harten, spröden Stücken, welche durch Zerreiben ein rein weisses Pulver geben, das auch unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches wahrnehmen lässt.

10 Gran dieses Pulvers verloren unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium fast gar nichts am Gewichte; bei 1000 gaben sie 1,1250, bei 2100 weiter 0,5625 und beim Glühen noch 0,5313 Gran ab. Im Ganzen betrug mithin der Gewichtsverlust oder Wassergehalt 2,2188 Gran, und bis zu 1000 war etwa die Hälfte des Wassers entwichen.

Die Bestimmung des Kalks und der Phosphorsäure geschah wie oben; auch hier musste, da Essigsäure kaum einwirkte, zur Lösung Salzsäure genommen werden.

Die procentische Verbindung war hiernach:

	gefunden	Aequivalente	berechnet
Kalk	42,032	3	41,991
Phosphorsäure .	35,680	1	35,513
Wasser	22,188	5	22,496
	<hr/> 99,900		<hr/> 100,000

und die Formel $3 \text{ CaO} + \text{PO}^5 + 5 \text{ aq.}$

Das Salz mit 3 Aeq. Kalk enthält mithin eben so viel Wasser chemisch gebunden wie dasjenige mit 2 Aeq. Kalk.

Ueber den Wassergehalt des Salzes mit 3 Aeq. Kalk lagen bis jetzt keine Angaben vor.

Ueber das schwefelsaure Natron-Zinkoxyd;

von

Dr. F. C. Bucholz in Erfurt.

I. In dem Mohr'schen Commentar zur Preussischen Pharmakopöe, 1., 2. und 3. Auflage, findet sich bei dem Artikel „*Zincum sulfuricum*“ die Bemerkung vor, dass die kleine Menge von gebildetem schwefelsauren Natron — bei Gelegenheit der Reinigung dieses Zinksalzes von Eisen durch Chlor und Zinkoxyd — durch Krystallisa-

tion ausgeschieden werde und dass aus diesem Grunde die Methode der durch die Pharmakopöe vorgeschriebenen abgesonderten Fällung eines kleinen Theiles der Flüssigkeit durch kohlensaures Natron nicht unumgänglich nöthig sei.

Es war mir dieser Ausspruch schon damals, als die 1. Auflage gedachten Commentars erschien, auffallend; da sich derselbe aber in der 2ten (jetzt sogar in der 3ten) Auflage wiederholte, so sah ich mich veranlasst, gestützt auf eigene frühere Erfahrungen, bei Darstellung des schwefelsauren Kali-Zinkoxyds (*siehe Trommsdorffs N. Journ. der Pharm., 9. Bd.*) und auf die gütigen Mittheilungen meines verewigten Collegen und Freundes Staberoh, den Gegenstand noch besonders ins Auge zu fassen, um zu finden, ob in vorliegendem Falle nicht die Bildung eines Doppelsalzes und die Verunreinigung des schwefelsauren Zinkoxyds durch dasselbe Platz greifen könne.

II. Es erschien mir die Verfolgung dieses Gegenstandes um so interessanter, weil wichtiger, da es mir nicht entgangen war, dass, im Gegensatze zu der Meinung Graham's, welcher eine Darstellung des schwefelsauren Natron-Zinkoxyds nur unter Anwendung des doppelt-schwefelsauren Natrons für möglich hielt, Karsten dieses Salz durch Zusammenkrystallisiren beider einfachen Salze, des schwefelsauren Natrons und des schwefelsauren Zinkoxyds, darstellen konnte.

III. Demzufolge wurden bei 500 C. concentrirte Lösungen des schwefelsauren Natrons und des schwefelsauren Zinkoxyds hergestellt.

