

überschüssiger Aetzkalilauge auf, und wird aus dieser kalinischen Lösung durch Salmiak niedergeschlagen (s. Beryllium oxydatum). Kalk und Magnesia bleiben aufgelöst, wenn die Yttererde durch Ammoniak niedergeschlagen wird, sind daher in der überstehenden Flüssigkeit resp. durch oxalsaures Ammoniak und (nach Ausfällung des Kalks) durch phosphorsaures Ammoniak zu entdecken. Kieselerde löst sich nicht in Säuren auf.

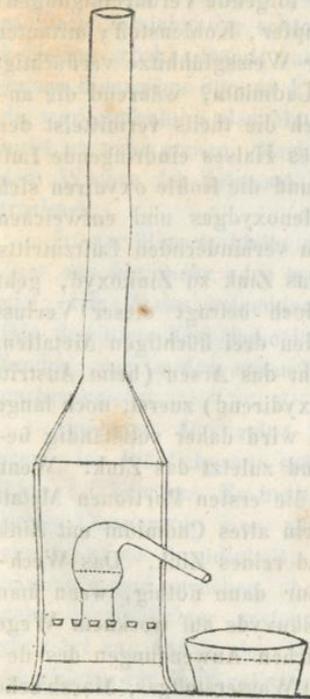
## Zincum purum.

(Reines Zink.)

Formel: Zn.

**Bereitung.** Eine irdene (am besten graphitene) Retorte fülle man etwa zur Hälfte ihres Inhalts mit käuflichem Zink. Um das Metall zu diesem Zwecke leicht zu verkleinern, schmelze man es in einem Tiegel, giesse es in kaltes Wasser, welches durch Um-

rühren mit einem hölzernen Stabe in wirbelnde Bewegung gesetzt ist, und trockne es. Die Retorte setze man in einen gut ziehenden Windofen so ein, dass ihr Bauch auf einem Backstein, der auf dem Roste liegt, ruht, und ihr Hals durch eine Seitenöffnung des Ofens reicht, die dann noch mit Lehm verstrichen wird. Eiserne Stangen zur Unterstützung der Retorte sind wegen der grossen Hitze, welche sie bei dieser Destillation auszuhalten haben, nur dann zulässig, wenn sie von gutem Schmiedeeisen und sehr dick sind, damit sie sich nicht biegen. Sollte der Hals der Retorte, wie diess meistens der Fall ist, sehr kurz seyn, so verlängere man ihn durch einen etwa  $\frac{1}{2}$  Fuss langen Vorstoss von Eisenblech. Als Vorlage dient eine irdene mit Wasser gefüllte Schüssel, die aber nicht dicht unter die Mündung des Halses, sondern etwa  $\frac{1}{2}$  Fuss tiefer gestellt wird.



In vorstehendem Holzschnitt ist die ganze Vorrichtung versinnlicht. Jetzt gebe man in den Ofen einige glühende und so viele todte Kohlen, bis er ganz voll ist, setze eine inwendig gut beschlagene Kuppel auf und verlängere diese wo möglich noch mit einer 6—9 Fuss langen Röhre. Sobald die Kohlen in voller Gluth sind, fahre man von Zeit zu Zeit (wenigstens alle 5 Minuten) mit einem dicken Eisendrath oder einer dünnen eisernen Stange in den Retortenhals, um das verflüchtigte und im Halse erstarrte Zink abzulösen. Das im Halse nicht erstarrte Metall fällt in glühenden Klumpen in das Wasser. Der Ofen wird durch eine (verschliessbare) Seitenöffnung der Kuppel mit Kohlen gespeist und fortwährend in Weissglühhitze erhalten. Wenn ohngefähr der zehnte Theil des in Arbeit genommenen Zinks übergegangen ist, stelle man eine andere, mit Wasser gefüllte Schüssel unter. Wenn nichts mehr übergeht, auch im Retortenhalse sich nichts mehr ansetzt, lasse man erkalten. 4 Pfd. Zink destilliren bei gut unterhaltenem Feuer in 2—3 Stunden über und liefern  $3\frac{1}{2}$  bis  $3\frac{3}{4}$  Pfd. reines Zink.

*Vorgang.* Das im Handel vorkommende Zink ist niemals ganz rein, sondern enthält gewöhnlich folgende Verunreinigungen: Eisen, Mangan, Cadmium, Blei, Kupfer, Kohlenstoff; mitunter auch Schwefel, Arsen, Zinn. In der Weissglühhitze verflüchtigt sich das Zink nebst dem Arsen und Cadmium, während die andern Metalle zurückbleiben, aber durch die theils mittelst der Poren der Retorte theils mittelst des Halses eindringende Luft oxydirt werden. Auch der Schwefel und die Kohle oxydiren sich dabei zu schwefeliger Säure und Kohlenoxydgas und entweichen ebenfalls. Wegen dieses nicht ganz zu verhindernden Luftzutritts oxydirt sich natürlich auch stets etwas Zink zu Zinkoxyd, geht mithin an der Ausbeute verloren; doch beträgt dieser Verlust verhältnissmässig sehr wenig. Von den drei flüchtigen Metallen, Zink, Arsen und Cadmium, entweicht das Arsen (beim Austritt in die Luft sich zu arseniger Säure oxydierend) zuerst, noch lange bevor die andern beiden nachfolgen, wird daher vollständig beseitigt; dann kommt das Cadmium und zuletzt das Zink. Wenn man also, wie oben vorgeschrieben, die ersten Portionen Metall besonders auffängt, so findet man darin alles Cadmium mit Zink vereinigt, die folgenden Portionen sind reines Zink. Das Wechseln der Vorlage ist aber eigentlich nur dann nöthig, wenn man das Zink zur Bereitung des reinen Zinkoxyds auf trockenem Wege benützen will; denn zu den gewöhnlichen Anwendungen des destillirten Zinks (Darstellung von reinem Wasserstoffgas, Marsh'sche

Arsenprobe) eignet sich Cadmium haltiges Zink ebenso gut als ganz reines. Die Dämpfe des verflüchtigten Metalls verdichten sich im Retortenhalse, und fallen theils als glühende Klumpen in das Wasser, theils erstarren sie im Halse selbst, und müssen, um ein Verstopfen desselben zu verhüten, fleissig herausgekratzt werden. Versäumt man diese Vorsicht, so sammelt sich bald das Metall so sehr im Halse an, dass es nur mit grösster Mühe oder gar nicht gelingt, ihn wieder zu entleeren. Im letztern Falle bleibt dann nichts übrig, als die Destillation zu unterbrechen, oder ein Stück des Halses abzuschlagen, um das dicht aneinander liegende Metall mit einer Zange fassen und herausziehen zu können, was aber, wegen der nach Aussen gehenden konischen Verengerung des Halses, auch wieder seine Schwierigkeiten hat; wozu noch kommt, dass das nun entstandene Ende des Halses so heiss ist, dass die daselbst ankommenden Dämpfe des Metalls sich nicht gehörig abkühlen können, sondern verbrennen. Ein kleiner Theil der Dämpfe wird zwar niemals der Verbrennung ganz entgehen, doch lässt sich dieser Verlust auf ein Minimum reduciren, wenn man, im Fall der Hals der Retorte nicht hinreichend lang seyn sollte, denselben mit einem Vorstoss von Eisenblech versieht, der mittelst Eisendrath an den Griff der Kuppel befestigt wird. Damit man mit der zum Lüften des Retortenhalses dienenden dünnen Eisenstange bequem operiren kann, darf die zur Aufnahme des Metalls dienende Schüssel der Mündung nicht zu nahe stehen. Nach beendigter Destillation wird das unter dem Wasser der Schüssel liegende Metall abgewaschen und getrocknet.

In der Retorte bleibt ein schmutzig grünelbes Pulver, welches aus den mehr oder weniger oxydirten fremden nicht flüchtigen, dem Zinke beigemischten Metallen und Zinkoxyd besteht. Das destillirte Zink habe ich stets frei von fremden Metallen gefunden; nur in den ersten Portionen war ein Gehalt von Cadmium nachzuweisen.

