

832 Vinum stibiatum — Zincum oxydatum

säure kocht, abraucht, in ungesäuertem Wasser wieder auflöst, mit Ammoniak niederschlägt, und den rothbraunen Niederschlag, Eisenoryd, wägt, aus welchem sich die Menge des metallischen Eisens leicht berechnen läßt.

Auf Kupfergehalt wird der Stahlwein wie die übrigen Eisenpräparate geprüft.

Vinum stibiatum. Spießglanzwein.

(Aqua benedicta Rulandi. Vinum Antimonii Huxhami.)

Nimm: Spießglanzweinstein vier u. zwanzig Gran,  
Malagawein zwölf Unzen.

Löse auf, filtrire und bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Zincum oxydatum. Zinkoryd.

(Flores Zinci. Zinkblumen. Oxydum zincicum.)

Nimm: Zink in Stückchen, soviel du willst.

Schütte es in einen hinreichend weiten und hohen Tiegel, so daß das hineingebrachte Zink nur den vierten Theil des Tiegels anfüllt. Den Tiegel stelle zwischen glühende Kohlen und sache das Feuer an, bis das Metall fließt und endlich in Flamme ausbricht. Dann bedecke den Tiegel mit einem andern, wobei aber der Zutritt der Luft nicht gänzlich ausgeschlossen ist. Wenn die Flamme erlöscht ist, werde der bedeckende Tiegel entfernt, und das weiße leichte Dryd mit einem eisernen Löffel herausgenommen, welche Operation so lange wiederholt wird, als das Zink, nach Entfernung des Tiegels und nach Befreiung der Oberfläche vom Dryde, in Flamme ausbricht. Das gesammelte Dryd bringe durch Schlemmen ins feinste Pulver, trockne und bewahre es in einem gut verstopften Glase auf.

Zincum oxydatum via humida paratum. Auf nassem Wege bereitetes Zinkoryd.

Nimm: getrocknetes schwefelsaures Zink neun Theile,  
gepulvertes gereinigtes salpetersaures Kali einen  
Theil.

Gemischt glähe sie in einem Tiegel, bis die filtrirte Auflösung einer herausgenommenen kleinen Probe, auf den Zusatz von Galläpfelinctur und Ammoniakflüssigkeit, einen weißlichen nicht



mit der Zeit in die violette Farbe übergehenden Niederschlag fallen läßt. Nach dem Erkalten sondere die zurückbleibende Masse von dem Tiegel, zerreibe und mische sie mit

dem Zehnfachen heißen gemeinen Wassers, und digerire unter öfterm Umschütteln, daß das Auflösliche gelöst und das Eisen, wenn von demselben noch ein Wenig in der Auflösung vorhanden ist, abgeschieden werde. Dann filtrire. Der klaren Flüssigkeit setze hinzu

gereinigtes kohlensaures Natron, in einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers aufgelöst,

so lange als dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Dieser werde gut ausgewaschen, getrocknet und in einem bedeckten Tiegel geglüht, bis irgend eine Säure auf einen kleinen mit Wasser gemischten Theil gegossen kein Aufbrausen hervorbringt. Dann bringe ihn noch warm in ein Glas, und bewahre ihn in demselben gut verschlossen auf.

Es sey ein sehr weißes, im Glühen gelbes Pulver, ungeschmackhaft, geruchlos, weder Eisen noch Kohlensäure, welche auf die oben angezeigte Weise ermittelt werden, enthaltend, von Cadmium, Kupfer und Blei, die in der mit Schwefelsäure bewirkten Auflösung wie in dem schwefelsauren Zinke aufgefunden werden können, frei.

Heilft lehrte zuerst 1735 die bessere Bereitungsart des weißen Zinkoxyds durchs Erhitzen des Zinks im Schmelztiegel. Jedoch scheint es außer Zweifel zu seyn, daß schon früher andere Chemiker schlechtere Verfahrensarten kannten, Zinkoxyd zu bereiten. Später war v. Crell, 1776, der erste, welcher vorschlug, das Zinkoxyd aus dem schwefelsauren Zinkoxyde mittelst Alkalien auszuscheiden, wozu van Mons das Alkali anzuwenden rieth. Die Herausgeber der Pharmacopoea Borussica von 1799 schrieben hierzu das kohlensaure Kali vor. Indessen stimmte der auf diese Weise erhaltene Niederschlag nicht mit dem durchs Glühen bereiteten Zinkoxyde überein, es wurde also in der neuen Auflage der Pharmacopoe von 1804 vorgeschrieben, den erhaltenen Niederschlag nach gehörigem Ausfüßen durchs Glühen von der Kohlensäure zu befreien. Da aber der gereinigte schwefelsaure Zink gewöhnlich noch eisenhaltig ist, welches Metall gleichfalls durch das Alkali ausgeschieden wird, und beim Glühen des Zinkoxydes demselben eine bleibende gelbe Farbe ertheilt, so wurde in der dritten Ausgabe der preussischen Pharmacopoe vom Jahr 1813 das Verfahren dahin abge-

Du Røis preuß. Pharmak. II.



