quarum altera Vitriolum in solutione frigida praecipitari volunt, altera in fervida. Experientia compertum habeo, praecipitationem fervidam, qualem supra descripsi, multo esse anteponendam. Sedimentum enim facilius abluitur, spatio minore colligitur, citius siccatur atque ignitur.

Ausser der übrigens ganz richtigen Beobachtung des Hrn. Becker findet er hier genau das Verfahren, wie gearbeitet werden soll, angegeben. Es soll die Zinklösung in die kochende Lösung des kohlensauren Natrons, und nicht umgekehrt, gegossen werden; dann soll zwischen jedem Zusatz eine Zeitlang gekocht werden, bis die flockige gequollene (*tumidum*) Consistenz verschwunden sei.

Es war also die Bedeutung dieser Verfahrungsweise, die Hr. Becker empfiehlt, schon längst gekannt, empfohlen und angewendet, und ich kenne viele Apotheker, die seit dieser Zeit ihr Zinkoxyd gar nicht mehr anders darstellen. Die schöne Arbeit von G. Rose über die Fällung des kohlensauren Kalks als Kalkspath und als Arragonit kann Herrn Becker den Schlüssel der Erklärung an die Hand geben, so wie auch davon, warum der Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak von vorn herein pulverig ist. Dieser Niederschlag aus einer freie Kohlensäure enthaltenden Flüssigkeit und von einem anderthalb- oder fünfviertel-kohlensauren Alkali veranlasst, hat eine niedere Zusammensetzung und enthält weniger Zinkoxydhydrat oder keines.

Dasselbe gilt von einer freie Säure enthaltenden Zinkvitriollösung.

Obige Vorschrift ist im Jahre 1839 gedruckt worden.

Ueber denselben Gegenstand;

von

Demselben.

Bei der Durchsicht der Arbeiten über das Zinkoxyd sind mir noch einige Punkte aufgefallen, die einer näheren Untersuchung bedürftig erschienen. So gross auch die

Literatur über diesen Gegenstand ist, so findet man doch manche Punkte gar nicht berücksichtigt, oder Meinungen geäußert, welche zu ihrer bestimmten Annahme noch fernerer Unterstützung bedürfen.

Zunächst komme ich auf das Brennen des kohlensauren Zinkoxyds, in so fern die Bereitung *via humida* verstanden wird, welche allein jetzt von der preussischen Pharmakopöe aufgenommen ist. Dies Brennen geschieht gewöhnlich in einem Tiegel. Ich habe gefunden, dass zur Vertreibung der Kohlensäure und des Wassers eine sehr niedere Temperatur hinreichend ist, welche bei weitem noch nicht die Glühhitze erreicht. Wenn man in einer flachen Porcellanschale gut vorbereitetes kohlensaures Zinkoxyd erhitzt, so lässt sich die Kohlensäure bei einer so niedrigen Temperatur austreiben, dass man gar keine Farbenveränderung an dem Pulver wahrnimmt. Man bemerkt nur, dass das Pulver höchst beweglich wird und an der Schale gar nicht mehr haftet, indem es auf einer Schicht von Kohlensäure und Wasserdampf schwebt. Hier und dort brechen Gasarten quellend hervor und die Masse hat das Ansehen von kohlensaurer Magnesia *), die in einen glühenden Tiegel gebracht ist, oder von gemahlenem Gyps, welcher gebrannt wird. Wenn man fleissig rührt, so wird keine Stelle überhitzt, und in sehr kurzer Zeit ist alle Kohlensäure entfernt. Das gebrannte Oxyd ist ganz weiss. Als ich einen Theil dieses weissgebrannten Oxyds in einem Platintiegel rothglühend machte, nahm es die licht-citronengelbe Farbe an, die man allgemein für die Farbe des auf nassem Wege bereiteten Zinkoxyds hält.

Um über die Temperatur, bei welcher diese Umwandlung vor sich geht, einigermaassen Kenntniss zu erhalten, wurde ein dünner Porcellantiegel in einen andern weiteren gesetzt und zwischen beide Rüböl gegossen. In das Oel tauchte ein hoch-

*) Nebenbei bemerkt, auch kohlensaure Magnesia lässt sich in ähnlicher Weise ohne Glühen in reine Magnesia verwandeln. Ueber einer Spirituslampe in einem Glaskölbchen lässt sie sich gähr brennen, selbst wenn die Flamme das Kölbchen gar nicht berührt.

gradiges Thermometer. In den inneren Tiegel wurde kohlen-saures Zinkoxyd gebracht. Bei 216° R. (270° Cent.) bemerkte man Austreiben von Gas, und bei 224° R. (280° C.) wurde eine Portion vollkommen gahr gemacht. Sie brauste nicht im Geringsten mit Säuren. Bei 240° R. (300° C.) geht die Zersetzung ganz rasch vor sich.