*Prüfung.* Das reine Zink ist ein glänzendes weisses, ein wenig ins Bläulichgraue spielendes Metall, dessen spec. Gewicht 6,8—7,1 beträgt. Es besitzt einen blättrigen Bruch, bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemliche Zähigkeit aber auch zugleich eine gewisse Sprödigkeit, bei 120—150° C. lässt es sich leicht hämmern und strecken, bei 200° hingegen wird es so spröde, dass es zu Pulver gestossen werden kann. Bei etwa 400° C. schmilzt es, und in der Weissglühhitze verflüchtigt es sich beim Abschluss der Luft vollständig. An der Luft verliert es bei ge-

wöhnlicher Temperatur nach und nach seinen Glanz und bedeckt sich mit einer dünnen grauen Oxydschicht; beim Schmelzen überzieht es sich ebenfalls mit einer ähnlichen, aber stärkern grauen Haut; entfernt man diese, und hat der Tiegel, worin sich das schmelzende Metall befindet, die Rothglühhitze erreicht, so entzündet sich dasselbe, und verbrennt mit grünlichweisser, hellleuchtender Flamme zu Oxyd. Das Zink löst sich in verdünnter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure leicht auf. Bleibt beim Auflösen in Salpetersäure ein weisser Rückstand, der mit Soda vor dem Löthrohre zu einem dehnbaren Metallkorne reducirt wird, so ist Zinn zugegen; dieses Metall wird nemlich durch die Salpetersäure nicht aufgelöst, sondern nur oxydirt. Nimmt die salpetersaure Lösung auf Zusatz von Schwefeleyankalium eine rothe Farbe an, so ist Eisen vorhanden (s. Bismuth. nitr.). Giebt die salpetersaure Lösung mit salpetersaurem Baryt eine weisse Trübung, so enthielt das Zink Schwefel, welcher sich durch die Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt hat. Einen Theil Zink löse man in Salzsäure auf; besitzt das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas einen stinkenden Geruch, so enthält das Metall Kohlenstoff; setzt das Gas, wenn man es aus einer kleinen Flasche durch eine enge, vorn in eine Spitze ausgezogene Glasröhre streichen lässt und dabei erhitzt, einen Metallspiegel ab, der sich leicht aus der Röhre treiben lässt und einen Geruch nach Knoblauch entwickelt, so deutet diess sicher auf Arsen (s. Acid. muriat.); erzeugt endlich das beim Auflösen des Zinks in Salzsäure entweichende Gas, in eine Auflösung von essigsäurem Blei geleitet, eine schwarze Trübung, so giebt sich dadurch ebenfalls die Gegenwart des Schwefels kund, welcher in diesem Falle, als Schwefelwasserstoff auftretend, das Blei in Schwefelblei verwandelt. Das Arsen lässt sich übrigens auch mitunter schon durch Behandeln des Zinks auf Kohle vor dem Löthrohre an dem Auftreten eines Knoblauchgeruchs erkennen. In die verdünnte (saure) salzsaure Auflösung selbst leite man Schwefelwasserstoff; entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, der von conc. Salzsäure leicht aufgelöst wird, so ist es Cadmium allein, sieht er aber mehr oder weniger braun aus, so enthält er noch andere Metalle (Blei, Kupfer). Um diese näher zu ermitteln, löse man den durch Schwefelwasserstoff erzeugten und gut ausgewaschenen Niederschlag in *verdünnter* Salpetersäure auf, filtrire den Schwefel ab, verdünne mit Wasser und füge eine Auflösung von schwefelsaurem Natron hinzu; wodurch bei Gegenwart von Blei eine weisse Trübung entsteht. Durch die Einwirkung der Salpeter-

säure auf die Schwefelmetalle hat sich zwar eine Spur Schwefelsäure gebildet, mithin, bei Gegenwart von Blei, auch eine Spur schwefelsaures Bleioxyd, doch bleibt dieses letztere aufgelöst und wird erst durch die nachherige Verdünnung mit Wasser ausgeschieden; der grösste Theil des Bleies fällt aber erst auf Zusatz des schwefelsauren Natrons nieder. Nach der Präcipitation des Bleies filtrire man, und übersättige mit kohlensaurem Ammoniak; ein dadurch hervorgebrachter weisser Niederschlag ist kohlensaures Cadmiumoxyd, welches, vor dem Lüthrohre auf Kohle erhitzt, sich vollständig reducirt, verflüchtigt und die Kohle braun beschlägt. Sieht die über dem weissen Niederschlage stehende Flüssigkeit blau aus, so beweist diess die Gegenwart des Kupfers; ist die blaue Färbung nicht deutlich, so filtrire man von dem weissen Niederschlage ab, übersättige das Filtrat mit Essigsäure und tröpfele eine Auflösung von Kaliumeisencyanür hinzu. Die leisesten Spuren von Kupfer werden nun durch eine röthlichbraune Trübung angezeigt. Das Mangan befindet sich, wenn es vorhanden, in so geringer Menge im Zink, dass es durch die gewöhnlichen Reagentien kaum ausgemittelt werden kann, verdient daher keine weitere Beachtung. Am besten lassen sich Spuren davon durch anhaltendes Glühen des (durch Calcination des Metalles oder durch Auflösen in Säuren und Fällen mit Soda bereiteten) Zinkoxydes mit kohlensaurem Kali im Platintiegel an der bläulichgrünen Farbe erkennen, welche die Masse angenommen hat. Die Färbung rührt von mangansaurem Kali her, dessen Säure durch die Einwirkung der Luft auf das Manganoxydul oder Oxyd entstanden ist.

## **Zincum chloratum.**

(*Zincum muriaticum*. Zinkchlorid, salzsaures Zinkoxyd.)

Formel:  $ZnCl$ .

**Bereitung.** Eine beliebige Menge zerkleinertes käufliches Zink gebe man in einen geräumigen gläsernen Kolben, und setze nach und nach so lange reine Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht hinzu, bis das Metall verschwunden ist. Auf 1 Theil Zink bedarf man ohngefähr  $4\frac{1}{2}$  Theile Säure von der angegebenen Stärke. Die Einwirkung muss zuletzt durch Erwärmen im Sandbade unterstützt werden. Nun lege man in die Auflösung wiederum einige

Stückchen Zink, digerire noch 1 Tag hindurch in der Wärme unter öfterm Umschütteln und filtrire. Das Filtrat giesse man in eine Flasche, wiege davon den sechszehnten Theil ab, präcipitire denselben vollständig mit kohlensaurem Natron, wobei man aber einen zu grossen Ueberschuss des letztern vermeidet, giesse den (ausgewaschenen) Brei wieder zu den übrigen  $\frac{1}{5}$  des Filtrats und leite in diese trübe Flüssigkeit so lange Chlorgas, bis sie deutlich danach riecht. Zur Entwicklung des Chlors bedarf man auf 16 Theile Zink nur 1 Theil Braunstein und 3 Th. Salzsäure. Nachdem die mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit 1 Tag hindurch unter öfterm Umschütteln gestanden hat, filtrire man eine Probe davon ab, verdünne dieselbe mit Wasser und setze eine Auflösung von Gerbesäure hinzu; entsteht dadurch keine Veränderung (keine violette Färbung oder Niederschlag), so filtrire man das Ganze. Sollte dagegen (was indessen kaum eintreten dürfte) Gerbesäure die besagte Veränderung hervorbringen, so muss noch ein wenig kohlensaure Natronlösung hinzugefügt und die Digestion mit dem dadurch entstandenen Niederschlage noch 1 Tag lang fortgesetzt werden, — kurz so lange, bis Gerbesäure sich indifferent zeigt. Die gereinigte Flüssigkeit dampfe man in einer porcellanenen Schaaale, anfangs über freiem Feuer, wenn sie aber anfängt dick zu werden, unter beständigem Umrühren im Sandbade zur Trockne ab, und fülle das Salz noch heiss in ein sorgfältig zu verschliessendes Glas. Die Ausbeute beträgt beinahe das Doppelte vom Gewicht des in Arbeit genommenen Zinks.

*Vorgang.* Das Zink löst sich in Salzsäure, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, leicht und vollständig zu Zinkchlorid auf.

1 M.-G. Zn und 1 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. ZnCl und 1 M.-G. H.

403 Theile Zink erfordern also 454 Theile wasserfreie oder 1750 Th. wasserhaltige Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht. Wird diese Auflösung mit überschüssigem Zink digerirt, so schlagen sich die mit aufgelösten fremden Metalle, mit Ausnahme des Eisens und Mangans, also das Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, Arsen metallisch (als ein grauschwarzes Pulver) vollständig nieder, während an ihre Stelle eine entsprechende Quantität Zink tritt. Das meiste (oder alles) Arsen hat sich indessen schon während der Auflösung, sammt dem etwa vorhandenen Schwefel und Kohlenstoff, resp. als Arsen-, Schwefel- und Kohlenwasserstoff verflüchtigt. Der stinkende Geruch, den das beim Auflösen des Zinks in der Salzsäure sich entwickelnde Gas besitzt, rührt hauptsächlich

lich von dem Kohlenwasserstoff her. Wenn sich bereits vor der Digestion der Auflösung mit überschüssigem Zink ein schwärzliches Pulver ausgeschieden hat, so besteht dasselbe aus dem im Zink *mechanisch* eingemengten Kohlenstoff. Die Präcipitation der fremden Metalle erfolgt nur in der Wärme vollständig. Die Fällung eines kleinen Theils der Solution mit Soda hat zum Zweck, etwas kohlensaures Zinkoxyd zu bilden. Der Niederschlag erfolgt unter Entwicklung von Kohlensäure, ist also ein basisches Salz, und zwar ein dreifach basisches, nemlich:

3 M.-G.  $\text{ZnCl}$ , 3 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2$  und 3 M.-G.  $\text{HO}$  bilden:

3 M.-G.  $\text{NaCl}$  und 1 M.-G.  $3 \text{ZnO} + \text{CO}_2 + 3 \text{HO}$ .

Man könnte die Sodalösung auch unmittelbar zu der ganzen Auflösung setzen, um etwas Zinkoxyd zu fällen, allein der Niederschlag bekommt dann nicht die nöthige feine lockere Beschaffenheit und das Chlorzink wird natronhaltig. Das ausgeschiedene kohlensaure Zinkoxyd soll dazu dienen, das Eisen zu entfernen; damit diess möglich werde, muss sich das Eisen auf der höchsten Oxy- (oder was dasselbe ist) Chloridationsstufe befinden, denn das Eisenoxydul oder Chlorür wird aus seinen Lösungen durch das Zinkoxyd nicht verdrängt. Das im Zink enthaltene Eisen war aber durch das Auflösen in Salzsäure nur in Chlorür verwandelt worden; durch die vorgeschriebene Behandlung mit Chlor geht es in Chlorid über, und fällt nun durch die Einwirkung des frei vorhandenen kohlensauren Zinkoxyds, dessen Base eine grössere Verwandtschaft zum Chlor hat als das Eisenoxyd, als Oxyd (Hydrat) nieder, während die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G.  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$  und 1 M.-G.  $3 \text{ZnO} + \text{CO}_2 + 3 \text{HO}$  bilden

3 M.-G.  $\text{ZnCl}$ , 1 M.-G.  $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{HO}$  und 1 M.-G.  $\text{CO}_2$ .

