

Wein aus und verlangt 16 Theile Colatur. Die französische Pharmacopöe zieht 1 Theil Saamen mit 16 Theilen Wein aus. Die edimburger Pharmacopöe digerirt 8 Unzen Bulbus Colchici mit zwei Pinten weissen Wein sieben Tage lang.

858. Vinum Malaccense.

Malagawein.

Er sei von vorzüglicher Güte, echt, keineswegs mit schädlichen Metallen verunreinigt.

Wohl jeder Apotheker dürfte im Stande sein, einen guten alten österreichischen Wein sich zu verschaffen und dessen Werth zu beurtheilen, ob sich's beim Vinum malaccense generosum, genuinum eben so verhalte, wagen wir bescheiden zu bezweifeln.

† 859. Vinum stibiato tartaricum.

Brechwein.

Vinum Antimonii. Vinum emeticum. (Aqua benedicta Rulandi. Vinum stibiatum Huchami.)

R

| | |
|--------------------------------------|------------|
| Weinsaures Antimonoxydkali | zwei Gran. |
| Malagawein | eine Unze. |

Löse es und bewahre ihn im gut verschlossenen Gefässe.

† 860. Zincum chloratum.

Chlorzink.

Zincum hydrochloricum. Zincum muriaticum. Murias Zinci.

R

Gereinigtes Zink nach Belieben.

Löse es in

Chlorwasserstoffsäure so viel nöthig ist.

Die gesättigte Lösung filtrire und verdampfe bei gelindem Feuer zur Trockene. Das getrocknete Salz werde im gut verschlossenen Glase bewahrt.

Es sei weiss, von widrig herbem Geschmack, in der Hitze schmelze und sublimire es zum Theile, es löse sich in Wasser sehr leicht und auch in Weingeist und Aether.

Allgemeine
Bemerkungen.

Das Chlorzink dient vorzüglich als äusseres Arzeneimittel, in so fern ist ein absolut reines Präparat nicht nöthig und es wird auch nach der vorstehenden Vorschrift nicht erhalten. Das gereinigte Zink der Pharmacopöe ist stets noch eisenhaltig, somit wird es auch das daraus bereitete Chlorzink. Da das Eindampfen der salzsauren Zinklösung bis zur Trockene vorgeschrieben ist, so wird das Präparat auch zinkoxydhaltig, denn die Lösung des Chlorzinks zerlegt sich bei Zutritt der Luft, verdampft theilweise in Zinkoxyd und Salzsäure, letztere entweicht, ersteres vereinigt sich mit dem unzersetzten Chlorür zu einem basischen Chlorid (Zinkoxychlorid). Selbstverständlich wird um so mehr Zinkoxyd gebildet, je höher die Temperatur war, die auf die eingedampfte Lösung wirkte. Dass die Pharmacopöe auf diesen Gehalt an Zinkoxyd Rücksicht nahm, geht aus der gegebenen Charakteristik hervor, in der ausdrücklich bemerkt ist, dass das Präparat in höherer Hitze zum Theile sublimire; reines Chlorzink sublimirt vollständig.

Erörterung
des Bereitungs-
verfahrens.

Bezüglich der Darstellung dieses Präparates ist Folgendes zu erörtern. Man nimmt gekörntes Zink, gibt es in einen geräumigen Kolben und gibt in getheilten Portionen mit Wasser verdünnte reine Salzsäure hinzu. In den Hals des Glaskolbens steckt man einen Filtrirtrichter, damit die mit dem entweichenden Wasserstoffgase fortgerissenen Flüssigkeitstheilchen wieder in den Kolben zurückfliessen können, den Kolben selbst stellt man an einen luftigen Ort, damit das entweichende Wasserstoffgas nicht belästige. Nach der stöchiometrischen Berechnung fordert 1 Unze Zink 4·5 Unzen Salzsäure vom spec. Gew. 1·12. Man lässt lieber etwas vom Zink ungelöst, damit die allfällig vorhandenen fremden Metalle nicht in Lösung übergehen können. Hält man sich an die stöchiometrischen Verhältnisse, so bleibt jedenfalls etwas Zink im Ueberschusse, einerseits weil Chlorwasserstoffgas mit dem Wasserstoff fortgerissen wird, besonders da sich der Kolben während der Lösung nicht unbeträchtlich erhitzt, anderseits weil die letzten Säurereste in der Flüssigkeit ihre lösende Wirkung auf das Zink nur sehr langsam üben. Die Auflösung des Zinks geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, man hat kaum nöthig gegen Ende dieselbe durch Erwärmen zu fördern. Die Zinklösung wird hierauf mit etwas Wasser verdünnt, dann filtrirt. Concentrirte Lösungen des Chlorzinks zerfressen das Filter. Die filtrirte Lösung wird im Sandbade in einer Porzellanschale so weit verdunstet, bis eine herausgenommene Probe auf einer kalten Porzellanplatte erstarrt; hierbei ist die Lösung syrupdick geworden, sie gibt aber noch Wasser ab und wird die Hitze nicht

zu rasch gesteigert, so erstarrt, wenn alles Wasser verdunstet ist, für einige Zeit die Masse während des Eindampfens, kommt aber hierauf wieder in den sogenannten feurigen Fluss. Die syrupdicke Lösung liefert, wenn ihr etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt wurde, beim nachfolgenden Erkalten in einem völlig trockenen Raume kleine octaedrische Krystalle von Chlorzink, die 1 Aeq. Wasser enthalten. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe soll das Eindampfen bis zum Starrwerden der Masse fortgesetzt werden. Das Präparat enthält dann kein Wasser mehr. Um eisenfreies Chlorzink zu erhalten, müsste in die vom ungelösten Zink decanthirte Flüssigkeit ein Strom Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet werden. Man verschliesst den Kolben, und lässt dann einige Zeit stehen, fügt hierauf etwas frisch gefälltes Zinkoxyd (das man sich aus einem kleinen Theil der Lösung durch Fällen mit Kalilauge schnell bereiten kann) hinzu und lässt an einem warmen Orte stehen; hierdurch wird das Eisen als Oxyd gefällt, und kann dann durch Filtration getrennt werden.

