige, rinnen- oder röhrförmige, den oberen Theil des Griffels umschliessende Spitze verlängert. Narbe trichterförmig, gewimpert. Frucht eine Kapsel, fast beerenartig, dreiklappig aufspringend, mit vielen von einem Arillus umhüllten Samen. Heimisch in Ostindien, den malayischen Inseln, China, Japan, Inseln des stillen Oceans und den Mascarenen.

Seet. I. *Dymiczewiczia Horan*. Blütenstand endständig am belaubten Stengel.

Seet. II. *Pleuranthesis Benth. et Hook*. Blütenstand an einem vom belaubten Stengel abgehenden, zurückgebogenen Stiel. Seitenstaminodien kurz, frei.

Seet. III. *Cryptanthium Horan*. Blütenstand am Rhizom sitzend oder auf kurzem Stengel dem Boden halb eingesenkt.

Seet. IV. *Lampurium Horan*. Blütenstand auf langem, von Niederblättern besetzten Stengel.

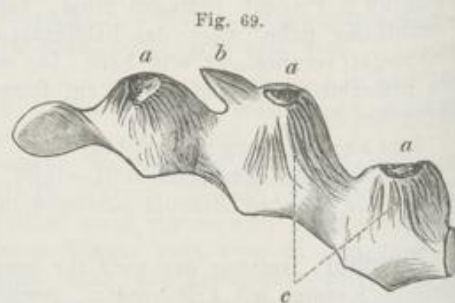
*Zingiber officinale* Rosc. (*Amomum Zingiber* L.), Ingwer, Ingber, Ginger, Gingembre, Gember, Ingefaer. Rhizom kriechend, verzweigt. Die Verzweigung entspricht einem schraubelartig entwickelten Sympodium, dessen Glieder aus einer wechselnden Zahl von Internodien bestehen. Charakteristisch ist, dass die Rhizomzweige nicht so bald absterben, wie bei anderen Zingiberaceen, z. B. bei *Cureuma* und *Zedoaria*, so dass die Anzahl der Jahrgänge an einem Rhizom eine ziemlich grosse sein kann. Die Rhizomzweige wachsen schief aufrecht und sind oft von der Seite zusammengedrückt. Blatttriebe bis 1 m hoch, mit lanzettlichen Blättchen, die Ligula röhrig. Die zwischen den sterilen Trieben entspringenden Blüten-schäfte bis etwa 24 cm hoch, mit eiförmiger, circa 5 cm langer Aehre; Deckblätter verkehrt eiförmig, stumpf, die äusseren trockenhäutig grünlich, braunviolett punktirt oder kurz gestreift, die inneren dünnhäutig, gelb. Aeusseres

Perigon einseitig, tief gespalten, der Saum dreizählig, inneres Perigon grünlich-gelb, braunviolett punktiert und gestreift, Lippe verkehrt-eiförmig, die beiden Seitenlappen kleiner als der Mittellappen, alle 3 dunkel oder fast schwarzpurpurn und gelb punktiert.

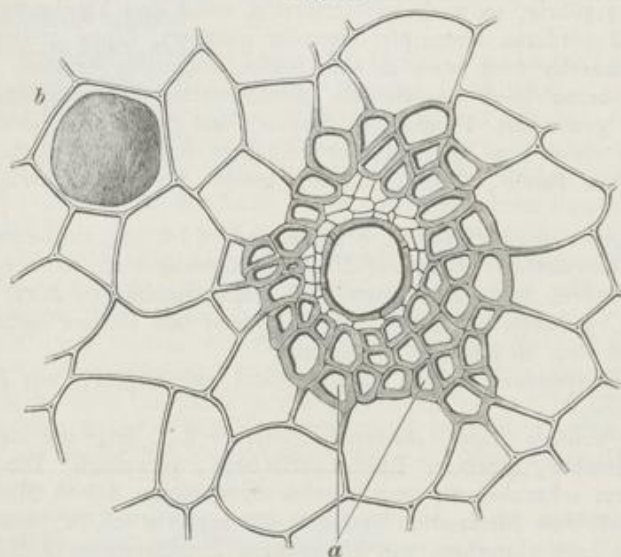
Ursprünglich wahrscheinlich in Südasien heimisch, doch im wilden Zustande nirgends bekannt, dagegen in den Tropen (besonders Westindien, Westküste Afrikas, Queensland) überall cultivirt. Liefert

**Rhizoma (Radix) Zingiberis.** Das oben seiner morphologischen Beschaffenheit nach bereits charakterisirte Rhizom wird cultivirt, indem man 3—5 cm lange Stücke desselben in den gut gedüngten Boden steckt und die Rhizome nach dem Welken der Blüthe erntet. Reife Früchte der Pflanze sind noch nicht beobachtet worden. In Indien unterdrückt man die Stengel und glaubt dadurch die Entwicklung des Rhizoms zu begünstigen.

Die Handelswaare besteht aus circa 10 cm langen Stücken, die aus einer Anzahl durch Abschnürungen von einander getrennter Glieder bestehen (Fig. 69). Auf der oberen Seite ist die Narbe des abgefallenen oder die Schnittfläche des abgeschnittenen Stengels deutlich zu sehen (*a*). Neben den Narben sieht man nicht selten kurze Aeste, die in der Entwicklung zurückgeblieben sind (*b*). Die Narben solcher abgetrennter Aeste zeigt zuweilen auch die Unterseite des Rhizoms. Das Rhizom ist mit runzeligem, grauem Kork bedeckt, der indessen an den abgeflachten Seiten meistens entfernt ist. Oft ist auch der Kork völlig ent-



Rhizom des Ingwers.



Kleines Gefäßbündel des Ingwers.

fernt, so dass das längsstreifige Gewebe der inneren Rinde zum Vorschein kommt (*c*). Solche Sorten pflegt man noch mit schwefliger Säure oder durch Eintauchen in Chlorkalklösung zu bleichen und mit Gyps oder Kreide einzureiben. Man unterscheidet darnach „ungeschälten oder bedeckten“ und „geschälten“ Ingwer. Da aber die Rinde besonders reich an ätherischem Oel ist, ist ein zu weit gehendes

Schalen nicht zu befürworten, wenn auch derartige Waare ein besonders schönes Ansehen hat.

Der Ingwer bricht leicht und ziemlich uneben, aus der Bruchfläche ragen die Gefässbündel oft als zähe Fasern hervor. Der Querschnitt zeigt eine 1 mm breite braune Rinde, die durch eine feine Linie, die Endodermis, vom Kern getrennt ist. Der Geruch ist angenehm aromatisch, der Geschmack feurig gewürzhaft.

Der Bau des Ingwerrhizoms ist von dem anderer Zingiberaceen wenig verschieden. Der Kork besteht aus einer äusseren, lockeren Lage und einer inneren mit ungefähr 12 Reihen sehr regelmässiger, tafelförmiger Zellen, auf welche eine eigenthümliche, aus engen Zellen gebaute Schicht folgt, deren auf dem Querschnitte geschlängelte und stellenweise verdickte Wände ihr ein eigenthümliches Aussehen verleihen. Dieses Gewebe bildet meist die Oberfläche des geschälten Ingwers und ist der Hauptsitz des ätherischen Oeles. Der Bau des Parenchyms und der Kernscheide ist denen anderer Zingiberaceen ganz analog (s. Galanga, Bd. IV, pag. 461). Die Gefässbündel (Fig. 70) sind mit sclerotischen Fasern umgeben, entweder nur auf der Gefässseite oder ganz herumgehend (a). Diese Fasern sind schwach verholzt, fein getüpfelt und meist durch zarte Horizontalwände in 3 Fächer getheilt. Die Secret-

Fig. 71.



Parenchym des Ingwers mit Stärke und einem Harzklumpen h (J. Moeller).

Fig. 72.



Stärkekörnchen des Ingwers.

behälter (Fig. 70 b), deren Wände verkorkt sind, enthalten ätherisches Oel. Das Parenchym (Fig. 71) ist zartzellig, dicht mit Stärke erfüllt. Die Stärkekörner sind flach, scheibenförmig, die Form auf der

breiten Seite von MOELLER passend mit einem zugebundenen Sack verglichen, 20—35  $\mu$  lang und mit ziemlich deutlicher Schichtung (Fig. 72). Bei der Nachweisung von Ingwer in Gemischen ist vorerst auf die Stärkekörner, die im Verhältniss zu denen mancher anderer Zingiberaceen klein sind, darnach auf die die Gefässbündel umscheidenden sclerotischen Fasern zu achten.

Durch Digestion mit 90procentigen Weingeist ergibt lufttrockener Ingwer 14 bis 16 Procent, durch Maceration mit Aether 3,5—5 Procent Extract (HAGER).

THRESH fand in I. Jamaica-, II. Jamaica-, III. Cochinchina-, IV. Afrika-Ingwer:

	I	II	III	IV
Aetherextract . . . . .	5.64	3.28	4.97	8.06
Wässriges Extract . . . . .	9.45	12.00	12.10	7.50
Weingeistiges Extract . . . . .	0.80	0.40	0.28	0.63
Alkalisches Extract . . . . .	23.88	28.08	8.12	1.86
Stärkemehl . . . . .	18.75	18.12	15.79	13.50
Saures Extract . . . . .	4.32	1.00	14.96	10.92
Cellulose etc. . . . .	21.08	20.13	25.45	38.74
Feuchtigkeit . . . . .	11.02	13.42	13.53	14.52
Asche . . . . .	5.06	3.57	4.50	4.27

Im Aetherextract findet sich ein farbloses, krystallinisches Fett, ein rothes Weichharz, zwei Harzsäuren, ein neutrales Harz, flüchtiges Oel und Gingerol, das den scharfen Geschmack des Ingwers bedingt. Wasser soll diesem Extracte Weichharz und ein Alkaloid entziehen. Das Gingerol ist halbfüssig, hellroth und intensiv stechend von Geschmack.

Nach JONES enthält der Ingwer 10.10 Procent Feuchtigkeit, 3.58 Procent ätherisches Extract, 3.58 Procent alkoholisches Extract, 3.66 Procent wässeriges Extract, 52.92 Procent Stärke und 25.42 Procent Cellulose.

STENHOUSE und GROVES erhielten 1877 durch Verschmelzung eines mit siedendem Alkohol aus Ingwer dargestellten Harzes mit Natron etwas Protocatechusäure.

Das ätherische Oel (nach SCHIMMEL & Co. afrikanischer Ingwer 2.6 Procent, bengalischer 2.0 Procent, japanischer 1.8 Procent, cochinchinesischer 1.9 Procent) scheint nach THRESH Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{15}H_{24}$  neben Cymol und sauerstoffhaltigen Antheilen zu enthalten und nicht erhebliche Mengen von Aldehyden und Estern.

Von den verschiedenen Sorten des Ingwers sind für den Handel die Jamaica- und die bengalische Sorte von Belang. Erstere besteht aus ganz geschälten, letztere aus nur auf den beiden abgeflachten Seiten geschälten Stücken. Eine als schwarzer Barbados-Ingwer bezeichnete Sorte ist gar nicht geschält, ebenso wird der afrikanische Ingwer nicht geschält.

HANAUSEK beschrieb 1882 eine Sorte japanischen Ingwers, der von dem gewöhnlichen abweicht. Die Sorte besteht aus flachen Stücken, die auf einer Seite geschält und von schmutziggrauer oder grauweisser Farbe sind. Unter den Stärkekörnern findet man einfache, elliptische, breiteiförmige, scheibenförmige, mit ausgezeichneter Schichtung und zusammengesetzte mit deren Theilkörnern.

Nach WATSON (1886) stammt ein Theil des ostasiatischen, siamesischen und chinesischen Ingwers nicht von Zingiber, sondern von einer der *Alpinia Allughas* nahestehenden Species.

Der Ingwer (Ph. Germ. III., Austr. VII., Hung., Ross., Helv., Gall., Belg., Nederl., Brit., Dan., Suec., Un. St.) findet als aromatisches Mittel und Geschmacks- und pharmaceutische Verwendung, ferner dient er zur Herstellung einer Tinctura Zingiberis, Tinctura aromatica, des Pulvis aromaticus, Syrupus Zingiberis u. s. w. Ausser in der Medicin findet der Ingwer Anwendung als Gewürz, zur Herstellung von Liqueuren, in Zucker eingemacht zu Confitüren.

Man hat ihn mit Sem. Strychni vermischt vorgefunden. In gepulvertem Zustande ist er zahlreichen Verfälschungen ausgesetzt. Von 20 verschiedenen Proben erwiesen sich 15 vermischt mit Sago, Tapiocca, Kartoffel-, Weizen-, Reismehl, Cayennepfeffer, Senf und Curcuma. Ferner werden als Verfälschungen angeführt: Eicheln, Rapskuchen, Brot.

*Zingiber Zerumbet* Rosc. Blütenstand zapfenartig, eirund, stumpf. In Ostindien. Liefert *Rhizoma Zerumbet*, welches dem Ingwer ähnlich ist, aber weniger angenehm schmeckt. Das Rhizom ist häufig sehr viel stärker wie Ingwer.

*Zingiber Cassumunar* Roxb. Blütenstand zapfenartig, länglich, zugespitzt. In Ostindien. Liefert *Rhizoma Cassumunar* oder *Zedoariae luteae* (s. Bd. II, pag. 588).

Literatur: Arthur Meyer, Arch. d. Pharm. 1881. — Thresh, Pharm. Journ. 1879. Hartwich.

**Zingiberaceae**, Familie der Scitamineae. Ausdauernde Kräuter mit kriechendem, öfter knolligem und gegliedertem, fleischigem Rhizom und zuweilen knollig verdickten Wurzeln. Oberirdischer Stengel einfach, gegliedert, von scheidigen Niederblättern und den Scheiden der Laubblätter eingehüllt. Blätter öfter alle grundständig, sonst abwechselnd, mit langer Scheide oder scheidig gestielt. Spreite einfach, ganzrandig, mit stärkerer Mittelrippe und fiederigen Seitennerven. Blüten zwittrig, zygomorph, in der Achsel meist bunt gefärbter Deckblätter, mit Vor-

blatt. Perigon 3 + 3; äusserer Kreis meist kelchartig, innerer corollinisch, ansehnlich. Androeum 3 + 3, doch nur das eine hintere Staubgefäss des inneren Kreises fertil, die anderen staminodial. Anthere intrors. Gynaeum unterständig, typisch 3fächerig; jedes Fach mit 1 bis zahlreichen Samenknochen. Griffel einfach, dessen Spitze von den 2 Antherenfächern umschlossen. Narben verdickt. Frucht eine Kapsel, selten Beere. Samen oft mit Arillus. Endosperm mehlig; Perisperm hornig. Embryo gerade, keulig. Sydow.

**Zink**, Zn. Zweiwerthiges Metall. Atomgewicht 65.

Schon im Alterthum verwendete man das Zinkmineral Galmei oder Cadmia zur Herstellung von Messing, doch wurde das metallische Zink erst weit später bekannt und im 15. Jahrhundert zuerst von BASILIUS VALENTINUS und PARACELSUS als eigenthümliches Metall erwähnt. GLAUBER erkannte im Jahre 1657 Galmei als ein Zinkmineral, und um das Jahr 1700 erklärten KUNKEL und etwas später STAHL, dass bei der Messingbereitung aus Galmei ein Metall reducirt werde, eben das Zink, welches sich mit dem Kupfer zu Messing vereinige. HENKEL gewann nach geheim gehaltenem Verfahren bald darauf das Zink in metallischem Zustand aus Galmei, doch erst seit dem Jahre 1730 fand die Zinkgewinnung in England im Grossen statt. Später wurde in Kärnten, in Schlesien, in Belgien nach besonderen Methoden Zink metallisch gewonnen, nach welchen noch heute mit mehr oder weniger bemerkenswerthen Abweichungen in allen Zink producienden Ländern gearbeitet wird.

**Vorkommen:** Die hauptsächlichsten Zinkerze sind Galmei und Zinkblende. Unter dem Namen Galmei werden in bergmännischem Sinne sogenannte gesäuerte Zinkerze verstanden, welche vorwiegend aus Zinkspat, Kieselzinkerz und Willemit bestehen. Zinkspat, auch Smitsonit genannt, stellt in reinster Form ein Zinkcarbonat dar, doch ist gar häufig ein geringerer oder grösserer Antheil des Zinkoxyds durch die Oxyde des Cadmiums, Kupfers, Bleis, Eisens, Mangans, Calciums, Magnesiums ersetzt, auch finden sich nicht selten Zinksilicat, Zinkblende, Bleiglanz, Kupferkies, Brauneisenstein, Thon, Quarz u. s. w. beigemischt. Der Werth eines Galmeis wird nach dem Gehalt desselben an Zinkcarbonat bemessen.

In Deutschland finden oder fanden sich bedeutende Lagerstätten von Galmei am Altenberge bei Aachen, bei Wiesloch in Baden, in Westphalen, Oberschlesien, ferner in Kärnten, in Belgien, in England (Somersetshire, Derbyshire), in Schottland, Frankreich, Spanien, Griechenland u. s. w.

In Kärnten kommt mit dem Zinkspath zusammen eine blassgelbe, nierenförmige, erdige Masse mit glänzendem Strich vor, welche der Zusammensetzung  $[ZnCO_3 + 2ZnO + 2H_2O]$  entspricht und Zinkblüthe oder Hydrozinkit genannt wird.

Unter Zinkblende oder Sphalerit wird ein Zinksulfid verstanden, welches mit den Sulfiden des Cadmiums, Kupfers, Eisens verunreinigt sein kann, auch zuweilen so grosse Mengen Silber enthält, dass sich die Verarbeitung auf dieses Edelmetall durchaus lohnt; eine solche Blende mit reichem Silbergehalt ist z. B. diejenige von Pontpean. An selteneren Metallen sind in Zinkblenden Indium (von TH. RICHTER in Freiburger Blende zuerst nachgewiesen), Thallium und Gallium (von LECOC DE BOISBAUDRAN aus Blenden der Pyrenäen isolirt) aufgefunden worden.

Ein weiteres Zinkmineral ist das in derben Massen vorkommende, hexagonal krystallisirende, mit mehr oder weniger Mangan- und Eisenoxyd versetzte Rothzinkerz oder Zinkit, der Hauptmenge nach aus Zinkoxyd bestehend. Seltener Zinkerze sind Zinkfahlerz,  $CuZn(Fe)_4As_2S_7$ , in Freiberg, Voltzin,  $ZnO + ZnS$ , Köttigitt,  $Zn_3As_2O_8 + 8H_2O$ , Moresnetit,  $Zn_3Al_4Si_7O_{28} + 9H_2O$  u. s. w.

Die bergmännische Gewinnung der Zinkerze geschieht meist durch Bohren und Schiessen, seltener durch Keilhauarbeit. Die Wahl der Abbaumethode für die

Erze ist der Art ihres Vorkommens gemäss eine verschiedene. Beispielsweise wird die auf den Oberharzer Erzgängen vorkommende Zinkblende in gleicher Weise abgebaut, wie die damit einbrechenden Blei- und Kupfererze. Am einfachsten gestaltet sich die Gewinnung des auf Lagern oder Nestern vorkommenden Galmeis, welcher bei seiner Festigkeit weniger eine Unterstützung der ausgehauenen Räume nothwendig macht. In gleicher Weise, wie die bergmännische Gewinnung der Zinkerze häufig eine schwierige, ist auch die Aufbereitung derselben, d. h. die Abscheidung der Beimengungen auf mechanischem Wege eine sehr mühsame.