ändert, daß zu 9 Th. Schwefelsauren Zinkoxyds 1 Th. salpetersaures Kali gemischt und mit einander geglüht werden sollten. Unsere jetzige Pharmakopöe hat sowohl das auf trockenem als auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd aufgenommen, und bei dem letzteren gleichfalls das Glühen mit Salpeter vorgeschrieben. Bucholz (Almanach für 1816. S. 114.) hat diese Vorschrift richtig und praktisch gefunden, er verlangt aber, daß das Gemenge aus Schwefelsaurem Zink und Salpeter bis zum Weißglühen erhitzt werden solle. Eine solche Hitze kann aber ohne besondere Vorrichtung nicht erlangt werden, und daß das Glühen der Mischung in den gewöhnlichen Windöfen nicht den Zweck vollständig habe erreichen lassen, dafür sprechen die mancherlei Vorschläge, die von verschiedenen Ebenistern zur Entfernung alles Eisens aus dem Schwefelsauren Zinkoxyde gethan worden sind. Wenn nun auch mir selbst die völlige Ausscheidung des Eisens auf dem von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Wege schon früher nicht gelungen, so habe ich doch jetzt wiederholentlich diese Methode befolgt, und das Gemenge aus Schwefelsaurem Zinkoxyde und Salpeter, selbst mit einem vermehrten Gehalte an letzterem, einem mehrstündigen Rothglühfeuer in einem gewöhnlichen Windöfen ausgesetzt, jedoch auch jetzt den vorgesezten Zweck vollständig nicht erreichen können. Zwar zeigte die rothe Farbe der geglühten Masse, daß Eisenoxyd ausgeschieden worden sey, die filtrirte Auflösung war jedoch nicht völlig eisenfrei, sondern durch Gallustinctur wurde in derselben Eisengehalt, wenn gleich ein geringer, angezeigt. Unsere Pharmakopöe verlangt, daß Gallustinctur und Ammoniak, zu derselben Portion Auflösung hinzugesetzt, einen weißlichen Niederschlag hervorbringen sollen, indessen wird aus dem reinsten Schwefelsauren Zinkoxyde auf diese Weise sogleich ein gefärbter Niederschlag erhalten, wenn etwas mehr Ammoniak, als gerade zur Fällung des Zinkoxyds erforderlich ist, zugesetzt worden, was nicht eintritt, oder doch nur in einem schwächeren Grade, wenn zu der filtrirten Zinkauflösung erst Ammoniak und dann Gallustinctur hinzugesetzt worden; auch bleibt über dem grünbräunlich oder bräunlich gefärbten Niederschlage eine gefärbte Lauge stehen. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens wurde bald gefunden, als mit reinem destillirtem Wasser stark verdünnte Gallustinctur mit Ammoniak versetzt wurde, wo sogleich, vermöge der Einwirkung des Ammoniaks auf den Farbestoff in der Gallustinctur, die Flüssigkeit eine dunkle Farbe annahm. Ich halte daher dafür, daß die Gallustinctur allein, ohne Zusatz der Ammoniakflüssigkeit, am besten geeignet sey, auch den geringsten Rückhalt von Eisen in dem Schwefelsauren Zinkoxyde anzuzeigen, wenn man nur nicht in dem ersten Augenblicke die Wirkung wahrnehmen will, sondern die mit Gallustinctur versetzte Zinkauflösung einige Zeit stehen läßt, wo auch bei dem geringsten Eisengehalt die violettrothliche Färbung der Flüssigkeit eintreten wird.

Bucholz hat indessen das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren praktisch gefunden, nur soll nach ihm das Gemenge aus Schwefelsaurem Zinkoxyde und Salpeter bis zum Weißglühen erhitzt werden. Es wur-



den daher die schon früher mehrere Stunden im Windofen rothgeglühten Gemenge vor die Schmiedesse gebracht, und bis zum anhaltenden Weißglühen erhitzt, beide gaben zwar mit Gallustinctur und Ammoniak versehen einen weißlichen Niederschlag, der sich jedoch nach und nach färbte, noch deutlicher aber zeigte die Gallustinctur allein, daß noch beide Gemenge, dasjenige jedoch, welches mit mehr Salpeter geglüht worden war, weniger Eisen enthielten, denn beide Auflösungen nahmen nach einiger Zeit eine violettrothe Farbe an, und ließen nach noch längerer Zeit einen eben so gefärbten Bodensatz ausscheiden. *Franck* hatte empfohlen, fein granulirtes Zink in Acetum concentratum aufzulösen, und das hieraus gewonnene krystallisirte essigsaure Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron zu präcipitiren. Während nämlich das essigsaure Zinkoxyd krystallisirt, bleiben alle übrigen Metalle in der Auflösung zurück. Das bei der Präcipitation gewonnene essigsaure Natron könne zur Bereitung der Essigsäure angewendet werden. *Körte* (Buchn. Repert. XXVII. S. 578.) zeigte aber, daß diese Methode nicht zum Zwecke führe, und zugleich fand er, daß die Schwefelsäure vorzugsweise mit dem Zinkoxyde eine Verbindung eingehe, ehe sie auf das ihr dargebotene Eisenoxyd wirkt, wodurch man also ein eisenfreies schwefelsaures Zinkoxyd erhalten könne, wenn man nämlich die schwefelsaure Auflösung nur so lange von dem Unaufgelösten abgießt, als sie noch nicht durch Gallustinctur geprüft sich eisenhaltig zeigt, doch sey das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren zweckmäßiger. *Herрманн* (Schw. N. J. XVI. S. 249.) hat folgendes Verfahren empfohlen: Schlessisches Zinkoxyd oder metallisches Zink wird in Schwefelsäure aufgelöst und der Lösung etwas Ueberschuß an Säure zugesetzt. Durch die filtrirte Lauge wird so lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet (aus der neutralen Zinkauflösung wird nämlich ein Theil Zink niedergeschlagen, bis die Auflösung bis zu einem gewissen Grade sauer geworden ist), als noch ein gelber oder brauner Niederschlag entsteht (Kadmium, Blei und Kupfer). Dieser Niederschlag wird getrennt, und so viel basischer Chlorkalk zugesetzt, als zur Ausscheidung des Eisens und Mangans nöthig ist. Die Lauge wird nun filtrirt, und in Porzellangefäßen zur Krystallisation abgeraucht. Das Krystallisiren des Salzes ist nothwendig, theils um den schwefelsauren Kalk zu scheiden, theils um die geringe Menge Mutterlauge zu trennen, welche gewöhnlich Kobalt und Nickel enthält. Der von Gyps getrennte aufgelöste schwefelsaure Zink wird durch reines kohlensaures Natron zerlegt, etwas Ueberschuß davon zugesetzt, um den mit niedergefallenen basisch-schwefelsauren Zink zu zerlegen, das Oxyd gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Gegen dieses Verfahren hat *Weltmann* (Berl. Jahrb. XXIX. 2. 1827. S. 59.) eingewendet, daß, wie spätere Erfahrungen gelehrt haben, verschiedene Kalkformationen einen Gehalt an Bittererde zeigen, wodurch (sowie auch dadurch, daß ein etwas zu reichlicher Zusatz von Chlorkalk auch Zinkoxyd niederschlägt) die Anwendung dieser Methode beeinträchtigt werde. Er empfiehlt dagegen die schwefelsaure Zinkauflösung durch Schwefelwasserstoffgas