Das Chlorzink — Zinkbutter — schmilzt schon wenig über ^{Eigenschaften.} dem Siedepunkt des Wassers, zieht aus der Luft sehr begierig Feuchtigkeit an und zerfließt. Je mehr Zinkoxyd dasselbe enthält, desto höhere Temperatur bedarf es zum Schmelzen und desto schwerer wird es in Wasser löslich. Es ist ein sehr wirksames Aetzmittel, das auch von manchen Aerzten innerlich gebraucht wurde.

† 861. Zincum crudum.

Rohes Zink.

In den Hüttenwerken gewonnen stellt es eine bläulich weisse, glänzende Metallmasse von blätterigem Gefüge dar, und ist mit Blei, Cadmium, Eisen, Kohlenstoff, zuweilen auch mit Kupfer und Arsen verunreinigt.

Vergl. unten Zincum depuratum.

† 862. Zincum cyanatum sine ferro.

Cyanzink ohne Eisen.

Zincum hydrocyanicum. (Zincum cyanatum. Prussias Zinci.)

R

Noch feuchtes und gut gewaschenes kohlen-saures Zinkoxyd, wie es bei der Bereitung des Zinkoxyds erhalten wird, *nach Belieben.*

Löse es in

concentrirter reiner Essigsäure *so viel nöthig ist.*

Zur filtrirten Lösung gebe

Cyanwasserstoffsäure *so viel nöthig ist*

zur vollständigen Fällung.

Den gut gewaschenen und bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Niederschlag bewahre in einem für das Licht unzugänglichen gut verschlossenen Gefässe.

Es sei ein weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver.

Dieses heftige Gift darf nicht ausgefolgt werden, ausgenommen wenn der Arzt ausdrücklich verschrieben hat: Zincum cyanatum sine ferro.

Erläuterungen
über die
Zusammen-
setzung des
Präparates.

Die Aufnahme dieses Präparates hat, wie aus allen Verlausulirungen ersichtlich ist, bei der Redaction der Pharmacopöe viele Bedenken erregt. Man hat, um ja jede Verwechslung, die für den Patienten von den nachtheiligsten Folgen sein könnte, fern zu halten, es nicht gescheut, eine gegen jede chemische Nomenclatur verstossende Bezeichnung zu wählen, und den chemischen Namen in die Synonyme zu versetzen. Die Pharmacopöe sucht gewissermassen den Arzt zu nöthigen, sich ein klares Verständniss über die chemische Constitution dieses Präparates, wenn er es zu arzeneilichen Zwecken verwenden will, zu verschaffen. Der Grund hierfür liegt in der häufig und selbst in Arzneimittellehren und Journalaufsätzen vorkommenden Verwechslung des Cyanzinks mit dem Ferrocyanzink. Mir selbst sind Beispiele bekannt, wo der Arzt von dem Apotheker Cyanzink forderte und Letzterer dessen Darstellung in der Art ausführte, dass er schwefelsaures Zinkoxyd mit Blutlaugensalz fällte. Der erhaltene Niederschlag ist das Zinkeisencyanür (vergl. unten Zincum ferro-cyanatum), eine Verbindung, in welcher das Cyan alle seine giftigen Eigenschaften eingebüsst hat, und das nur als Zinkpräparat wirksam ist. Die mit diesem Präparate erzielten therapeutischen Wirkungen sind nicht so heftig, und es können unbedenklich mehrere Grane dispensirt werden, ohne dass eine bedeutende Wirkung wahrzunehmen wäre. Der Arzt dadurch sicher gemacht, verschreibt grössere Dosen, endlich verirrt sich das Receipt in eine Apotheke, wo das Cyanzink auf eine richtige Art bereitet wird, der Apotheker wenig mit der Dosirung dieses selten gebrauchten Arzeneimittels vertraut, dispensirt unbedenklich die verschriebene Dosis und der Kranke büsst für die Unwissenheit des Arztes oder Apothekers,