**Metallurgische Gewinnung:** Früher wurde zur Zinkgewinnung fast ausschliesslich der Galmei benützt, doch findet jetzt auch die Zinkblende in ausgedehntem Maassstabe zu gleichem Zwecke Verwendung. Der Galmei wird zur Zinkgewinnung in der Weise vorbereitet, dass er zuvor gebrannt (calcinirt) wird, wodurch Wasser und Kohlensäure entweichen. Das Calciniren geschieht entweder in Haufen und Stadeln oder in Schachtöfen oder endlich in Flammöfen. Verwendet man Zinkblende, so wird dieselbe zunächst möglichst gleichmässig zerkleinert und in einem Flammofen bei allmählig gesteigerter Temperatur eine Röstung vorgenommen, wobei es vortheilhaft ist, das Röstgut durch häufiges Rühren in steter Bewegung zu halten. In Folge eines Oxydationsprocesses wird die Zinkblende in der Weise zersetzt, dass die Bildung von Zinkoxyd unter Entwicklung von schwelliger Säure vor sich geht. Letztere entweicht theils frei, theils geht dieselbe jedoch durch Contactwirkung bei Luftzutritt in Schwefelsäure über, welche mit einem Theil Zinkoxyd Sulfat bildet. Als grosser Uebelstand bei der Bländeröstung ist diese Bildung von schwefelsaurem Zinkoxyd anzusehen, da letzteres nur bei den höchsten Temperaturen die Schwefelsäure abgibt. Und wird solche im Röstgut zurückgehalten, so bildet sich bei der nachfolgenden Destillation mit Kohle wieder Schwefelzink. Nach V. HAUER'S Angaben nimmt die Sulfatmenge im Röstgute ab, wenn man nicht zu oxydirend röstet und zuletzt starke Hitze gibt; Wasserdampf und niedrigere Temperatur veranlassen die Bildung grösserer Mengen Sulfat. Je nach dem Reinheitsgrad der dem Röstprocess unterliegenden Blenden muss übrigens das Verfahren der Röstung sich verschieden gestalten. So werden Kalk und Thonerde haltende Blenden gleich von Anfang an einer hohen Rösttemperatur ausgesetzt, dasselbe Verfahren empfiehlt sich bei Blenden mit kieseligem Gangart, während man umgekehrt verfährt bei Blenden mit bedeutenderem Gehalt an Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelantimon.

Das entweder aus Galmei durch Calciniren oder aus Zinkblende durch den Röstprocess gewonnene unreine Zinkoxyd wird sodann mit Kohle gemengt und der Destillation unterworfen. Diese Zinkdestillation geschieht ausser nach der untergeordneten englischen Methode, bei welcher Tiegel in Anwendung kommen, die mit nach unten absteigendem Rohr versehen sind, hauptsächlich nach zwei, je nach der Form der Destillationsgefässe verschiedenen Methoden:

1. Nach der belgischen Methode, bei welcher die Destillation in über einer Feuerung liegenden thönernen oder gusseisernen Röhren, die von der Flamme ganz umspült werden, vorgenommen wird.

2. Nach der schlesischen Methode, bei welcher die Beschickung in thönernen Muffeln erhitzt wird, und zwar befindet sich die Feuerung zur Seite derselben.

Die frühere Kärntner Methode der Zinkdestillation geschah aus vielen stehenden Röhren, wurde jedoch des hohen Kostenpreises wegen aufgegeben. Die Destillirgefässe werden mit eisernen Vorlagen verbunden, und die Destillation in Gang gesetzt. Zunächst sammelt sich in den Vorlagen eine graue, pulverige Masse an, sogenannter Zinkstaub, Zinkgrau, Zinkmehl, welches aus einem Gemenge von fein vertheiltem Zink mit 8—10 Procent Zinkoxyd besteht, dann erst erhält man metallisches Zink in compactem Zustand. Dasselbe ist meist noch mit anderen Metallen verunreinigt, wie Arsen, Cadmium, Blei, Eisen. Um es davon zu befreien, wird es einer mehrfach wiederholten Destillation unterworfen, und zwar mit der Vorsicht, dass man den zuerst übergehenden, an Cadmium und Arsen reichen



Dampf gesondert auffängt und das Zink nicht vollständig verflüchtigt, wobei Eisen und Blei in den Destillirgefäßen zurückbleiben. Zu dieser Destillation kann man sich entweder der englischen Destillirvorrichtung mit Thonrohr anstatt Eisenrohr bedienen oder einer Thon- oder Graphitretorte, deren Hals nach unten absteigt; das darin verdichtete Zink lässt man in eine untergestellte Schale mit Wasser ab. Mittelst eines Drahtes hält man den Hals der Retorte stets offen. Chemisch reines Zink wird auch durch Reduction von auf nassem Wege hergestelltem, chemisch reinem Zinkoxyd mittelst Kohle durch Destillation in den beschriebenen Apparaten oder durch einen lebhaften Strom reinen Wasserstoffgases erhalten. Man führt auch eine Reinigungsmethode in der Weise aus, dass man das geschmolzene Handelszink mitte'st eines mit Fett bestrichenen Stabes unter Zusatz von Stangenschwefel oder einem Gemenge von Schwefel und Kohle gut umrührt, wobei die Sulfide der verunreinigenden Metalle in die auf dem geschmolzenen Zink schwimmende Schlacke (Krätze) übergehen. Zur Entfernung des Arsens aus dem Zink lässt MEILLET granulirtes Zink und  $\frac{1}{4}$  des Gewichtes Salpeter allmählig bis zum Schmelzen erhitzen und die erkaltete und zerkleinerte Schmelze auslaugen. ENDL empfiehlt zur Gewinnung arsenfreien Zinks das Erhitzen von Chlorzink mit Natriumcarbonat und Kohle. Nach BOHANNON wird reines Chlorzink mit Kochsalz gemengt und durch metallisches Natrium reducirt. MYERS gewinnt reines Zink auf elektrischem Wege, indem er Zinksulfat mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, dass also das anfänglich ausgeschiedene Zinkoxyd wieder gelöst ist, sodann in die Flüssigkeit einen T-förmigen Kupferdraht und ein Zinkblech taucht und mit ersterem den negativen Pol, mit letzterem den positiven Pol von zwei BUNSEN'schen Elementen verbindet. An den Enden des T bildet sich dann ein Conglomerat von Zinkkrystallen, welche mit einer Zange weggenommen und mit verdünntem Ammoniak gewaschen werden.

Ausser den genannten Verunreinigungen ist dem destillirten Zink häufig noch ein Phosphor- und Stickstoffgehalt eigen.

Eigenschaften: Das reine Zink ist ein bläulichweisses Metall von starkem Metallglanz und blätterig-krySTALLINISCHEM Bruche. Beim langsamen Erkalten kann es in hexagonalen Pyramiden erhalten werden. Es ist etwas härter als Silber, etwas weniger hart als Kupfer und besitzt das spec. Gew. 6.9—7.2. Der Schmelzpunkt liegt bei 413°. Das Zink ist weniger dehnbar als Blei und Zinn und in der Kälte, sowie über 200° erhitzt, spröde und kann durch Hammerschläge dann leicht zertrümmert werden. Wird Zink zwischen 100 und 150° erhitzt, so verliert es sein krySTALLINISCH-BLÄTTERIGES Gefüge und erhält eine gewisse Schmeidigkeit, so dass es sich hämmern, walzen, strecken und zu Draht ausziehen lässt. Von allen Metallen dehnt sich durch Wärme das Zink am stärksten aus, von 0—100° im Längendurchmesser um  $\frac{1}{340}$  im gegossenen und um  $\frac{1}{322}$  im gehämmerten Zustand, cubische Ausdehnung von 0—100° = 0.008. Wärmeleitungsvermögen von gegossenem Zink = 62.8, von gewalztem = 64.1 (Silber = 100). Specifische Wärme = 0.09393. Die absolute Festigkeit des Zinks beträgt für den Quadrateentimeter Querschnitt gegossen 200, geschmiedet, gewalzt oder gezogen im gewöhnlichen Zustande 1400 kg, ist also nur gering. Gegen 1000° verwandelt sich das Zink in Dampf und ist deshalb bei Luftabschluss destillirbar. Wird es bei Luftzutritt stark erhitzt, so verbrennt es mit blendend weissem Licht zu Zinkoxyd, welches in lockeren weissen Flocken sich niederschlägt und daher *Lana philosophica* genannt worden ist. In reiner, trockener, kohlenstofffreier Luft, auch unter sauerstoff- und luftfreiem Wasser bleibt das Zink unverändert, an feuchter, kohlenstoffhaltiger Luft oder in lufthaltigem Wasser überzieht es sich mit einer weissgrauen Schicht von Zinkoxyd, beziehungsweise basischem Carbonat, welches fest aufliegt und das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Je grobkrySTALLINISCHER das Zink ist, desto leichter oxydirt es sich. Bei Glühhitze des Zinks wird Wasser zersetzt, indem sich Wasserstoff entwickelt. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Zinkchlorid, beziehungsweise Zinksulfat gelöst,

und zwar geht die Einwirkung schneller vor sich, wenn das Zink mit anderen Metallen verunreinigt ist. Während z. B. chemisch reines Zink von Salzsäure nur sehr langsam und sehr wenig angegriffen wird, beginnt sogleich eine lebhaft Gasentwicklung, wenn man eine Spur Platin in Gestalt einiger Tropfen Platinchloridlösung hinzufügt. Nach CALVERT und JOHNSON wirkt Schwefelsäure auf Zink unter denselben Umständen verschieden ein. So wird ein frisch polirter Zinkwürfel von mit 9 Aequivalent Wasser verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen, ist jedoch der Würfel an der Luft vorher mässig erhitzt gewesen, wirkt die Säure von derselben Verdünnung nach dem Erkalten des Würfels kräftig lösend auf denselben ein. Concentrirte Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Zink, bei einer auf 150° gesteigerten Temperatur findet jedoch eine lebhaft Schwefligsäure-Entwicklung statt, während sich Zinksulfat bildet. Neben der Schwefligsäure-Entwicklung kann, besonders wenn die Säure ein wenig verdünnt ist, eine Reduction der Schwefelsäure durch den Wasserstoff bis zu Schwefelwasserstoff fortschreiten. Eine 35- bis 40procentige Schwefelsäure erzeugt reines Wasserstoffgas.

Bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Zink in der Kälte entstehen, indem gleichzeitig durch den im statu nascendi sich entwickelnden Wasserstoff eine Zersetzung der Salpetersäure veranlasst wird, Zinknitrat, Ammoniumnitrat und Stickoxydulgas, bei Verwendung einer stärkeren Salpetersäure wird neben Ammoniumnitrat Stickoxyd gebildet. Durch wässrige schweflige Säure wird Zink unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Zinkoxyd gelöst, und zwar ohne Gasentwicklung. Auch Kali- oder Natronlauge lösen in der Hitze das Zink unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinkoxydkali oder Zinkoxydnatron. Bei Gegenwart von Eisen oder Platin findet die Einwirkung in diesem Sinne schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Eine grössere Anzahl Metalle wird aus ihren Salzlösungen durch Zink gefällt, so Blei, Kupfer, Cadmium, Quecksilber, Platin, Silber, Arsen. Zu den Metallen, welche durch Zink nicht fällbar sind, gehören Cobalt, Nickel, Eisen, Mangan.

In seinen Verbindungen fungirt das Zink als zweierthiges Metall.

Nachweis: Das Zink und seine Verbindungen charakterisiren sich durch folgende Reactionen:

Wird das Metall im Glasröhrchen erhitzt, so schmilzt es und überzieht sich mit einer grauen Haut, bei stärkerer Hitze verflüchtigt es sich, wobei ein Theil des Dampfes zu wolligem, in der Hitze gelb aussehendem, beim Erkalten weiss werdendem Zinkoxyd verbrennt. Auf der Kohle vor dem Löthrohr verbrennt es mit bläulichweisser Flamme und weissem Rauche zu weissem, in der Hitze gelb erscheinendem, bei Glühhitze weiss leuchtendem Zinkoxyd, während ein Theil derselben die Kohle als Beschlag bedeckt. Dieser Beschlag verschwindet wieder, wenn die reducirende Flamme darauf einwirkt. Befeuchtet man den Beschlag mit stark verdünnter salpetersaurer Cobaltlösung und glüht nochmals, so färbt sich der Beschlag grün (RINMANN'S Grün). Mischt man Zinkverbindungen mit trockenem Natriumcarbonat und erhitzt auf Kohle vor der inneren Löthrohrflamme, so findet eine Reduction zu metallischem Zink statt. Das reducirte Metall verdampft jedoch bei den hohen Hitzegraden sofort, verbrennt hierbei zu Zinkoxyd und bedeckt als solches die Kohle als Beschlag. In den Zinksalzlösungen bewirken Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak weisse, gelatinöse Niederschläge von Zinkhydroxyd, welches sich im Ueberschuss der Fällungsmittel wieder löst. Auf Zusatz von Natriumcarbonat zu den Zinksalzlösungen erfolgt die Abscheidung von weissem, basischem kohlensaurem Zink unter Entwicklung von Kohlensäure.

Ammoniumhydrosulfid ruft in den Zinksalzlösungen (oder Schwefelwasserstoff in den mit Ammoniak übersättigten Lösungen) einen weissen Niederschlag von Zinksulfid hervor, welcher in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Kaliumferrocyanid fällt aus den Lösungen der Zinksalze weisses, gelatinöses, in Ammoniak und in verdünnter Salzsäure unlösliches Zinkferrocyanid  $Zn_2Fe(CN)_6$ . Die durch

Zusatz von phosphorsauren oder oxalsauren Alkalien zu Zinksalzlösungen in denselben bewirkten weissen Niederschläge lösen sich in verdünnten Mineralsäuren, desgleichen in caustischen Laugen und in Ammoniak.

Quantitative Bestimmung: 1. Man fällt das Zink aus Zinksalzlösungen bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen mit Natriumcarbonat, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht gut aus und trocknet. Man entfernt sodann den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, verascht dieses besonders und glüht sodann den Niederschlag. Es hinterbleibt Zinkoxyd, von welchem auf Zink berechnet wird.

$$\frac{\text{Zn O}}{81} : \frac{\text{Zn}}{65} = \text{gefundene Menge Zn O} : x.$$

2. Besonders bei Gegenwart von Ammoniumsalzen fällt man aus alkalischen, auch aus essigsäuren Zinksalzlösungen das Metall leicht und vollständig durch Schwefelwasserstoff. Man lässt den voluminösen Niederschlag absitzen, wäscht ihn mehrmals decantirend mit Chlorammonium enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser aus, sammelt ihn sodann auf einem Filter und wäscht nun mit demselben Waschwasser vollständig aus, indem man den Trichter bedeckt hält. Nach dem Trocknen vermischt man das Zinksulfid mit etwas Schwefel, glüht im Wasserstoffstrom, lässt darin erkalten, wägt den Rückstand und wiederholt noehmals zur Controle das Verfahren, bis ein constantes Gewicht des Rückstandes erzielt ist. Man berechnet nach dem Ansätze:

$$\frac{\text{Zn S}}{97} : \frac{\text{Zn O}}{81} = \text{gefundene Menge Zn S} : x$$

auf Zinkoxyd oder nach dem Ansätze

$$\frac{\text{Zn S}}{97} : \frac{\text{Zn}}{65} = \text{gefundene Menge Zn S} : x$$

auf metallisches Zink.

Prüfung des metallischen Zinks auf Verunreinigungen. Solche können bestehen in fremden Metallen, wie Cadmium, Blei, Eisen, oder in Arsen, Antimon, Schwefel, Phosphor u. s. w.

Löst man Zink in verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht, dass ein geringer Ueberschuss an metallischem Zink verwendet wird, so hinterbleiben die fremden Metalle, Cadmium und Blei als schwarze, schwammige Masse. Hat man keinen Ueberschuss von Zink angewendet, so würde in der erzielten sauren Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff eine Braunfärbung, beziehungsweise Fällung eintreten, wenn Blei und Cadmium anwesend waren. Leitet man das beim Lösen von Zink in verdünnten Säuren entwickelte Wasserstoffgas in eine Lösung von Bleiacetat, so würde eine darin hervorgerufene Schwärzung auf eine Verunreinigung des Zinkes mit Schwefel (in Form von Sulfid) deuten. Arsen oder Antimon lassen sich mit Hilfe des MARSH'schen Apparates nachweisen. Bei Gegenwart von Arsen wird das durch verdünnte Säuren entwickelte Wasserstoffgas zufolge eines Gehaltes an Arsenwasserstoff auf ein mit concentrirter Silberlösung (1 + 1) benetztes Stückchen Filtrirpapier in der Weise einwirken, dass sich auf demselben ein gelber Fleck, dessen Peripherie mit bräunlicher Färbung scharf begrenzt ist, bildet (GUTZEIT'sche Arsenreaction). Diese Reaction beruht darauf, dass nach der Gleichung:  $\text{As H}_3 + 6 \text{AgNO}_3 = (\text{As Ag}_3 \cdot 3 \text{AgNO}_3) + \text{HNO}_3$  gelb gefärbtes Argentiarsenid-Argentintrinitrat entsteht, welches durch Wasser im Sinne der Gleichung:  $(\text{As Ag}_3 \cdot 3 \text{AgNO}_3) + 3 \text{H}_2 \text{O} = 6 \text{Ag} + \text{H}_3 \text{As O}_3 + 3 \text{HNO}_3$  zerlegt wird.

Ein Eisengehalt gibt sich im Zink dadurch zu erkennen, dass die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Zinksalzlösung, beziehungsweise das Filtrat von dem in saurer Lösung entstandenen Niederschlage auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak keinen rein weissen Niederschlag von Schwefelzink abscheidet. Man kann auch die Gegenwart von Eisen im Zink dadurch nachweisen, dass man die Zinksalz-

lösung mit etwas Salpetersäure erwärmt und dadurch das Eisen oxydirt; auf Zusatz von Ammoniumrhodanat zu der erkalteten Lösung würde eine Rothfärbung entstehen, ein Zusatz von überschüssiger Kaliumferrocyanidlösung keine rein weisse Fällung geben, sondern eine solche mit bläulichem Schein, herrührend von gebildetem Berlinerblau.

Anwendung: Das Zink findet die mannigfachste Anwendung in der Technik und spielt auch hinsichtlich mehrerer seiner Verbindungen eine nicht unwichtige Rolle in der Therapie. Das Metall hat wegen leichter Schmelzbarkeit und Dehnbarkeit viele Vorzüge vor dem Eisen und Kupfer, wegen grösserer Leichtigkeit und Festigkeit solche vor dem Blei. Es lässt sich leicht in Formen drücken und wird aus diesem Grunde für gepresste Bauverzierungen verwendet. Da es sich jedoch auch sehr gut zum Giessen eignet, indem es, geschmolzen und in Formen gegossen, selbst die grössten Feinheiten des Modelles wiedergibt, ist der Zinkguss für Statuen, Ornamente, Schalen, Vasen, Lampengestelle, Uhrgehäuse, Rauchrequisiten und manche andere Gegenstände des täglichen Gebrauchs sehr beliebt geworden. Man versieht diesen Zinkguss zumeist mit Oelanstrichen, oder färbt ihn schwarz (mit einer salzsauren alkoholischen Lösung von Chlorantimon) oder lackirt ihn oder überzieht ihn mit Kaliwasserglas und pudert zur Herstellung einer Bronzeimitation sogenannte Bronzepulver auf. Auch gehören das Verzinnen, das Vergolden und Versilbern von Zinktheilen nicht zu den Seltenheiten. Als Kitt für Zinktheile wird ein Gemisch von 6 Th. Kalkhydrat mit 1 Th. Schwefelblumen, welches mit einer heissen Auflösung von 3 Th. Leim in 2 Th. Wasser angerührt wird, empfohlen. Zinkkolben werden für DÖBEREINER'sche Feuerzeuge, Zinkcylinder für galvanische Elemente gebraucht. Als Ersatzmittel für das leichter zerstörbare Weissblech oder das theurere Kupferblech findet häufig das Zinkblech Anwendung, so zu Dachbedeckungen, zur Herstellung oder Bekleidung von Gebäudewänden, zu Dachrinnen, Badewannen, Jalousien, zum Beschlagen der Schiffe u. s. w.