Von diesen Lösungen wurden drei verschiedene Mischungen gemacht, so zwar, dass

- 1) gleiche Gewichtstheile — 4 Unzen — von jeder Lösung,
- 2) 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung und 12 Unzen schwefelsaure Zinkoxydlösung, und

3) 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung und 24 Unzen schwefelsaure Zinkoxydlösung mit einander gemischt und diese drei Gemische in Porcellanschalen wohlverdeckt einer Temperatur von 300 C. überlassen wurden; durch diese sehr allmähige Verdampfung wurden folgende Resultate erzielt:

IV. ad 1) Aus dieser ersten Mischung krystallisirte ein deutliches Salz in durchsichtigen rhombischen Tafeln heraus, welche Krystallform dem schwefelsauren Natron-Zinkoxyd eigen ist. Die Mutterlauge enthielt vorwaltend schwefelsaures Zinkoxyd, worüber man sich nicht wundern darf, da nach stöchiometrischen Verhältnissen etwas zu wenig schwefelsaures Natron genommen worden war.

Dieses Salz verwitterte nicht in warmer Luft und verlor auch sein Wasser erst bei dunkler Rothgluth, wobei von 100 Theilen sich 19,25 Theile Wasser ohne saure Reaction verflüchtigten, also von ähnlichem Verhalten wie bei meiner Analyse des oben erwähnten schwefelsauren Kali-Zinkoxyds, nur dass in diesem Natronsalze 4 Mischungsgewichte Wasser sich berechneten, während das Kalisalz 6 At. Wasser enthält (19,175 in Procentzahlen berechnet).

Die Prüfung auf Zinkoxyd, Natron und Schwefelsäure wurde auf doppelte Weise veranstaltet, um wegen des Resultates sicherer zu gehen:

Zinkoxyd. Zuerst löste ich 100 Gran in 1000 Gran Wasser und fällte einfach durch kohlenensaures Kali, wusch das kohlen saure Zinkoxyd gut aus und glühte es nach dem Trocknen, wobei ich 21,35 Gran Zinkoxyd erhielt.

Hierauf wurde folgende Abänderung des Verfahrens vorgenommen: 100 Gran wurden ebenso in 1000 Gran Wasser gelöst und mittelst Schwefelammoniums im Ueberschuss Schwefelzink gefällt, dieses nach dem Auswaschen in Salzsäure aufgelöst und aus dieser Lösung durch kohlenensaures Kali das kohlen saure Zinkoxyd gefällt; dieses

lieferte nach dem Glühen 21,45 Gran Zinkoxyd, demnach annähernd so viel, als auf directem Wege, während diese letztere Zahl dem stöchiometrisch berechneten Werthe sich noch mehr nähert; ich habe sonach in beiden Fällen 1 Mischungsgewicht Zinkoxyd vorgefunden (21,447 in Procentzahlen berechnet).

Natron. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen, Austrocknen und Glühen 38 Gran (Procent) schwefelsaures Natron, in welchem der Berechnung nach 16,65 Proc. Natron und 21,35 Proc. trockne Schwefelsäure enthalten sind.

Schwefelsäure. Die Schwefelsäure suchte ich als Controle noch durch Zersetzung des in Rede stehenden Natrondoppelsalzes, nach Analogie meiner früheren Untersuchung des Kalidoppelsalzes, mittelst Chlorbaryum nachzuweisen; ich erhielt auf diesem Wege in dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die doppelte Menge des obigen Gewichtes an Schwefelsäure, nämlich 24,72 Proc. (Doppelatom Schwefelsäure 42,718 in Procentzahlen berechnet), welches nahe mit der auf stöchiometrischem Wege berechneten Zahl stimmt, von welcher Zahl sonach 1 Atom (procentisch 21,36) dem schwefelsauren Zinkoxyd angehört.

Als Fortsetzung der Controle bemerke ich, dass in der vom schwefelsauren Baryt abgesonderten Flüssigkeit sich Chlorzink und Chlornatrium in entsprechendem Verhältnisse befanden, so zwar, dass auf ähnliche Weise wie bei meiner früheren Analyse des schwefelsauren Kalizinkoxyds, diese Salze durch absoluten Alkohol getrennt wurden, um aus dem dadurch blossgelegten trocknen Chlornatrium das Natron zu berechnen. Das auf diesem Wege erhaltene Chlornatrium betrug 30,9 Gran, aus welchem sich 16,65 Natron berechnen lassen; ein gut annäherndes Resultat.