vom Kadmium u. s. w. zu befreien, die filtrirte Lauge einige Tage leicht bedeckt stehen zu lassen, bis die Geruchlosigkeit das gänzliche Zerfallen des überschüssig zugesetzten Schwefelwasserstoffes andeutet; dann mischt man die Flüssigkeit mit Chlornasser, fällt die schwefelsauren Mangan- und Eisenverbindungen durch kadmiumfreies Zinkoxyd, und gewinnt durch Krystallisation den reinen schwefelsauren Zink. *Greve* (*Brandes's Archiv* XXII. S. 40.) fand, daß das nach *Herrmann's* Methode bereitete Zinkoxyd mehr oder weniger Kalk enthalte, weil der Gyps beim Lösen des schwefelsauren Zinks, selbst in der geringsten Menge Wasser, zum Theil mitgelöst wird. Er versetzt daher die durch Schwefelwasserstoffgas von andern Metallen gereinigte Lösung mit kohlensaurem Natron, bis sich etwas Zinkoxyd niederschlägt, und leitet dann Chlorgas durch, bis keine Abscheidung von Eisen mehr erfolgt. Der nachher mit Natron bewirkte Niederschlag wird gut ausgewaschen, und dann noch, um das etwa gebildete basisch-schwefelsaure Zinkoxyd zu entfernen, so lange mit Wasser ausgekocht, bis das abfiltrirte keinen Schwefelsäuregehalt mehr zeigt. (Das basische schwefelsaure Zinkoxyd kann durch Auskochen nicht völlig entfernt werden. D.) In der von *Karsten* besorgten Ausgabe von *Fischer's* Handbuch der pharmaceutischen Praxis 1826. S. 469. wird vorgeschrieben, das schwefelsaure Zinkoxyd mit einer Kalklauge so lange zu versetzen, bis sich die Auflösung stark zu trüben anfängt, worauf man Chlorgas durch die Auflösung streichen läßt, um alles Eisen abzuschneiden. Zeigt sich nun bei einem Zusatz von etwas Kali ein ganz reiner weißer Niederschlag, so wird das Kadmium, wenn es vorhanden seyn sollte, durch Schwefelwasserstoffgas als ein gelber Niederschlag entfernt, worauf man die Flüssigkeit filtrirt, und nun das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron niederschlägt. *Geiger* (*Handb. der Ph.* 1827. S. 512.) schreibt vor, daß zur Entfernung des Eisens das schwefelsaure Zinkoxyd eine Zeitlang mit Zinkoxyd gekocht werden solle, bis die Reagentien die Reinheit des Salzes ausweisen. Zu lange dürfe jedoch die Digestion mit metallischem Zink und Zinkoxyd nicht fortgesetzt werden, sonst entsteht schwerlösliches basisches schwefelsaures Zinkoxyd. Oder man glühe das trockne Salz mit ungefähr  $\frac{1}{2}$  salpetersauren Zinkoxyds oder salpetersauren Baryts, koche die trübe, wäßrige Lösung kurze Zeit und krystallisire das Filtrat. Nach von mir angestellten Versuchen kann ein völlig reines Zinkoxyd durch folgendes Verfahren dargestellt werden: Eine beliebige Menge käufliches metallisches Zink wird in einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung mit metallischem Zink mehrere Wochen hindurch in Berührung gelassen, wozu ich Zinkreifen, von gewalztem Zinkblech geschnitten, anwende, die so in die Auflösung gestellt werden, daß der obere Theil derselben aus der Flüssigkeit herausragt. Hierdurch werden, wie auch unsere Pharmatopöe bei *Zincum sulphuricum* angebr., alle fremdartigen Metalle bis auf etwas Eisen niedergeschlagen, wenn die Einwirkung des metallischen Zinks nicht zu früh unterbrochen worden. Hierauf wird die Zinkauflösung klar filtrirt, und in dieselbe, zur