Es gründet sich auf diese Beobachtung eine weit sicherere Art des Brennens des kohlen-sauren Zinkoxyds. Ich habe es in einem unbeschlagenen Glaskolben und einer offenen Porcellanschale mit gleich gutem Erfolge vorgenommen.

Man bringt in einen Glaskolben mit offenem Halse feingeriebenes kohlen-saures Zinkoxyd, so dass er halb davon gefüllt wird, und setzt den Kolben mit einem Triangel auf ein schwaches und nicht zu nahes Kohlenfeuer. Sobald man Beschlag von Wasserdämpfen im Halse wahrnimmt, fasst man diesen mit einem Tuche an und schüttelt die Masse sanft im Kreise herum. Indem die heisseren Theilchen vom Boden in die übrige Menge des Pulvers gebracht werden und neue Theilchen an den Boden des Kolbens, wird das Kochen sehr lebhaft und reichliche Wasserdämpfe entweichen aus dem Halse des Kolbens. Um sie leichter zu entfernen, bläst man mit einem kleinen Handblasebalge in den Kolben sanft hinein. Unter öfterem Umschwenken der Masse tritt die Gahre sehr bald ein. Man erkennt es daran, dass das Pulver nicht mehr schwimmt, sondern, wie ein jedes andere Pulver, am Kolben haftet. Man zieht nun eine Probe, und wenn diese kohlen-säurefrei gefunden, schüttet man das Pulver in eine Porcellanschale und wiederholt die Operation.

In einer Porcellanschale hat man das Beobachten und Probeziehen leichter, dagegen muss man durch Umrühren das Schütteln ersetzen, welches letztere ungleich wirksamer ist. Steigt die Temperatur zu hoch, so kann man selbst unter der Glühhitze das Pulver gelb brennen. Diese Beobachtung, dass man das Zinkoxyd durch ungleiches Brennen weiss und mit einem Stich ins Gelbe erhalten könne, führte mich wieder auf die schon so oft behan-

delte Frage von der Ursache der gelben Farbe des auf nassem Wege und durch Glühen dargestellten Zinkoxyds. Einige leiteten die Erscheinung von einem geringen Gehalte eines fremden Oxydes ab; die meisten erklären die gelbliche Farbe für eine dem Zinkoxyde anhaftende Eigenschaft. Alle geben zu, dass die Sache noch nicht vollkommen aufgeheilt sei.

Seit einigen Jahren kommt ein sehr lockeres und weisses, auf nassem Wege bereitetes Zinkoxyd im Handel vor, welches in den chemischen Fabriken zu Schönebeck und Neusaltzwirk bereitet wird. Gegenwärtig habe ich nur das von Neusaltzwirk vor mir. Dieses hat eine sehr weisse Farbe und stellt lockere Körnchen vor, die sich leicht mit dem Finger zerdrücken lassen.

Wenn man dieses Oxyd im Platintiegel glüht, so nimmt es eine schöne gelbe Farbe während der Hitze an, wird aber nach dem Erkalten wieder so weiss, dass es, auf das eben nicht geglühte Präparat geworfen, nicht davon unterschieden werden kann. Es ist das ein Beweis, dass die dauernd gelbe Farbe keine Eigenschaft des reinen Zinkoxyds ist, weil es ein Oxyd giebt, welches diese Farbe nach dem Glühen nicht behält. Es muss also noch Umstände geben, welche das bleibende Gelbsein des Präparates bedingen. Ehe man diese Verhältnisse nicht genau kennt, kann man nicht auf ihre Entfernung hinarbeiten. Die Ansicht, dass ein fremdes Metall in dem gelb bleibenden Zinkoxyde stecke, wurde besonders von Schindler vertheidigt und auf einen Gehalt an Uranoxyd hingedeutet. Er konnte jedoch dafür keine Beweise, kaum Wahrscheinlichkeiten vorbringen. Von Andern wurde Mangan, Nickel und Kobalt in Verdacht gezogen. Um hierüber einige Andeutungen zu erhalten, wurde ein solches sehr schön lichtgelbes Zinkoxyd, welches durch Glühen des kohlensauen dargestellt war, mit verdünntem Aetzkali gekocht, dann filtrirt, mit Schwefelsäure gefällt und wieder gelöst, und zuletzt mit kohlensauem Natron kochend gefällt. Beim Glühen wurde dies Oxyd stark gelb und behielt in der Kälte eine ziemlich starke Nüance dieser

Farbe. In diesem Oxyde konnte kein Kobalt, Nickel noch Mangan vorhanden sein, da dieselben besonders nach dem Glühen in Aetzkali ganz unlöslich sind.