Zinkplatten werden gravirt und zum Druck (Metallographie, Zinkographie) verwendet.

Perforirtes Zinkblech dient zur Herstellung von Sieben; rund ausgeschlagen und mit Leinwand überzogen werden aus Zinkblech Hemdknöpfchen gemacht u. s. w. Das Zink schützt das Eisen gegen das Rosten; findet aber bei seiner Verwendung eine Berührung mit elektronegativeren Metallen (z. B. Eisen oder Blei) statt, so wird an der Berührungsstelle eine galvanische Thätigkeit sich entwickeln, welche besonders bei Feuchtigkeit eine Zerstörung des Zinkes bewirkt. Aus diesem Grunde darf man zum Befestigen von Zinkblech auf dem Dachstuhl nicht eiserne Nägel verwenden, sondern verzinkte oder besser noch Zinknägel.

Mit den meisten Metallen lässt sich das Zink legiren und zu den technisch wichtigsten Verbindungen verarbeiten. Solche Legirungen sind die von Zink mit Aluminium, mit Arsen, Antimon, Cadmium, Eisen u. s. w. Verzinktes Eisenblech wird in vielen Industriezweigen gebraucht. Legirungen von Zink und Eisen mit noch anderen Metallen sind z. B. das Aich- und Sterrometall, SOREL's Legirung. Gold und Zink lassen sich sehr gut und besser als Silber und Zink legiren. Aus einer Legirung von Kupfer und Zink in verschiedenen Verhältnissen bestehen das gewöhnliche gelbe Messing (70 Th. Cu und 30 Th. Zn), das rothe Messing (85 Th. Cu und 15 Th. Zn), auch das unechte Blattgold, Mannheimer Gold, Oreïde, mosaïsche Gold, Mosaïkgold, Prinzmetall, Yellowmetall, Muntzmetall, Talmigold, desgleichen sind die verschiedenen Bronzefarben in der Hauptsache Legirungen von Kupfer und Zink. Das Weissmessing, Bathmetall, Platine enthält in 100 Th. 55 Th. Kupfer und 45 Th. Zink.

Ein Amalgam aus 2 Th. Zink und 1 Th. Quecksilber hat sich für Reibkissen an Elektrisirmaschinen eingebürgert. Das zu gleichem Zweck bisher gebräuchliche KIENMEYER'sche Amalgam besteht aus 2 Th. Quecksilber, 1 Th. Zinn und 1 Th.

Zink, Zinn und Zink vereinigen sich leicht zu Legirungen, welche härter als Zinn und weicher als Zink sind. Eine Legirung von 11 Th. Zinn und 1 Th. Zink gibt fein ausgeschlagen unechtes Blattsilber. SLATER hat eine Legirung von 16 Th. Zinn, 4 Th. Zink und 4 Th. Blei (oder 16 : 3 : 3) als Ersatz für Britanniametall, Weissmetall und Pewter empfohlen.

Der Zinkstaub findet zu einer grossen Anzahl chemischer Operationen als Reductionsmittel Verwendung, neuerdings mit Kalkhydrat gemischt zur Entwickelung von Wasserstoffgas. Dasselbe wird durch Erhitzen des im Rohre von Eisenblech eingeschlossenen Gemisches entbunden und dient an Stelle des theureren Leuchtgases zur Füllung von Luftballons.

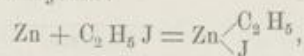
H. Thoms.

**Zinkacetat**, essigsäures Zink,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \rangle \text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , bildet 6seitige monokline Tafeln oder Schuppen, welche etwas an der Luft verwittern, sich in 3 Th. kalten und in  $1\frac{1}{2}$  Th. heissen Wassers zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen; von 90procentigem Alkohol wird es in der Kälte 1 : 30, in der Siedehitze 1 : 2 aufgenommen.

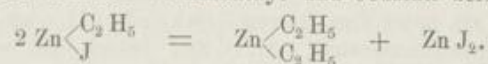
Beim Kochen der verdünnten wässerigen Lösung findet eine theilweise Abspaltung von Essigsäure und die Ausscheidung von schwer löslichem, nicht krystallisirbarem basischem Salz statt. Auch wird letzteres erhalten beim Erwärmen einer concentrirten Lösung von Zinkacetat mit Zinkoxyd. Verdampft man die heisse concentrirte Lösung des Salzes, so krystallisirt in Krustenform ein neutrales Zinkacetat mit 1 Mol. Krystallwasser heraus. Erhitzt man das essigsäure Zink vorsichtig, so erweicht es und schmilzt bei  $235-237^\circ$  (das wasserfreie Salz zeigt den Schmelzpunkt  $241-242^\circ$ ). In kleinen Mengen sublimirt es hierbei unzersetzt in glänzenden Schuppen. Wird es stärker erhitzt, so findet Zersetzung statt, indem Kohlensäureanhydrid und Aceton entweichen und ein kohlehaltiges Zinkoxyd zurückbleibt.

Man gewinnt das Zinkacetat durch Lösen von 1 Th. reinem Zinkoxyd bei gelinder Wärme in 20 Th. verdünnter Essigsäure (30 Procent haltend), filtrirt noch warm und stellt zur Krystallisation bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle sammelt man auf einem Abtropfrichter und lässt sie sodann zwischen Fliesspapier an der Luft trocknen. — S. *Zincum aceticum*, pag. 510. H. Thoms.

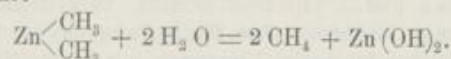
**Zinkäthyl**,  $\text{Zn} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . Wird metallisches Zink mit Aethyljodid erwärmt, so bildet sich zunächst Aethylzinkjodid:



welches bei stärkerem Erhitzen in Zinkäthyl und Jodzink zerfällt:



Das Zinkäthyl stellt eine farblose, eigenthümlich riechende, bei  $118^\circ$  siedende Flüssigkeit dar. In analoger Weise gewinnt man Zinkmethyl,  $\text{Zn} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet, mit grünlich-blauer Flamme brennt und auf Zusatz von Wasser in Grubengas und Zinkhydroxyd zerfällt:



Ferner sind zu nennen das Zinkpropyl,  $\text{Zn} \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ , bei  $159^\circ$  siedende Flüssigkeit, Zinkisobutyl,  $\text{Zn} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ , Zinkamyl,  $\text{Zn} \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$ .



Stelle in der Spannungsreihe. Man amalgamirt das Zink zu diesem Zweck, indem man letzteres in verdünnte Schwefelsäure taucht, um die oberflächliche Oxydschicht fortzunehmen und hierauf am besten mit einer Metalldrahtbürste, welche in verdünnte Säure getaucht ist, das Quecksilber auf die Zinkoberfläche aufträgt.

Man kann auch auf die Weise amalgamiren, dass man die Zinkelemente kurze Zeit in eine Lösung von mit wenig Salzsäure angesäuerter Lösung von Quecksilberchlorid einstellt.

H. Thoms.

**Zinkamyl**, s. Zinkäthyl, pag. 529.

**Zinkarseniat**, arsensaures Zink,  $Zn_3(AsO_4)_2 + 3H_2O$ , wird als weisser, gallertartiger Niederschlag beim Versetzen von Zinksulfatlösung mit einer solchen von dreibasischem Natriumarseniat erhalten. Löst man Zinkoxyd in wässriger Arsensäurelösung und verdampft die Flüssigkeit zur Syrupsdicke, so scheidet sich allmählig in kleinen Nadeln ein Zinkarseniat der Formel  $ZnHAsO_4 + H_2O$  ab. Unter dem Namen Adamin kommt in der Natur ein basisches Zinkarseniat vor, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $4ZnO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$  ausdrückbar ist.

H. Thoms.

**Zinkarsenit**, arsenigsaures Zink,  $Zn(AsO_2)_2$ , kann als weisser, nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag erhalten werden beim Versetzen einer ammoniakalischen Zinksulfat- mit einer Arsenigsäureanhydridlösung.

H. Thoms.

**Zinkasche** = Zinkoxyd, pag. 535.

**Zinkblende**, s. Zinksulfid, pag. 539.

**Zinkblüthe** wird ein natürlich vorkommendes basisches, kohlen-saures Zink der Zusammensetzung  $ZnCO_3 + 2ZnO + 2H_2O$  genannt.

H. Thoms.

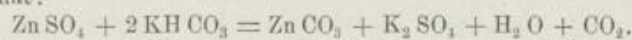
**Zinkblumen** = Zinkoxyd.

**Zinkbromid**,  $ZnBr$ , lässt sich in weissen, zerfliesslichen Krystallen durch Sublimation eines Gemenges von wasserfreiem Zinksulfat und Natriumbromid erhalten.

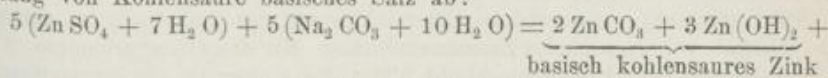
H. Thoms.

**Zinkbutter** = Zinkchlorid.

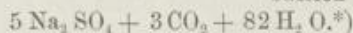
**Zinkcarbonat**. Neutrales Zinkcarbonat,  $ZnCO_3$ , findet sich in der Natur in hexagonalen Krystallen vom spec. Gew. 4.4 als Zinkspat, mit anderen Verbindungen verunreinigt als Galmei. Auf künstlichem Wege erhält man es durch Fällung einer Zinksalzlösung mit dem Ueberschuss einer Lösung von saurem Kaliumcarbonat:



Verwendet man zur Fällung neutrale Carbonate, so scheidet sich unter Abspaltung von Kohlensäure basisches Salz ab:



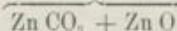
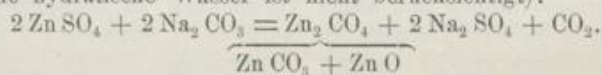
basisch kohlen-saures Zink



Nach anderen Autoren ist das basisch-kohlensaurer Zink als ein Derivat der

Perhydroxykohlen-säure aufzufassen =  $C \begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ | O \\ \diagdown O \diagup \end{array} Zn$ , welcher Auffassung gemäss die

Zersetzungsgleichung folgender Weise sich gestaltet (das von dem basischen Salz zurückgehaltene hydratische Wasser ist nicht berücksichtigt):



\*) Nach E. Schmidt, Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie.

Ein der Formel ( $\text{Zn CO}_3 + 2 \text{Zn O} + 2 \text{H}_2 \text{O}$ ) entsprechendes, natürlich vorkommendes, basisch-kohlensaures Zink ist das unter dem Namen Zinkblüthe bekannte Mineral.

Das durch Fällung erhaltene basisch-kohlensaure Zink bildet nach dem Trocknen ein weisses, amorphes Pulver, welches von Wasser nicht aufgenommen, leicht jedoch von verdünnten Säuren, von Ammoniakflüssigkeit und von Ammoniumcarbonatlösung gelöst wird. Enthält Wasser reichliche Mengen Kohlensäure, so wirkt es gleichfalls lösend auf das Präparat ein. Beim schwachen Glühen verliert dasselbe Kohlensäure und geht in Zinkoxyd über, worauf eine Darstellung des letzteren begründet ist. — S. *Zincum carbonicum*.

H. Thoms.

**Zinkchlorid**, Chlorzink, salzsaures Zink, Zinkbutter, *Zincum chloratum*, *Zincum muriaticum*,  $\text{Zn Cl}_2$ , erhielt zuerst GLAUBER in unreinem Zustande durch Auflösen von Galmei in Salzsäure und Abdunsten zur Trockne. HELLOT stellte wasserfreies Chlorzink im Jahre 1735 durch Destillation von Zinkoxyd mit Ammoniumchlorid dar und POTT einige Jahre später durch Destillation von Zink mit Quecksilberchlorid. Auf trockenem Wege kann es ferner erhalten werden durch Destillation eines Gemenges von wasserfreiem Zinksulfat und Natriumchlorid, sowie durch Verbrennen dünner Zinkblättchen im Chlorgase. In der Regel pflegt es durch Auflösen von metallischem Zink in verdünnter Salzsäure und Eindampfen der erhaltenen Lösung zur Trockne bereitet zu werden. Hierbei sind die unter *Zincum chloratum* erwähnten Verfahren zur Absecheidung der das metallische Zink begleitenden Verunreinigungen zu berücksichtigen. Anstatt des Zinkmetalles kann natürlich auch das Zinkoxyd zur Ueberführung in Chlorid in Anwendung kommen. Dampft man die syrupöse Flüssigkeit bis zur Trockene ein, so kann daraus in der Glühhitze Zinkchlorid destillirt werden.

Das Zinkchlorid stellt eine weisse, bröckliche, stark ätzend wirkende, sehr zerfliessliche Masse dar, welche sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien löst, gegen  $150^\circ$  schmilzt und gegen  $700^\circ$  sublimirbar ist. Das specifische Gewicht des wasserfreien Chlorzinks beträgt 2.75. Aus sehr concentrirten, mit Salzsäure angesäuerten Lösungen scheidet sich das Chlorzink in octaëdrischen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser ab:  $\text{Zn Cl}_2 + \text{H}_2 \text{O}$ . Das wasserfreie Chlorzink löst sich in Folge eines kleinen Gehaltes an basischem Salz (Zinkoxychlorid) trübe in Wasser; auf Zusatz von wenig Salzsäure erfolgt Aufhellung der Flüssigkeit. Wegen seiner Wasser entziehenden Eigenschaften wirkt das Zinkchlorid in ähnlicher Weise zersetzend auf viele organische Körper, wie concentrirte Schwefelsäure und findet deshalb als Condensationsmittel bei organischen Arbeiten häufig Verwendung. Holz wird durch Zinkchlorid verkohlt, Alkohol in Aether übergeführt, auf Seide wirkt es in ähnlicher Weise, wie Nickeloxydulammoniak, concentrirte Salzsäure u. s. w. lösend ein.

Digerirt man eine concentrirte Chlorzinklösung mit Zinkoxyd, so entstehen Zinkoxychloride von wechselnder Zusammensetzung. Mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle und mit Ammoniumchlorid bildet das Chlorzink gut krystallisirbare Doppelsalze, z. B.  $\text{Zn Cl}_2 + 2 \text{K Cl}$ ,  $\text{Zn Cl}_2 + 2 \text{NH}_4 \text{Cl}$  u. s. w. Aber auch freies Ammoniak vermag sich an Zinkchlorid anzulagern und damit gut krystallisirende Verbindungen zu bilden. Von diesen sind folgende:  $\text{Zn Cl}_2 + \text{NH}_3$ ,  $\text{Zn Cl}_2 + 2 \text{NH}_3$ ,  $\text{Zn Cl}_2 + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2 \text{O}$  und  $\text{Zn Cl}_2 + 5 \text{NH}_3 + \text{H}_2 \text{O}$  eingehender studirt worden. THOMS hat nachgewiesen, dass das in LECLANCHÉ-Elementen sich in farblosen, luftbeständigen, rhombischen Krystallen absetzende Salz mit der bereits bekannten Verbindung  $\text{Zn Cl}_2 + 2 \text{NH}_3$  identisch ist. Das Zinkchlorid spielt neben seiner medicinisch-pharmaceutischen und seiner Verwendung zu chemischen Operationen eine grosse Rolle in der Technik. So wird es in wässriger Lösung zum Imprägniren von Hölzern zwecks besserer Conservirung derselben angewendet. Im Jahre 1840 schlug BURNETT das Präparat hierzu vor, weshalb diese Methode des Imprägnirens auch „Burnettiren“ genannt wird. BURNETT empfiehlt eine



Lösung von 1 Th. Chlorzink in 90 Th. Wasser, andere eine solche von 1 Th. in 30 Th. Das solcher Weise imprägnirte Holz wird z. B. zu Eisenbahnschwellen benutzt. Eine andere Verwendung des Zinkchlorids ist die als Beize bei Löthungen mit dem Löthkolben für alle Metalle, namentlich für Eisen, Messing, Kupfer u. s. w. mittelst Zinn. Als „Löthsalz“ ist auch ein 25 Procent Chlorzink enthaltender Salmiak empfohlen worden. Zum Beizen und Färben des Messings, als Reservage bei Hellblau in der kalten Küpe, zum Läutern des Rüßöls, zum Vertilgen von Wanzen, zur Desinfection von Auswurfstoffen, zum Brüniren von Gewehrläufen, zur Bereitung von Pergamentpapier, zur Befreiung des Branntweines von Pyridinbasen, in der Papierfabrikation an Stelle des Alauns, zur Bildung einer Zinkharzseife, als Leim u. s. w. ist das Zinkchlorid in die Technik eingeführt worden. Die beim Digeriren einer concentrirten Chlorzinklösung mit Zinkoxyd entstehende plastische, allmählig erhärtende Masse wird als „Zahnkitt“ gebraucht.

H. Thoms.

**Zinkchromat**, chromsaures Zink,  $\text{CrO}_3 \cdot \text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$ , gelbe, wasserlösliche, rhombische Krystalle, welche beim Verdunsten einer Lösung von Zinkoxyd in überschüssiger Chromsäure erhalten werden. Beim Fällen einer Lösung eines Zinksalzes mit neutralem Kaliumchromat entstehen unlösliche basische Verbindungen, so bei Verwendung von 3 Aequivalenten Zinksulfat auf 1 Aequivalent Kaliumchromat das Salz  $\text{CrO}_5 \cdot \text{Zn}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; fügt man hingegen eine Zinksulfatlösung zu überschüssiger neutraler Kaliumchromatlösung, so erhält man nach dem sofortigen Auswaschen und mehrfachen Auskochen ein Salz der Zusammensetzung  $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{Zn}_4$ .

H. Thoms.

**Zinkcyanid**, Cyanzink, blausaures Zink, *Zincum cyanatum*,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , entsteht beim Behandeln von Zinkoxyd mit wässriger Blausäure in der Wärme und wird praktisch dargestellt durch Fällung eines löslichen Zinksalzes mit Kaliumcyanid. Auf eine Lösung von 10 Th. des krystallisirten Zinksulfats hat man eine Lösung zu verwenden, welche 5 Th. Kaliumcyanid enthält. Man lässt den Niederschlag absitzen, wäscht ihn decantirend aus, bringt ihn auf ein Filter und giesst so lange neue Mengen Wasser auf, bis das Abfließende eine Reaction auf Schwefelsäure nicht mehr gibt.