größeren Sicherheit, wenn sie noch etwa Kadmium enthalten sollte, Schwefelwasserstoffgas geleitet. Entsteht ein Niederschlag, so wird die Flüssigkeit abfiltrirt, und jetzt mit einer Abkochung von Galläpfeln präcipitirt. Je geringer der Eisengehalt ist oder wird, desto längerer Zeit bedarf es zur Entstehung und Ablagerung des Niederschlages, und mit diesem Zusetzen des Galläpfelabsuds wird so lange fortgefahren, bis derselbe im Ueberschusse in der Flüssigkeit enthalten ist, wodurch man die Gewißheit erlangt, daß durchaus alles Eisen abgeschieden worden. Zu dieser Abscheidung des Eisens kann auch jede andere gerbstoffhaltende Substanz angewendet werden, und so ist z. B. mit Abkochungen von der Tormentillwurzel ein durchaus genügendes Resultat erhalten worden. Die mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit wird durch ein Filtrum von dem Niederschlage geschieden, zur Trocke verdampft, und in einem Tiegel zur Zerstörung der vegetabilischen Stoffe gegläht. Der kohlige Rückstand wird mit destillirtem oder bei größeren Mengen mit Regen- oder Flußwasser aufgeweicht und die Auflösung auf ein Filtrum gegeben, durch welches sie völlig farblos durchgeht. Diese enthält nun völlig reines schwefelsaures Zinkoryd, und kann sogleich zur Bereitung eines reinen Zinkoryds oder zur Darstellung eines reinen krystallisirten schwefelsauren Zinkoryds benutzt werden, welches letztere, wenn es vorrätzig gehalten wird, den Vortheil gewährt, daß aus demselben in kurzer Zeit das reine Zinkoryd bereitet werden kann.

Zur Zersetzung des schwefelsauren Zinkorydes ist das kohlsäure Natron vorgeschrieben worden, und dieses verdient vor dem kohlsäuren Kali nicht allein deswegen den Vorzug, weil es mit der Schwefelsäure ein leichter auflösliches Salz als das Kali giebt, sondern auch deswegen, weil letzteres fast nie von Kieselerde frei ist, diese dann gleichfalls ausgeschieden wird, sich dem niedergeschlagenen Zinkoryde beimengt, und beim Glühen mit demselben zusammensintert, daher dann das Zinkoryd nicht so locker bleibt, sondern hart und körnig wird. Will man jeder Verunreinigung mit Kieselerde vorbeugen, so muß die Präcipitation nicht in einem gläsernen Gefäße, sondern am besten in einer Porzellan- oder Zinnenschale vorgenommen werden. Es muß also Natron als Fällungsmittel angewendet, und dieses bis zur völligen Zersetzung der schwefelsauren Zinkauflösung hinzugesetzt werden, so daß also die zuletzt zugesetzten Antheile von der Natronauflösung keinen Niederschlag mehr erzeugen. Hierbei verbindet sich nämlich das Natron, wegen näherer chemischer Verwandtschaft, mit der Schwefelsäure, und das von dieser abgeschiedene Zinkoryd mit der Kohlsäure, die an das Natron gebunden war, es entstehen also zwei neue Salze, nämlich schwefelsaures Natron und kohlsäures Zinkoryd, ersteres bleibt, als ein leicht auflösliches Salz, in der über dem sich bildenden Niederschlage, der das kohlsäure Zinkoryd ist, stehenden Flüssigkeit aufgelöst, die noch das im Ueberschusse zugesetzte kohlsäure Natron enthält. Während des Fällens entsteht aber auch Aufbrausen, und dieses zeigt, daß nicht alle Kohlsäure aus dem kohlsäuren Natron von dem Zinkoryde gebunden werde, daher denn auch das niederge-



fallene kohlenfaure Zinkoryd nach Verhältniß weniger Kohlenfaure enthält als das kohlenfaure Natron, es besteht nämlich im getrockneten Zustande nach *Berzelius* aus 73,15 Zinkoryd, 14,72 Kohlenfaure und 12,13 Wasser, ist also wasserhaltiges kohlenfaures Zinkoryd. Da aber auch etwas Schwefelsäure mit in den Niederschlag eingeht, gleichsam ein basisches schwefelsaures Zinkoryd zu Boden fällt, so muß das kohlenfaure Natron in geringem Ueberschusse zugesetzt, und der Niederschlag umgerührt werden, um diesem wieder die Schwefelsäure zu entziehen; doch scheint auch, nach *Berzelius*, der Niederschlag bei Ueberschusse an Natron von diesem etwas mitzunehmen. Die über dem Niederschlage stehende Lauge wird als unbrauchbar weggegossen, der Niederschlag aber mit vielem Wasser ausgewaschen, dadurch von allen salzigen Theilen befreit, getrocknet und in einem bedeckten Tiegel so lange geglüht, bis eine herausgenommene kleine Probe in verdünnte Schwefelsäure geschüttet kein Aufbrausen mehr hervorbringt, sondern sich ruhig in der Säure auflöst. Durch dieses Glühen verliert nämlich der Niederschlag sowohl seine Kohlenfaure als sein Wasser, und es bleibt reines Zinkoryd zurück. Es leuchtet also ein, daß der geglühte Niederschlag wesentlich von dem nichtgeglühten verschieden sey, und auch in seinen Wirkungen verschieden seyn müsse. Da nun ein geringer Rückhalt an Eisen dem Zinkoryde bei dem Glühen eine gelbe Farbe ertheilt, so mag das Glühen vielleicht bisweilen unterlassen worden seyn, so daß das auf nassem Wege bereitete Zinkoryd nicht dieselbe medicinische Wirksamkeit gezeigt hat, wie das durchs Brennen dargestellte, woyon auch wohl darin der Grund zu suchen seyn möchte, daß das Zinkoryd, wenn es noch etwas kohlenfaures Natron enthält, sey es, daß der Niederschlag nicht gehörig ausgewaschen worden, oder daß er von dem überschüssig zugesetzten Natron etwas mitgenommen habe, bei dem Glühen zusammengeht, und gleichsam eine anfangende Verglasung erleidet, also nicht mehr gehörig locker bleibt. Die Aerzte haben sich also zum Theil wieder für die Bereitung des officinellen Zinkorydes durch Brennen des metallischen Zinks erklärt, daher ist denn dieselbe gleichfalls in unserer Pharmacopöe aufgenommen, so daß Zinkoryd sowohl auf trockenem als auf nassem Wege vorrätzig gehalten werden müssen. Um beide Präparate beim Verordnen zu unterscheiden, möchte es zweckmäßig seyn, das auf nassem Wege bereitete Zinkoryd mit dem bisherigen officinellen Namen: *Zincum oxydatum album*, das durch Brennen bereitete Zinkoryd aber mit dem Namen: *Flores Zinci*, Zinkblumen, zu bezeichnen.