oder Beider zugleich. Als weiterer Beleg möge erwähnt werden, dass Hufeland 1820 das Ferrocyanzink unter dem Namen Zincum cyanicum in den Arzneischatz einfuhrte und bei Nervenleiden gebrauchte. Offenbar wusste dieser berühmte Practicus nicht, welchen Körper er in seinen Händen hatte. Er führt an, dass das Cyanzink in der Gabe von 1—4 Gran pro dosi täglich 2—3 Mal gegeben werden könne, ohne dass nachtheilige Wirkungen entstehen; narcotische Wirkungen beobachtete er gar keine. Hufeland meint, dass das flüchtige Princip der Blausäure durch das Metall gebunden und fixirt werde. Das Versprechen das Resultat seiner weiteren Versuche ausführlicher mitzuthellen hat Hufeland unerfüllt gelassen. Klokow, der nach Hufeland experimentirte, fand, dass sein Präparat schon in einer Gabe von $\frac{1}{10}$ Gran üble Zufälle verursachte. Dieser Arzt hatte sein Arzeneimittel in Chamillenwasser gelöst angewendet, nun aber löst sich weder das Cyanzink noch das Ferrocyanzink in Wasser auf! Man sieht, mit wie viel Sachkenntniss derselbe seine Versuche anstellte. Kopp gebrauchte das Ferrocyanzink zu $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{8}$ Gran alle zwei Stunden; in einem Falle gab er 2 Gran pro dosi. Bei diesem Arzte allein ist man sicher, dass er den Unterschied von beiden Präparaten kannte, er hat die Benennung Zincum cyanatum sine ferro eingeführt und gefunden, dass das eisenfreie Cyanzink viel wirksamer sei; er gab davon in der Regel $\frac{1}{16}$ Gran vier Mal des Tages und stieg auf $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{8}$, selten auf $\frac{1}{2}$ Gran. Die Gabe von einem Gran hatte bei einem an grosse Arzeneidosen gewöhnten Manne stets heftigen Andrang des Blutes nach dem Kopfe, grosse Aufregung u. dergl. zur Folge. Die französische Pharmacopöe vom Jahre 1839 enthält das erste Recept für die Bereitung des Cyanzinks; es sollen nach demselben schwefelsaures Zinkoxyd in destillirtem Wasser gelöst mit einer Cyankaliumlösung gefällt werden. Bei diesem Verfahren fällt aber ein Präparat von wechselnder Beschaffenheit aus; enthält das Cyankalium kohlen-saures Kali, was häufig der Fall ist, so wird damit der Niederschlag verunreinigt, ausserdem hängt diesem stets auch etwas Cyankalium an, welches sich durch Auswaschen nicht völlig entfernen lässt. Eine bessere Methode ist die von Wöhler, nach ihr ist die Vorschrift der Pharmacopöe entworfen.

Bezüglich des Verfahrens ist bloss zu bemerken, dass die Essigsäure nicht zu concentrirt angewendet werden dürfe, weil die freie Essigsäure, wenn auch in geringem Grade, lösend auf das Cyanzink wirkt. Die concentrirte Essigsäure der Pharmacopöe enthält 20% Essigsäurehydrat, kann also ohne weitere Verdünnung benützt

Darstellung
nach der
französischen
Pharmacopöe,

nach obiger
Vorschrift.

werden. Hat man Blausäure (die concentrirter angewendet werden kann, als wie sie für den Arzneigebrauch bestimmt ist) im geringen Ueberschusse zugesetzt, was an dem Geruche der Flüssigkeit sehr leicht zu erkennen ist, so kann man ohne eine Zersetzung des Cyanzinks zu verursachen, die freie Essigsäure durch zugesetztes Alkali abstumpfen, um die vollständigere Fällung zu bewirken. Statt frisch gefälltem kohlen sauren Zinkoxyd kann man eine Mischung aus essigsaurem Kali und schwefelsaurem Zinkoxyd benützen (auf 5 Gewthle. krystallisirten Zinkvitriol $3\frac{1}{2}$ Theil trocken es essigsaures Kali oder 5 Gewthle. krystallisirt es essigsaures Natron).

Bestandtheile und Eigenschaften. Das Cyanzink besteht aus Cyan (dem Radical der Blausäure) und Zink. Der Name blausaures Zink datirt von jener Zeit, wo man auch im Kochsalz Salzsäure und Natron vermuthete, und überhaupt der Ansicht war, dass sich Wasserstoffsäuren mit Metalloxyden vereinigen, wo doch in der That stets nur das Radical der Wasserstoffsäure mit dem Metall in Verbindung tritt, während der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Metalloxydes Wasser bilden, das entweder aus der Verbindung tritt, oder als Krystallwasser von derselben aufgenommen wird. Das Cyanzink ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, Mineralsäuren zersetzen es und entwickeln Blausäure, Alkalien nehmen es auf, indem Doppelcyanüre nebst einer Verbindung von Zinkoxyd mit dem Alkali entstehen, in der Hitze wird es zersetzt, es bleibt ein schwarzer Rückstand von Paracyanzink.

863. Zincum depuratum.

Gereinigtes Zink.

R

Rohes Zink *nach Belieben.*

Werde in einem Schmelztiegel eine halbe Stunde lang geschmolzen erhalten, während dem unter fleissigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe

Schwefelstücke und Hammeltalg

hinzugefügt werden.

Diese Operation ist so oft zu wiederholen als das Zink, im Marsh'schen Apparate geprüft, Arsenspuren enthält. Zuletzt giesse die geschmolzene Metallmasse in ein mit Wasser gefülltes Gefäss, dann sammle, trockne und bewahre es.