Ein Theil des Eisenoxyds scheidet sich schon während des Einleitens des Chlorgases, und der Rest nach mehrstündigem Stehen vollständig ab; der anfangs weisse Niederschlag verwandelt sich also allmählig in einen mehr oder weniger braunen. Man verliert allerdings durch diese Behandlung etwas Zinkoxyd, denn es ist begreiflich, dass um alles Eisen zu entfernen, ein Ueberschuss des ersten im freien Zustande vorhanden seyn muss; doch ist der Verlust so unbedeutend, dass er mit der Bequemlichkeit und Zweckmässigkeit des Verfahrens nicht in Vergleich gestellt werden kann. Durch die Prüfung mit Gerbesäure erfährt man, ob sich alles Eisen niedergeschlagen hat; dieses Reagens ist hier um so mehr an seinem Platze, als das Zink dadurch nicht gefällt wird; man könnte aber auch die Prüfung auf Eisen mit Schwefelcyankalium vornehmen. Die eisenfreie Solution giebt

durch Verdunsten ein vollkommen weisses Salz, welches höchstens noch Mangan enthalten kann, das sich auf dem gewöhnlichen Wege nicht abscheiden, auch wegen der Zerfliesslichkeit des Chlorzinks nicht durch Krystallisation entfernen lässt, indessen so wenig beträgt, dass es nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht. Länger als bis zur Trockne und stärker als im Sandbade darf das Salz nicht erhitzt werden, denn man erleidet sonst durch Verflüchtigung einen Verlust, und erhält durch partielle Zersetzung ein in Wasser nicht mehr vollkommen lösliches Salz (s. unten).

*Prüfung.* Das reine Zinkchlorid bildet ein völlig weisses krystallinisches Pulver, welches keinen Geruch und einen scharf salzigen, eckelhaft metallischen Geschmack besitzt. An der Luft zieht es mit grösster Begierde Wasser an und zerfliesst. In einem Platinlöffel erhitzt schmilzt es, und erstarrt in der Kälte zu einer grauweissen Masse; wird diese anhaltend erhitzt, so stösst sie dicke weisse Dämpfe aus, und hinterlässt endlich eine trockne blättrige Masse, welche, so lange sie glühend ist, citronengelb aussieht, beim Erkalten aber beinahe ganz weiss wird und nur noch einen Stich ins Gelbe behält. Dieser Rückstand besteht aus Zinkoxyd mit einer geringen Menge Zinkchlorid, die durch Erhitzen nicht ausgetrieben werden kann. Das neutrale Zinkchlorid verflüchtigt sich also nicht vollständig und unverändert, sondern zerfällt in flüchtiges saures und fixes überbasisches Salz, oder: ein Theil des Zinkchlorids zersetzt sich, neben Zinkchlorid entweicht auch Chlor und das seines Chlors beraubte Zink verwandelt sich, Sauerstoff anziehend, in Zinkoxyd, mit dem eine geringe Menge Zinkchlorid verbunden bleibt. In Wasser, Weingeist und Aether löst es sich leicht auf; die Lösungen reagiren sauer; setzen sich daraus weisse Flocken ab, so beweist diess, dass das Salz zu lange der Hitze ausgesetzt worden ist und einen Theil seines Chlors verloren hat, denn jene Flocken sind Zinkoxyd (mit Spuren von Zinkchlorid). Die wässrige, mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzte Lösung darf durch Gerbesäure keine Veränderung erleiden; eine violette oder blauschwarze Trübung zeigt Eisen an. Gerbesäure bewirkt in der reinen neutralen Zinkchloridlösung einen schmutzigweissen flockigen Niederschlag von gerbesaurem Zinkoxyd, der aber durch einige Tropfen Essigsäure sogleich wieder verschwindet, oder, was dasselbe ist, bei Gegenwart dieser Säure gar nicht erscheint; während die Fällung des Eisens nicht dadurch gehindert wird. Bewirkt salzsaurer Baryt einen Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden. In die

mit Salzsäure angesäuerte Lösung leite man Schwefelwasserstoff; entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, der sich leicht in concentrirter Salzsäure wieder auflöst, so besteht er bloss aus Cadmium; sieht er aber mehr oder weniger braun aus, so schüttle man ihn, nachdem er gesammelt und ausgewaschen worden, mit Schwefelammonium, filtrire, rauche das Filtrat zur Trockne ab und glühe den Rückstand im Platinlöffel bis zur Verbrennung allen Schwefels. Bleibt ein gelblich weisses Pulver zurück, so ist Zinn vorhanden. Diess Metall wird nemlich von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und als Schwefelverbindung vom Schwefelammonium wieder aufgelöst; durch Abrauchen der Solution und Glühen werden die Ammoniaksalze und der Schwefel ausgetrieben, während das Zinn sich in Zinnoxid verwandelt. Ist beim Schütteln des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlags mit Schwefelammonium ein unlöslicher Rückstand geblieben, so untersuche man denselben auf die im vorigen Artikel angegebene Weise auf Cadmium, Blei, Kupfer durch Auflösen in Salpetersäure u. s. w. Auf Arsen braucht man nicht zu prüfen, denn theils verflüchtigt es sich als Arsenwasserstoff beim Auflösen des Ziaks in der Salzsäure, theils (wenn noch ein Rückhalt zugegen seyn sollte) beim Abdampfen der Lösung als Chlorarsen. Man kann lässt sich in dem durch Präcipitation des Salzes mit Soda erhaltenen Niederschlage auf die im vorigen Artikel angegebene Weise entdecken.

### **Zincum cyanatum.**

(*Zincum hydrocyanicum seu zooticum purum.* Cyanzink, reines blausaures Zinkoxyd).

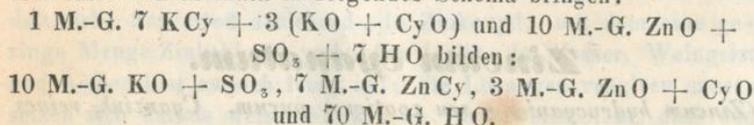
Formel:  $Zn\ Cy$ .

**Bereitung.** In eine frischbereitete Auflösung von 1 Theil des Liebigschen Cyankaliums und 24 Theilen Wasser giesse man so lange eine Auflösung von reinem schwefelsaurem Zinkoxyd, bis der anfangs entstandene Niederschlag nicht wieder verschwindet, und in einer abfiltrirten Probe durch fernern Zusatz von Zinkvitriol keine Trübung mehr entsteht. Auf 1 Theil jenes Cyankaliums bedarf man etwas über 2 Theile Zinksalz; ein Ueberschuss des letztern schadet nicht. Den Niederschlag sammle man nach dem Absetzen auf einem Filter, wasche

ihn mit reinem Wasser vollständig aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt etwas über die Hälfte des angewandten Cyankaliums (von 16 Theilen 9 Theile).

Man pflegt das vorstehende Präparat auch wohl durch Präcipitation des essigsäuren Zinkoxyds mittelst reiner Blausäure darzustellen; die zuerst angegebene Methode ist aber bei weitem billiger.