Das Zinkcyanid bildet ein weisses, lockeres, amorphes, geruch- und geschmackloses, sehr giftiges Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich, von schwachen organischen Säuren nicht angegriffen wird, sich aber in Mineralsäuren unter Entwicklung von Cyanwasserstoff löst. Beim Glühen an der Luft hinterlässt das Zinkcyanid reines Zinkoxyd. Mit einer grösseren Anzahl löslicher Cyanide geht das Zinkcyanid theils gut krystallisirende Doppelsalze ein. Eines derselben, das Quecksilberzinkcyanid, von wechselnder Zusammensetzung, hat neuerdings als Antisepticum bei der Wundbehandlung Verwendung gefunden. Das Zinkcyanid soll nur dann zu medicinischem Gebrauch verabfolgt werden, wenn der Arzt es unter der ausdrücklichen Bezeichnung „sine ferro“ verordnet. — S. *Zincum cyanatum*, pag. 512.

H. Thoms.

**Zinkenit** heisst ein Antimonerz von der Zusammensetzung  $\text{PbS} \cdot \text{SbS}_3$ .

**Zinkfarben**. Die wichtigsten Zinkfarben sind Zinkweiss (Zinkoxyd), Zinkgrau (Zinkstaub), Zinkgelb (basisches Zinkchromat) und Zinkgrün (RINMANN'S Grün oder Mischungen von Zinkgelb mit Berlinerblau). Die Zinkfarben bieten gegenüber den Blei- und Kupferfarben den Vortheil, durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt zu werden. Das Deutsche Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 führt die Zinkfarben in der Reihe der gesundheitsschädlichen an.

Benedikt.

**Zinkferrocyanid**, Ferrocyanzink, Zinkeisencyanür, *Zincum ferrocyanatum*, *Z. cyanatum cum ferro*, *Z. borussicum*, *Z. zooticum*,  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, indem man 8 Th. des krystallisirten Zinksulfats in 180 Th. Wasser löst und mit einer Lösung von 6 Th. Kaliumferrocyanid in 60 Th. Wasser versetzt.

Man lässt den Niederschlag absitzen, wäscht ihn decantirend aus, bringt ihn auf ein Filter und giesst so lange Wasser auf, bis das Abtropfende auf Schwefelsäure nicht mehr reagirt. Nach dem Trocknen bei gelinder Wärme und Zerreiben bildet das Zinkferrocyanid ein weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses, nicht giftiges Pulver, welches in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren unlöslich ist. Beim Kochen mit stärkeren Säuren findet Zersetzung unter Blausäureentwicklung statt. Beim Glühen hinterbleibt neben Zinkoxyd Eisenoxyd. — S. *Zincum ferrocyanatum*, pag. 513.

H. Thoms.

**Zinkfluorid**, Fluorzink,  $ZnFl_2 + 4H_2O$ , bildet kleine rhombische, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche Verbindung mit den Fluoriden der Alkalimetalle farblose, wasserlösliche Doppelfluoride eingeht. Ein Zink-Siliciumfluorid der Formel  $ZnSiFl_6 + 6H_2O$  bildet hexagonale Krystalle. H. Thoms.

**Zinkgelb** ist im Wesentlichen basisch chromsaures Zinkoxyd ( $ZnCrO_4 + Zn[OH]_2$ ), welches man erhält, wenn man Zinkweiss mit der äquivalenten Menge Natron kocht und, ohne abzufiltriren, mit heisser Kaliumchromatlösung versetzt. Oder man fällt eine Lösung von Zinkoxydnatron mit Zinkvitriol und kocht den aus Zinkoxydhydrat bestehenden Niederschlag mit Bichromatlösung. Der Niederschlag wird zur Entfernung von Kaliumbichromat gut gewaschen, färbt aber auch dann Wasser noch gelb. Ein aus chromsaurem Zinkoxyd und chromsaurem Kalk bestehendes Zinkgelb heisst gelbes Ultramarin (s. d.).

Benedikt.

**Zinkgrau**. Der Zinkstaub findet als graue Oelanstrichfarbe namentlich für Eisen Verwendung, welches er vor Oxydation schützt. Das Zinkgrau enthält wechselnde Mengen metallisches Zink (bis 98 Procent), Zinkoxyd und geringe Mengen bis Spuren Kohle, Zinkcarbonat, Eisen, Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon und Schwefel. Auch gepulverte Zinkblende wird als graue Anstrichfarbe benützt.

Benedikt.

**Zinkgrün** ist entweder RINMANN'S Grün oder eine Mischung von Zinkgelb mit Pariserblau und Schwerspat. RINMANN'S Grün bleibt in Salzsäure und Natronlauge, sowie beim Erhitzen unverändert. Das gemischte Zinkgrün gibt mit Salzsäure eine gelbe Lösung und einen blauen Rückstand, mit kochender Lauge eine gelbe Lösung und einen braunen Rückstand und wird beim Erhitzen braun. Von Schwefelammonium werden beide Zinkgrüne nicht geschwärzt. Benedikt.

**Zinkgruppe** = Magnesiumgruppe, Bd. VI, pag. 478. Dagegen werden von anderen Autoren Zink, Cadmium, Gallium und Indium als „Zinkgruppe“ verstanden.

**Zinkhyposulfit**, s. Zinksulfit, pag. 540.

**Zinkjodid**, Jodzink,  $ZnJ_2$ , wird entweder durch Sublimation eines Gemenges von wasserfreiem Zinksulfat und Natriumjodid in Form farbloser Nadeln oder aus wässriger Lösung durch Behandeln von in Wasser suspendirten metallischen Zinkspähnen mit Jod, welches nach und nach eingetragen wird, in Form regulärer Krystalle erhalten. Es bildet mit Ammoniak ähnliche Verbindungen, wie das Zinkchlorid. Eine Anwendung findet es in wässriger Lösung als Reagens in der Jodzinkstärkelösung, dem *Liquor Amyli* des deutschen Arzneibuches.

H. Thoms.

**Zinkit**, Rothzinkerz, heisst das natürlich vorkommende Zinkoxyd in hexagonalen Krystallen vom spec. Gew. 5.6—6.0.

**Zinklactat**, milchsaures Zink, s. *Zincum lacticum*, pag. 514.

**Zinklegirungen**. Die Mischungen und Verbindungen von Zink mit anderen Metallen. Technisch wichtig sind hiervon die Legirungen mit Kupfer (Messing, Bronze etc.), sowie mit Kupfer und Zinn und mit Kupfer und Nickel (Neusilber). Ausführlicheres hierüber s. unter Kupferlegirungen, Bd. VI, pag. 176 und

177; Legirungen, Bd. VI, pag. 259; Neusilber, Bd. VII, pag. 317. — Legirungen aus Zink und Antimon sind zu Geschossen verwendet worden; eine Legirung von Zink mit Antimon und Zinn ist das Ashburymetall. Eine Legirung aus Silber, Kupfer und Zink ist das harte Silberschlagloth; eine Legirung aus 7 Th. 12löthigem Silber und 1 Th. Zink das weiche Silberschlagloth. — S. auch Messing, Bd. VI, pag. 655; Hartlöthen, Bd. V, pag. 134 und Weichlöthen, Bd. X, pag. 393.

**Zinklothe** sind die als Schlagloth, hartes und weiches, in der Löttechnik verwendeten Zinklegirungen (s. d.).

**Zinkmethyl**, s. Zinkäthyl, pag. 529.

**Zinknitrat**, salpetersaures Zink,  $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$ , wasserhelle, vierseitige Säulen, welche sehr zerfliesslich sind und sich leicht in Wasser lösen. Man erhält es durch Eindunsten einer Lösung von Zinkoxyd in Salpetersäure. Beim Behandeln von metallischem Zink mit Salpetersäure findet eine theilweise Reduction der letzteren statt, welche bis zu Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und selbst Ammoniak gehen kann, je nach der bei der Einwirkung obwaltenden Temperatur und der Concentration der Säure, während Zinknitrat in Lösung bleibt. Ueber Schwefelsäure im luftverdünnten Raume verliert das mit 6 Mol. Wasser krystallisirende Salz 4 Mol. Wasser.

H. Thoms.

**Zinknitrit**, salpetrigsaures Zink,  $Zn(NO_2)_2 + 3H_2O$ , bildet eine blättrigkrystallinische Verbindung, welche mit Kaliumnitrit eine in gelben, zerfliesslichen, leicht zersetzbaren Prismen der Zusammensetzung  $Zn(NO_2)_2 + 2KNO_2 + H_2O$  krystallisirende Doppelverbindung eingeht.

H. Thoms.

**Zinkolithweiss**, GRIFFITH'S Zinkweiss, Lithopone, ist eine Zinkfarbe, hergestellt durch Fällen einer Lösung von Zinkvitriol mit Schwefelbaryum, Glühen des Niederschlages und Pulvern. Schwere, weisse Farbe, welche als Bleiweiss-Surrogat Anwendung findet.

**Zinkoxalat**, oxalsaures Zink,  $\begin{array}{c} C=O \\ | \\ C-O \\ | \\ C=O \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C=O \\ | \\ C-O \\ | \\ C=O \end{array}} \right\} Zn + 2H_2O$ , ein weisses, wasser-

unlösliches Pulver, welches durch Fällung einer Zinksalzlösung mit Kaliumoxalatlösung erhalten wird.

H. Thoms.

**Zinkoxychlorid**. Zinkchlorid geht mit Zinkoxyd in wechselnden Verhältnissen eine Reihe basischer Salze ein; so entstehen z. B. durch Kochen einer ziemlich concentrirten Lösung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd nach dem Filtriren beim Erkalten feine, glänzende Octaëder, welche der Zusammensetzung  $[ZnCl_2 + 3ZnO + 2H_2O]$  entsprechen. Aus einer stark abgedampften Chlorzinklösung fallen auf Zusatz von viel Wasser Verbindungen aus, welche noch basischer als der eben erwähnte Körper sind, d. h. einen noch grösseren Gehalt an Zinkoxyd zeigen.

Das Zinkoxychlorid findet, wie unter Zinkchlorid bereits angegeben, Verwendung als Zahnkitt, unter manchen anderen Zusätzen auch als Kitt für Eisen und andere Metalle, zur Herstellung eines künstlichen Elfenbeines, als Anstrichfarbe u. s. w.

H. Thoms.

**Zinkoxyd**. Schon im Alterthum war das Zinkoxyd beobachtet und als Cadmia oder Pompholix bezeichnet. Einer späteren Zeit gehörten die Namen *Lana philosophica*, *Nix alba* (und daraus *Nihilum album*), *Tutia alexandrina*, *Narcoticum frigidum*, *Opium minerale* an. Mit Mangan verunreinigt findet sich das Zinkoxyd in der Natur als Rothzinkerz oder Zinkit. Dieses Mineral bildet hexagonale Krystalle vom spec. Gew. 5.6—6.0. Auch das in den Zinköfen bei der Zinkdestillation in den Spalten sich absetzende Zinkoxyd besitzt eine gleiche Krystallform.

Man gewinnt das Zinkoxyd entweder durch Verbrennen des Zinks an der Luft oder durch Erhitzen von gefällttem basisch-kohlensaurem Zink, bis Wasser und Kohlensäure vollständig entwichen sind.

Das durch Verbrennen des Zinks gewonnene Zinkoxyd führt insbesondere den Namen Zinkweiss, Zinkblumen, *Flores Zinci*, *Zincum oxydatum venale*, *Zincum oxydatum via sicca paratum*. Zwecks Gewinnung desselben erhitzt man in einem geräumigen, schräg gelegten Tiegel metallisches Zink bis zum Schmelzen, entfernt die auf der Oberfläche schwimmende graugrüne Haut und erhitzt weiter, bis sich das Metall entzündet und mit leuchtender, grünlicher Flamme zu Zinkoxyd verbrennt. Dasselbe sammelt sich über dem geschmolzenen Metall als lockere weisse Masse an. Man entfernt dieselbe in gewissen Zwischenräumen, um dem verbrennenden Metall einen genügenden Luftzutritt zu verschaffen. Wichtig ist die Beobachtung der richtigen Temperatur, damit nicht beim Herabgehen derselben sich metallisches Zink dem Zinkoxyd beimischen kann, andererseits aber bei zu starkem Erhitzen eine Verdampfung des Metalles erfolgt.

Im Grossbetriebe wendet man auch folgendes Verfahren an: Metallisches Zink oder Zinkerze unter Zuschlag von Kohle werden in Retorten bis zur Destillation des Metalles erhitzt und die entwickelten Zinkdämpfe mit einem auf 300° erwärmten Luftstrom zusammentreten gelassen, welcher eine sofortige Oxydation zu Zinkoxyd bewirkt und dieses als lockere Massen in Kammern fortführt. In der Nähe der Retorten fällt ein aus fein vertheiltem Zink und Zinkoxyd bestehendes Gemenge (Zinkstaub) nieder.

Der Darstellung des Zinkoxyds auf nassem Wege geht diejenige des basisch-kohlensauren Zinks voraus. Dasselbe wird in einem bedeckten Tiegel unter zeitweiligem Umrühren so lange schwach geglüht, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, nicht mehr aufbraust, bis also die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist. Das Präparat, welches fast ausschliesslich nur medicinische Verwendung findet (s. *Zincum oxydatum*), muss in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Das auf trockenem Wege bereitete käufliche Zinkoxyd von oft grosser Reinheit dient in der Pharmacie zur Bereitung von Zinksalbe (s. *Unguentum Zinci*), zur Herstellung von Zinkpasten, mit Lycopodium oder Stärke gemischt als Streupulver u. s. w. Die Verwendung des käuflichen Zinkoxyds, des sogenannten Zinkweiss, in der Technik ist eine sehr vielseitige. COURTOIS machte im Jahre 1780 zuerst den Vorschlag, das als Malerfarbe bis dahin ausschliesslich verwendete Bleiweiss durch Zinkweiss zu ersetzen. Als Vorzug des letzteren vor dem ersteren bei Verwendung zu dem erwähnten Zweck kommt vor Allem in Betracht, dass die Darstellung und Verarbeitung des Zinkweisses für die Gesundheit der damit Beschäftigten nicht schädlich ist, ferner wird das Zinkweiss durch Schwefelwasserstoffgas nicht geschwärzt, wie Bleiweiss und behält seine blendende Weisse sowohl in abgeschlossenen Räumen, in welchen diese Gasart erzeugt wird, als auch an der Luft. Das Nachdunkeln eines Zinkweissanstriches rührt vom Oel her, da Zinkweiss grösserer Mengen Oel zum Anreiben bedarf, als Bleiweiss. Die Deckkraft des Zinkweiss ist allerdings geringer als diejenige des Bleiweiss, und muss man, um einen gleich intensiven weissen Anstrich zu erlangen, einen oder zwei Anstriche mehr machen, als beim Bleiweissanstrich erforderlich ist. Zum Versatz des Zinkweiss bedient man sich häufig weissen Marmors, auch werden Compositionen von Zink- und Bleiweiss verwendet, um einen stärker deckenden Untergrund herzustellen. Man prüft Zinkweiss auf einen Gehalt an diesen Zusätzen, indem man mit verdünnter Salpetersäure aufnimmt (bei grösserem Gehalt an Bleiweiss oder kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Zink findet lebhaftes Aufbrausen statt). Das Blei fällt man sodann aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff aus, aus dem Filtrat nach Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelammon das Zink und weist im Filtrat von der Zinkfällung nach Entfernung des Schwefelammons in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumoxalatlösung den Kalk

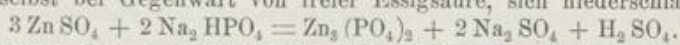
nach. Natürlich kann man diesen Nachweis auch quantitativ gestalten. Die als Malerfarbe in den Handel gelangenden Zinkoxyde führen je nach ihrer äusseren Beschaffenheit und ihren sonstigen Eigenschaften die Namen Schneeweiss, Zinkweiss Nr. 1 und 2, Steingrau u. s. w.

Neben seiner Verwendung als Malerfarbe wird das Zinkoxyd ferner benutzt mit Steingutfarben unter der Glasur, zur Herstellung von künstlichem Meerschäum (durch Zusammenkneten von 1 Th. Zinkweiss, 6 Th. gebrannter Magnesia und der hinreichenden Menge Casein-Ammoniak und Trocknen der Masse), zum Bedrucken von lockeren Geweben (Zinkweiss, trockenes Eiweiss, Dextrinsyrup und warmes Wasser werden zu einer solchen Composition verarbeitet), in der Glasfabrikation an Stelle des Bleioxyds, zur Bereitung von RIMMANN'S Grün oder Zinkgrün (5 Th. Zinkoxyd und 1 Th. Cobaltsulfat gemischt, mit Wasser gekocht, getrocknet und bis zur Rothgluth erhitzt, geben ein Dunkelgrün, bei einem grösseren Gehalt an Zinkoxyd werden hellere Nuancen erzielt) u. s. w.

H. Thoms.

**Zinkpermanganat**, s. *Zincum permanganicum*, pag. 515.

**Zinkphosphat**, phosphorsaures Zink. Das neutrale Salz,  $Zn_3(PO_4)_2 + 4H_2O$ , bildet ein aus rechtwinkligen Blättchen bestehendes weisses Pulver, welches beim Vermischen der Lösung von Zinksulfat und einer solchen von Dinatriumphosphat, selbst bei Gegenwart von freier Essigsäure, sich niederschlägt:



Versetzt man eine ammoniakalische Zinksulfatlösung mit Ammoniumphosphatlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag von Zinkammoniumphosphat,  $Zn(NH_4)PO_4 + H_2O$ .

H. Thoms.

**Zinkphosphid**, Phosphorzink,  $Zn_3P_2$ . Beim Leiten von Phosphordämpfen über fein zertheiltes oder siedendes Zink erhält man eine graue, in Salzsäure leicht lösliche Masse, beim Erhitzen von Chlorzink und Zinkoxyd in Phosphorwasserstoff eine schwärzliche, metallisch glänzende, in Salzsäure unlösliche Masse, welche der Hauptsache nach aus einer der Formel  $Zn_3P_2$  entsprechenden Verbindung besteht. Das nach ersterer Methode hergestellte Präparat löst sich, wie angegeben, leicht in Salzsäure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

H. Thoms.

**Zinkpyrophosphat**, pyrophosphorsaures Zink,  $2Zn_2P_2O_7 + 3H_2O$ , wird als schweres, weisses Krystallpulver erhalten, wenn der beim Vermischen einer Zinksulfatlösung mit einer Natriumpyrophosphatlösung entstandene Niederschlag in schwefliger Säure gelöst und gekocht wird.

H. Thoms.

**Zinksalbe**, s. *Unguentum Zinci*.

**Zinksalze**. Das Zink fungirt in seinen Salzen als zweiwerthiges Metall. Die Salze sind meist farblos oder weiss, die wässerigen Lösungen schmecken widrig metallisch, wirken brechennerregend und reagiren meist sauer. In denselben rufen Aetz-Alkalien und Ammoniak weisse Niederschläge (Zinkhydroxyd) hervor, welche im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich sind. Durch die sauren Carbonate der Alkalien wird aus den Zinksalzlösungen unter Entweichen von Kohlensäure neutrales Zinkcarbonat, durch die neutralen Carbonate der Alkalien unter Kohlensäureentwicklung basisches Zinkcarbonat gefällt. Schwefelwasserstoff bewirkt in den ammoniakalischen oder alkalischen Zinksalzlösungen einen weissen Niederschlag von Zinksulfid.

H. Thoms.

**Zinkschwärze** heisst eine Mischung zum Schwärzen des Zinks; nach GODEFROY besteht sie aus 10 Th. flüssiger Antimonbutter, 5 Th. roher Chlorwasserstoffsäure und 50 Th. Weingeist.

**Zinkseife**. Zinkoxyd lässt sich mit Fetten verseifen, jedoch geht die Zersetzung derselben nur langsam und schwer vor sich. Man stellt daher Zinkseifen in der

Weise her, dass man zu der wässerigen Lösung einer neutralen Natronseife eine Zinkchloridlösung hinzugibt.