Zur Bereitung der Zinkblumen stellt man einen heftigen Schmelztiegel in einer etwas geneigten Lage in einen Windofen zwischen glühenden Kohlen, bringt reinstes ostindisches Zink in denselben, läßt ihn schmelzen, und trägt zu verschiedenen Malen etwas Schwefel hinein, um die dem Zinke etwa beigemischten fremdbartigen Metalle zu verschlacken. Die sich bildenden Schlacken werden entfernt, und nun die Hitze bis zum starken Glühen verstärkt. Das schmelzende Zink bedeckt sich durch Aufnahme von Sauerstoff



mit einer Lage von grauem Suboxyd (1. Th. S. 1031.); wird diese Lage mit einem Spatel entfernt, so bricht das glänzende metallische Zink, wenn die Hitze stark genug ist, in Flammen aus, brennt mit blendender gelb-, grün- und bläulichweißer Flamme, und verwandelt sich dadurch in vollkommenes weißes Zinkoxyd. Ein Theil dieses Zinkoxyds erhebt sich in leichten wolligen Flocken in die Luft, die man sonst aufzufangen sich bestrebt, und mit dem Namen: philosophische Wolle (Lana philosophica) bezeichnete. Auch unsere Pharmakopöe schreibt daher vor, einen andern Tiegel überzudecken, jedoch so, daß der Zutritt der atmosphärischen Luft so wenig wie möglich abgehalten werde, in welchem sich die leichten Flocken ansetzen können. Größtentheils aber legt sich das Zinkoxyd als eine weiße lockere Masse im untern Tiegel an, die man von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Spatel herausnimmt, und auf eine Kupferplatte zum Abkühlen legt. Durch dieses von Zeit zu Zeit stattfindende Herausnehmen des gebildeten Zinkoxyds kommt die Oberfläche des schmelzenden metallischen Zinks wieder von neuem mit der atmosphärischen Luft in Berührung, deren Sauerstoff sich unter Feuererscheinung mit dem metallischen Zink verbindet. Das mit dem Zinkoxyde zugleich herausgenommene metallische Zink wird nach dem Erkalten wieder in den Tiegel zurückgegeben, und der Oxydationsproceß so lange als es nöthig scheint unterhalten. Trägt man das auf diese Weise gebildete Oxyd sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine halbe Stunde lang, oder etwas länger, mit einem bläulichen Scheine. Sämmtliches erhaltenes Zinkoxyd wird durch Schlemmen mit Wasser von den beigemengten metallischen Zinktheilchen, die ihrer größeren specifischen Schwere wegen leichter zu Boden sinken, befreit und getrocknet.

Das Zinkoxyd ist ein weißes, lockeres, leichtes Pulver; beim Erhitzen wird es gelb, verliert aber während des Erkaltes diese Farbe wieder. Nach einigen Chemikern behält das stark geglühte Zinkoxyd auch nach dem Erkalten einen Stich ins Gelbliche, und *Firhaber* (Schw. N. J. XII. S. 243.) schrieb diese gelbliche Farbe einer theilweisen Zersetzung der Kohlensäure beim Glühen des kohlensauren Zinkoxydes zu; *Brandes* zeigte aber durch Glühen des kohlensauren Zinkoxydes in einer Glasröhre, daß weder Sauerstoff noch Kohlenoxydgas entwickelt werde, sondern reines kohlensaures Gas; auch wird von andern Chemikern das Erscheinen der gelblichen Farbe bei einem völlig reinen Zinkoxyde auch nach dem stärksten Glühen in Abrede gestellt. Nach *Schindler* soll die gelbliche Farbe eines eisenfreien geglühten Zinkoxyds von einem Mangangehalte herrühren. In sehr starker Glühhitze schmilzt das Zinkoxyd zu einem gelben Glase, und läßt sich in heftiger Weißglühhitze verflüchtigen. Es ist geschmacklos und in Wasser unlöslich, verbindet sich aber, wenn es aus den Salzausfällungen durch Alkalien niedergeschlagen wird, mit Wasser zu Zinkoxydhydrat. Mit den Säuren verbindet es sich zu den Zinkoxydsalzen. Auch von den kaustischen Alkalien wird es aufgelöst, und die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine weiße glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht;