*Vorgang.* Das Liebig'sche Cyankalium (s. diesen Artikel) besteht aus 7 M.-G. Cyankalium und 3 M.-G. cyansaurem Kali, hat also die Formel  $7 \text{ KCy} + 3 (\text{KO} + \text{CyO})$  und die Zahl  $(5733 + 3057 =)$  8790. Kommt schwefelsaures Zinkoxyd in wässriger Auflösung damit zusammen, so schlägt sich bloss das Cyan des Cyankaliums mit dem Zink nieder und der Sauerstoff des Zinkoxyds tritt sammt der Schwefelsäure an das Kalium, während das cyansaure Kali nicht gefällt, ohne Zweifel aber ebenfalls in schwefelsaures Kali, und eine entsprechende Menge Zinkvitriol in lösliches cyansaures Zinkoxyd umgewandelt wird. Für den letztern Umstand (nemlich, dass auch cyansaures Zinkoxyd entsteht) spricht, ausser der gegründeten Vermuthung, die Thatsache, dass man bis zu dem Zeitpunkte, wo kein Niederschlag mehr erfolgt, weit mehr Zinkvitriol nöthig hat, als zur Bildung von Cyanzink erforderlich wäre. Die Zersetzung des Cyankaliums erfolgt also nicht in der Weise, dass sich zuerst bloss Cyanzink bildet, sondern mit jeder Portion des letztern entsteht zu gleicher Zeit eine entsprechende Portion cyansaures Zinkoxyd. Der Process lässt sich hiernach in folgendes Schema bringen:



8790 Theile Cyankalium bedürfen mithin 17830 Theile Zinkvitriol oder 1 Theil des erstern etwas über 2 Theile. Aufgelöst bleiben, wie gesagt, das schwefelsaure Kali und das cyansaure Zinkoxyd, und werden durch Auswaschen entfernt. Wäre das Liebig'sche Cyankalium reines Cyankalium, so müsste die Ausbeute am Cyanzink aus 16 Theilen über 14 Theile (statt 9 Th.) betragen. — Es ist weit sicherer, die Zinkvitriollösung zu der des Cyankaliums zu setzen, als umgekehrt zu verfahren, denn durch einen Ueberschuss des letztern löst sich ein Theil des Cyanzinks wieder auf; daher löst sich auch der durch die ersten Portionen Zinkvitriol bewirkte Niederschlag beim Umrühren in dem noch frei vorhandenen Cyankalium wieder auf.

Wird zu einer Auflösung von essigsauerm Zinkoxyd Blausäure gesetzt, so schlägt sich Cyanzink nieder, und Essigsäure (nebst Wasser) wird frei.

1 M.-G.  $ZnO + \bar{A}$  und 1 M.-G.  $HCy$  bilden:

1 M.-G.  $ZnCy$ , 1 M.-G.  $\bar{A}$  und 1 M.-G.  $HO$ .

Schwefelsaures Zinkoxyd wird von der Blausäure nicht niedergeschlagen.

*Prüfung.* Das reine Cyanzink bildet ein schneeweisses, lockeres amorphes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. In einem Platinlöffel erhitzt, zersetzt es sich, ohne seine Form zu ändern, wird gelb und hinterlässt reines Zinkoxyd; geschieht die Erhitzung beim Abschluss der Luft, so färbt sich der Rückstand grauschwarz, und ist wahrscheinlich eine Verbindung von Zink und Kohlenstoff. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich; das damit gekochte Wasser darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Salzsäure löst es in der Wärme leicht auf, und entbindet daraus Blausäure; kocht man länger, so verwandelt sich das Cyanzink vollständig in Chlorzink.

1 M.-G.  $ZnCy$  und 1 M.-G.  $HCl$  bilden:

1 M.-G.  $ZnCl$  und 1 M.-G.  $HCy$ .

Scheidet sich bei dieser Behandlung ein blaues Pulver ab, so enthielt das Cyanzink Cyaneisen, und beweist, dass entweder das Cyankalium oder der Zinkvitriol eisenhaltig waren. Auch in Aetzammoniak, sowie in Aetzkalilauge löst es sich vollständig auf.

## ***Zincum cyanatum ferratum.***

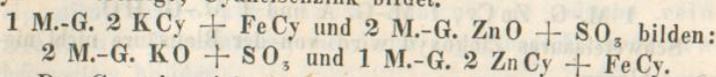
(*Zincum ferro-hydrocyanicum seu ferro-borussicum. Cyan-eisenzink, eisenblausaures Zinkoxyd.*)

Formel:  $(2KCy + FeCy) + 3(2ZnCy + FeCy) + 12HO =$   
 $2M.-G. (KCy + 3ZnCy) + 2FeCy + 6HO.$

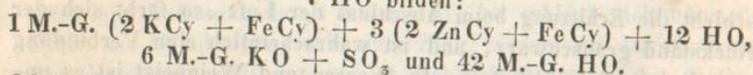
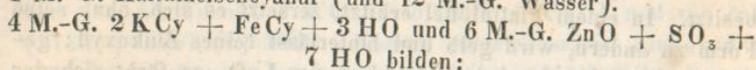
*Bereitung.* 1 Theil reinen Zinkvitriol löse man in 24 Theilen Wasser auf, und setze so lange eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. 1 Theil Blutlaugensalz wird dazu ausreichen. Den Niederschlag wasche man sorgfältig aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird dem Gewichte des angewandten Blutlaugensalzes fast gleichkommen.

*Vorgang.* Schwefelsaures Zinkoxyd zerlegt sich mit Kalium-

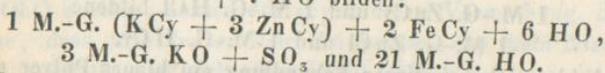
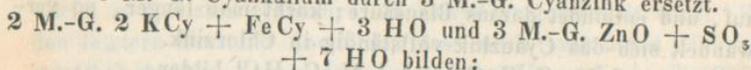
eisencyanür in der Weise, dass der Sauerstoff des Zinkoxyds an das Kalium, und die Schwefelsäure an das neuentstandene Kali tritt, während sich das Zink mit dem Cyan des Cyankaliums verbindet, und das Cyanzink, mit dem Cyaneisen des Kaliumeisencyanürs vereinigt, Cyaneisenzink bildet.



Das Cyaneisenzink fällt aber unter diesen Umständen nicht als solches nieder, sondern vereinigt sich vorher zu 3 M.-G. mit 1 M.-G. Kaliumeisencyanür (und 12 M.-G. Wasser).



Oder mit andern Worten: beim Zusammentreffen von Kaliumeisencyanür und schwefelsaurem Zinkoxyd werden in 2 M.-G. des erstern 3 M.-G. Cyankalium durch 3 M.-G. Cyanzink ersetzt.



Mag man nun die eine oder die andere Formel als das rationelle Bild der Zusammensetzung des Niederschlags betrachten, so steht so viel fest, dass auf 3 M.-G. Zinkvitriol = 5364 Th. 2 M.-G. gelbes Blutlaugensalz = 5284 Theile erforderlich sind.

*Prüfung.* Das Cyaneisenzinkkalium ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in seinem äussern Ansehn von dem vorigen Präparate höchstens dadurch unterscheidet, dass es nicht die blendende Weisse desselben hat. In einem Platinlöffel erhitzt, färbt es sich, ohne zu schmelzen, anfangs grauschwarz, wird aber nach und nach bräunlich und hinterlässt ein Gemenge von Eisenoxyd, Zinkoxyd und kohlensaurem Kali. An Wasser darf es nichts Lösliches abgeben. In Salzsäure löst es sich in der Wärme leicht und ohne Färbung auf; wird aber die Lösung eine Zeitlang gekocht, so färbt sie sich grünlich und lässt endlich Berlinerblau fallen. Durch das Kochen werden nemlich das Cyanzink und das Cyankalium unter Entwicklung von Blausäure in Chlormetalle verwandelt, während das Eisencyanür, noch Cyan aufnehmend, in Cyanüreyanid (Berlinerblau) übergeht. Aetzkalilauge löst es, gleich dem reinen Cyanzink, leicht und vollständig auf, nicht aber ätzendes Ammoniak.

**Zincum oxydatum.***(Flores zinci. Zinkoxyd, Zinkblumen).*Formel:  $ZnO$ .

*Bereitung.* a) *Auf trockenem Wege.* Eine beliebige Menge reines (destillirtes) Zink schütte man in einen hessischen Schmelztiegel, welcher nur zu  $\frac{1}{3}$  davon angefüllt wird, setze den Tiegel in einen Windofen schräg und zwar so ein, dass der Boden auf einem Stück Ziegel, der auf dem Roste liegt, und der Rand auf dem Rande des Ofens ruht, und erhitze ihn durch Kohlenfeuer. Sobald das Zink geschmolzen und der Tiegel ins Glühen gekommen ist, ziehe man die auf dem flüssigen Zink befindliche graue Decke ab, worauf das Zink in Flamme ausbricht, und nehme nun mit Hülfe eines breiten eisernen Spatels das fortwährend sich bildende Oxyd weg, welches man zum Abkühlen auf einer eisernen oder kupfernen Platte ausbreitet. Wenn alles Zink verbrannt ist, bringe man eine neue Portion in den Tiegel und verfähre wie zuvor. Sämmtliches Zinkoxyd reibe man in einer porcellanenen Schaal mit Wasser zum feinen Brei an, giesse denselben in einen gläsernen Cylinder, vermenge ihn mit noch mehr Wasser, lasse einige Minuten lang absetzen, giesse die trübe Flüssigkeit bis auf den grauweissen Satz in einen grössern Hafen, vermenge den grauweissen Satz abermals mit Wasser, giesse nach kurzer Ruhe ab, und wiederhole dieses Schlämmen, mit der Vorsicht, dass keine metallischen Theile mit ausgegossen werden, so oft, bis fast alles Oxyd entfernt ist. Die zusammengegossenen Flüssigkeiten lasse man vollständig absetzen, dekantire, sammle den Niederschlag auf Leinwand, presse ihn aus und trockne ihn in der Wärme. Die Ausbeute beträgt ohngefähr so viel, als Zink in Arbeit genommen wurde.