H. Thoms.

**Zinksilicat.** Als solches kommt ein als Anstrichfarbe dienendes Gemenge von Zinkoxyd mit Wasserglas in den Handel.

**Zinkspat,** s. Zinkcarbonat, pag. 531.

**Zinkspinell** ist ein natürlich vorkommendes Zinkaluminiumoxyd,  $ZnO \cdot Al_2O_3$ .

H. Thoms.

**Zinkstaub,** ein feines, graues, schweres Pulver, welches als Nebenproduct bei der Zinkdestillation oder der Gewinnung von Zinkoxyd (s. Zink und Zinkoxyd) erhalten wird und aus 80—90 Procent metallischem Zink und kleinen Mengen Zinkoxyd, beziehungsweise basischem Zinkcarbonat, Cadmium, Bleiverbindungen u. s. w. besteht. Ueber die Verwendung des Zinkstaubs s. Zink, pag. 529.

Zur Werthbestimmung des Zinkstaubes kommt folgende Methode in Betracht:

Man entwickelt mittelst verdünnter Schwefelsäure aus einer abgewogenen Menge (1—2 g) Zinkstaub Wasserstoffgas, trocknet dasselbe, indem man es durch concentrirte Schwefelsäure leitet, und lässt es durch eine im Brennrohr befindliche, etwa 20 cm lange, zum schwachen Glühen erhitzte Schicht Kupferoxyd hindurchgehen. Der Wasserstoff verbrennt hierbei zu Wasser, welches in einem Chlorecalciumrohr oder in einem U-förmig gebogenen, mit Bimsteinstückchen, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, angefüllten Glasrohre aufgefangen wird. Die letzten Antheile zurückgehaltenen Wasserstoffgases, beziehungsweise Wassers werden mittelst eines Aspirators in das Chlorecalcium- oder das Schwefelsäurerohr übergeführt. Das Mehrgewicht des letzteren nach beendigter Operation drückt die aus Wasserstoff gewonnene Menge Wasser aus, und 1 g Wasser entspricht 3.611 g Zink.

H. Thoms.

**Zinkstuhl** heisst eine besondere Art Schachtöfen, auf welchen in den Unterharzer Hütten beim Verschmelzen blendereicher Bleierze eine geringe Menge Zink gewonnen wird.

H. Thoms.

**Zinksulfat,** schwefelsaures Zink, Zinkvitriol, *Zincum sulfuricum*,  $ZnSO_4 + 7H_2O$ . Die Kenntniss vom Zinksulfat ist bis auf das 15. Jahrhundert zurückzuführen, in welchem BASILIUS VALENTINUS den Körper beschreibt. Die Darstellung dieses Zinksalzes geschah derzeit ausschliesslich durch Auslaugen gerösteter Zinkblende. Erst im Jahre 1735 lehrte BRANDT die Gewinnung durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure und damit auch die Bestandtheile des gebildeten Productes kennen, während MITSCHERLICH schliesslich die quantitativen Verhältnisse des Sulfats ermittelte. Die Erfindung der Zinkvitriolbereitung aus Rammelsberger Erzen am Unterharze pflegt man dem Herzog JULIUS VON BRAUNSCHWEIG um das Jahr 1570 zuzuschreiben. Der Zinkvitriol wurde damals weisser Vitriol oder Erzalaun, auch Galitzenstein, Chalcanthum oder Atramentum candidum genannt.

Der Zinkvitriol kommt auf Blendelagerstätten in Rammelsberg, Fahlun, Ungarn tropfsteinartig und derb vor, ferner als Ueberzug von strahlig-faseriger Structur oder in haarförmigen, halbdurchsichtigen, seidenglänzenden Krystallen. Auch der von den Bergleuten in Rammelsberg Bergunschlitt genannte Körper ist ein Zinkvitriol in weisser, undurchsichtiger Form, welcher in grösserer Menge Kupfervitriol enthält.

Die Darstellung des reinen Zinksulfats aus metallischem Zink oder reinem Zinkoxyd ist bereits unter *Zincum sulfuricum* (s. d.) ausführlich besprochen. Die Gewinnung des rohen Zinkvitriols wird in der Weise ausgeführt, dass Zinkblende oder blendehaltige Blei- und Kupfererze in Haufen geröstet und sodann mit Wasser oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgelaugt werden.

Ist die Blende hinreichend mit Schwefel- oder Kupferkies verunreinigt, so ist die nach dem Röstprocess vor sich gegangene Bildung von Zinksulfat eine reich-

liche und es kann mit Wasser ausgelaugt werden. Anders jedoch, wenn reinere Blende vorliegt. In diesem Fall enthält das Röstproduct viel Zinkoxyd und basisches Sulfat, weshalb zum Auslaugen eine verdünnte Schwefelsäure nothwendig ist. Das solcher Art durch Eindampfen der Laugen und Krystallisirenlassen erhaltene Product ist mit den Sulfaten des Eisens, Kupfers, Cadmiums, Calciums, Magnesiums u. s. w. reichlich verunreinigt und kann daher zur Darstellung des reinen Zinksulfats nur in den seltensten Fällen in Betracht kommen.

Reines Zinksulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Lösungen mit 7 Mol. Krystallwasser entweder in farblosen, rhombischen Säulen (dem Magnesiumsulfat isomorph) oder bei beschleunigter Krystallisation aus concentrirteren Lösungen in Form kleiner Nadeln, in welcher auch das Bittersalz in den Handel gelangt. Das Zinksulfat löst sich leicht in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, wenig wird es von Weingeist aufgenommen und nur in Spuren von absolutem Alkohol gelöst. Aus Lösungen, deren Temperatur mehr als 30° beträgt, scheidet sich das Zinksulfat in monoklinen Krystallen mit 6 Mol. Krystallwasser aus. Ein gleiches Verhalten zeigt das Magnesiumsulfat. Aus kochend heissen Lösungen kann sogar nur ein Salz mit 1 Mol. Wasser in körnigen Krystallen erhalten werden. Die Krystalle des normalen Zinksulfats verwittern schwach an der Luft, verlieren 6 Mol. Wasser, wenn sie andauernd bei 100° getrocknet werden, das 7te Mol. Wasser geht erst bei einer 200° überschreitenden Temperatur fort. In starker Glühhitze entweicht Schwefelsäureanhydrid, Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff, während Zinkoxyd hinterbleibt. Mit den schwefelsauren Alkalien vereinigt sich das Zinksulfat zu Doppelsalzen, welche sowohl ihrer Zusammensetzung als ihrer Krystallform nach ein Analogon zu den entsprechenden Magnesiumsulfat-Doppelsalzen bieten. Kocht man concentrirte Lösungen des Zinksulfats mit metallischem Zink oder Zinkoxyd, so entstehen basische Verbindungen.

Das reine Zinksulfat findet, wie unter *Zincum sulfuricum* angegeben, eine äusserliche Anwendung als Heilmittel, der Zinkvitriol des Handels eine vielfache technische Verwendung, so als Beize in der Kattendruckererei, zur Herstellung von Zinkfarben, zum Conserviren von Holz und Häuten, im Gemisch mit unterchlorigsaurem Baryt zum Bleichen des Papiers, zur Erzeugung von Eisglas, als Zusatz zu Firnissen, um das Oel schnell zu trocknen. als feuerfester Anstrich u. s. w.

H. THOMS.

**Zinksulfid**, Schwefelzink,  $ZnS$ , findet sich in der Natur als Zinkblende in durchsichtigen, farblosen oder blassgelben, meist in durch andere Metallsulfide verunreinigten braunen und dunklen Krystallen des regulären Systems. Auf künstlichem Wege erhält man Zinksulfid durch Erhitzen von metallischem Zink mit Schwefelkalium oder von Zinkoxyd mit Schwefel und in Schwefelwasserstoffgas, durch Reduction von Zinksulfat mit Kohle und Schwefel (die Reduction führt jedoch nicht glatt zum Sulfid). Beim Fällen neutraler Zinksalzlösungen mit Schwefelammon entsteht ein weisses hydratisches Schwefelzink, welches getrocknet, mit Schwefel gemeugt und im Wasserstoffstrom erhitzt Zinksulfid ergibt. Krystallisirtes Zinksulfid erhält man nach SIDOT durch Erhitzen von Zinkoxyd in Schwefeldampf, nach DEVILLE und TROOST beim Ueberleiten von Wasserstoff über erhitztes Zinksulfid, welches in einer Porzellanröhre aufgeschichtet ist. In letzterem Falle entstehen durch Sublimation hexagonale Krystalle.

Das auf trockenem Wege erhaltene Zinksulfid ist gelblich, besitzt das spec. Gew. 3.92 und ist nur bei sehr hoher Temperatur schmelzbar. Das natürliche krystallisirte Schwefelzink wird durch Einwirkung von Luft und Säuren nur langsam zersetzt, durch Salpeter jedoch leicht oxydirt, das auf nassem Wege erhaltene Zinksulfid wird jedoch leicht von stärkeren Säuren, ausgenommen Essigsäure, schnell gelöst und lässt sich gut rösten.

Das natürlich vorkommende Schwefelzink dient zur Gewinnung von metallischem Zink und wird auch unter dem Namen Steingelb als dauerhafte An-

strichfarbe in Benützung gezogen. Desgleichen wird das auf künstlichem Wege erzeugte Zinksulfid in Verbindung mit Zinkoxyd als weisse Anstrichfarbe (Mineralweiss), nach dem Verfahren von GRIFFITH hergestellt, angewendet und soll eine grössere Deckkraft besitzen als Bleiweiss.

H. Thoms.

**Zinksulfit**, schwefligsaures Zink,  $Zn(SO_3)_2 + 2H_2O$ , entsteht beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in mit Wasser zu einer dünnen Milch angeriebenes Zinkoxyd. Bei Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Zink bildet sich neben schwefligsaurem Salz auch unterschwefligsaures Zink (Zinkhyposulfit), letzteres auch bei der Digestion des ersteren mit Schwefel. Das unterschwefligsaure Zink löst sich in Alkohol, das schwefligsaure Salz hingegen nicht. Erhitzt man letzteres, so entwickelt sich schweflige Säure und es hinterbleiben Zinksulfat, Zinkoxyd und Zinksulfid.

Das Zinksulfit bildet kleine, wenig in Wasser, in Weingeist unlösliche Krystalle, welche durch den Sauerstoff der Luft schnell zu Sulfat oxydirt werden. Beim Kochen der Sulfitlösung scheidet sich ein basisches Salz ab.

Das Zinksulfit fand ehemals als antiseptisches Mittel hin und wieder Verwendung und ist neuerdings wieder als solches in Aufnahme gekommen.

H. Thoms.

**Zinksulfophenylat**, s. *Zincum sulfocarbolicum*, pag. 516.

**Zinkvalerianat**, s. *Zincum valerianicum*, pag. 518.

**Zinkvergiftung**. Die ätzenden Salze des Zinks, hauptsächlich Zinkvitriol und Chlorzink, können zu acuten Vergiftungen führen mit Anätzung der Mundschleimhaut und den Erscheinungen einer mehr oder weniger schweren Magen- und Darmentzündung.

Ob durch die dauernde Einverleibung von Zinkpräparaten (als Medicament oder durch den Gebrauch von Speisegeräthen aus Zink oder durch Einathmen von Zinkstaub seitens der Metallarbeiter) es zu einer chronischen Zinkvergiftung kommen kann, ist bis jetzt ebenso zweifelhaft wie beim Kupfer (s. Kupfervergiftung, Bd. VI, pag. 191) und schon deshalb sehr unwahrscheinlich.

Als Gegenmittel bei der acuten Vergiftung dienen Eiweiss, Gerbstoffe und kohlen-saure Alkalien.

J. Moeller.

**Zinkvitriol**, s. Zinksulfat, pag. 538.

**Zinkweiss**. Zur Darstellung des Zinkweiss, welches aus Zinkoxyd besteht, wird Zink in thönernen Retorten zur Weissgluth erhitzt. Die Zinkdämpfe werden bei ihrem Austritt aus den Retorten mit heisser Luft verbrannt, die Verbrennungsproducte gelangen in ein System von Kammern, in welchen sich das Zinkoxyd absetzt. Es wird gesammelt, in Fässer gestampft und ohne vorheriges Schlemmen in den Handel gebracht.

Zinkweiss wird wenig als Wasserfarbe verwendet, weil es sich in Wasser nicht gut zertheilt, gibt aber eine vorzügliche Oelfarbe von hoher Deckkraft und hat vor dem Bleiweiss den Vortheil, sich in schwefelwasserstoffhaltiger Luft nicht zu bräunen.

Auch Schwefelzink hat eine schöne weisse Farbe. Es bildet einen Bestandtheil der Zinkolith, GRIFFITH'S Zinkweiss, Lithopone genannten Farben, welche man durch Fällen von Schwefelbaryum mit Zinkvitriol erhält und die somit aus Schwefelzink und Baryumsulfat bestehen.

Benedikt.

**Zinkwolframat**, wolframsaures Zink, ist unter dem Namen Wolframweiss als weisse Malerfarbe, welche besser als Zinkweiss decken soll, im Handel und wird in der Weise bereitet, dass man 2 Th. Zinkchlorid, 2 Th. Natriumchlorid und 1 Th. Natriumwolframat vermischt.

Ein Zinkmetawolframat der Zusammensetzung  $ZnH_4W_4O_{16} + 8H_2O$  bildet leicht wasserlösliche Krystalle.

H. Thoms.



**Zinn**, Stannum, Sn = 117.5. Schon im Alterthum war das Metall Zinn bekannt, wurde jedoch häufig mit dem Blei verwechselt, wofür auch die von den Römern gewählte Bezeichnung *plumbum candidum* spricht. Erst PLINIUS macht im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung einen Unterschied zwischen *plumbum candidum*, dem Zinn, und *plumbum nigrum*, dem Blei. Stannum, der noch jetzt gebräuchliche Name für das Zinn, war nach PLINIUS ein Metallgemisch, welches ursprünglich gar kein Zinn enthalten haben soll. Von den später hergestellten Zinnlegirungen wurde der Name von der Legirung auf das hauptsächlichste Metall derselben, das Zinn, übertragen. Eine dieser Legirungen, welche aus gleichen Theilen Blei und Zinn bestand, hiess auch *Argentarium*, eine solche aus 2 Th. Blei und 1 Th. Zinn *Tertiarium*. Erst mit dem 4. Jahrhundert n. Chr. findet sich der Name Stannum für Zinn allein. Die erste genauere Beschreibung des Metalles verdanken wir GEBER im 8. Jahrhundert, welcher schon das „Geschrei“ beim Biegen und die Eigenschaft, spröde Metalllegirungen zu geben, erwähnt. Aus letzterem Grunde wurde das Zinn auch *diabolus metallorum* genannt. In Deutschland sind nachweislich im Jahre 1146 Zinnwerke im Betrieb (anderen Angaben zu Folge soll in Böhmen noch früher Zinn gewonnen worden sein), während die Zinnengewinnung in England und Spanien noch viel weiter zurückreicht. Die älteste Verwendung von Zinn scheint die zur Herstellung von Münzen gewesen zu sein, erst später tauchen Zinngefässe auf, welche zu Heinrich VIII. Zeiten den silbernen im Werthe gleichstanden. Das Verzinnen kupferner Gegenstände soll schon von den Galliern geübt und verzinnetes Kupferblech zu Kirchendächern zuerst in Frankreich im 6. Jahrhundert gebraucht worden sein.

**Vorkommen des Zinns.** Das Zinn findet sich in der Natur nur spärlich verbreitet, und zwar stets in Verbindung, besonders mit Sauerstoff als Zinnstein. Letzterer, auch Zinnerz, Kassiterit,  $\text{SnO}_2$ , genannt, enthält meist geringe Mengen Eisen- und Manganoxyd, seltener Tantal- und Niobsäure, und krystallisirt im tetragonalen System. Er findet sich in quarzreichen krystallinischen Schiefer- und Massengesteinen, z. B. im Granit, Porphyr, Grünstein, Gneis, Glimmerschiefer u. s. w. Man trifft auf die Zinnerze entweder noch auf ihren ursprünglichen Lagerstätten in Gängen, Lagern und Stockwerken (Bergzinnerz) oder auf secundären Lagerstätten (Zinnseifen). Die Zinnerzgänge des Erzgebirges haben eine mit dem Nebengestein fest verwachsene, vorwiegend aus Quarz bestehende Ausfüllmasse. Die Gänge treten bald als regelmässige, geradlinig streichende Gangkörper bis 2 m Mächtigkeit auf, bald laufen mehrere Trümmer parallel neben einander, bald auch ist ein vielfach verzweigtes Netz von Trümmern und Klüften vorhanden. Das noch mit Erztheilen durchsetzte Gestein wird Zinnzwitter genannt, in welchem sich oft nur bis 1.25 Procent Zinnerz vorfinden, aber immerhin lohnt sich noch die Aufbereitung. Im böhmischen Erzgebirge treten die Gänge zu Schlackenwalde im Granit auf und enthalten Quarz, Zinnerz, Molybdänglanz, Zinkblende, Arsenkies u. s. w. In Cornwall kommt der Zinnstein in regelmässigen Gängen oder auf kurzen Gängen oder Lagern vor. Die Zinnerzgänge sind hier meist an Granit gebunden. Ferner finden sich Zinnerzablagerungen in der Bretagne, in Spanien, in Quanaxatos in Mexico, in Brasilien, auf der Insel Elba, in Sibirien, in China und Japan u. s. w. Seit etwa 20 Jahren ist auch Australien in die Zinn producirenden Länder eingetreten.

Der unter dem Namen Seifenzinn, Waschzinn, Zinnsand, Barilla auf secundären Lagerstätten vorkommende Zinnstein ist in Schutt-, Sand- oder Lehmablagerungen eingebettet. Diese Lagen sind aus der Zerstörung von Erzlagerstätten hervorgegangen, entweder durch Verwitterung oder theilweise Anschwemmung durch Wasserfluthen, welche das Erz losrissen und, indem das Leichtere vom Schwereren gesondert wurde, an anderen Stellen wieder ablagerten. Auf der Insel Banca wird das Zinn fast ausschliesslich aus Alluvionen gewonnen, welche Bruchstücke von Granit, Thonschiefer u. s. w., also dieselben Mineralien, wie die Zinnerzlagerstätten, enthalten. Das Zinnerz soll im Jahre 1710 auf Banca

entdeckt worden sein. Die Lagerstätten bestehen aus Lehm, verschieden gefärbtem Thon, grobem und feinem Sand und Zinnerz, und befinden sich in einer Tiefe von gegen 3—9 m. Die auf der Nachbarinsel Billiton vorkommenden Zinnseifen enthalten häufig noch Quarzstücke und Granit. Ferner finden sich derartige Zinnseifen auf der Halbinsel Malacca, in Spanien, in der Bretagne, früher auch in Eibenstock im sächsischen Erzgebirge.

Ein selteneres Zinnerz ist der Zinnkies oder Stannin,  $\text{SnS}_2$ , mit wechselnden Mengen Eisen, Kupfer, auch Zink. Derselbe krystallisirt tesseral und besitzt ein spezifisches Gewicht von 4.35. Unter dem Namen Stannit (weisses Zinnerz) kommt, von Quarz, Zinnstein und Schwefelkies begleitet, ein Zinnsilicat mit circa 30.5 Procent Zinn vor. In kleinen Mengen ist Zinn ein unwesentlicher Bestandtheil einer grossen Reihe von Mineralien.