Das gereinigte Zink ist vorzüglich als Reagens für den Marsh'schen Apparat bestimmt, daher die Forderung der Pharmacopöe, dass

das rohe Metall so oft mit Schwefel umgeschmolzen werden müsse, Erläuterung
des Verfahrens. als dasselbe im Marsh'schen Apparate noch eine Arsenreaction hervorbringt. Für die Bereitung des Chlorzinks ist die Anwendung des gereinigten Zinkmetalls von geringerer Bedeutung, denn der Arsengehalt des unreinen Zinks würde beim Abdampfen ohnehin entfernt werden. Der Arsengehalt des käuflichen Zinks wurde in 1000 Theilen zwischen 0.00426 und 0.00005 von Schäufole gefunden. Das französische Zink enthält etwas mehr Arsen als das schlesische. Nebst Arsen findet man im Zink noch Eisen (häufig von den Tiegeln herrührend, in denen das Zink umgeschmolzen wird), Mangan, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, Antimon. Wiewohl das Zink bei der Gewinnung aus seinen Erzen häufig der Destillation unterworfen wird, so lässt sich doch dasselbe nicht rein erhalten. Arsen und Cadmium destilliren als leichter flüchtig mit über und finden sich vorzüglich im ersten Antheile des Destillates. Die von der Pharmacopöe gewählte Reinigungsmethode stützt sich darauf, dass Zink und Schwefel beim Zusammenschmelzen sich nicht vereinigen, dagegen die übrigen im Zink vorhandenen Metalle sich mit dem Schwefel verschlacken. Um den Schwefel mit den fremden Metallen in Berührung zu bringen, muss das geschmolzene Metall in beständiger Bewegung erhalten werden, man rührt zu dem Ende mit einem in Fett getränkten und in geschmolzenen Schwefel getauchten Stabe um, und setzt etwas Talg und Schwefel zu. Der Zusatz von Talg verhindert einerseits die Oxydation des Metalls, andererseits bewirkt er eine Reduction der bereits vorhandenen Metalloxyde und begünstigt dadurch die Vereinigung des Schwefels mit den fremden Metallen. Auf diese Art wird jedoch kein ganz reines, stets schwefelhaltiges und nur bei gehöriger Sorgfalt arsenfreies Zink erhalten. Meillet sucht das Arsen dadurch zu entfernen, dass er granulirtes Zink schichtenweise mit $\frac{1}{4}$ Salpeter in einen Tiegel einträgt, und dann allmählig bis zum Schmelzen erhitzt, die geschmolzene Masse auswäscht.

Das Zink hat eine bläulich weisse Farbe, glänzt stark me- Eigenschaften. tallisch, zeigt ein blätteriges Gefüge, lässt sich, wenn es vollkommen rein ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur, minder reines Zink bei 100—150° zu Blech walzen. Bei 200° wird es so spröde, dass es sich pulvern lässt, bei 412° schmilzt, in stärkster Rothgluth verdampft es, und fängt an der Luft dann Feuer, indem es mit blendendem Lichte zu Zinkoxyd verbrennt; in dieser Weise hat man früher das Zinkoxyd auch für den arzeneilichen Gebrauch dargestellt. An der Luft überzieht sich das Zink mit einer sehr dünnen Oxydschichte, welche die

weitere Oxydation des Metalls hemmt. Deshalb wird das Zink gegenwärtig zu vielen technischen Zwecken verarbeitet. Man verzinkt (galvanisirt) das Eisen, um es vor dem Rosten zu schützen. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das chemisch reine Zink zu verdünnten Säuren, in Glasgefäßen wird es von diesen nur sehr langsam angegriffen, wie aber ein electronegativer Körper damit in Berührung tritt, so erfolgt eine sehr stürmische Lösung, wobei Wasserstoffgas entweder aus dem Hydratwasser der Sauerstoffsäure oder unmittelbar aus der Wasserstoffsäure frei wird. Daher bemerkt man im Marsh'schen Apparate eine viel raschere Gasentwicklung eintreten, sobald die arsenhaltige Flüssigkeit in denselben eingetragen wird.

Das Zink findet sich in der Natur nie gediegen, sondern theils oxydirt, theils geschwefelt. Die zur Zinkgewinnung am besten sich eignenden Erze sind der Galmey (kohlen-saures Zinkoxyd), der häufig auch aus kieselsaurem Zinkoxyd besteht. Die Zinkblende — Schwefelzink — wird gegenwärtig gleichfalls auf metallisches Zink verarbeitet, liefert aber den bei weitem geringeren Theil des im Handel vorkommenden Zinks.

Die Prüfung des Zinks auf seine Reinheit wird in gleicher Weise wie die des Zinkoxyds ausgeführt.

864. Zincum ferro-cyanatum.

Ferrocyanzink.

Zincum ferroso-hydrocyanicum. Zincum borussicum.
(*Cyanetum Zinci et ferri. Prussias Zinci et ferri. Hydro-*
cyanas Zinci ferruginosus.)

℞

Gelbes Blutlaugensalz *eine Unze.*

Löse es in

destillirtem Wasser *ein Pfund.*

Filtrire, dann füge hinzu

schwefelsaures Zinkoxyd *sechs Drachmen,*

das in

destillirtem Wasser *vier Unzen*

gelöst ist.

Den ausgewaschenen und gut getrockneten Niederschlag bewahre im verschlossenen Gefäße.

Es sei ein weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver.

Wenn der Arzt: Zincum cyanatum oder Z. hydrocyanicum mit Auslassung der Clausel: sine ferro verschreiben sollte, so ist stets das Ferrocyanzink zu dispensiren.