Von dem reinen Zinkoxyde von Neusalzwerk, welches nach dem Glühen wieder weiss wurde, löste ich eine Menge in destillirter Schwefelsäure auf, so dass noch ungelöstes Oxyd übrig blieb, und goss diese Lösung filtrirt in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron. Nach vollständigem Pulverigwerden des Niederschlages wurde die Hälfte desselben auf ein Filtrum gebracht und darauf ausgewaschen; die andere Hälfte wurde mehrmals nach einem Zusatz von kohlensaurem Natron gekocht und dann noch einige Male mit Wasser ausgekocht, zuletzt auf dem Filtrum ausgesüsst.

Als diese beiden Proben geglüht wurden, zeigte die erstere einen schwachen Stich in das Citronengelbe; die zweite, besser ausgezogene Probe war blässer von Farbe, hatte aber dennoch einen kleinen Rest. Dieser Versuch, mit dem vorigen zusammengehalten, zeigt aufs bestimmteste, dass die gelbe Farbe nicht von einem fremden Metall-oxyde, was in Aetzkali unlöslich ist, herrühre; indem ein weisses, durch Brennen nicht dauernd gelb werdendes Oxyd durch blosser Lösung und Fällung aus metallfreien Flüssigkeiten die schwache Citronenfarbe annahm; und indem ein gelbes Oxyd durch Lösen in Aetzkali, worin die übrigen Metalle zurückbleiben mussten, diese gelbe Farbe nicht verlor. Auch ist bereits bekannt, dass ganz weisse *Flores Zinci*, auf trockenem Wege bereitet und wieder gefällt, ein gelb bleibendes Zinkoxyd geben.

Um dieses nochmals zu prüfen, wurden *Flores Zinci* erst mit *Acetum concentratum* behandelt, dann filtrirt und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt. Dieses sehr weisse kohlen saure Zinkoxyd brannte sich erst grau von Resten essigsaurer Salze, dann gelb, und blieb auch so.

Der von dem *Acetum concentr.* nicht gelöste Theil der *Flores Zinci* wurde mit destillirter Schwefelsäure behandelt, so aber, dass noch ungelöstes Zinkoxyd übrig blieb.

Es wurde eine grosse Menge Eisenoxyd bloss gelegt und mit tief gelber Farbe sichtbar.

Als diese Lösung gefällt wurde, blieb ein Zinkoxyd, welches deutlich Eisenoxydfarbe behielt. Es ist auffallend, wie wenig die grosse Menge Eisenoxyd die auf trockenem Wege bereiteten *Flores Zinci* färbt. Löst man sie vollständig in Salzsäure und fällt sie vollständig mit Natron, so erhält man ein Zinkoxyd, welches die Eisenoxydfarbe sehr stark zeigt, obgleich der Gehalt derselbe sein muss wie früher.

Es blieb nun fast nichts übrig, als die Ursache der dauernd gelben Farbe in kleinen Resten der Fällungsmittel zu suchen. Es ist bekannt, dass das mit kohlen-saurem Natron gefällte kohlen-saure Zinkoxyd, wenn es vollkommen gewaschen ist, so dass das Waschwasser mit Barytsalzen keine Reaction mehr gab, nach dem Glühen an Wasser nochmals schwefelsaures Salz in kleiner Menge abgiebt. Vollzieht man diese Waschung, bis keine Anzeigen auf schwefelsaure Salze mehr erfolgen, so ist das Oxyd etwas weisser geworden, behält aber selbst nach dem längsten Waschen einen leichten Stich ins Citronengelbe. Es lässt sich also nach dem Glühen in keiner Weise durch Waschen die einmal angenommene lichtgelbe Farbe ganz beseitigen.