**Gewinnung des Zinns.** Die Reduction des Zinns aus dem Seifenzinn, welches als ein ziemlich reiner Zinnstein angesehen werden kann, geschieht mittelst Kohle unter Zuschlag in einem Schachtofen. Schwieriger gestaltet sich die Zinnengewinnung aus den rohen oxydischen Zinnerzen. Dieselben müssen, da sie, wie erwähnt, meist nur so fein eingesprengt in die Gang- und Gebirgsart sind, dass das Ausbringen an Zinn aus dem rohen Erze oft nicht über  $\frac{1}{2}$  Procent betragen würde, zunächst durch mechanische Aufbereitung, durch Wascharbeiten von dem sogenannten trüben Gestein getrennt werden. Letzteres kann nicht ohne Verlust an Zinnerz geschehen, ist aber selbst bei geringem Procentgehalt noch gut ausführbar, da das grössere spezifische Gewicht des Zinnsteins die Abscheidung desselben ermöglicht und erleichtert. Zu dem Zwecke werden die betreffenden Zinnerze zunächst durch Pochen zerkleinert, hierauf durch Schlämmen auf sogenannten Stossherden von dem leichteren Gestein getrennt und schliesslich geröstet, um beigemengte Schwefel- und Arsenverbindungen zu entfernen. Nachdem die Erze nochmals einem Schlämmprocess unterworfen worden sind, schichtet man sie mit Kohle und Zuschlag (Schlacken und anderem leicht schmelzbarem Material) auf und reducirt nunmehr in Schachtofen bei möglichst niedriger Temperatur, um das Eisen als Oxyd in die Schlacke überführen zu können. Das auf diese Weise gewonnene Zinn enthält immer noch kleine Mengen Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon und wird von diesen Verunreinigungen durch Ausschmelzen auf dem Saigerherde (durch Ausraigern) befreit. Um chemisch reines Zinn zu gewinnen, oxydirt man bestes käufliches Zinn mit Salpetersäure, spült das entstandene Zinnoxid mit salpetersäurehaltigem Wasser ab, entfernt einen etwaigen Antimongehalt durch Digeriren mit Weinsäure, wäscht hierauf mit destillirtem Wasser ab, trocknet und reducirt entweder im Kohlentiegel oder bei Zusatz von Russ oder Zuckerkohle. Um Handelszinn zu reinigen, schmilzt man dasselbe nach PHILIPP in einem Kessel, granulirt und behandelt mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Salzsäure. Eine Anzahl Verunreinigungen schlagen sich hierbei auf dem Zinn nieder (so besonders Arsen und Antimon). Etwa vorhandenes Blei wird hierauf durch einen Zusatz von Zinksulfat abgeschieden und aus der solcher Art gereinigten Zinnlösung das Zinn in Schwammform durch eingestellte Zinkbleche gefällt. Das schwammförmige Zinn wird zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, hierauf folgend mit Wasser gewaschen, getrocknet, in einem eisernen Kessel eingeschmolzen und in Formen gegossen. In krystallinischer Form lässt sich mittelst des galvanischen Stromes reines Zinn aus seinen Lösungen niederschlagen.

**Eigenschaften des Zinns.** Das Zinn ist ein silberweisses, stark glänzendes, weiches, dehnbares Metall, welches sich leicht walzen und zu dünnen Blättern, der Zinnfolie oder dem Stanniol, ausschlagen lässt. Der Schmelzpunkt des reinen Metalles liegt bei 228°, in der Weissgluth siedet es. Das spezifische Gewicht beträgt 7.29. Das Zinn ist weicher als Gold, aber härter als Blei. Bei 100° ist es sehr leicht zu verarbeiten und geschmeidiger, als bei gewöhnlicher Temperatur; bis nahe zum Schmelzen erhitzt, z. B. bis zu 200°, wird es jedoch so spröde, dass sich selbst grössere Blöcke mittelst eines Hammers in kleine

Theil  
das  
und  
grau  
quad  
man  
Die  
Herb  
die k  
der  
an f  
mit  
von  
weite  
(ein  
zerse  
entw  
inder  
das  
eine  
1.4  
unlö  
säure  
oxyd  
säure  
oxyd  
inder  
Nach  
das  
E  
das  
weite  
Kohl  
über  
unte  
Zink  
wele  
Lösu  
ab.  
dass  
Zinn  
Sn(C  
A  
ein  
des  
gelb  
dure  
das  
und  
Redu  
beru  
Reag  
einer  
theil

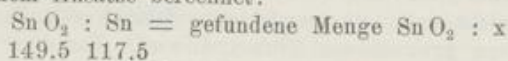
Theile, in sogenanntes Körnerzinn, zertheilen lassen. Nach FAITZSCHE nimmt das Zinn bei grosser Kälte eine krystallinische Beschaffenheit an, wird spröde und zerfällt schliesslich bei fortdauernden hohen Kältegraden zu einem dunkelgrauen Pulver. Geschmolzen und erkaltet erstarrt das Zinn in Krystallen des quadratischen Systems. Man kann diese Krystalle gut sichtbar machen, wenn man die Oberfläche des Metalles mit Salzsäure anätzt — *Moiré métallique*. Die krystallinische Beschaffenheit des gegossenen Zinns veranlasst beim Hin- und Herbiegen ein eigenthümliches Geräusch, den Zinnschrei, indem sich dabei die krystallinischen Theile an einanderreiben. Bei über 20 Procent Bleigehalt soll der Zinnschrei aufhören. Bei gewöhnlicher Temperatur ändert sich das Zinn selbst an feuchter Luft nur wenig, beim Schmelzen an der Luft bedeckt sich das Metall mit einer grauen Haut (ein Gemenge von Zinnoxid und Metall, nach Anderen von Zinnoxidul und Zinnoxid), welche Zinnkrätze genannt wird und bei weiter fortgesetztem Erhitzen in weisses, pulveriges Oxyd, in Zinnasche (cinis Jovis) übergeht. Wasser wird von Zinn bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, wohl aber Wasserdampf bei Rothglühhitze des Metalles unter Wasserstoffentwicklung. Von heisser Salzsäure wird Zinn zu Zinnchlorür,  $\text{SnCl}_2$ , gelöst, indem Wasserstoff entweicht; ein starker Ueberschuss von Königswasser führt das Zinn in Zinnchlorid,  $\text{SnCl}_4$ , über. Höchst concentrirte Salpetersäure greift das Zinn nicht an; fügt man jedoch nur einige Tropfen Wasser hinzu, so findet eine energische Einwirkung statt, indem z. B. bei Verwendung einer Säure von 1.4 spec. Gew. unter starker Erhitzung und unter Entwicklung von Stickoxydgas unlösliches Zinnhydroxyd (Metazinnsäure) entsteht. Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Metall hingegen ohne Gasentwicklung zu salpetersaurem Zinnoxidul unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumnitrat. Concentrirte Schwefelsäure führt das Zinn unter Schwefligsäureentwicklung in schwefelsaures Zinnoxidul über, durch concentrirte Kalilauge wird Zinn beim Erwärmen angegriffen, indem unter Wasserstoffentwicklung die Bildung von zinnsaurem Kalium erfolgt. Nach HALLOCK greifen auch Natriumchlorid, Calciumchlorid und Ammoniumnitrat das Zinn unter gewissen Bedingungen leicht an.

**Erkennung und Nachweis des Zinns.** Im Glasröhrchen erhitzt, schmilzt das Zinn und überzieht sich mit einer grauen Schicht von Zinnoxidul, die bei weiterem Erhitzen zu grauweissem Zinnoxid wird. Vor dem Löthrohr auf der Kohle verhält sich das Metall ebenso, ein Theil desselben verflüchtigt sich und überzieht die Kohle mit einem weissen Beschlage. Von Salzsäure wird das Metall unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür gelöst. Aus dieser Lösung fällt Zinn metallisches Zinn, Natriumhydroxyd, schlägt weisses Zinnhydroxydul nieder, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Beim Erhitzen dieser Lösung im concentrirten Zustand scheidet sich daraus schwarzbraunes Zinnoxidul ab. Auch Ammoniak bewirkt die gleiche Fällung von Zinnhydroxydul, doch ist dasselbe in einem Ueberschuss von Ammoniak nicht löslich. Natriumcarbonat fällt Zinnhydroxydul unter Entwicklung von Kohlensäure:  $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$ .

Auf Zusatz von Ammoniumhydrosulfid zur Lösung des Zinnchlorürs entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag von Zinnsulfür, welcher in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nur löslich ist, wenn dasselbe durch aufgelösten Schwefel gelb geworden ist oder noch Schwefel hinzugefügt wird. Aus dieser Lösung wird durch Säuren blassgelbes Zinnsulfid gefällt. Aus Quecksilberchloridlösung scheidet das Zinnchlorür, indem es in Zinnchlorid übergeht, weisses Quecksilberchlorür und bei überschüssigem Zinnchlorür graues Quecksilbermetall ab. Eine ähnliche Reduction erfährt die arsenige und die Arsensäure durch das Zinnchlorür, und beruht darauf auch die Anwendung desselben in Form des BETTENDORFF'schen Reagens zum Arsennachweis. Aus verdünnter Goldlösung scheidet Zinnchlorür einen purpurrothen bis braunrothen Niederschlag von zinnhaltigem, fein vertheiltem Gold — CASSIUS'schen Goldpurpur — ab.

Beim Behandeln von Zinn mit starker Salpetersäure in der Wärme entwickeln sich rothe salpetrigsaure Dämpfe, und das Zinn wird in unlösliches Zinnhydroxyd (Metazinnsäure) übergeführt. Wird dasselbe mit Wasser ausgewaschen und mit starker Salzsäure gekocht, so geht es auf späteren Zusatz von Wasser als Zinnchlorid in Lösung. Aus letzterer wird durch Natriumhydroxyd weisses, im Ueberschuss lösliches Zinnhydroxyd, durch Ammoniak ebensolches, im Ueberschuss von Ammoniak nur wenig lösliches, durch Ammoniumhydrosulfid blassgelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Zinnsulfid gefällt, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels und in Natronlauge sich löst und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden wird. Natriumsulfat fällt weisses schwefelsaures Zinnoxid.

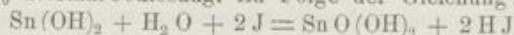
Quantitative Bestimmung des Zinns. Dieselbe geschieht als Zinnoxid. Zur Ueberführung in dasselbe fällt man nach Abscheidung anderer Metalle das Zinn aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid oder Zinnsulfid, je nachdem sich das Zinn in der Oxydul- oder Oxydform in Lösung befindet. Hierbei ist zu beachten, dass das Zinnsulfid langsamer ausfällt und zur vollständigen Abscheidung ein schwaches Erwärmen mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoff und Stehenlassen erfordert. Der Niederschlag wird sodann auf einem Filter gesammelt und, um das Hindurchgehen durch letzteres zu verhindern, mit einer verdünnten Lösung von freier Essigsäure enthaltender Ammoniumacetatlösung ausgewaschen. Man trocknet hierauf und verfährt zur Ueberführung des Schwefelzinns in Zinnoxid in folgender Weise: Zunächst entfernt man den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter und verbrennt letzteren für sich an einer Platinspirale in der äussersten Spitze der Flamme, gibt sodann die Asche in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, befeuchtet zwecks Oxydation kleinere Mengen reducirten Zinns mit etwas Salpetersäure, dampft ab, glüht und vereinigt nach dem Erkalten mit dem anfangs vom Filter entfernten und bei Seite gelegten Schwefelzinn. Nunmehr wird in anfangs bedecktem Tiegel langsam und vorsichtig erhitzt, so lange noch Schwefelsäuredämpfe sich entwickeln und schliesslich im offenen Tiegel unter späterer Zugabe von Ammoniumcarbonat geglüht, um etwa gebildetes Zinnsulfat zu zersetzen. Von dem hinterbleibenden Zinnoxid wird auf Zinn nach folgendem Ansatz berechnet:



Zinnverbindungen, welche sich nicht in Säuren lösen, werden durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd im Silbertiegel in zinnsaures Kalium übergeführt, welches mit Wasser ausgezogen und nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Bei Lösungen von Zinnchlorid ist zu beachten, dass dieselben beim Eindampfen theilweise Zinnchlorid durch Verflüchtigung verlieren.

Eine maassanalytische Bestimmung des Zinns führt man in folgender Weise aus:

Man löst das zu bestimmende Zinnoxidulsalz (Zinnoxidsalze können nach dieser Methode nicht bestimmt werden) oder das metallische Zinn in Salzsäure. Die Lösung geschieht am besten im Kohlensäurestrom, um eine theilweise Oxydation zu Oxydsalz vollständig auszuschliessen. Hierauf gibt man in die Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von Kalium-Natriumtartrat, sodann im Ueberschuss Natriumbicarbonatlösung, versetzt die klare alkalische Lösung mit etwas Stärkekleister und titrirt mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung. Zu Folge der Gleichung:



werden durch 127 Gew.-Th. Jod 58.75 Gew.-Th. metallisches Zinn oxydirt.

Wurden z. B. 0.2 g käufliches metallisches Zinn in dieser Weise gelöst und titrirt, und wurden bis zur dauernden Bläuung der Flüssigkeit 31.7 ccm der  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung verbraucht, so entspricht diese Anzahl Cubikcentimeter = 31.7 · 0.005875 = 0.1862375 g Zinn, welches in 0.2 g Handelszinn enthalten ist, also = 93.119 Procent.

Verbindungen des Zinns. Das Zinn fungirt in seinen Verbindungen entweder im 2- oder im 4werthigen Zustand, erstere werden Zinnoxidul- oder

Stannoverbindungen, letztere Zinnoxid- oder Stanniverbindungen genannt (s. Stanni- und Stannoverbindungen, Bd. IX, pag. 424). Die Stannoverbindungen sind durch ein starkes Reductionsvermögen ausgezeichnet, indem sie z. B. aus den Verbindungen des Quecksilbers, Platins, Goldes, Arsens die Metalle abscheiden, gleichzeitig in Zinnoxidsalz übergehend. Die Stanniverbindungen äussern keine reducirende Wirkung. Ueber das verschiedene Verhalten der Stanno- und Stanniverbindungen gegenüber verschiedenen Reagentien s. unter Erkennung und Nachweis des Zinns.

Anwendung des Zinns. Das Zinn und seine Verbindungen finden als Arzneimittel eine sehr beschränkte, wohl aber als unentbehrliches Hilfsmittel in der Pharmacia elegans (Stanniol), als Reagens, besonders aber im Haushalt und in der Technik die weitaus wichtigste Anwendung. So bildet z. B. die Zinn- giesserei einen sehr nennenswerthen Industriezweig. Die mannigfachsten Gefässe und Geräthschaften (für den pharmaceutischen Gebrauch z. B. Infundir- bühlsen) werden aus Zinn gegossen. Man verwendet das Zinn selten in reinem Zustand hierzu, zumeist wird es mit Blei und Antimon (Britanniametall) versetzt. Diese Legirung füllt die Formen besser aus, gibt deshalb schärfere Güsse als Zinn und ist auch billiger, härter und leichter schmelzbar. In der Zinn- giesserei unterscheidet man zwischen Heiss- und Kaltgiesserei. Bei ersterer wird das fast bis zum Rothglühen erhitzte Metall in die durch Eintauchen in's Metall- bad stark vorgewärmten Metallformen gegossen und diese dann durch Umgeben mit nassen Lappen schnell abgekühlt. Beim Kaltgiessen giesst man das bis zum nicht farbigen Anlaufen erhitzte Zinn in die nicht erwärmte Form und kühlt sodann die Gussstücke vor dem Herausnehmen aus derselben, um dieselben vor einem Zerschellen oder Mürbewerden zu schützen, durch Wasser ab. Das Ver- goldnen, Versilbern, Verkupfern und Bronziren solcher gegossener Gegenstände geschieht nach dem von HOSSAUER angegebenen Verfahren, indem man zwecks Bronzirens z. B. die gegossenen Gegenstände mit einer Lösung von 1 Th. Eisen- vitriol und 1 Th. Kupfervitriol in 20 Th. Wasser überstreicht, sodann mit einer Lösung von 4 Th. Grünspan in 11 Th. Essig wäscht und nach dem abermaligen Trocknen mit einer zarten Bürste und Eisenroth unter öfterem Anhauchen der zu hirstenden Stelle polirt. Schliesslich versieht man die Gegenstände mit einem Firnisüberzug.

Die Herstellung von Zinnfolie (Stanniol) wurde schon im 17. Jahrhundert in Nürnberg und Böhmen betrieben und im Jahre 1681 aus Böhmen nach Eng- land verpflanzt. Die zur Spiegelbelegung in Anwendung kommende Zinnfolie (Spiegelfolie) wird mit 1—2 Procent Kupfer versetzt und das Strecken der dünn gewalzten Bleche unter leichten Schwanzhämmern (Stanniolhämmern) bewirkt. Um möglichst glatte Blätter zu erhalten, welche als Spiegelbelag nur zu gebrauchen sind, muss das Zinn möglichst bleifrei sein. Die letzten Unebenheiten der Blätter beseitigt man, indem man eine grössere Anzahl derselben (300) aufeinander legt und mittelst eines hölzernen Handhammers oder einer Art Stampfe zu Blättern von 0.022—0.01033 mm Dicke und 70—33 g Gewicht bei 0.81 m Länge und 0.54 m Breite bearbeitet. Als das dünnste Blech galt das der Zinnwerke zu Upper- Forest bei Swansea, dessen Gewicht 1.296 g bei 155 qm Fläche betrug und 1888 Stück die Höhe von 1 em erreichten.

Die zum Einwickeln von verschiedenen Artikeln (Seife, Chocolate, Pflaster u. s. w.), zum Ausfüllern von Kästchen, zum Belegen elektrischer Batterien u. s. w. dienende Zinnfolie hat 0.15—0.0077 mm Dicke bei 1100—56 g Gewicht für den Quadratmeter.

Zu diesem Zwecke wird gewöhnlich eine billigere, bleihaltige Zinnfolie benutzt (s. weiter unten die gesetzlichen Vorschriften über den zulässigen Bleigehalt).

Vielfach sind Zinnröhren oder mit Zinn überzogene Blei- oder Eisen- röhren, besonders in chemischen Fabriken und im pharmaceutischen Laboratorium, wo sie als Kühlrohre (Zinnschlangen) Verwendung finden, im Gebrauch. Die Zinn- röhren werden entweder gegossen und über einen Dorn gezogen oder kalt gepresst.

Ferner wird das Zinn zum Verzinnen von Metallen in grossem Maassstabe benutzt. Leicht veränderliche Metalle, welche vor dem Zinn den Vorzug der Billigkeit, geringerer Schmelzbarkeit oder grösserer Härte und Festigkeit besitzen, werden mit Zinn überzogen, um dadurch einen Schutz gegen die Einwirkung von Luft, Feuchtigkeit, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und schwachen Säuren zu erhalten. Hier ist besonders das Verzinnen von Eisenblech (Weissblechfabrikation) zu erwähnen, welches zu den verschiedensten Geräthen des Haushaltes verarbeitet wird. Auch das Verzinnen von Eisendraht und Drahtgeweben, das Verzinnen von Zink, Blei, Kupfer u. s. w. wird häufig ausgeführt. Die Verzinnung geschieht entweder auf trockenem oder nassem Wege. Um z. B. kupferne Kessel zu verzinnen, werden dieselben erhitzt, sodann etwas Salmiak oder salmiakhaltige Zinkchloridlösung (Löthwasser) und geschmolzenes Zinn eingetragen und dieses dann mit Werg auf der Oberfläche verrieben. Das Verzinnen auf nassem Wege eignet sich mehr für kleinere Gegenstände. Dieselben werden in einer Lösung von Zinnchlorür, in welcher sich gleichzeitig Alaun, Kochsalz, Weinstein u. s. w. befindet, eingetaucht. Man bringt die Gegenstände, um den Process der Verzinnung einzuleiten und zu beschleunigen, am besten mit einem Zinkdrahte in Berührung. Mit den meisten Metallen legirt sich das Zinn, indem es die physikalischen Eigenschaften derselben oft wesentlich verändert. Für technische Zwecke wird das Zinn, wie erwähnt, häufig mit Blei legirt.