Beim Vermischen einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes (Cyaneisenkaliums) mit einer Lösung eines Metalloxydes — im vorliegenden Falle des schwefelsauren Zinkoxydes — werden die zwei Aequivalente Kalium, die im Blutlaugensalze enthalten sind, von 2 Aeq. des zugefügten Metalls ersetzt, indem das Kalium den Sauerstoff des Metalloxydes aufnimmt, und sich dann mit der Säure, an welche das letztere gebunden war, vereinigt. Es bildet sich sonach aus dem Cyaneisenkalium und schwefelsaurem Zinkoxyd schwefelsaures Kali und Cyaneisenzink $2 \text{KCy} + \text{FeCy} + 2 \text{ZnOSO}_3$ geben $2 \text{ZnCy} + \text{FeCy} + 2 \text{KOSO}_3$. Im Cyaneisenzink ist das Cyan ebenso wenig als solches enthalten, als im Cyaneisenkalium (vergl. Bd. II. pag. 203 ff.), es hat in demselben seine giftige Eigenschaft verloren, denn die Elemente von 3 Aeq. Cyan sind mit dem Eisen zu einer besonderen, die Rolle eines einfachen Körpers spielenden Verbindung — dem Ferrocyan (Cy_3Fe) — vereinigt. Ueber den Unterschied dieses Präparates von dem Cyanzink siehe Zincum cyanatum sine ferro.

Bezüglich der Mengenverhältnisse von Blutlaugensalz und schwefelsaurem Zinkoxyd findet sich in obigem Recepte ein wahrscheinlich durch einen Satzfehler veranlasster Irrthum. Eine Unze Blutlaugensalz fordert nicht sechs, sondern 11 Drachmen krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd zur Fällung, dagegen 6 Drachmen Blutlaugensalz und eine Unze schwefelsaures Zinkoxyd den stöchiometrischen Verhältnissen besser entsprechen (6 Drachmen Blutlaugensalz fordern 8·16 Drachmen Zinkvitriol). Wiegt die Menge des Blutlaugensalzes in der Lösung vor, so mengt sich davon dem Niederschlage bei und dieser wird schleimig; es soll daher eher ein Ueberschuss vom Zinkvitriol in Anwendung kommen. Die Fällung wird in der Regel bei der Siedhitze vorgenommen.

Das Ferrocyanzink wird von verdünnten Säuren wenig angegriffen, ebenso wirkt auch Aetzammoniak nicht auf dasselbe ein. Nach Schrödter enthält es 3 Aeq. Krystallwasser. Ist das Präparat ungenügend ausgewaschen, so hängt demselben schwefelsaures Zinkoxyd an, das dann die Brechen erregende Wirkung des Präparates

erhöht; enthält das Präparat Blutlaugensalz, so veranlasst es Purgiren. Ein Präparat von constanter Zusammensetzung wird nicht erhalten. Man müsste, um ein solches zu bereiten, die Eisenblausäure mit schwefelsaurem Zinkoxyd fällen. Indess sind die arzeneilichen Erfahrungen immer nur mit dem nach obigem Recepte bereiteten Präparate gemacht worden. War der Zinkvitriol eisenhaltig, so ist das Präparat nicht weiss, sondern mehr oder minder blau gefärbt.

865. Zincum oxydatum.

Zinkoxyd.

Zincum oxydatum album. Flores Zinci. (Oxydum Zinci. Nihilum album.)

R

Krystallisirtes kohlen-saures Natron *neun Unzen.*
 Löse es in
 destillirtem Wasser *vier Pfund.*
 Zur filtrirten und zum Kochen gebrachten Flüssigkeit setze nach und nach unter beständigem Umrühren
 schwefelsaures Zinkoxyd *acht Unzen,*
 das in
 destillirtem Wasser *zwei Pfund*
 gelöst ist.

Die durch jede einzelne Fällung erkaltete Flüssigkeit bringe jedes Mal wieder zum Kochen, bevor eine neue Portion der Zinkvitriollösung hinzugefügt wird, damit ein pulveriger Niederschlag sich leicht absetzen könne.

Der abgeschiedene Niederschlag werde nach Entfernung der darüber stehenden Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit siedendem Wasser und Decanthiren abgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt und so lange ausgesüsst, als die abfliessende Lösung noch Spuren von schwefelsaurem Natron enthält, endlich getrocknet.

Der getrocknete und zerstoßene Niederschlag werde in einem gut bedeckten hessischen Tiegel mässig ausgeglüht, so lange, bis dass eine herausgenommene Probe mit Säuren übergossen nicht mehr aufbraust.

Das geprühte und gepulverte Oxyd bewahre in einem gut verschlossenen Glase.

Es sei ein schwach gelblich weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das in der Hitze gelb, beim Erkalten aber wieder weiss wird.

Es sei nicht mit fremden Metallen, mit Kohlensäure oder Schwefelsäure verunreinigt.

Das vorstehende Recept entspricht allen Anforderungen der chemischen Technik und liefert ein reines Präparat, wenn anders der Zinkvitriol rein ist. Die frühere Methode, nach welcher Zink bei Luftzutritt stark erhitzt wurde, kann kein reines Präparat liefern, da das metallische Zink nur auf sehr umständliche Weise von fremden Metallen frei erhalten werden kann. Das unter dem Namen Zinkweiss im Handel vorkommende Zinkoxyd wird in den Zinkhütten durch Verbrennen des Zinks dargestellt, eignet sich aber nicht zur arzeneilichen Anwendung, sondern nur als Farbmateriale, da es alle Verunreinigungen des metallischen Zinks enthält.