In der Voraussetzung, dass aus dem trocknen kohlen-sauren Zinkoxyd sich vielleicht der etwa noch vorhandene Rest an Salzen entfernen lasse, wurde ein solches Salz, welches durch Glühen ein sehr schönes und schwach gelbes Zinkoxyd gab, mit destillirtem Wasser in einer Porcellanschale drei Mal ausgekocht, dann auf ein Filtrum gebracht und ausgesüsst. Nach dem Trocknen gab dieses Salz durch vorsichtiges Erhitzen in einem Kölbchen und in einer Porcellanschale ein ganz weisses, der Magnesia ähnliches Oxyd. Wurde dieses Oxyd aber zum Glühen erhitzt, so nahm es den lichtgelben Stich wieder an, als wenn eben gar nichts geschehen wäre. Es ist also durch das sorgfältige Auskochen und Auswaschen der kohlen-sauren Verbindung die Ursache der dauernd gelben Farbe nicht gehoben worden.

Das weisse und nach dem Glühen wieder weiss werdende Oxyd der Neusalzwerker Fabrik wurde mit einigen Tropfen kohlenaurer Natronlösung eingekocht und geglüht. Es hatte dadurch kaum eine etwas tiefere Farbe angenommen, wenn man frische Stückchen zum Vergleiche darauf warf.

Ebenso wurde es mit der Hälfte eines Tropfens destillirter Schwefelsäure im Platintiegel mit Wasser eingekocht und geglüht. Die Farbe hat auch hier nur sehr unbedeutend zugenommen. Diese Versuche geben nun allerdings wiederum kein bestimmtes Resultat, sie beschränken nur den Kreis der Möglichkeiten, in so fern die aus den einzelnen Versuchen gezogenen Schlüsse richtig sind. Es liegen uns zwei Zinkoxyde als bestehende Körper vor, von denen das eine (Neusalzwerker Fabrik) durch keine directe Behandlung mit Alkalien und Säuren, oder durch Glühen die gelbe Farbe dauernd annimmt, und ein anderes, das aller Pharmaceuten, welches geglüht eine lichtcitronengelbe Farbe annimmt und sie durch keine Behandlung dauernd verliert. Dieses letztere Oxyd hat auch die Eigenschaft, durch gelindes Erhitzen weiss, durch starkes gelb aus dem kohlenaurer Salze hervorzugehen.

Es mussten die Eigenschaften des weissen Oxyds der chemischen Fabriken auf einer eigenthümlichen, nicht näher bekannten Behandlung beruhen.

Für den Zweck der Heilkunst ist übrigens diese ganze Untersuchung überflüssig, denn wir haben in dem gut bereiteten Zinkoxyde der Pharmakopöe ein Präparat, über dessen Wirksamkeit niemals Klage geführt worden ist. Es entspricht vollkommen allen Anforderungen. Dies thut freilich auch das auf trockenem Wege bereitete und mit vielen fremden Oxyden belastete Oxyd. Ja dieses hat eigentlich den Ruf des Mittels begründet. Die Verunreinigungen der *Flores Zinci* schaden seiner Wirksamkeit allerdings nicht, da Bleioxyd, Kadmiumoxyd, Kupferoxyd in andern Verbindungen ebenfalls als Augenmittel angewendet werden, und Eisenoxyd in den zu ähnlichen Zwecken angewendeten *Lapis calaminaris* und der *Tutia* in

grosser Menge vorhanden ist. Selbst eine Verunreinigung des gefällten Zinkoxydes mit basisch schwefelsaurem Zinkoxyd hat keine nachtheiligen Folgen gehabt, da ja das neutrale schwefelsaure Zinkoxyd allein zu ähnlichen Zwecken benutzt wird.

Was die Methode der neuen preussischen Pharmakopöe betrifft, so ist die dort empfohlene umgekehrte Fällung zuerst von Schindler in seinem lehrreichen Aufsatze über die Zinkverbindungen im Magazin der Pharmacie von Geiger (Bd. 36, S. 84) beschrieben worden. Sie kam später in Vergessenheit und wurde nur von Wackendorfer in den Annalen der Pharmacie, Bd. 10. p. 78 missbilligend *) erwähnt. Unterdessen ist sie dennoch die