b) *Auf nassem Wege.* Eine beliebige Menge reines schwefelsaures Zinkoxyd löse man in seinem dreissigfachen Gewichte reinen heissen Wassers in einem Gefässe, welches nur zur Hälfte davon angefüllt wird, auf\*) und

\*) Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass das schwefelsaure Zinkoxyd nicht erst krystallisirt zu werden braucht, wenn man es bloss zum Zweck der Darstellung von Zinkoxyd (auf die in dem Artikel Zinc. sulph. beschriebene Weise) aus dem metallischen Zink bereitet hat. Der gemeine Zinkvitriol (weisse Galitzenstein) darf in keinem Falle zur Darstellung des Zinkoxyds verwendet werden.

setze nach und nach so lange eine heisse concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Gleiche Theile beider Salze im krystallisirten Zustande reichen zur gegenseitigen vollständigen Zersetzung hin. Den Niederschlag wasche man durch Absetzenlassen und Dekantiren so lange mit warmem Wasser aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum keine merkliche Trübung mehr erleidet, sammle ihn in einem Spitzbeutel, presse und trockne ihn. Hierauf reibe man ihn fein, glühe ihn in einem hessischen Schmelztiegel so lange, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure kein Brausen mehr erzeugt, und bewahre ihn nach dem Erkalten in einem verschlossenen Glase auf. Von 16 Theilen Zinkvitriol erhält man ohngefähr 5 Theile Oxyd.

*Vorgang.* a) Das Zink schmilzt noch lange vor dem Glühen, bedeckt sich aber dabei zugleich mit einer grauen Haut, welche als eine Art Suboxyd angesehen werden kann. Wird die Hitze bis zum Glühen fortgesetzt, so bricht, wenn man jetzt die graue Decke hinwegnimmt, das flüssige Metall in eine bläulich weisse, stark leuchtende Flamme aus, deren Entstehung auf der nunmehr energischen Vereinigung des Zinks mit dem Sauerstoff der Luft, und deren starkes Leuchten auf der Gegenwart eines im glühenden Zustande befindlichen festen Körpers (des Zinkoxyds) beruht. Wird durch beständiges Entfernen des gebildeten Oxydes dem im glühenden Flusse befindlichen Metalle immer wieder der freie Zutritt der Luft geboten, so verwandelt sich nach und nach alles Metall in Oxyd. Bedient man sich, statt des destillirten, des käuflichen Zinks, so oxydiren sich auch die fremden Metalle, und man erhält ein unreines Präparat. Damit das Herausnehmen des Oxydes bequem geschehen kann, muss der Tiegel schräg im Ofen stehen. Ein kleiner Theil des Oxydes nimmt gleich bei seinem Entstehen eine so lockere Beschaffenheit an, dass er gleich Spinnweben in die Luft zerstreuet wird; dieses lockere Oxyd nannte man früher *Lana philosophica*. Beim Herausnehmen des Oxydes aus dem Tiegel ist es nicht zu vermeiden, dass ihm etwas Metall oder Suboxyd beigemischt bleibt, welche der vollständigen Oxydation entgangen waren. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, ist das Schlämmen vorgeschrieben; die metallischen Theile senken sich nemlich in dem Wasser früher zu Boden als das leichtere Oxyd, und wiederholt man diese Behandlung mehrere Male, so gelingt es ziemlich vollständig, das Oxyd vom Metall zu trennen. Wegen des hiebei und während der Calcination durch Auffliegen der *Lana philosoph.* stattfindenden Ver-

lustes an Oxyd beträgt die Ausbeute nicht mehr als das verwendete Metall wog.

b) Schwefelsaures Zinkoxyd zersetzt sich mit kohlensaurem Natron und fällt als schneeweisses basisch kohlensaures Zinkoxyd nieder, während schwefelsaures Natron aufgelöst bleibt und ein grosser Theil der Kohlensäure entweicht.

3 M.-G.  $ZnO + SO_2 + 7 HO$  und 3 M.-G.  $NaO + CO_2 + 10 HO$  bilden:

1 M.-G.  $3 ZnO + CO_2 + 3 HO$ , 3 M.-G.  $NaO + SO_3$ ,  
2 M.-G.  $CO^2$  und 48 M.-G.  $HO$ .

1788 Theile krystallisirter Zinkvitriol erfordern also 1786 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron. Statt der Soda könnte man sich auch des kohlensauren Kalis bedienen; allein das aus Weinstein bereitete Kali kommt zu theuer und das Pottaschenkali enthält stets Kieselerde, die sich alsdann mit niederschlagen würde. Wegen des Entweichens von Kohlensäure darf das Präcipitirgefäss von der Vitriollauge nur zur Hälfte angefüllt und die Soda nur portionenweise hingesezt werden. Sind die Auflösungen heiss, so hat diess den Vortheil, dass die Kohlensäure leichter fortgehen kann, und der Niederschlag nicht so voluminös, als beim Niederschlagen in der Kälte, sondern kompakter ausfällt, mithin sich leichter auswaschen lässt. Der gut ausgesüsste und getrocknete Niederschlag wird zur Austreibung der Kohlensäure und des Hydratwassers geglüht. Man thut wohl, die getrocknete Masse vor dem Eintragen in den Tiegel zum Pulver zu zerreiben, denn diess bedarf zur Ausgleichung einer weit kürzern Zeit als die ganzen Stücke. Bei der Prüfung auf Kohlensäure muss die zuvor erkaltete Probe in die Säure geschüttet und nicht umgekehrt verfahren werden, damit dieselbe sogleich mit einem Ueberschuss von Säure in Berührung kommt, was die Erkennung geringer Mengen von Kohlensäure augenfälliger macht. Kommt die Probe unmittelbar aus dem Tiegel, also glühend heiss, mit der Säure in Berührung, so entsteht, auch wenn keine Kohlensäure mehr zugegen ist, ein Zischen, was man leicht für ein Brausen halten könnte.

Die bei der Präcipitation des Zinkvitriols abfallenden Mutterlauge enthalten eine geringe Menge Zinkoxyd aufgelöst, welches sich beim Verdunsten und Krystallisiren ziemlich vollständig ausscheidet und abfiltrirt werden kann. Doch sind die gewonnenen Glaubersalzkrystalle stets auf Zinkoxyd zu prüfen, bevor man sie in Gebrauch zieht; ihre Auflösung darf nemlich durch Schwefelammonium keine Trübung erleiden.

Der gemeine, aus den Zinkerzen auf Hüttenwerken bereitete

Zinkvitriol eignet sich deshalb nicht zur Darstellung des reinen Zinkoxydes, weil er stets schwefelsaure Magnesia enthält, die nach dem oben gegebenen Verfahren mit niedergeschlagen wird. Die Möglichkeit, den Zinkvitriol von der Magnesia zu befreien, ist wohl vorhanden, allein das Zinkoxyd würde dadurch unverhältnissmässig vertheuert werden.

*Prüfung.* Das reine Zinkoxyd ist ein weisses (jedoch nicht schnee- sondern milchweisses) ziemlich lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft zieht es nach längerer Zeit etwas Kohlensäure an, muss daher in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. In der Rothglühhitze nimmt es, ohne sich zu verändern, eine citrongelbe Farbe an, die aber beim Erkalten wieder verschwindet. In noch stärkerer Hitze schmilzt es zu einem gelblichen Glase. Auf Kohle durch das Löthrohr erhitzt, reducirt es sich und verdampft vollständig; ein kleiner Theil oxydirt sich aber während des Verdampfens wieder und schlägt sich auf dem kältern Theil der Kohle als ein gelber, beim Erkalten weiss werdender Ring nieder.

In verdünnter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure löst es sich leicht und vollständig auf; entsteht dabei ein Brausen, so enthält es Kohlensäure. Eine graue Farbe (wie sie z. B. das auf trockenem Wege bereitete und nicht geschlämmte Oxyd besitzt) deutet auf eingemengte metallische Theile. An Wasser darf das Zinkoxyd nichts Lösliches abgeben; ersteres darf also, damit gekocht und abfiltrirt, beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Bleibt ein Rückstand, so übergiesse man denselben mit verdünnter Salpetersäure; ein dadurch erfolgendes Brausen beweist die Gegenwart von kohlen-saurem Natron, welches nicht vollständig ausgewaschen war. In diesem Falle kommt also die Kohlensäure auf Rechnung des kohlen-sauren Natrons. Entwickelt das mit Wasser gekochte Zinkoxyd auf Zusatz von Säuren Kohlensäure, so ist kohlen-saures Zinkoxyd vorhanden und das Präparat entweder nicht lange genug geglüht worden oder dem Zutritt der Luft längere Zeit ausgesetzt gewesen.

Zu dieser letztern Kohlensäure-Entwicklung kann aber auch kohlen-saurer Kalk oder Magnesia Anlass geben, wenn nemlich beim Präcipitiren des Zinkvitriols, statt reinen Wassers, Brunnenwasser angewandt war. Um diese beiden alkalischen Erden nachzuweisen, übersättige man die salpetersaure Lösung des Zinkoxyds mit Ammoniak, präcipitire das Zink mit Schwefelammonium, filtrire, koche das Filtrat zur Austreibung des überschüssig zugesetzten Schwefelammoniums, und setze oxalsaures Ammoniak hinzu.