Das schwefelsaure Natron-Zinkoxyd besteht demnach aus:

	stöchiometrisch berechnet in Procenten	gefunden
1 At. Natriumoxyd (Natron)	16,660	16,65
1 „ Zinkoxyd	21,447	21,45
2 „ Schwefelsäure	42,718	42,72
4 „ Wasser	19,175	19,25
	<hr/>	
	zusammen . . . 100,000	100,07.

ad 2) Die zweite Mischung — 4 Unzen der Lösung des schwefelsauren Natrons mit 12 Unzen von der des schwefelsauren Zinkoxyds — gab schon ein von dem vorigen etwas abweichendes Resultat. Es hatte sich zwar das fragliche Doppelsalz in deutlich erkennbaren Krystallen wie oben ausgeschieden und zeigte eine gleiche chemische Zusammensetzung, doch in bedeutend geringerer Menge, als das angewandte schwefelsaure Natron erwarten liess; bei der zweiten Krystallisation zeigte sich wieder dieses Salz von der charakteristischen Form, doch kamen schon die Säulchen des Zinkvitriols zum Vorschein; bei der dritten Krystallisation war letzteres Salz vorherrschend.

ad 3) Aus der dritten Mischung — 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung mit 24 Unzen schwefelsaurer Zinkoxydlösung — liess sich in erster Krystallisation noch schwieriger ein reines Doppelsalz vorweg ausscheiden; in den drei folgenden Krystallisationen war dies ganz unmöglich, denn es erschienen neben dem vorwaltenden schwefelsauren Zinkoxyd nur ganz kleine Gruppen von der Form des Doppelsalzes.

V. Hiernach erleidet es keinen Zweifel, dass die Bildung eines Doppelsalzes aus Schwefelsäure, Natron und Zinkoxyd nach der Formel:

bei verschiedenen Mischungen der beiden Salze — unter 1, 2 und 3 — statt finden könne, und dass man nicht berechtigt sei, mit Graham anzunehmen, aus einer solchen Lösung beider Salze müssten unter allen Umständen die einfachen Salze einzeln herauskrystallisiren, wäh-

rend die Darstellung dieses Doppelsalzes überhaupt nach ihm nur aus einfachem schwefelsauren Zinkoxyd und doppelt-schwefelsaurem Natron gelingen sollte (siehe oben).

VI. Eben so wenig ist es hiernach statthaft, bei der von der Preussischen Pharmakopöe vorgeschriebenen Reinigung des schwefelsauren Zinkoxyds von Eisen das kohlensaure Natron unmittelbar in die mit Chlor geschwängerte Flüssigkeit zu geben, da es einleuchtend ist, dass bei der hierauf folgenden Krystallisation des Zinksalzes eine dem zugesetzten kohlensauren Natron entsprechende Menge Glaubersalz in die Bildung des qu. Doppelsalzes eingehen müsse, wodurch eine Verunreinigung unausbleiblich eintreten muss. Denn man ist bei der vorwiegenden Menge des Zinkvitriols gegen die viel kleinere des Natronzink-Doppelsalzes ausser Stande, die Grenze genau zu bestimmen, wo sich das letztere gänzlich getrennt hat, da die Löslichkeitsverhältnisse beider — des einfachen und des Doppelsalzes — zu nahe bei einander liegen, wodurch es nicht, wie bei der Bildung und Auskrystallisirung des in 5 Th. Wasser mittlerer Temperatur löslichen schwefelsauren Kali-Zinkoxyds, möglich wird, das Doppelsalz von den Krystallen des nachfolgenden schwefelsauren Zinkoxyds bequem zu trennen.

Da aber zur Herstellung des kohlensauren Zinkoxyds eine vorhergehende Krystallisation des schwefelsauren Zinkoxyds nicht unumgänglich nöthig ist, so kann sich das Obengesagte natürlich nur auf die Darstellung eines reinen schwefelsauren Zinkoxyds beziehen.

Ueber Reduction des Chlorsilbers;

von

A. Hirschberg.

Dr. Mohr sagt in seinem Commentar zur Preuss. Pharmakopöe, die Reducirung des Chlorsilbers durch