*) Die von dem Hrn. Verf. mit obigem Ausdrucke citirte Stelle in den Annalen der Pharmacie vom Jahre 1834 lautet wörtlich also: »Uebrigens wird die (heisse) Fällung am besten so vorgenommen, dass man zu der etwa $\frac{1}{20}$ ihres Gewichts Zinkvitriol enthaltenden, in einer Porcellanschale bis zum Kochen erhitzten Auflösung unter Umrühren kohlen-saures Natron bis zur entschieden alkalischen Reaction hinzufügt und die Flüssigkeit alsdann nur noch ein wenig kocht. Unter Entweichen der meisten Kohlensäure senkt sich der Niederschlag leicht, und durch Uebergiessen desselben mit Wasser kann derselbe in der Schale etwas ausgewaschen werden. Schindler hält für besser, die Auflösung des kohlen-sauren Natrons in einem kupfernen Kessel zu erwärmen und demselben dann die erwärmte Auflösung des Zinkvitriols hinzuzusetzen, so dass noch etwas von dem Fällungsmittel überschüssig bleibt. Der Angabe Schindler's gemäss (Magazin für Pharm. Bd. 36, p. 78) bildet sich beim Kochen der Flüssigkeit weder basisches schwefelsaures Zinkoxyd, noch nimmt das Zinkoxyd Natron auf, was aber meine Versuche nicht bestätigen. Indessen ist es völlig richtig, dass, wenn ein Ueberschuss von kohlen-saurem Natron, wie Berzelius empfiehlt, angewendet wird, das Erhitzen der Flüssigkeit nicht unterlassen werden darf, weil man sonst ein an Natron und Schwefelsäure viel reicheres und gänzlich unbrauchbares Oxyd bekommt.« — Uebrigens hat bekanntlich die neue preuss. Pharmakopöe nicht die heisse, sondern die kalte Fällung vorgeschrieben und zwar wesentlich in Uebereinstimmung mit der von mir empfohlenen Methode. Diese bezweckt die Hervorbringung des halb koh-

beste aller Fällungsmethoden und wir müssen der preuss. Pharmacopöe für ihre Aufnahme danken. Ich hatte sie aus inneren Gründen, ohne von jener Arbeit Schindler's damals Kenntniss zu besitzen, in meine *Pharmacopoea universalis* (II. 135.) (und oben p. 136) aufgenommen, und sie auch noch bei *Crocus Martis aperitirus*, *Calomel via humida* und *Morphium* aus gleichen Gründen angenommen.

Die Vorzüge des Verfahrens, so wie die der heissen Fällung, sind einleuchtend und werden in meinem Commentar näher auseinandergesetzt werden. Was die Literatur in Betreff der heissen Fällung des Zinkvitriols betrifft, so verweise ich zum Nutzen für Hr. *) noch auf folgende Stellen: Annalen der Pharmacie Bd. 9, S. 178 u. 179; Bd. 10, S. 76; Bd. 11, S. 151 u. 158; Magazin der Pharmacie, Bd. 36, 81; Wittstein, über die Darstellung der chem.-pharmaceut. Präparate, 1845, S. 634; Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. 3. S. 8.

kohlensauren Zinkoxyds durch das entstehende zweifach kohlensaure Natron, welches vor kurzem Lefort irrthümlich als etwas ganz Neues zur Fällung des Zinkoxyds anempfohlen hat.

Jeder, der sich veranlasst sehen sollte, meine, 68 Seiten umfassende Abhandlung über das Zinkoxyd und die Mischung des kohlensauren Zinkoxyds im trockenen und hydratischen Zustande in den Annalen der Pharmacie, Bd. 10 und 11, mit hinlänglicher Aufmerksamkeit zu lesen, wird sicherlich finden, dass alles damals über das Zinkoxyd und das kohlensaure Zinkoxyd Bekannte sorgfältig von mir benutzt worden ist, und dass ich, auf sehr zahlreiche synthetische und analytische neue Untersuchungen gestützt, den vorhandenen Ansichten bald beistimmend, bald entgegenstimmend, wie es in der Natur der Sache liegt, meine eigne Meinung aufgestellt, also öfters zwar widersprechend, nirgends aber „missbilligend“ mich geäußert habe. — Auch über die Farbe des Zinkoxyds habe ich damals schon, nicht etwa Zweifel, sondern eine ganz entschiedene und bestimmte Ansicht aufgestellt, wie der geneigte Leser aus jener Abhandlung genugsam ersehen kann. H. Wackenroder.

*) Wir glauben uns verpflichtet, den Namen eines unserer geehrten Mitarbeiter an dieser Stelle unterdrücken zu müssen. Die Red.