Entsteht dadurch eine Trübung, so ist Kalk, und erfolgt, nach Abscheidung des Kalks, durch phosphorsaures Ammoniak ein Gleiches, so ist Magnesia vorhanden.

Giebt der beim Verdunsten des mit Zinkoxyd gekochten Wassers gebliebene Rückstand, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, auf Zusatz von salpetersaurem Baryt eine Trübung, so hängt dem Zinkoxyde schwefelsaures Natron an. Zeigt das mit Wasser gekochte und in Salpetersäure gelöste Zinkoxyd auf Zusatz von Barytsalz einen Gehalt von Schwefelsäure, so rührt diese von (in Wasser unlöslichem) basisch schwefelsaurem Zinkoxyde her, was sich bei unvollständiger Fällung des Zinkvitriols mit kohlensaurem Natron bildet. Hinterlässt das Zinkoxyd beim Auflösen in Salpetersäure einen weissen Rückstand, der in Aetzkalilauge löslich ist und aus dieser Lösung durch Uebersättigen mit Säure wieder niedergeschlagen wird, so besteht er aus Kieselerde; und giebt der weisse Rückstand durch Glühen mit kohlensaurem Natron auf Kohle vor dem Löthrohre ein dehnbares Metallkorn, so enthält er Zinnoxid. Eisenoxyd wird in der salpetersauren Lösung durch Schwefelelyankalium an der rothen Färbung erkannt. Blei, Kupfer und Cadmium ermittelt man auf die in dem Artikel „Zincum purum“ beschriebene Weise. Arsen kann in dem geglüheten Zinkoxyde nicht enthalten seyn. Was die Entdeckung des Mangans betrifft, so verweise ich gleichfalls auf den Artikel Zinc. purum. Den Stich ins Gelbe, welchen das stark geglühete und wieder erkaltete reine (eisenfreie) Zinkoxyd besitzt, ist man geneigt einem Mangangehalte zuzuschreiben, den ich aber darin nicht finden konnte; es scheint sonach jener Stich ins Gelbe dem reinen Zinkoxyde anzugehören, oder vielmehr auf einer anfangenden Schmelzung desselben zu beruhen.

## **Zincum oxydatum aceticum.**

(Essigsäures Zinkoxyd).

Formel:  $\text{ZnO} + \text{A} + 3 \text{HO}$ .

**Bereitung.** In einem gläsernen Kolben wiege man 2 Theile trocknes kohlensaures Zinkoxyd und setze unter gleichzeitiger Erwärmung nach und nach so lange concentrirte Essigsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. 5 Theile

Säure von 1,045 spec. Gewicht werden dazu ausreichen. Die Lösung filtrire man noch warm und stelle sie in die Kälte. Nach 1 — 2 tägiger Ruhe giesse man die über den Krystallen befindliche Lauge ab und verdunste sie zur fernern Gewinnung von Krystallen. Sämmtliches Salz trockne man auf Druckpapier ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Es wird beinahe doppelt so viel wiegen, als kohlensaures Zinkoxyd in Arbeit genommen wurde.

*Vorgang.* Das durch Präcipitation von Zinkoxydsalzen mit kohlensaurem Natron bereitete kohlensaure Zinkoxyd haben wir bereits aus den Artikeln Zinc. chloratum und oxydatum als eine Verbindung von 3 M.-G. Zinkoxyd, 1 M.-G. Kohlensäure und 3 M.-G. Wasser kennen gelernt. Kommt dazu Essigsäure, so löst sich das Zinkoxyd auf und die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G.  $3 \text{ ZnO} + \text{CO}_2 + 3 \text{ HO}$ , 3 M.-G.  $\bar{\text{A}}$  und 6 M.-G.  $\text{HO}$  bilden:

3 M.-G.  $\text{ZnO} + \bar{\text{A}} + 3 \text{ HO}$  und 1 M.-G.  $\text{CO}_2$ .

2121 Theile kohlensaures Zinkoxyd bedürfen also 1920 Th. wasserfreie oder 5333 Theile wasserhaltige Essigsäure von 1,045 spec. Gewicht (worin 64 pCt. Wasser). Die Einwirkung der Säure muss durch gelinde Wärme unterstützt werden.

*Prüfung.* Das essigsäure Zinkoxyd krystallisirt in ansehnlichen, weissen, seidenglänzenden, schiefen rhombischen Tafeln, welche schwach nach Essigsäure riechen und einen herbsalzigen, eckelhaften Geschmack besitzen. An der Luft verändert es sich nicht, verwittert höchstens ein wenig an der Oberfläche; in der Hitze schmilzt es, verliert sein Wasser, färbt sich dann schwarz und entwickelt brenzliche Produkte; das Zinkoxyd wird zu gleicher Zeit reducirt, bricht beim Zutritt der Luft in eine bläulichweisse Flamme aus und verbrennt zu Oxyd. Es löst sich im Wasser und Weingeist; vom Wasser bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur 3 Theile, im Kochen  $\frac{1}{2}$  Theil, vom 80 procentigen Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur 30 Theile, im Kochen 1 Theil; die Lösungen reagiren sauer. Etwaige Verunreinigungen mit andern Metallen u. s. w. können, wie bei Zincum chloratum, Chlorverbindungen durch essigsäures Silber nachgewiesen werden.

**Zincum oxydatum sulphuricum.**

(*Vitriolum zinci, Vitriolum album, Schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol, weisser Vitriol, weisser Galitzenstein*).

Formel:  $\text{ZnO} + \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ .

*Bereitung.* In einem bleiernen Kessel mische man 3 Theile concentrirte (englische) Schwefelsäure mit 15 Theilen Wasser, setze, während die Mischung noch warm ist, 2 Theile zerkleinertes käufliches Zink hinzu, und lasse das Ganze unter öfterm Umrühren mit einem porcellanenen oder hölzernen Spatel bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage hindurch stehen. Jetzt erhitze man den Kessel durch ein mässiges Kohlenfeuer so lange, bis keine merkliche Einwirkung der Säure mehr wahrzunehmen ist, lege in die Auflösung wiederum  $\frac{1}{8}$  vom Gewichte des bereits verbrauchten Zinks, fahre mit der Digestion noch 1 — 2 Tage fort, und filtrire noch warm. Das Filtrat verdünne man in einer Flasche mit soviel Wasser, dass es 32 Theile beträgt, wiege 2 Theile davon ab, präcipitire diese mit kohlensaurem Natron, wobei ein bedeutender Ueberschuss des letztern zu vermeiden ist, giesse den weissen Brei zu den übrigen 30 Theilen des Filtrats, und leite in diese trübe Flüssigkeit so lange Chlorgas, bis sie deutlich danach riecht. Zur Entwicklung des Chlors sind auf 2 Theile Zink nur  $\frac{1}{8}$  Theil Braunstein und  $\frac{3}{8}$  Theile Salzsäure erforderlich. Nachdem die mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit 1 Tag hindurch unter öfterm Umschütteln gestanden hat, filtrire man eine Probe davon ab, verdünne dieselbe mit Wasser und setze eine Auflösung von Gerbesäure hinzu; entsteht dadurch keine Veränderung (keine violette Färbung oder Niederschlag), so filtrire man das Ganze. Sollte dagegen (was indessen kaum eintreten dürfte) Gerbesäure die besagte Veränderung hervorbringen, so muss noch ein wenig kohlensaure Natronlösung hinzugefügt und die Digestion mit dem dadurch entstandenen Niederschlage noch 1 Tag lang fortgesetzt werden, — kurz so lange, bis Gerbesäure sich indifferent zeigt. Die gereinigte Solution befördere man durch Verdunsten in einer porcellanenen Schale zur Krystallisation, die Krystalle trockne man auf Druckpapier bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und bewahre sie an einem kühlen Orte auf, die letzte Mutterlauge aber giesse man weg. Man bekommt von 2 Theilen Zink gegen 8 Theile krystallisirten Vitriol.

Statt der reinen concentrirten Schwefelsäure kann man sich mit demselben Erfolge des Rückstandes von der Destillation des Aethers zum Auflösen des Zinks bedienen; man verdünnt ihn gleichfalls vorher mit Wasser, nimmt aber von letzterm nicht das Fünffache, denn 5 Theile Aetherrückstand sind an Stärke nur ohngefähr 3 Th. conc. Schwefelsäure gleich, sondern bloss soviel, dass das specifische Gewicht der verdünnten Schwefelsäure (1,125) erreicht wird. Immerhin ist aber auch hier dahin zu sehen, dass nach beendigter Gasentwicklung, d. h. nachdem alle Säure an das Zink gebunden ist, noch eine Portion metallisches Zink im Ueberschuss bleibt.

Den gemeinen Zinkvitriol zu reinigen, ist kostspieliger als die Darstellung aus dem Metalle und daher schon aus diesem Grunde nicht zu empfehlen.