übrigens wird es sowohl von kauftischem als kohlenfaurem Ammoniak aufgelöst, und während des Abdampfens aus der letztern Auflösung niedergeschlagen. Nach *Firnhaber* (a. a. O.) ist nur das Zinkoxydhydrat, nicht das aus kohlenfaurem durch Glühen erhaltene Zinkoxyd, in Alkali und Ammoniak auflöslich. Metallisches Zink wird nur langsam mit Gasentwicklung aufgelöst, wenn es mit kauftischen Alkalien, besonders mit kauftischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kauftischem Ammoniak wird durch Zusatz von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wäßrigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine große Verwandtschaft, so daß, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak, und eine Auflösung von Thonerde in kauftischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyde niederschlägt, die aber durch einen Ueberschuß von einem oder dem andern Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreiche kommt eine Verbindung dieser beiden Körper in regelmäßigen Oktaëdern krystallisirt vor, in welcher die Thonerde 5mal soviel Sauerstoff enthält als das Zinkoxyd, und die nach *Gahn*, der sie entdeckte, den Namen *Gahnit* erhalten hat. Das Zinkoxyd besteht nach

<i>Thomson</i>	aus 80,51 Zink und 19,46 Sauerstoff
<i>Gay-Lussac</i>	— 80,38 — — 19,62 —
<i>Berzelius</i>	— 80,1 — — 19,9 —

Es ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Zink (= 403,226) und 1 At. Sauerstoff (= 100,000), erhält also die Zahl  $Zn = 503,226$ , woraus durch Rechnung 80,13 Zink und 19,87 Sauerstoff gefunden werden. Durch Kohle wird das Zinkoxyd in der Weißglühhitze zerlegt. An der Luft zieht es Kohlen Säure an; es muß also zum pharmaceutischen Gebrauche gleich nach dem Glühen in wohl verstopften Gefäßen aufbewahrt werden.

Ein reines Zinkoxyd muß völlig weiß und locker seyn; die gelbe Farbe des erhitzten Drydes muß bei dem Erkalten völlig verschwinden, und die Weiße des Pulvers unverändert seyn. Es muß geschmacklos seyn; in verdünnter Schwefelsäure, oder Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure sich völlig und ohne Aufbrausen auflösen; bei dem durch Präcipitation gewonnenen scheidet sich bisweilen etwas Kiesel Erde aus. Zeigt sich ein Aufbrausen während des Auflösens, so ist das Dryd entweder gar nicht, oder nicht genug geglüht, oder es kann auch etwas kohlenfaures Natron enthalten (siehe oben). *Schindler* (Buchn. Repert. XXXI. S. 20.) fand ein käufliches Zinkoxyd aus 59,33 Zinkoxyd; 12,00 Ammoniak; 14,66 Schwefelsäure und 13,33 Wasser bestehend, wonach dasselbe als ein basisch-schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak zu betrachten sey, erhalten durch Fällen der schwefelsauren Zinkauflösung durch Ammoniak. Dieses Doppelsalz ist unauflöslich, deshalb auch unschmackhaft; mit Alkali übergossen entwickelt es nur sehr langsam Ammoniak. Die durch etwas Säure angesäuerte Auflösung des Zinkoxyds darf durch Schwefelwasserstoff weder geschwärzt noch gefällt werden, sonst



ist sie blei- oder kupferhaltig; würde sie gelb gefärbt oder gefällt, so würde dies einen Kadmiumgehalt anzeigen. Dieses letztere Metall wird auch dadurch angezeigt, daß, wenn das der Löthrohrflamme ausgesetzte Zinkoxyd sich reducirt und wieder verbrennt, sich ein gelber Staub an der Kohle anlegt. Durch wasserstoffichweßiges Schwefelammonium muß die Auflösung rein weiß gefällt werden; ist der Niederschlag schwärzlich, und erlitt die angesäuerte Auflösung durch Schwefelwasserstoff keine Fällung und Färbung, so ist dies die sicherste Anzeige von Eisen. Die neutrale Auflösung muß mit Cyaneisenkalium einen weißen, ein wenig ins Gelbliche stehenden Niederschlag geben, fällt dieser bläulich aus, so war das Zinkoxyd eisenhaltig, ist er aber röthlich, so enthält es Kupfer. Aetzammoniak erzeugt in der neutralen Auflösung einen weißen Niederschlag, der bei überschüssig zugesetztem Ammoniak völlig wieder verschwindet, ohne braune Flocken von Eisenoxyd ausscheiden zu lassen. Erdige Beimischungen, als Kreide, Magnesia, Gyps *ic.*, bleiben bei der Auflösung des Zinkoxyds in Aetzkalilauge zurück.

Das Zinkoxyd wird sowohl innerlich als äußerlich angewendet; bei seinem Gebrauche müssen Säuren vermieden werden.

### Zincum sulphuricum. Schwefelsaures Zink.

(Vitriolum Zinci. Zinkvitriol. Sulphas zincicus cum Aqua.)

Nimm: in kleine Stückchen zerbrochenes Zink, soviel als gefälltig ist.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge mit fünf Theilen gemeinen Wassers verdünnter roher Schwefelsäure.