Nach obiger Vorschrift soll die filtrirte Lösung des kohlen-^{Erläuterungen zum Verfahren.}sauren Natrons, von dem ein geringer Ueberschuss genommen wurde, zum Kochen gebracht, in die kochende Flüssigkeit nur portionenweise die Zinkvitriollösung eingetragen, und sodann stets wieder die Mischung zum Sieden erhitzt werden, bevor ein neuer Antheil der Zinklösung zugesetzt wird. Nur durch dieses Verfahren wird die Reinheit des Präparates sicher gestellt. Fällt man eine Zinkvitriollösung durch kohlen-saures Natron bei gewöhnlicher Temperatur, so wird ein sehr voluminöser gallertartiger Niederschlag erhalten, der sich gar ^{Fällung.}nicht vollständig auswaschen und sehr schwer trocknen lässt, ausserdem wird in dem Falle, wo viel Zinksalz mit wenig kohlen-saurem Natron in Gegenwirkung tritt, basisch schwefelsaures Zinkoxyd niedergeschlagen, das selbst ein weiterer Zusatz von Soda nicht mehr leicht zersetzt. Verfährt man umgekehrt, so bemächtigt sich das in überwiegender Menge vorhandene Natron sogleich der Schwefelsäure, die Ausscheidung eines basischen Salzes ist unmöglich. Durch die Siedhitze bei der Fällung wird statt des voluminösen ein compacter körniger Niederschlag erhalten, der sich schnell absetzt und sehr leicht auswaschen lässt; er enthält nebst kohlen-saurem Zinkoxyd noch Zinkoxydhydrat, und zwar je nach der Concentration der Lösung, je nach der Temperatur, bei welcher die Fällung erfolgte, und je nach der beim Trocknen angewandten Hitze in sehr verschiedenem Verhältnisse. Für die Darstellung des Zinkoxydes hat die Zusammensetzung des Niederschlages wenig Bedeutung, denn beim nachfolgenden Erhitzen wird jeder in Zinkoxyd verwandelt. Von grösserer Wichtigkeit ist das Auswaschen des erhaltenen Niederschlages, dieses darf erst dann als beendet angesehen werden, wenn das Waschwasser mit Chlorbaryum geprüft, keine Trübung mehr erzeugt. Nach Mohr gelingt das Auswaschen des selbst aus heissen Lösungen gefällten Niederschlages nie

so vollkommen, dass man nicht im Stande wäre, aus dem ausgeglühten Zinkoxyde mittelst Verreiben mit Wasser noch schwefelsaures Salz aus-zuziehen. Statt den getrockneten Niederschlag bei ganz gelindem Feuer im hessischen Tiegel zu glühen, trägt Mohr denselben fein gepulvert in einen ausgetrockneten Glaskolben ein und stellt diesen auf ein Drahtnetz über Kohlenfeuer oder eine Spiritusflamme. Man schwenkt den Kolben häufig herum, damit stets andere Theile an die heissen Gefässwände gelangen, Wasser und Kohlensäure leichter entweichen können. Die Masse kocht von der Mitte aus scheinbar wie eine Flüssigkeit auf, ähnlich wie beim Brennen der kohlen-sauren Magnesia oder des Gypses. So lange die Zersetzung nicht vollständig erreicht ist, schwimmt die Masse beweglich im Kolben, erst wenn sie ausgebrannt ist, bleibt sie ruhig liegen. Wie ich mich überzeugt habe, lässt sich das Ausbrennen des kohlen-sauren Zinkoxydes auch in einer geräumigen Porzellanschale vornehmen; rein lässt sich diese Arbeit aber nur auf der Spirituslampe ausführen, auf einem Kohlenfeuer ist unbedingt ein Kolben vorzuziehen, da er den Aschenfall besser abhält. Das in der Schale befindliche kohlen-saure Zinkoxyd muss fleissig umgerührt werden, damit es gleichförmiger die Wärme aufnehme und nicht Zinkoxyd am Boden der Schale absetze, welches überhitzt würde, wogegen die oberen Schichten zu wenig Wärme empfangen. Das Ausglühen, es möge im hessischen Tiegel, in einem Kolben oder in der Porzellanschale vorgenommen werden, ist erst dann als beendet anzusehen, wenn eine erkaltete Probe der ausgeglühten Masse mit Schwefel-säure übergossen nicht mehr aufbraust, d. h. keine Kohlensäure entwickelt. Ein nochmaliges Aussüssen der ausgeglühten Masse mit Wasser ist von der Pharmacopöe nicht gefordert, es können auch in der That die geringfügigen Spuren von allenfalls vorhandenem schwefelsauren Salz vernachlässigt werden.

Alle anderen Vorschläge zur Darstellung des Zinkoxydes, wie die Benützung von Chlorzink oder essigsauerm Zinkoxyd, die Fällung mit Aetzkali oder Aetznatron, wodurch das Ausglühen erspart würde, die Benützung von kohlen-saurem Kali statt der Soda etc. sind im Vergleich zur vorstehenden Methode praktisch wenig empfehlenswerth; sie verdanken ihr Dasein grösstentheils der Sucht in einer Angelegenheit auch sein Wort mitzureden und geltend zu machen.

Eigenschaften. Das Zinkoxyd ist ein lockeres, weisses oder schwach gelbliches Pulver, es ist feuerbeständig, wird aber beim Erhitzen gelb, beim Erkalten aber nimmt es wieder seine weisse Farbe an, in Wasser ist es

unlöslich, in Säuren löst es sich. Aus Zinksalzlösungen durch Alkali frisch gefälltes Zinkoxydhydrat ist auch in Kali, Natron, Ammoniak und kohlen saurem Ammoniak löslich. Charakteristisch für das Zinkoxyd und dessen Salzlösungen ist der weisse Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in alkalischer oder in essigsaurer Lösung, und Schwefelammonium in neutral reagirenden Flüssigkeiten erzeugt. Nach längerem Aufbewahren zieht das Zinkoxyd Kohlensäure aus der Luft an.