*Vorgang.* Verdünnte Schwefelsäure löst das Zink unter Entwicklung von Wasserstoffgas leicht auf; der Wasserstoff tritt in Folge der Zersetzung von Wasser auf, dessen Sauerstoff das Metall in Oxyd verwandelt, welches letztere sich nun an die Schwefelsäure bindet und, mit einer gewissen Portion Wasser, den Zinkvitriol bildet.

1 M.-G. Zn, 1 M.-G.  $\text{SO}_3$  + HO und 7 M.-G. HO bilden:

1 M.-G.  $\text{ZnO}$  +  $\text{SO}_3$  + 7 HO und 1 M.-G. H.

403 Theile Zink bedürfen also, abgesehen von dem zur Verdünnung nothwendigen Wasser, 613 Theile Schwefelsäurehydrat. Der grösste Theil des Zinks löst sich schon in der Kälte auf und der Rest verschwindet bei der nachherigen warmen Digestion. Das dabei entweichende Gas besitzt einen stinkenden Geruch, der dem reinen Wasserstoff nicht zukommt, sondern hauptsächlich von Kohlenwasserstoff ( $\text{CH}_2$ ), entstanden durch die Vereinigung eines Theils Wasserstoff mit dem im Zink stets vorhandenen (chemisch gebundenen) Kohlenstoff, herrührt. Sollte Schwefel oder Arsen im Zink seyn, so entweichen diese gleichfalls gasförmig mit dem Wasserstoff. Ein Theil Kohlenstoff findet sich aber, wie im Eisen, auch im Zink gewöhnlich nur mechanisch eingemengt, und dieser vereinigt sich nicht mit dem Wasserstoff, sondern scheidet sich als ein schwärzliches Pulver aus. Die Menge des aufretenden Kohlenwasserstoffs ist bedeutender, wenn man, statt reiner Schwefelsäure, den Aetherrückstand anwendet; denn dieser enthält eine kohlige Materie aufgelöst (und verdankt ihr seine bräunliche Farbe), welche gleichfalls ihren Kohlenstoff an den Wasserstoff abgibt, wodurch zu gleicher Zeit eine vollständige Entfärbung der Säure bewirkt wird. Mit dem Zink

lösen sich auch die übrigen, fremden Metalle auf, schlagen sich aber, mit Ausnahme des Eisens und Mangans, wiederum und zwar metallisch (als ein grauschwarzes Pulver) nieder, wenn die Auflösung mit überschüssigem Zink digerirt wird; eine entsprechende Quantität Zink tritt dafür an ihrer Stelle an die Säure. Der Niederschlag kann also, ausser mechanisch dem Zink eingemengtem Kohlenstoff, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, vielleicht auch Arsen enthalten. Diese elektrochemische Wirkung des Zinks auf die genannten Metalle muss durch fleissiges Umrühren und durch Wärme unterstützt werden. Die Fällung eines kleinen Theils der Solution mit Soda hat zum Zweck, etwas kohlen-saures Zinkoxyd (s. Zinc. chloratum) zu bilden. Der Niederschlag könnte auch dadurch erzeugt werden, dass man dieselbe Menge Soda unmittelbar zu der ganzen Auflösung setzt, allein dann bekommt derselbe nicht die nöthige Lockerheit, sondern fällt in zusammenhängenden Klumpen heraus. Das ausgeschiedene kohlen-saure Zinkoxyd soll dazu dienen, das Eisen zu entfernen; damit diess möglich werde, muss sich das Eisen auf der höchsten Oxydationsstufe befinden, denn das Eisenoxydul wird aus seinen Lösungen durch das Zinkoxyd nicht verdrängt. Das im Zink enthaltene Eisen war aber durch das Auflösen in verdünnter Schwefelsäure nur in Oxydul verwandelt worden; durch die oben vorgeschriebene Behandlung mit Chlor geht es in Oxyd (oder richtiger: in Oxyd und Chlorid) über.

6 M.-G.  $\text{FeO} + \text{SO}_3$  und 3 M.-G. Cl bilden:

2 M.-G.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$  und 1 M.-G.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ ;

und fällt nun durch die Einwirkung des frei vorhandenen kohlen-sauren Zinkoxyds, dessen Base eine grössere Verwandtschaft zur Schwefelsäure und zum Chlor hat als das Eisenoxyd, als Oxyd (Hydrat) nieder, während die Kohlensäure entweicht.

2 M.-G.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ , 1 M.-G.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$  und

3 M.-G.  $3 \text{ZnO} + \text{CO}_2 + 3 \text{HO}$  bilden:

6 M.-G.  $\text{ZnO} + \text{SO}_3$ , 3 M.-G.  $\text{ZnCl}_2$ , 3 M.-G.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$   
und 3 M.-G.  $\text{CO}_2$ .

Ein Theil des Eisenoxyds scheidet sich schon während des Einleitens des Chlorgases, und der Rest nach mehrstündigem Stehen vollständig ab, der anfangs weisse Niederschlag verwandelt sich also allmählig in einen mehr oder weniger braunen. Man verliert allerdings durch diese Behandlung etwas Zinkoxyd, denn begreiflicherweise muss, um alles Eisen zu entfernen, ein Ueberschuss des erstern vorhanden seyn, doch ist der Verlust so unbedeutend, dass er mit der Bequemlichkeit und Zweckmässig-

keit des Verfahrens nicht in Vergleich gestellt werden kann. Durch die Prüfung mit Gerbesäure erfährt man, ob sich alles Eisen niedergeschlagen hat. Das nun in der eisenfreien Solution etwa noch enthaltene Mangan, welches nach dem vorgeschriebenen Verfahren nicht niedergeschlagen, und überhaupt nicht leicht vom Zinke vollständig getrennt werden kann, geht beim Krystallisiren des Salzes nebst dem vorhandenen Chlorzink, in die letzte Mutterlauge über, welche daher wezugiessen ist.

*Prüfung.* Der reine Zinkvitriol bildet farblose, gerade rhombische Säulen, welche geruchlos sind und einen scharfsalzigen, herben, eckelhaften Geschmack besitzen. An der Luft verwittert er ein wenig, in der Wärme schmilzt er, verliert sein Wasser, wird wiederum trocken und giebt in der Glühhitze nach und nach alle Säure ab, so dass endlich reines Zinkoxyd zurückbleibt; doch ist zur Austreibung der letzten Antheile Säure ein starkes und anhaltendes Glühen erforderlich. Er löst sich in  $2\frac{1}{2}$  Theilen kaltem und in kaum gleichen Theilen kochendem Wasser, nicht in Weingeist, auf; die Lösung reagirt sauer. Verunreinigungen mit Eisen, Cadmium, Kupfer, Zinn und Mangan können auf die in dem Artikel „Zincum chloratum,“ Kalk, Magnesia (von letzterer ist der gemeine Zinkvitriol nie frei) auf die in dem Artikel „Zincum oxydat.“ angegebene Weise ermittelt werden. Salzsäure Salze entdeckt das schwefelsäure Silber. Arsen kann in dem krystallisirten Salze, desgleichen Blei schon wegen der Gegenwart der Schwefelsäure, nicht vorhanden seyn.

In Bezug auf die Nachweisung des Eisens ist zu bemerken, dass die reine schwefelsäure Zinklösung durch Gerbesäure keine Trübung erleidet, es also nicht, wie beim essigsauren und salzsäuren Zink, nöthig wird, mit Essigsäure anzusäuern.

## Zirconium oxydatum.

(Zirconia. Zirkoniumoxyd, Zirkonerde.)

Formel:  $Zr_2 O_3$ .

*Bereitung.* Aus dem Hyacinth. 3 Theile feinpräparirten und geschlämmten Hyacinth vermenge man innig mit 9 Theilen kohlen-säurem Kali, setze das Gemenge in einem Platintiegel einer einstündigen schwachen Rothglühhitze aus, lasse erkalten, bilde hierauf in der Mitte der Masse eine tiefe

Grube, ohne jedoch das Metall zu entblößen, lege in dieselbe 6 Theile geschmolzenes und zerriebenes Kalihydrat, stelle den Tiegel wiederum ins Feuer und unterhalte eine mehrstündige starke Rothglühhitze. Nach dem Erkalten leere man den Tiegel in eine geräumige porcellanene Schaaale aus, übergiesse die Masse mit ihrem sechsfachen Gewichte Wasser, erhitze unter beständigem Umrühren zum Kochen, übersättige mit concentrirter Schwefelsäure und rauche zur Trockne ab. Die trockne Masse weiche man in kochendem Wasser auf, filtrire, wasche den Rückstand vollständig aus, und präcipitire die vereinigten Filtrate durch Aetzammoniak im Ueberschuss. Den dadurch erhaltenen Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche ihn so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum keine Trübung mehr erleidet, und löse ihn hierauf noch feucht in kalter concentrirter Salzsäure auf. Der salzsauren Lösung setze man so viel reine Weinsteinssäure hinzu, bis durch Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht, übersättige dann mit Ammoniak, präcipitire mit Schwefelammonium, filtrire, nachdem sich der schwarze Niederschlag gesetzt hat, wasche letztern unter möglichster Abhaltung der Luft mit Schwefelammonium haltigem Wasser aus, rauche die abfiltrirte Flüssigkeit sammt den Waschwässern in einer porcellanenen Schaaale zur Trockne ab, und glühe die trockne Salzmasse so lange in einem offenen Platintiegel, bis alle kohligen Theile verbrannt sind. Der Rückstand ist die reine Zirkonerde und beträgt von 3 Th. Hyacinth  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Th. — Um die so dargestellte Erde wieder in Säuren löslich zu machen, koche man sie in einer platinenen oder porcellanenen Schaaale mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden ist,  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde oder überhaupt so lange, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, verdünne die Solution mit viel Wasser, filtrire und präcipitire sie mit Aetzammoniak. Den Niederschlag wasche man mit kaltem Wasser aus, und trockne ihn ohne Anwendung künstlicher Wärme.