Ueber den zulässigen Bleigehalt, den Zinngeschirre oder Verzinnungen haben dürfen, sind in Deutschland in dem Gesetz „über den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen“ vom 25. Juni 1887 mit der Ergänzung vom 22. März 1888 (in Kraft seit dem 1. October 1888) eingehende Bestimmungen getroffen. Aus denselben geht unter Anderem hervor, dass Verzinnungen von Ess-, Trink- und Kochgeschirren, sowie Zinnfolie, welche zur Verpackung von Schnupftabak, Kautabak, Käse u. s. w. dient, nicht mehr als 1 Procent Blei enthalten dürfen. Zur Bestimmung des Bleigehaltes in Zinnlegirungen hat SCHWARTZ ein Verfahren veröffentlicht, welches nach NEHRING's vorgeschlagenen Modificationen für verzinnetes Eisenblech in folgender Weise zu geschehen hat:

Etwa 20 g in kleine Stücke zerschnittenes, verzinnetes Eisenblech wird mit concentrirter Salzsäure erwärmt, bis der Zinnüberzug völlig gelöst ist, dann die in der Regel durch etwas Metallschwamm (Antimon) getrübe Zinnchlorürlösung vom ungelösten Eisen quantitativ abgespült, mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung zur Lösung des Antimons versetzt, das überschüssige Brom durch Kochen entfernt und in eine Lösung von Schwefelnatrium gegossen. Nachdem sich die Metallsulfide abgesetzt haben, wird filtrirt, der Niederschlag mit verdünntem Schwefelammon ausgewaschen, aus dem Filtrat das Zinn und Antimon mit verdünnter Salzsäure gefällt und nach bekannten Methoden quantitativ bestimmt. Der Niederschlag wird mit kalter, 5procentiger Salzsäure behandelt, welche Schwefel-eisen löst und Schwefelblei ungelöst lässt. Der Bleigehalt des letzteren wird auf bekannte Weise festgestellt.

Zur Ermittlung des Bleigehaltes in Zinnlegirungen hat ferner WINKLER ein Verfahren empfohlen, welches darauf beruht, dass das durch ein gewogenes Stück der Legirung verdrängte Wasser gemessen und sodann mit Hilfe der von WINKLER aufgestellten Tabelle der Bleigehalt berechnet wird.

Zum Löthen von Gegenständen aus reinem Zinn dient als Loth unlegirtes Zinn, zum Löthen anderer Metalle wird meist ein bleihaltiges Zinn als Schnellloth (1 Th. Zinn mit  $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{2}$  Th. Blei) verwendet. Bleizinnlegirungen werden auch zur Herstellung von Orgelpfeifen, zu Spielwerkzeugen, z. B. Zinnsoldaten, zu sogenannten Zinnbrillanten, Zinnschmuck oder Fahluner Diamanten u. s. w. benützt. Als technisch wichtige Zinnlegirung mit Antimon, welcher noch zuweilen Zusätze von Blei, Kupfer, Zink, Nickel gemacht werden, ist das Zapfenlagermetall oder kurzweg Lagermetall zu nennen. Klingelmetall besteht aus 7 Th. Zinn und 1 Th. Antimon, Notendruckplatten aus 4 Th. Zinn und

1 Th. Antimon oder 60 Th. Zinn, 34.6 Th. Blei und 5.4 Th. Antimon. Kupfer und Zinn legirt geben Bronze und bei Zusatz anderer Metalle, wie Zink, Antimon, Blei u. s. w., eine Anzahl technisch wichtiger Legirungen (Kanonen- und Glockenmetall) s. Kupfer. Aus Zinn und Zink lassen sich Legirungen herstellen, welche zu dünnen Blättchen ausgeschlagen das unechte Blattsilber bilden. Ein gutes Schlagloth wird angefertigt durch Zusammenschmelzen von 4 Th. Zinn und 6 Th. Wismuth; man fügt der Schmelze sodann noch 18 Th. Zinn und 72 Th. Kupfer hinzu. Eine Legirung zum Plombiren der Zähne besteht aus 61.1 Th. Zinn, 38.8 Th. Silber und 0.1 Th. Kupfer. Quecksilber und Zinn liefern ein Zinnamalgam, welches entweder für sich (Spiegelbelag) oder unter Hinzufügung anderer Metalle zu verschiedenen Zwecken benützt wird. Eine Beimischung von Gold gibt den ROBERTSON'schen Zahnkitt. Eine Verbindung von 3 Th. Zinn, 3 Th. Wismuth und  $1\frac{1}{2}$  Th. Quecksilber ist das sogenannte Musiksilber. — Das Zinn kommt in den Handel entweder in Blöcken oder in Stangen, granulirt, geraspelt oder gepulvert. — S. Stannum, Bd. IX, pag. 426.

H. Thoms.

**Zinnbaum** nennt man das aus seinen Lösungen durch Zink unter gewissen Bedingungen gefällte metallische Zinn. Taucht man z. B. in eine gesättigte Lösung von Zinnchlorid eine Stange Zink und überschichtet vorsichtig mit Wasser, so entstehen an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten an dem Zinkstabe glänzende Zinnkrystalle.

**Zinnbioxyd**, s. Zinnoxid. — **Zinnmonoxyd**, s. Zinnoxidul.

**Zinnbromid**, Stannibromid,  $\text{SnBr}_4$ , wird erhalten durch Einwirkung von Brom auf Zinn in der Wärme und bildet eine perlmutterglänzende, sublimirbare, bei  $33^\circ$  schmelzende und bei  $203.5^\circ$  siedende Masse, welche sich mit 4 Mol. Wasser zu glänzenden Krystallen vereinigt.

H. Thoms.

**Zinnbromür**, Stannobromid,  $\text{SnBr}_2$ . Beim Lösen von Zinn in Bromwasserstoffsäure und vorsichtigem Abdampfen kann ein mit 1 Mol. Wasser in farblosen Nadeln krystallisirendes Zinnbromür erhalten werden, welches mit anderen Bromiden, besonders Ammoniumbromid, gut krystallisirende Doppelsalze liefert. H. Thoms.

**Zinnchlorid**, Stannichlorid, Zinntetrachlorid,  $\text{SnCl}_4$ . Im wasserfreien Zustand führt dieses Salz auch den Namen *Spiritus fumans Libavii*, LIBAV'S rauchender Geist, im wasserhaltigen Zustand entweder krystallisirt oder in Lösung die Namen Composition, Physik, Rosirsalz der Färber, Rosasäure, Zinnsolution. Man stellt das Salz dar durch Erhitzen von Zinnfeile oder von Zinnchlorür in trockenem Chlorgas, wobei sich in der Vorlage eine an der Luft rauchende Flüssigkeit ansammelt, und Rectification derselben über etwas Zinnfeile. Vortheilhafter lässt sich Zinnchlorid durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Zinnfeile oder  $1\frac{1}{2}$  Th. wasserfreien Zinnchlorürs und 4 bis 5 Th. Quecksilberchlorid darstellen. Auch durch Destillation von schwefelsaurem Zinnoxid mit Chlornatrium lässt sich Zinnchlorid gewinnen. Das mit 3 Mol. Wasser krystallisirende Zinnchlorid entsteht beim Aufbewahren des wasserfreien Salzes an feuchter Luft oder beim Eindampfen einer wässerigen Zinnchloridlösung. Je nach den Versuchsbedingungen und der Concentration der Lösung, bis zu welcher abgedampft wurde, werden Krystalle mit verschiedenem Krystallwassergehalt erhalten, so solche mit 5 Mol. und 8 Mol. Vermischt man wasserfreies Chlorid mit  $\frac{1}{2}$  seines Gewichtes Wasser, so erstarrt dasselbe zu einer krystallinischen Masse, welche Zinnbutter genannt wird. Wässerige Zinnchloridlösung stellt man durch Auflösen von Zinn in Königswasser dar, welche Lösung in den Färbereien als Beize verwendet wird und die oben erwähnten verschiedenen Namen führt. Je nach der Concentration dieser Lösungen, sowie deren Gehalt an Zinnchlorür und ihrer Verwendungsart in der Färberei werden dieselben auch als Scharlachcompo-

sition, Scharlachsäure, salpetersaures Zinn, Doppelt-Chlorzinn u. s. w. bezeichnet.

Das reine, wasserfreie Zinnchlorid bildet eine farblose, dünnflüssige, ätzende, an der Luft Wasser anziehende und stark rauchende Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei  $15^{\circ} = 2.234$  und bei  $0^{\circ} = 2.267$  beträgt. Der Siedepunkt liegt bei  $120^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht der wässrigen Lösung von  $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  bei  $15^{\circ}$  beträgt: 1.0593 bei 10 Procent Gehalt, 1.0905 bei 15 Procent, 1.1236 bei 20 Procent, 1.1947 bei 30 Procent, 1.2755 bei 40 Procent, 1.3661 bei 50 Procent, 1.4684 bei 60 Procent, 1.5873 bei 70 Procent, 1.7271 bei 80 Procent, 1.8939 bei 90 Procent und 1.9881 bei 95 Procent.

Das Zinnchlorid geht mit den Chloriden der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle gut krystallisirende Doppelverbindungen ein, z. B.  $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl}$ ,  $\text{SnCl}_4 + 2\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 + \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Das Ammonium-Zinnchlorid,  $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , welches in der Färberei unter dem Namen Pinksalz in Anwendung ist, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder krystallisirt in grösseren luftbeständigen Octaëdern. Es löst sich in 3 Th. Wasser von  $14^{\circ}$ . Beim Kochen verdünnterer Lösungen scheidet sich Zinnsäurehydrat ab; es dient fast ausschliesslich als Beize in der Kattundruckerei.

**Zinnchlorür**, Stannoehlorid, Zinndichlorid, Zinnsalz,  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Lösen von Zinnfeile oder Zinn von anderem zerkleinertem Zustand (Zinnfolie, Zinndrehspäne, granulirtes Zinn) in concentrirter Salzsäure unter Erwärmen und Eindampfen der erzielten Lösung scheidet sich das Salz mit 2 Mol. Wasser in farblosen, monoklinen Prismen von saurer Reaction ab. Dieselben lösen sich leicht in salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol. Die concentrirte Lösung wird selbst durch Kochen nicht zersetzt, schnell hingegen die verdünntere Lösung, besonders durch Luftzutritt, indem Trübung erfolgt und sich ein weisses basisches Salz  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$  abscheidet. Auch beim Aufbewahren der Krystalle an der Luft findet zu Folge der Einwirkung des Sauerstoffes eine Zersetzung statt, indem sich neben Zinnchlorid ein weisses Oxychlorür bildet, und zwar im Sinne folgender Gleichung:  $3\text{SnCl}_2 + \text{O} = \text{SnCl}_4 + \text{Sn}_2\text{OCl}_2$ .

Das Zinnchlorür nimmt bei längerem Aufbewahren eine gelbliche Farbe an, indem durch höhere Oxydation Zinnoxychlorid, nach anderen Autoren zinn-saures Zinnoxidul entstehen soll. Das spezifische Gewicht der wässrigen Zinnchlorürlösung ( $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $15^{\circ}$  beträgt nach GERLACH: 1.0684 bei 10 Procent Gehalt, 1.1050 bei 15 Procent, 1.1442 bei 20 Procent, 1.2300 bei 30 Procent, 1.3298 bei 40 Procent, 1.4451 bei 50 Procent, 1.5823 bei 60 Procent, 1.7452 bei 70 Procent und 1.8399 bei 75 Procent.

Das Zinnchlorür wirkt als kräftiges Reductionsmittel und findet aus diesem Grunde Anwendung als Reagens auf Quecksilber, Arsen (BETTENDORFF'S Reagens) u. s. w., sowie besonders in der Färberei, z. B. zur Reduction des Indigos (Zinnoxidulküpe). Nitrobenzol wird von Zinnchlorür in Anilin übergeführt. In der Papierfabrikation wird es nach BOBIERRE und MORIDE als Antichlor angewendet. Auf der Fähigkeit des Zinnchlorürs, an der Thier- und Pflanzenfaser zu adhären und mit gewissen Farbstoffen Farblacke zu bilden, beruht seine Verwendung z. B. in der Cochenillefärberei.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle geht das Zinnchlorür gut krystallisirende Doppelsalze ein, so  $\text{SnCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  u. s. w. Ueber die Prüfung des Zinnchlorürs s. *Stannum chloratum*, Bd. IX, pag. 426.

H. Thoms.

**Zinncomposition**, s. Scharlacheomposition, Bd. IX, pag. 96.

**Zinndisulfid**, s. Zinnsulfid. — **Zinnmonosulfid**, s. Zinnsulfür.



**Zinnfluorür**, Stannofluorid,  $\text{SnFl}_2$ . Löst man Zinnoxidul in wässriger Flusssäure und concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen, so erhält man die Fluorverbindung in glänzenden, dünnen, monoklinen Tafeln. H. Thoms.

**Zinngefäße** werden in der Apotheke vielfach in Form von Messuren, Kesseln etc. verwendet. Ihr Gebrauch ist nicht zu beanstanden, so lange sie aus reinem Zinn, ohne gesundheitsschädliche Beimengungen von Blei, gefertigt sind. Ueber die Grenze der Zulässigkeit eines Bleigehaltes s. das „Gesetz über den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen“ im Artikel Untersuchungen von Nahrungsmitteln, Bd. X, pag. 165.

**Zinngruppe**. Das Zinn befindet sich in der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems und schliesst sich einerseits an den Kohlenstoff, das Silicium und Zirkonium, andererseits an das Cer, Blei und Thorium an. Als „Metalle der Zinngruppe“ werden insbesondere Zinn, Titan, Zirkonium und Thorium angegeben. Es sind sämtlich vierwerthige Elemente, welche, wie der Kohlenstoff und das Silicium, flüchtige Tetrachloride und säurebildende Dioxyde bilden. Die Fluoride der Elemente der Zinngruppe vereinigen sich mit den Fluoriden anderer Metalle zu Doppelfluoriden, welche den Siliciumfluoriden (s. d. Bd. IX, pag. 281) entsprechen und ihnen isomorph sind, z. B. Natriumfluorantat,  $\text{Na}_2\text{SnFl}_6$ . Ganswindt.

**Zinnhydroxyd**, Zinnoxidhydrat, Stannihydroxyd, Zinnsäure. Das Zinnoxid bildet zwei Hydrate, von denen das eine (die Ortho- oder Alpha-zinnsäure) der Formel  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , das andere (die Metazinnsäure) der Formel  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  entspricht.

Die Orthosäure entsteht als voluminöser weisser Niederschlag beim Versetzen einer wässrigen Zinnchloridlösung mit Ammoniak- oder Natriumcarbonatlösung. Der Lackmuspapier röthende Niederschlag löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, Salpetersäure, desgleichen in verdünnter Kali- oder Natronlauge. Wird die letztere mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung der Dialyse unterworfen, so bleibt im wasserlöslichen, colloidalen Zustand die Orthosäure im Dialysator zurück. Kocht man die Orthosäure oder lässt sie längere Zeit unter Wasser verweilen oder trocknet sie, so geht sie unter Wasserverlust in die in Säuren unlösliche Metazinnsäure über.

Letztere entsteht auch als weisses Pulver bei der Behandlung von Zinn mit mässig concentrirter Salpetersäure. Die Metazinnsäure ist weder in Salpetersäure oder Salzsäure, noch in überschüssiger Natronlauge löslich, doch wird sie von starker Salzsäure in ein Hydrochlorat übergeführt. Dasselbe löst sich nach Abwaschen der Salzsäure in Wasser, ebenso ist das beim Behandeln der Metazinnsäure mit Natronlauge entstehende Natriumstannat zwar nicht in Natronlauge, wohl aber nach Entfernung der überschüssigen Lauge in Wasser löslich.

Beim Glühen hinterlassen die Zinnhydroxydverbindungen Zinnoxid. Die Zinnsäuresalze führen den Namen Stannate und sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. Diese werden beim Zusammenschmelzen von Metazinnsäure oder Zinnoxid mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten. Ein Natriumstannat der Formel  $\text{SnO}(\text{ONa})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in farblosen, hexagonalen Prismen und kommt in der Kattundruckerei als Präparatsalz in Anwendung.

H. Thoms.

**Zinnhydroxydul**, Zinnoxidulhydrat, Stannohydroxyd,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , wird als weisser Niederschlag erhalten beim Vermischen von Zinnchlorürlösung mit einer Lösung von Natriumcarbonat. Der Niederschlag löst sich in Kali- oder Natronlauge.

H. Thoms.

**Zinnjodid**, Stannijodid,  $\text{SnJ}_4$ . Man erhält dieses Präparat durch Digestion von 1 Th. Zinnfeile mit 4 Th. Jod und 6 Th. Schwefelkohlenstoff oder durch Auflösen von Zinnhydroxyd in Jodwasserstoffsäure oder durch Zusatz von über-

schüssigem Jod zu einer Zinnchlorürlösung und Verdampfen, wobei gelbe Krystalle des Jodids anschliessen. Unterwirft man dieselben der Sublimation, so erhält man gelbrothe Octaëder vom spec. Gew. 4.696, welche bei 146° schmelzen, bei 180° sublimiren und bei 295° sieden. Kocht man das Jodid mit Wasser, so bildet sich Jodwasserstoffsäure und Zinnhydroxyd scheidet sich ab. Das Jodid ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

H. Thoms.

**Zinnjodür**, Stannojodid,  $\text{SnJ}_2$ . Fügt man zu einer warmen concentrirten Zinnchlorürlösung eine überschüssige concentrirte Lösung von Kaliumjodid, so scheidet sich das Zinnjodür in gelbrothen, nadelförmigen Krystallen ab. Dieselben lösen sich ohne Zersetzung in Wasser. Bei der Sublimation unter Luftzutritt findet eine Spaltung statt, indem Zinnjodid sublimirt und Zinnoxijodür zurückbleibt:  $3 \text{SnJ}_2 + \text{O} = \text{SnJ}_4 + \text{Sn}_2\text{OJ}_2$ .

Das Zinnjodür bildet mit den Jodiden der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle gut krystallisirende Doppelsalze.

H. Thoms.

**Zinnkraut** ist *Equisetum*.

**Zinnober**, s. Quecksilbersulfid, Bd. VIII, pag. 469.

**Zinnober, grüner**, ist RINMANN'S Grün, s. d. Bd. VIII, pag. 591. — Als grüner Zinnober wird aber auch ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau bezeichnet, welches am besten so gewonnen wird, dass man einerseits Lösungen von Bleizucker und Ferriacetat, andererseits Lösungen von Kaliumchromat und gelbem Blutlaugensalz mischt und beide Flüssigkeiten zusammengiesst; es werden durch Wechselersetzung Chromgelb und Berlinerblau gleichzeitig gebildet, wodurch eine innige Mischung derselben erzielt wird.