Die Prüfung dieses Präparates auf seine Reinheit wird in folgender Art vorgenommen. Eine Probe desselben darf mit Wasser verrieben letzterem keine alkalische Reaction (von anhängendem kohlen sauren Natron) ertheilen und an es nichts Lösliches abgeben. Das vom Zinkoxyd abfiltrirte Wasser darf daher weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch Chlorbaryum stärker getrübt werden. In Säuren — Salzsäure, Schwefelsäure — muss es sich vollständig, und zwar ohne Entwicklung von Kohlensäure lösen; mit Salpetersäure übergossen, darf es nicht rothe Dämpfe (durch Oxydation von metallischem Zink entstanden) entwickeln. Die salzsaure Lösung darf nach Zusatz von Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag (von Kupfer, Blei, Cadmium oder Arsen herrührend) ausscheiden, insbesondere darf Schwefelsäure keine Fällung von Blei bewirken, Schwefelammonium keinen schmutzig oder grauweissen Niederschlag (von Eisen) erzeugen, und die mit überschüssigem Schwefelammonium versetzte Lösung darf vom Niederschlag abfiltrirt nach dem Verdampfen keinen Rückstand (von Kalk, Magnesia u. dergl.) lassen. Eine Probe im Marsh'schen Apparate geprüft darf keine Arsenreaction erzeugen.

† 866. Zincum sulfuricum.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Sulfas Zinci purus. Vitriolum Zinci purum. Vitriolum album depuratum. (Vitriolum Zinci artefactum.) Gallizenstein.

℞

Rohes Zink nach Belieben.

Löse es in

verdünnter Schwefelsäure der nöthigen Menge.

Digerire die Flüssigkeit so, dass ein Theil Zink ungelöst bleibt.

Hierauf decanthire und giesse die erwärmte Lösung in einen Glaskolben, leite einen Strom

Chlorgas

durch, bis dass an der Mündung des Kolbens ein starker Chlorgeruch auftritt, dann schüttle das verkorkte Gefäss stark und stelle es über die Nacht hin.

Dieser Flüssigkeit *den zwanzigsten Theil*
 fälle mit

krystallisirtem kohlensauren Natron *der sechsfachen Menge,*
 das in

Wasser *der nöthigen Menge*
 gelöst ist.

Den sehr gut ausgesüßten, auf einem Filter gesammelten und so viel wie möglich ausgepressten Niederschlag mische zu

der schwefelsauren Zinklösung . . . *den neunzehn Theilen*

und digerire unter öfterem Umschütteln so lange, bis dass alle Spuren von Eisen ausgefällt sind. Hierauf filtrire und nach Zusatz des neunten Theiles vom angewandten Zink an verdünnter Schwefelsäure dampfe zum Krystallisiren ein.

Die Kryställchen seien prismatisch, halbdurchsichtig, sehr weiss, von metallischem, herbem Geschmack, an der Luft verwitternd, in zwei Theilen Wasser löslich.

Das schwefelsaure Zinkoxyd kommt im Handel zu sehr billigem Preise vor. Es ist aber nicht rein und lässt sich auch nicht leicht reinigen. Wenn es auch möglich ist, das Blei und Kupfer durch Digestion mit metallischem Zink, das Eisen und Mangan durch Behandeln der Lösung mit Chlor und nachfolgendem Zusatz von kohlensaurem Natron zu entfernen, so kann doch das im käuflichen Zinkvitriol enthaltene Bittersalz wegen der Isomorphie mit dem Zinkvitriol nicht ausgeschieden werden, denn beide Salze krystallisiren mit einander heraus. Es bleibt daher nichts übrig, als aus metallischem Zink das reine

Erläuterungen ^{zum} schwefelsaure Salz zu bereiten. Hält man sich genau an die Verfahren. Vorschrift der Pharmacopöe, so muss bei ordentlicher Arbeit das Präparat rein erhalten werden. Eine Unze Zink bedarf 11·8 Drachmen Schwefelsäurehydrat zur Lösung. Da aber etwas Zink ungelöst bleiben soll, damit die übrigen Metalle, das Eisen und Mangan ausgezogen, nicht in die Lösung eingehen, so thut man gut, weniger als die stöchiometrisch berechnete Menge anzuwenden, also etwa 3 Theile Zink auf 4 Theile Schwefelsäure. Das Einleiten von Chlorgas hat den Zweck, das Eisen- und Manganoxydul in Oxyd zu verwandeln, denn die schwefelsauren Oxydulsalze dieser Metalle sind dem Zinksalze isomorph, begleiten es daher beim Krystallisiren und lassen sich nicht trennen. Man könnte statt Chlorgas einzuleiten auch frisch bereitetes Chlorwasser zufügen, aber es ist offenbar einfacher das Chlorgas sogleich in die Lösung des Zinks zu leiten, statt es früher von Wasser absorbiren zu lassen, um dieses der Lösung zuzusetzen. Die Zinklösung