Die Auflösung stelle mit einer zugesetzten neuen Menge Zink bei Seite, bis die fremdartigen Metalle niedergeschlagen seyn werden, ausgenommen ein wenig Eisen, welches auf diese Weise nicht abgeschieden werden kann. Dann filtrire, bringe sie nach den Regeln der Kunst in Krystalle, und bewahre diese getrocknet auf.

Sie müssen farblos, halbdurchsichtig, prismatisch, von zusammenziehendem metallischem Geschmade, an der Luft mit der Zeit zerfallend, in zwei und ein halb Theilen Wasser auflöslich, von Blei, Kupfer und Kadmium völlig frei seyn, was in der Auflösung, wenn sie mit Schwefelsäure und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gemischt ist, durch einen schwarzen, oder schwarzbraunen, oder citronengelben Niederschlag erkannt wird.



Das schwefelsaure Zinkoxyd ist bereits im 14. Jahrhundert in Kärnten aus schwefelhaltigem Zinke bereitet worden; allein es läßt sich weder der Erfinder noch die Zeit der Erfindung angeben. Theophrastus Paracelsus, der in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebte, behandelte schon den Zinkvitriol der Fabriken im aufgelösten Zustande mit geförntem Zinke, um ihn dadurch gereinigt darzustellen. Dieser gereinigte und krystallisirte Zinkvitriol führte lange den Namen Gilla Paracelsi, und wurde als Brechmittel gebraucht. 1755 entdeckte Brandt in Schweden die wahre Beschaffenheit des Zinkvitriols, und lehrte ihn auch künstlich aus Zink und Schwefelsäure zusammensetzen. Zu gleicher Zeit beschäftigte sich auch Hellot in Frankreich mit diesem Gegenstande.

Wenn zur Bereitung des schwefelsauren Zinkoxydes Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen wird, so erfolgt die Auflösung des Metalls in der Säure unter Erwärmung der Flüssigkeit und unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas. Das metallische Zink kann als solches von der Schwefelsäure nicht aufgelöst werden, diese hat aber ein großes Bestreben, sich mit dem Zinkoxyde zu verbinden, das Zink wird also auf Kosten eines Antheils Wasser oxydirt, dessen Sauerstoff sich mit dem Zinke zu Zinkoxyd verbindet, dessen Wasserstoff aber entweicht. Daß die Verbindung zwischen Zinkoxyd und Schwefelsäure mit Erzeugung von Wärme erfolgt, hängt von der starken chemischen Verwandtschaft beider Körper ab. Wird die erhaltene schwefelsaure Zinkauflösung mit metallischem Zinke in Berührung gebracht, so entsteht hier, eben wegen der großen Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Zinkoxyde, ein elektrischer Proceß, vermöge dessen die in der elektrischen Anordnung der Stoffe dem Sauerstoffe näher stehenden, also mehr negativ-elektrischen Metalle, Kupfer, Blei, Cadmium, durch das mehr positiv-elektrische, d. h. mehr basische Zink ausgeschieden werden, wogegen das dem Kalium näher stehende Eisen, welches also noch mehr basisch ist als das Zink, durch dasselbe nicht ausgeschieden werden kann. Die verschiedenen vorgeschlagenen Methoden, das Eisen von dem Zinke abzuscheiden, sind bei *Zincum oxydatum album* angezeigt worden. Da indessen zum gewöhnlichen pharmaceutischen Gebrauche ein geringer Eisengehalt nicht nachtheilig ist, so wird auch die völlige Abscheidung des Eisens aus dem schwefelsauren Zinke von unserer Pharmakopöe nicht gefordert, wenn nur die durch Abdampfen der klaren Lauge erhaltenen Krystalle von den schädlichen Metallen sich frei zeigen. Die Krystallisation dieses Salzes wird durch prädominirende Säure erschwert.

Die Darstellung des krystallisirten schwefelsauren Zinkoxydes aus dem künstlichen Zinkvitriol ist unzulässig, weil dieser auch schwefelsaure Talkerde enthält, die durch metallisches Zink noch weniger als das Eisenorydul abgeschieden werden kann.

Das schwefelsaure Zinkoxyd bildet farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle, denen der schwefelsauren Talkerde ganz ähulich. Je langsamer die Abdampfung geschieht, desto schöner und größer sind die Krystalle. An der Luft verwittern die Krystalle sehr langsam. In der Wärme zerfließen



sie in ihrem Krystallwasser; allmählig entweicht dieses, und in der Glühhitze verliert das Salz einen Theil seiner Säure, die dabei zum Theil in Sauerstoffgas und in schweflige Säure zerfällt. Bei lange fortgesetztem Glühen kann es ganz zerlegt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft bedarf es 24mal sein Gewicht Wasser zur Auflösung; von kochendem Wasser bedarf es weniger, als sein gleiches Gewicht. Das wasserleere schwefelsaure Zinkoxyd besteht nach Tennant aus 50 Zinkoxyd und 50 Schwefelsäure, und ist zusammengesetzt aus 1 At. Zinkoxyd (= 503,226) und 1 At. Schwefelsäure (= 501,165), erhält also die Zahl  $Zn\ddot{O} = 1004,391$ , woraus durch Rechnung 50,1 Zinkoxyd und 49,9 Schwefelsäure gefunden werden. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd besteht nach Trommsdorff aus 32,05 Zinkoxyd, 32,00 Schwefelsäure und 35,94 Wasser.  $S. = 99,94$ ; nach Mitscherlich aus 55,24 schwefelsaurem Zinkoxyd und 44,76 Wasser. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. schwefelsaurem Zinkoxyd (= 1004,391) und 7 At. Wasser (= 112,479 · 7), erhält also die Zahl  $Zn\ddot{O} + 7H = 1791,744$ , woraus durch Rechnung gefunden werden 56,05 schwefelsaures Zinkoxyd (d. i. 28,08 Zinkoxyd und 27,97 Schwefelsäure) und 43,95 Wasser, so daß also der Sauerstoff des Wassers siebenmal so groß ist, als der der Säure.