*Vorgang.* Der Hyacinth ist basisch kieselsaure Zirkonerde =  $Zr_2O_3 + SiO_3$ , enthält aber stets noch Eisenoxyd und Manganoxyd, und verdankt diesen seine rüthlichbraune oder violette Farbe. Kohlensaures Kali ist nicht im Stande, ihn in der Glühhitze zu zerlegen, sondern nur das ätzende Kali. Platinene Gefässe werden aber vom ätzenden Kali angegriffen; man müsste sich daher silberner Gefässe bedienen, allein ihrem Gebrauche

steht wiederum die Schmelzbarkeit dieses Metalles im Wege. Berzelius hat diesen Uebelstand dadurch zu beseitigen gesucht, dass er das Mineral in einem platinenen Tiegel erst mit kohlen-saurem Kali eine Zeit lang erhitzt und dann in die Mitte der Masse eine angemessene Quantität Aetzkali bringt; letzteres gelangt dadurch erst nach und nach zu den Wänden des Tiegels, wirkt aber auf diesem Wege schon auf die Kieselerde Verbindung und verliert dadurch (d. i. durch die Vereinigung mit der Kieselerde) einen grossen Theil seiner ätzenden (das Platin angreifenden) Kraft. Ich habe mich von der Zweckmässigkeit dieses Verfahrens überzeugt, und kann es daher auch Andern empfehlen; nur muss das Aetzkali in noch einmal so grosser Menge angewandt werden, als das Gewicht des Minerals beträgt, obgleich dadurch auf 1 M.-G. Hyacinth = 1717 mehr als 4 M.-G. Kalihydrat ( $KO + HO = 702$ ) kommen. Eine zweite, unerlässliche Bedingung der vollständigen Aufschliessung ist die feine Vertheilung; blosses Präpariren reicht nicht hin, sondern das Präparirte muss noch geschlämmt werden. — Die geglühte Masse, im Wesentlichen ein Gemenge von Zirkonerde, kiesel-saurem Kali, freiem und kohlen-saurem Kali, sieht wegen des durch Einwirkung des Kalis auf das Manganoxyd, unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, gebildeten mangansauren Kalis grün aus, und enthält ausserdem noch das Eisenoxyd. Durch Uebersättigen mit Schwefelsäure entstehen: schwefelsaures Kali, schwefelsaure Zirkonerde, schwefelsaures Manganoxydul (die Mangansäure zerfällt nemlich in Oxydul und Sauerstoff) und schwefelsaures Eisenoxyd, und die Kieselerde scheidet sich als eine voluminöse Masse aus. Ein kleiner Theil Kieselerde bleibt aber aufgelöst, und um auch diesen zu beseitigen, muss die saure Lauge zur Trockne abgeraucht werden. Bei diesem Abrauchen zur Trockne geht nicht bloss jener Theil Kieselerde, sondern auch ein Theil des schwefelsauren Eisenoxyds, zumal wenn die Hitze gegen das Ende hin etwas stark war, in den unlöslichen Zustand über. Indessen löst sich doch, beim Behandeln des trocknen Salzes mit Wasser, neben dem schwefelsauren Kali, der schwefelsauren Zirkonerde und dem schwefelsauren Manganoxydul, der grösste Theil des schwefelsauren Eisenoxyds wieder mit auf; das Unlösliche (die ganze Menge der Kieselerde und etwas basisch-schwefelsaures Eisenoxyd) trennt man durch Filtriren. Bedient man sich zum Uebersättigen der geglühten Masse, statt der Schwefelsäure, der Salzsäure, so werden die Basen zwar ebenfalls in auflösliche Salze verwandelt, allein beim Eindampfen dieser Lösung zersetzt sich das Chlor-

zirkonium, fällt als ein basisches Salz grösstentheils zu Boden und löst sich hernach selbst in einem grossen Ueberschusse von Salzsäure nur schwierig wieder auf. Diesen Uebelstand umgeht man bei Anwendung der Schwefelsäure. Man darf nicht, vor der Sättigung mit Schwefelsäure, die geglühte Masse erst mit Wasser auswaschen, in der Absicht, das meiste Kali zu entfernen; denn man würde dadurch einen Theil der Zirkonerde (welcher sich in dem vorhandenen kohlsauren Kali auflöst) verlieren. Aus der filtrirten Lösung schlägt Ammoniak die Zirkonerde, das Eisenoxyd und den grössten Theil des Manganoxyduls als Hydrate nieder; dieser Niederschlag muss deshalb mit kaltem Wasser gewaschen werden, weil heisses die Zirkonerde in einen (kompakten) Zustand versetzt, in welchem sie von der Salzsäure nicht mehr vollständig aufgelöst wird. Warum der Niederschlag nur mit kalter Salzsäure zu behandeln ist, erhellet aus den vorhin mitgetheilten Gründen. Zur Trennung des Eisens und Mangans von der Zirkonerde wird die salzsaure Lösung, nachdem sie mit einer hinreichenden Menge Weinsteinsäure versetzt ist, erst mit Ammoniak übersättigt (wodurch nun, wegen Anwesenheit einer fixen organischen Säure, kein Niederschlag entsteht) und dann mit Schwefelammonium präcipitirt. Die Zirkonerde bleibt dabei vollständig aufgelöst. Damit sich die niedergeschlagenen Schwefelmetalle beim Auswaschen nicht zersetzen (oxydiren, in welchem Falle sie wieder aufgelöst werden würden), muss das Waschwasser stets etwas Schwefelammonium enthalten. Beim Abrauchen der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit entweicht das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium und Ammoniak, im Rückstande aber bleibt weinsteinsäure Zirkonerde, weinsteinsaures Ammoniak und salzsaures Ammoniak. Durch Glühen wird die Weinsteinsäure zerstört, Ammoniak nebst salzsaurem Ammoniak ausgetrieben und die Zirkonerde rein zurückgelassen.

Die Zirkonerde ist in diesem Zustande in Salzsäure sowie in Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich; dagegen wird sie von kochender concentrirter Schwefelsäure, die auch, ohne Nachtheil für den vorliegenden Zweck, mit ihrem gleichen Gewichte verdünnt seyn kann, aufgenommen. Präcipitirt man sie aus dieser, mit Wasser verdünnten, Lösung durch Ammoniak, so erhält man das Hydrat ( $2 \text{Zr}_2 \text{O}_3 + 3 \text{HO}$ ), welches sich, wenn man die Vorsicht gebraucht, mit kaltem Wasser zu waschen und ohne Anwendung einer höhern Temperatur zu trocknen, in verdünnten Säuren leicht auflöst.

Um die Zirkonerde von dem Eisen zu trennen, hat man auch empfohlen, den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag mit einer Auflösung von Oxalsäure zu behandeln, welche nur das Eisen auflösen würde; allein die Oxalsäure löst, wie ich mich überzeugt habe, auch Zirkonerde auf. Ebenso ist die Abscheidung der Erde durch schwefelsaures Kali mit Verlust verbunden, denn das dabei entstehende Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Zirkonerde wird von schwefelsaurer Kalilösung etwas aufgenommen.

*Prüfung.* Die reine geglühete Zirkonerde bildet ein feines, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, im Hydratzustande graue, horn- oder gummiartige Stücke, die zerrieben ein ziemlich weisses Pulver geben. Durch Glühen erleidet sie keine Veränderung, leuchtet aber dabei stark. Als Hydrat löst sie sich, wenn bei dessen Bereitung jede Erwärmung vermieden wurde, in verdünnten Säuren auf; die Auflösungen besitzen einen zusammenziehenden, sauren Geschmack, die salzsaure trübt sich beim Erhitzen, und lässt den grössten Theil der Erde als basisches Chlorid fallen. Aetzendes Kali und Ammoniak präcipitiren die Zirkonerde vollständig, kohlsaures Kali, noch mehr aber kohlsaures Ammoniak im grossen Uebermaasse lösen den Niederschlag wieder auf. Die geglühete Erde ist unlöslich in verdünnten Säuren und kohlsauren Alkalien, löst sich aber in heisser concentrirter Schwefelsäure; diese Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser nicht zersetzt. Ist sie nicht vollständig, sondern scheidet sich daraus ein weisses Pulver, welches dagegen von Aetzkalilauge aufgenommen wird, so ist Kieselerde zugegen. Eine gelbliche oder röthliche Farbe des Präparats zeigt Eisenoxyd an.