wärmt man an, damit durch das eintretende Chlor das Eisenoxydul rascher in Chlorid verwandelt werde. Ist die Flüssigkeit mit Chlorgas gesättigt, was man an dem starken Chlorgeruch leicht erkennt, so lässt man behufs der durchgreifenden Einwirkung die verschlossene Lösung 12—24 Stunden stehen, und setzt unmittelbar in die angewärmte Flüssigkeit vorsichtig so lange kohlensaure Natronlösung, bis ein rein weisser und kein gelblicher Niederschlag erhalten wird, und eine abfiltrirte Probe mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium versetzt einen rein weissen Niederschlag fallen lässt. Die Pharmacopöe fordert, dass ein Zwanzigstel der Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag der übrigen Lösung zur Fällung des Eisenoxydes zugesetzt werde. Im ersteren Falle bringt man etwas schwefelsaures Natron in die Zinklösung, welches beim Ausrystallisiren des Zinkvitriols in der Mutterlauge bleibt, was im letzteren Falle vermieden wird. In praktischer Beziehung hat der geringe Natrongehalt keine Bedeutung, denn man wird jedenfalls es vorziehen, die Mutterlauge auf kohlensaures Zinkoxyd zu verarbeiten, statt sich damit abzumühen, die letzten Krystalle von schwefelsaurem Zinkoxyd daraus zu gewinnen. Der Zusatz von etwas Schwefelsäure zu der vom ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrirten Lösung beabsichtigt die Krystallisation zu fördern und die Ausscheidung eines basischen Salzes, dessen Bildung durch die Digestion mit Zinkoxyd veranlasst wurde, zu verhindern. Die Krystallisation muss bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet werden, denn bei höheren Temperaturen krystallisirt ein Salz von einem anderen Gehalte an Krystallwasser heraus.

Der Zinkvitriol krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit Eigenschaften.

7 Aeq. Krystallwasser in rhombischen Prismen, die in der Siedhitze in weniger als im sechsten Theile Wasser sich lösen (100 Theile Wasser lösen 653 Theile krystallisirtes Salz), bei gewöhnlicher Temperatur anderthalb Theile Wasser zur Lösung bedürfen, beim mässigen Erwärmen in ihrem Krystallwasser schmelzen, längere Zeit auf 100° erhitzt 6 Aeq. Wasser verlieren, in starker Glühhitze Schwefelsäure theils zersetzt, theils unzersetzt abgeben. An der Luft verwittern die Krystalle wenig. Das käufliche Salz kommt in zusammengeschmolzenen, viereckigen, dichten Stücken oder in der Zuckerhutform ähnlichen Massen vor, und sieht meist schmutzig weiss aus; es ist stets mit anderen schwefelsauren Salzen verunreinigt.

Die Prüfung dieses Salzes auf seine Reinheit wird ganz in der Weise, wie die des Zinkoxydes ausgeführt. Einen geringen Gehalt von

Prüfung auf
Reinheit. Eisenoxyd entdeckt man am kürzesten durch einige Tropfen Gall-
äpfeltinctur an der entstehenden tintenblauen Färbung. Magnesia
wird nach Fällung des Zinks durch Schwefelammonium in der vom
Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit aufgesucht. Diese soll ohne einen
feuerbeständigen Rückstand zu lassen verdampfen und mit phosphor-
saurem Natron und Ammoniak versetzt keinen Niederschlag fallen lassen.

867. Zincum valerianicum.

Valeriansaures Zinkoxyd.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Stellt eine blätterig krystallinische, perlmutterglänzende, weisse
Masse dar, die nach Valeriansäure riecht und in Wasser schwer lös-
lich ist.

Es sei nicht mit essigsaurem Zinkoxyd verfälscht.

Allgemeine
Bemerkungen.

Dieses Präparat hat einer sonderbaren Begriffsverwirrung seine
Aufnahme in die Pharmacopöe zu danken. Die Valeriansäure
wurde aus der Valerianawurzel durch Destillation mit Wasser abge-
schieden. Sie gehört in die Gruppe der fetten Säuren, dass diese
specifische Wirkungen auf das Nervensystem üben ist nicht bekannt,
da man aber die Valeriansäure aus der Baldrianwurzel abschied, so
that man ihr auch die Ehre an, sie für den Träger der arzeneilichen
Wirkung der letztern anzusehen. Mit einem zweiten Nervinum in Com-
bination hoffte man werde sie Ausgezeichnetes leisten. So musste sich
denn das Zinkoxyd zur Copulation hergeben, um den Arzeneischatz zu
bereichern. Bereits hat sich dieses Heilmittel wieder überlebt, es erfreut
sich einer seltenen Nachfrage.

Die Darstellung ist einfach, man fällt mässig concentrirte heisse
Lösungen von valeriansaurem Natron mit schwefelsaurem Zinkoxyd und
sammelt die beim Erkalten gebildeten Krystalle. Auch kohlen-
saures Zinkoxyd kann benützt werden, die Valeriansäure nimmt das Zinkoxyd
daraus auf. Die Valeriansäure selbst lässt sich aus dem Kartoffel-
fuselöl durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure be-
reiten. $2\frac{3}{4}$ Pfund chromsaures Kali in $4\frac{1}{2}$ Pfund heissem Wasser
gelöst und mit einem Gemisch aus 1 Pfund Fuselöl, 2 Pfund Wasser
und 4 Pfund Schwefelsäure nach und nach zersetzt, liefert bei der

nachfolgenden Destillation etwa 18 Loth ölige Valeriansäure. Das valeriansaure Zinkoxyd bildet der Borsäure ähnliche Blättchen, es bedarf 90 Theile kaltes (nach Wittstein 160 Theile) Wasser zur Lösung, auch in Alcohol und Aether, so wie in Oelen ist dasselbe löslich. Häufig wird dieses Präparat mit essigsaurem oder buttersaurem Zinkoxyd verfälscht. Die Essigsäure lässt sich nach Zusatz von Schwefelsäure an dem Geruche erkennen, nicht so die Buttersäure, diese wäre nur durch eine Atomgewichtsbestimmung nachweisbar.