Die Reinheit dieses Salzes wird auf die in der Pharmakopöe angegebene Weise erforscht; in der etwas mit Schwefelsäure angesäuerten Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff Blei mit schwarzer, Kupfer mit schwarzbrauner, Cadmium mit gelber Farbe niedergeschlagen. Eisen wird durch Gallustinctur angezeigt (Vergl. Zincum oxydatum album.).

Drittel schwefelsaures Zinkoxyd erhält man, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit kautischem Alkali so gemischt wird, daß sich nicht die ganze Quantität des Zinkoxydes niederschlägt. Es bildet ein weißes, voluminöses, in kaltem Wasser unauslöslliches Pulver, welches in gewissem Grade in kochendem Wasser auflöslich ist, aus welchem es sich in kleinen glänzenden Krystallen absetzt, die sich weich anfühlen, und wie Talkpulver auf der Haut ausgestrichen werden können. Sie verdienen in dieser Hinsicht, nach Berzelius, die Aufmerksamkeit der Aerzte als ein äußeres Heilmittel. Man erhält auch dieses Salz, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit Zink gekocht wird, und es schlägt sich nicht selten nieder, wenn man eine gesättigte, siedend heiße Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyde der Abkühlung überläßt.

Unterhalb schwefelsaures Zinkoxyd erhielt van Mons (Kafn. Archiv VIII. S. 469.) aus dem Rückstande von der Wasserstoffgasbereitung mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure, indem daraus nach mehreren Tagen Krystalle von diesem Salze anschoffen, welches einen so sypthisch heißen Geschmack besitzt, daß man nicht das Geringste davon in den Mund nehmen kann, ohne daß der Speichel mit Blut gefärbt wird. Dieses Salz bildet sich auch, wenn metallisches Zink mit sehr verdünnter



Schwefelsäure in Berührung kommt, und alle Erwärmung ausgeschlossen bleibt. Erhitzt man die Lösung mit Metall, so nimmt sie noch ein Drittel auf, und bildet einfach schwefelsaures Salz.

Das schwefelsaure Zinkoryd wird gewöhnlich nur als äußerliches Mittel in der Auflösung angewendet; seltener ist seine Anwendung als brechenenerregendes Mittel; besonders bei Vergiftungen, wo es in der Gabe von 15—20 Gran als ein zuverlässiges und schnell wirkendes Brechmittel gerühmt wird.

Essigsaures Zinkoryd (*Zincum aceticum*), welches auch bisweilen in der Medicin Anwendung gefunden hat, wird bereitet durch Auflösen des Metalls in Essigsäure, und Krystallisiren der gesättigten Auflösung; oder indem man (1 *At.*) krystallirtes schwefelsaures Zinkoryd und (1 *At.*) krystallirtes essigsaures Bleioryd, beide in Wasser aufgelöst, mit einander vermischt; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas von jeder Spur Blei befreit; oder man bringt eine Bleizuckerlösung von 1 *Lb.* Salz in 14 *Lb.* Wasser mit metallischem Zinke so lange in Berührung, bis Schwefelwasserstoff keinen oder einen rein weißen, und eben so wenig auch Schwefelsäure einen Niederschlag giebt. Das essigsaure Zinkoryd schiebt in sechsseitigen Blättern an von talkartigem Ansehn und Perlmutterglanze, es verwittert etwas in trockner Luft, und verbrennt auf Kohle vor dem Löthrobre mit der dem Zinke eigenthümlichen Erscheinung, in Wasser ist es leicht auflöslich.

Blausaureres Zinkoryd (*Zincum hydrocyanicum*), welches gleichfalls in neuerer Zeit in der Medicin gebraucht worden ist, wird dadurch erhalten, daß man reines eisenfreies schwefelsaures Zinkoryd mit einer Auflösung des Cyaneisenkaliums niederschlägt, und den Niederschlag gut auswäscht. Dieser stellt nach dem Trocknen ein weißes, geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser und verdünnten Säuren unauflöslich ist.

Bei etwanigen Vergiftungen durch Zinksalze ist das im 1 *Lb.* S. 4032. angegebene Verhalten der Reagentien gegen die Zinksalze zu berücksichtigen, und zugleich, da fast nur Zinkvitriol im Gebrauche ist, die Gegenwart der Schwefelsäure durch Barytsalze nachzuweisen. Auch ist die Probe vor dem Löthrobre nicht zu verabsäumen, vor allem aber ist zur völligen Beweisführung die Reduction des Metalls erforderlich, und da dieses Metall in der Hitze flüchtig ist, so geschieht die Reduction am zweckmäßigsten mit einem Zusatze von Kupfer; wird dann als Metallorn Messing erhalten, so ist das Daseyn des Zinks erwiesen. (Vergl. Medicinisch-chemische Untersuchung zweier Zinkvergiftungen von Dr. v. Satorius und Dr. J. P. Monheim 1826, und im Auszuge in Brandes's Archiv XXIV. S. 25.)