**Zinnober, österreichischer**, Chromzinnober, ist basisches Bleichromat, s. Chromsaure Salze, Bd. III, pag. 120.

**Zinnoxchlorid**, s. Zinnchlorür.

**Zinnoxid**, Stannioxyd, Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid, *Stannum oxydatum*, *Cinis Stanni*, *Cinis Jovis*, Zinnasche,  $\text{SnO}_2$ , findet sich in der Natur entweder in derben Massen oder in Form bräunlicher Krystalle des quadratischen Systems als Zinnstein. Auf künstlichem Wege wird es durch Glühen der Zinnhydroxyde (Zinnsäuren) an der Luft als ein weisses bis grauweisses, amorphes Pulver gewonnen. Beim Schmelzen desselben mit Borax oder beim Glühen in einem Salzsäurestrom lassen sich gleichfalls Krystalle des quadratischen Systems erzielen. Das Zinnoxid wird weder durch Säuren, noch durch schmelzendes saures Kaliumsulfat angegriffen. Schmelzendes Natriumhydroxyd führt es in Natriumstannat oder Zinnoxidnatrium über (s. Zinnhydroxyd). Das Zinnoxid findet in der Technik vielfache Anwendung, so zur Herstellung trüber, milchweisser Gläser (Milchglas, Alabasterglas) und von Email, in letzterem Falle meist in Vereinigung mit Bleioxyd. Auch zum Poliren von Stahl und Glas wird Zinnoxid, und zwar unter dem Namen Zinnasche, gebraucht. Die Zinnasche ist häufig mit Schwerspat und Gyps verfälscht. Da sich beim Schmelzen mit Aetznatron oder beim Kochen damit das Zinnoxid auflöst, so lassen sich die genannten Fälschungsmittel im Rückstand leicht nachweisen.

H. Thoms.

**Zinnoxidnatrium**, s. Natriumstannat, Bd. VII, pag. 279.

**Zinnoxid, oxalsaures**, Stannioxalat. Löst man frisch gefälltes Zinnhydroxyd in Oxalsäurelösung, und zwar eine zur vollständigen Sättigung derselben unzureichende Menge, so färbt sich die Flüssigkeit, dem Sonnenlichte ausgesetzt, blau. Im Dunklen aufbewahrt findet wieder Entfärbung statt, und beim Ein-

dampfen resultiren glänzend weisse Blättchen von wechselnder Zusammensetzung. Eine mit Zinnhydroxyd völlig gesättigte Lösung liefert beim Eindampfen eine gummiähnliche, wasserlösliche Masse.

H. Thoms.

**Zinnoxid, salpetersaures, Stanninitrat.** Beim vorsichtigen Verdampfen einer Lösung von frisch gefälltem Zinnhydroxyd (Orthozinnsäure) in Salpetersäure lassen sich seidenglänzende Schuppen des Nitrats von wechselnder Zusammensetzung erhalten.

H. Thoms.

**Zinnoxidul, Stannooxyd, SnO.** Beim Erhitzen von Zinnhydroxydul im Kohlensäurestrom wird Zinnoxidul als braunschwarzes Pulver, beim Kochen mit wenig verdünnter Kalilauge als schwarze krystallinische Masse erhalten.

H. Thoms.

**Zinnoxidul, oxalsaures, Stannooxalat,**  $\begin{matrix} \text{C OO} \\ | \\ \text{C OO} \end{matrix} \text{Sn}$ , wird als weisser,

klein krystallinischer, in Wasser und in Oxalsäure unlöslicher, in kalten, verdünnten Säuren schwer löslicher, in erwärmten Säuren leicht löslicher Niederschlag erhalten beim Versetzen einer concentrirten Zinnchlorürlösung mit einer Lösung von Oxalsäure.

H. Thoms.

**Zinnoxidul, phosphorsaures, Stannophosphat, Sn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,** fällt als weisser, wasserunlöslicher Niederschlag beim Hinzufügen einer neutralen Zinnchlorürlösung zu einer concentrirten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Natriumphosphat.

H. Thoms.

**Zinnoxidul, salpetersaures, Stannonitrat, Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,** entsteht durch Lösen von Zinnhydroxydul oder von Zinn in kalter, sehr verdünnter Salpetersäure. Bei Verwendung von metallischem Zinn findet eine theilweise Reduction der Salpetersäure bis zu Ammoniak statt, und es bleibt daher Ammoniumnitrat in Lösung. Kühlt man die Lösung des salpetersauren Zinnoxiduls auf — 20° ab, so scheiden sich Krystalle ab. Die Lösung zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung von Metazinnsäure.

H. Thoms.

**Zinnoxidul, schwefelsaures, Stannosulfat, SnSO<sub>4</sub>.** Dasselbe bildet sich beim Erwärmen von überschüssigem Zinn mit concentrirter Schwefelsäure, Auflösen der Masse in Wasser und Verdunsten der braun gefärbten Flüssigkeit im Vacuum, wobei mikroskopisch kleine, körnige Krystalle sich ansetzen. Fügt man zu einer concentrirten Zinnchlorürlösung schwach verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver von schwefelsaurem Zinnoxidul ab, welches durch Waschen mit wenig Wasser von der anhängenden Säure befreit, sodann in Wasser gelöst und vorsichtig abgedampft wird. Das Sulfat krystallisirt hierauf in nadelförmigen Krystallen aus. Beim Aufbewahren der Lösung derselben setzt sich bald ein weisses, basisches Salz ab. Beim Erhitzen zerfällt das Sulfat unter Schwefligsäureentwicklung und Abgabe von Sauerstoff in Zinnoxid. Mit schwefelsauren Alkalien vereinigt es sich zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

In der Färberei wird eine mit Schwefelsäure versetzte Zinnchlorürlösung unter dem Namen BANCROFT'S Beize oder DINGLER'SCHE Composition gebraucht. Man stellt dieses Präparat praktisch dar, indem man 1 Th. Zinn mit 3 Th. Salzsäure behandelt und sodann vorsichtig 2 Th. Schwefelsäure hinzufügt. Die Lösung hält sich längere Zeit unverändert, ohne dass sich ein basisches Salz abscheidet.

H. Thoms.

**Zinnphosphid, Phosphorzinn, Sn<sub>2</sub>P<sub>3</sub> =**  $\begin{matrix} \text{Sn} = \text{P} \\ || \quad | \\ \text{Sn} = \text{P} \end{matrix}$ , wird als glänzende, sil-

berweisse, spröde, blättrig-krystallinische Masse erhalten beim Erhitzen von fein vertheiltem Zinn in Phosphordampf. Bringt man Phosphorwasserstoff und Zinnchlorid zusammen, so entsteht gelbes Phosphorzinn, welches sich sehr leicht an der

Luft oxydirt. Ein ductiles Zinnphosphid erhält man beim Aufwerfen von Phosphor auf geschmolzenes Zinn oder beim Zusammenschmelzen von Zinn und Metaphosphorsäure. Das Phosphorzinn wird von Salpetersäure kaum angegriffen, von Salzsäure leicht gelöst.

Es wird praktisch ein Phosphorzinn mit nur  $2\frac{1}{2}$ —5 Procent Phosphorgehalt dargestellt, welches Verwendung zur Bereitung von Phosphorbronze findet. Eine 5 Procent Phosphor haltende Verbindung gibt selbst beim Umschmelzen keinen Phosphor ab (der Schmelzpunkt einer solchen Verbindung liegt bei  $500^{\circ}$ ). Der Phosphor beseitigt die in der Bronze vorhandenen und deren Festigkeit vermindernenden Oxyde, härtet die Bronze also und macht sie widerstandsfähiger gegen die oxydirende Einwirkung der atmosphärischen Luft und gegen Säuredämpfe.

H. Thoms.

**Zinnsäure**, s. Zinnhydroxyd, pag. 543.

**Zinnsalz** ist krystallisirtes Zinnchlorür.

**Zinnsolution**, Zinncomposition, Scharlaechsäure, Physik, s. Scharlaechcomposition, Bd. IX, pag. 96.

**Zinnsulfid**, Stannisulfid,  $\text{SnS}_2$ , fällt als gelber Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorid aus. Auf trockenem Wege wird Zinnsulfid nach verschiedenen Methoden dargestellt, zumeist durch vorsichtiges Erhitzen von Zinnamalgam (aus 4 Th. Zinn und 2 Th. Quecksilber bereitet) mit  $2\frac{1}{2}$  Th. Schwefel und 2 Th. Ammoniumchlorid. Man erhält es so in stark glänzenden, goldgelben Schuppen, welche die Namen Musivgold, Muschelgold, Malergold, Zinnbronze, *Aurum musivum* oder *mosaicum*, führen und zu gold- oder bronzefarbenen Ueberzügen auf Metallen, Gyps, Holz, Papier u. s. w., mit einem Lack oder Firniss angerieben, benützt werden.

Wird Zinnsulfid stark geglüht, so zerlegt es sich in Zinnsulfür und Schwefel. Schwefelammon und andere Hydrosulfide lösen es unter Bildung von Sulfostannaten, aus deren Lösung auf Zusatz von Säure unverändertes Schwefelzinn wieder abgeschieden wird. Das auf trockenem Wege erhaltene krystallisirte Sulfid erweist sich gegenüber der Einwirkung verschiedener Agentien widerstandsfähiger als das gefällte. Letzteres löst sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Salzsäure und wird von Salpetersäure zu Metazinnsäure oxydirt, ersteres nicht.

H. Thoms.

**Zinnsulfür**, Stannosulfid,  $\text{SnS}$ , lässt sich als bleigraue, krystallinische Masse beim Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel oder durch Fällung von Zinnchlorürlösung mit Schwefelwasserstoff in Form eines braunschwarzen, amorphen Niederschlages gewinnen. Concentrirte Salzsäure löst das Zinnsulfür unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür. Von Schwefelammon wird es nicht gelöst, wohl aber, wenn es gleichzeitig mit Schwefel und Schwefelammon digerirt wird, wobei es als Ammoniumsulfostannat in Lösung geht. Aus derselben fällt auf Zusatz von Säure dann gelbes Zinnsulfid aus.

H. Thoms.

**Zipolle** heisst in einigen Gegenden Norddeutschlands die Zwiebel (s. *Allium Cepa*, Bd. I, pag. 250).

**Zirbelnüsse** sind die Samen von *Pinus Cembra* L.; auch die Pineolen von *Pinus Pinea* L. werden so genannt.

**Zirkon**, Hyacinth, ein Halbedelstein, bestehend aus Kieselsäure und Zirkonerde mit einer Spur Eisenoxyd. Es ist eines der wenigen Ausgangsmaterialien für die Gewinnung des Zirkoniums.

**Zirkonerde**, Zirkoniumoxyd, Zirkondioxyd, Zirkonsäure,  $\text{ZrO}_2$ , die einzige Oxydationsstufe des Zirkoniums, entspricht der Kieselsäure. Sie löst

sich einerseits in Flusssäure und in concentrirter Schwefelsäure zu  $ZrFl_4$  und  $Zr(SO_4)_2$ , andererseits in schmelzendem Kalium- oder Natriumcarbonat, in letzterem Falle die Alkalisalze der normalen Zirkonsäure,  $Zr(OH)_4$ , bildend, welche in freiem Zustande ebensowenig bekannt ist, wie die correspondirende normale Kieselsäure. Beim Erhitzen im Knallgasgebläse gibt die Zirkonerde ein so intensives Licht, dass man sie an Stelle der Kreidekegel beim DRUMMOND'schen Licht verwendete; durch Leiten der Flamme des Hydro-Oxygengases auf einen kleinen Zirkoncylinder erhält man ein intensiv weisses Licht (Zirkonlicht). Diese Eigenschaft des Zirkonoxydes hat AUER V. WELSBACH für sein Gasglühlicht verwendet, indem er den Leuchtkörper seiner Glühlichtlampe durch Imprägniren mit Zirkon- und Lanthansalzen und nachheriges Trocknen darstellt. Ganswindt.

**Zirkonium**,  $Zr = 90.4$ . Zirkon wurde im Jahre 1824 von BERZELIUS entdeckt; es ist ein Element, welches von einigen Autoren mit dem Titan und dem Thorium in eine Gruppe gethan wird, von Anderen dagegen als dem Antimon nahestehend betrachtet wird. Die grösste Aehnlichkeit in seinem Verhalten und in seinen Eigenschaften zeigt es jedoch mit dem Silicium und findet sich daher auch in der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems (s. Bd. VIII, pag. 20); wie jenes, ist auch das Zirkon vierwerthig.

In der Natur findet es sich nur sehr selten und fast immer als Silicat; in dieser Form ist es im Zirkon oder Hyacinth,  $ZrSiO_4$ , enthalten, welcher als normale Kieselsäure betrachtet werden kann ( $Si[OH]_4$ ), in der die 4 H-Atome durch ein vierwerthiges Atom Zirkonium ersetzt sind; mit gleichem Recht kann man den Zirkon aber auch als zirkonsaures Silicium betrachten. Die nahe Beziehung zum Silicium wird ferner durch die Existenz einer Zirkonfluorwasserstoffsäure dargethan, welche mit Metallen den Kieselfluoriden analoge Verbindungen bildet, z. B. das Zirkonfluorkalium,  $K_2ZrFl_6$ , welches als Ausgangspunkt zur Darstellung des Elementes dient, indem man dasselbe mit Aluminium glüht. Im amorphen Zustande bildet es ein schwarzes, beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd verbrennendes Pulver; krystallisirt zeigt es dem Antimon ähnliche, spröde, metallisch glänzende Blätter von 4.15 spec. Gew. Es wird von Schwefelsäure und Salpetersäure nur sehr wenig angegriffen, löst sich aber vollkommen in heisser concentrirter Salzsäure, in Königswasser und in Flusssäure zu Zirkoniumchlorid,  $ZrCl_4$ , respective Fluorid,  $ZrFl_4$ . Die Lösungen des Zirkoniums werden durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer, noch aus neutraler Lösung gefällt. Alle diese Eigenschaften und Reactionen scheinen darauf hinzuweisen, dass das Zirkonium wohl ein Element, aber schwerlich ein Metall ist. Ganswindt.

**Zittern**, s. Tremor, pag. 77.

**Zittmann'sches Decoct**, s. Bd. III, pag. 420. Zu bemerken ist hierzu noch, dass nach Ph. Austr. VII. Calomel und Zinnober in Wegfall kommen, und dass Ph. Germ. III. nur mehr ein Decoct. Sarsapar. compos. aufführt, das früher als „fortius“ bezeichnete.

**Zittwer** ist *Rhizoma Zedoariae*, pag. 484. — **Zittwersamen** sind *Flores Cinae* (s. d. Bd. III, pag. 138).

**Zittweröl**, s. *Oleum Cinae*, Bd. VII, pag. 461 und Wurmsamenöl, Bd. X, pag. 457.

**Zizania**, Gattung der *Gramineae*, Gruppe *Oryzaceae*. Im Wasser lebende, hohe Gräser mit langen, flachen Blättern und gipfelständigen Blüthenrispen. Die Aehren sind 1geschlechtig, 1blüthig; 6 Staubgefässe; 2 häutige Spelzen schliessen die walzenförmige, kahle Frucht ein.

*Zizania aquatica* Lamb. (*Z. palustris* L., *Hydrophyrum palustre* Lk., *H. esculentum* Lk.), Tuscarorareis, in Nordamerika heimisch, wurde wiederholt zur Cultur in Deutschland empfohlen. — S. Wasserreis, pag. 385.

**Ziziphora**, Gattung der *Labiatae*, Gruppe *Monardeae*. Kräuter des östlichen Mittelmeergebietes.

*Ziziphora pulegioides* Desf. gehört zu *Hedeoma* (s. d. Bd. V, pag. 156).

**Zizyphus**. Gattung der *Rhamneae*, Unterfamilie der *Zizyphaceae*. Bäume oder Sträucher mit oft niederliegenden oder rebenartigen, sehr häufig scharf-dornigen Zweigen und abwechselnden, meist lederigen, 3—5nervigen Blättern. Blüten klein, zu wenigen gebüschelt oder trugdoldig in den Blattachseln, zwittrig oder polygam, 5zählig. Fruchtknoten dem Discus eingesenkt und am Grunde mit demselben verwachsen, 2-, selten 3—4fächerig. Steinfrucht fleischig, kugelig oder oblong, mit holzigem oder knochigem, 1—3fächerigem, 1—3samigem Steinkern. Meist in den Tropen Asiens und Amerikas.

*Zizyphus vulgaris* Lam. (*Zizyphus sativus* Gaertn.). Dorniger Strauch oder Baum mit hin- und hergebogenen Zweigen und eiförmigen, stumpfen oder ausgerandeten, kerbig-gesägten, 3nervigen Blättern.

Liefert in seinen Früchten die Brustbeeren, *Jujubae* (Bd. V, pag. 529).

*Zizyphus Lotus* Lam. Blätter eilänglich, nur undeutlich gekerbt. Liefert die kleinen Jujuben (l. c.).

*Zizyphus Jujuba* Lam. Blätter rundlich-eiförmig, stumpf, kleingesägt. In Ostindien. Liefert ebenfalls Jujuben (l. c.), ferner Schellack (Bd. VI, pag. 202). Die Stammrinde dient in Goa zum Gerben und Färben.

*Zizyphus xylopicron* liefert in Indien unter dem Namen Guettah eine Gerberinde.

Hartwich.

**Zn**, chemisches Symbol für Zincum.

**Zobel**. Der Pelz des zu den Mardern gehörigen, vom Ural bis Kamtschatka verbreiteten Zobels (*Mustela zibellina* L.) ist einer der kostbarsten. Die Grundhaare sind braun, blau, grau oder gelb und schimmern durch die bis 5 cm langen Grannenhaare, welche dunkelbraun, fast schwarz sind. Je dunkler der Pelz, desto höher ist er geschätzt; am werthvollsten ist der Silberzobel aus Sibirien, dessen Grannenhaare an der Spitze weiss sind.

Der amerikanische oder canadische Zobel ist wahrscheinlich eine klimatische Varietät. Sein Pelz gleicht dem des Edelmarders.

Mikroskopisch sind die Zobelhaare vorzüglich an den schmalen und nach oben zugespitzten Cuticularplättchen zu erkennen.

**Zölfel's Brust- und Blutreinigungsthee** ist (nach GSCHIEDLEN) eine dem Zeehischen Thee ähnliche Mischung; desselben Pflüschers **Gall- und Magentropfen** ähneln dem Elixir ad longam vitam.

**Zörnlein's Fieberäther**, s. Bd. I, pag. 153.

**Zoidiophil** (ζῶον, Thier und φιλεῖν, lieben) heissen die Pflanzen, bei denen die Befruchtung durch Insecten vermittelt wird.

**Zona** (ζώνη, Gürtel) = *Herpes zoster* (s. Herpes, Bd. V, pag. 210).

**Zonenreactionen**, s. Schichtprobe, Bd. IX, pag. 99.

**Zonotrichia**, Gattung der Algenfamilie der *Rivulariaceae*; ihre Colonien sind zäh gallertig, die Fäden in ungleicher Höhe strahlig, in einem halbkugeligen Lager, die Scheiden am oberen Ende faserig.

**Zoocecidien** sind die von Thieren auf Pflanzen erzeugten Gallen (s. d. Bd. IV, pag. 471).

**Zoochemie** ist der auf thierische Lebewesen Bezug habende Theil der Biochemie (s. d. Bd. II, pag. 262).