Ammoniakbestimmung.

0,5634 g Substanz gaben 0,0646 g $\text{NH}_3 = 11,47$ Proz. NH_3 ;0,6010 g " " 0,0663 g $\text{NH}_3 = 11,03$ " NH_3 .Berechnet für $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$: Gefunden im Mittel:

Zn	42,48	43,14
Cl	46,41	46,17
NH_3	11,11	11,25
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,56

Demnach giebt das Chlorzinkammon beim Erhitzen die Hälfte seines Ammoniaks ab, und es resultiert die Verbindung $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$.

Der Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:

Bei der großen Ähnlichkeit, welche alle Zinkverbindungen mit den Cadmiumverbindungen haben, ist anzunehmen, daß es auch möglich sein werde, eine dem Chlorzinkammon entsprechende Cadmiumverbindung, das Chlorcadmiumammon, auf dem von mir eingeschlagenem Wege darzustellen. Über die Ergebnisse dieses Versuchs hoffe ich in einer späteren Mitteilung berichten zu können.

Breslau, im Mai 1891.

Über basische Zinksulfite und ihre Bestimmung in Verbandstoffen.

Von Professor Dr. Karl Seubert in Tübingen.

(Eingegangen den 1. VI. 1891.)

In einer unlängst in einer englischen medizinischen Zeitschrift erschienenen vorläufigen Mitteilung¹ wird die mit Zinksulfit imprägnierte Gaze als ein Verbandstoff empfohlen, dem neben stark antiseptischen Eigenschaften noch der Vorteil relativer Unschädlichkeit und geringer Reizwirkung, sowie völliger Geruchlosigkeit zukommt.

Seine Wirksamkeit wird darauf zurückgeführt, daß das Zinksulfit in Lösung gleich der schwefligen Säure begierig Sauerstoff absorbiert,

¹ Fr. T. Heuston and Ch. R. Tichborne: A non-poisonous, non-irritative, antiseptic dressing. (Brit. Medical Journ. 1890, No. 1558, p. 1063 bis 1064).

wodurch die Entwicklung von sauerstoffverbrauchenden Organismen verhindert wird, während gleichzeitig das entstandene Zinksulfat, das als Produkt der Reaktion

auftritt, in bekannter Weise als mildes Adstringens und Antisepticum wirkt. Inwieweit dies für die klinische Praxis sich bewahrheitet, ist wohl erst noch durch die Erfahrung in größerem Umfange festzustellen und kann hier nicht erörtert werden, dagegen mag auf den chemischen Teil hier etwas näher eingegangen werden.

Die in der chemischen Litteratur vorhandenen Angaben über Zinksulfid sind ziemlich spärlich und beziehen sich ausschließlich auf

Normales (neutrales) Zinksulfid,

Die älteren Darstellungsweisen dieses Salzes bestanden im Auflösen von metallischem Zink, von Zinkoxyd oder auch Zinkkarbonat in schwefliger Säure, mittels Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, welches die genannten Stoffe suspendiert enthielt. Im Jahre 1870 empfahl Ch. R. Tichborne die Bereitung des Salzes durch doppelte Umsetzung zwischen Zinksulfat und Natriumsulfid, entsprechend der Gleichung:

Die beiden Salze sind in äquimolekularen Mengen anzuwenden, und zwar gelangen beide stets in krystallwasserhaltigem Zustande zur Wägung; von Zinkvitriol, $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, sind 286,6 Teile, von Natriumsulfid, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, aber 251,6 Teile erforderlich. Es zeigt aber das „Natrium sulfurosum“ des Handels nicht genau diese Zusammensetzung, sondern weicht einerseits im Wassergehalte ab (mit 10 Molekülen Krystallwasser), andererseits enthält es nicht selten größere oder geringere Mengen von Natriumsulfat, dessen Menge bei längerer Aufbewahrung erheblich zunimmt. Man geht daher am sichersten, den Gehalt des Präparates an wasserfreiem Sulfid durch jodometrische Bestimmung festzustellen und die entsprechende Menge desselben in Anwendung zu bringen.

So wurden, um ein Beispiel anzuführen, von dem mir zur Verfügung stehenden, schon etwas alten Präparate, nachdem die ganze Menge von etwa 1 kg grob zerstoßen und gut gemischt worden war, 10 g abgewogen und auf 1 l gelöst. 50 ccm dieser Lösung verbrauchten 12,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung; eine Wiederholung des Versuches mit 100 ccm der Lösung hatte das gleiche Ergebnis, indem nunmehr genau die doppelte Menge, 25,2 ccm Jodlösung, verbraucht wurde.

Nach der Gleichung $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$ entspricht $\text{J}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3$, also $\text{J} = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2}$. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung enthält $\frac{\text{J}}{10\,000}$ und entspricht mithin $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2 \cdot 10\,000} = \frac{125,9}{20\,000} = 0,0063 \text{ g Na}_2\text{SO}_3$.

Für das kristallisierte Salz $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich analog 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung = 0,01258 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Je 50 ccm der Lösung (entsprechend 0,2 g des Salzes) enthielten demnach $12,6 \times 0,0063 = 0,07938$ g oder 39,69 Proz. Na_2SO_3 , oder $12,6 \times 0,01258 = 0,15851$ g oder 79,26 Proz. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. In runder Zahl enthielt also das Salz 40 Proz. Natriumsulfit, Na_2SO_3 .

Zur Darstellung des Zinksulfits nach Tichborne's Verfahren wurden 28,7 g kristallisierten Zinkvitriols (= $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht) und 31,5 g 40 proz. Natriumsulfits (entsprechend 12,6 g oder $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht Na_2SO_3) in Wasser auf je 100 ccm gelöst und die so erhaltenen Normallösungen beider Salze zusammengegossen. Die Lösung blieb zunächst klar, nach etwa einer Viertelstunde aber begann die Abscheidung eines Niederschlages, der in verschiedenen Darstellungen bald feinpulverig, bald gröber sandig war und auch wohl größere Krystallkörner enthielt.

Diese Niederschläge bestanden, wie die unten mitgeteilten Analysen beweisen, aus krystallwasserhaltigem, normalem Zinksulfit.

Bei der Darstellung dieses Salzes war die Beobachtung gemacht worden, daß die klare, konzentrierte Lösung, welche, wie oben angeführt, sich selbst überlassen, etwa erst nach einer Viertelstunde sich zu trüben begann, sofort einen reichlichen Niederschlag lieferte, wenn sie zum Sieden erhitzt, und ebenso, wenn sie in ihr mehrfaches Volum kaltes Wasser gegossen wurde. Dies deutete auf die Bildung basischer Salze unter den erwähnten Bedingungen hin, und es wurde daher zur genaueren Erforschung des Vorganges die Methode der Darstellung entsprechend abgeändert.

Zunächst wurden wieder 28,7 g Zinkvitriol und 31,5 g Natriumsulfit auf je 100 ccm gelöst, die Lösungen aber diesmal getrennt zum Sieden erhitzt und siedend zusammengegossen. Nach wenigen Sekunden fiel ein reichlicher, weißer Niederschlag, der durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen und sodann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Wie die Analyse ergab, bestand er nicht aus dem normalen Sulfit, ZnSO_3 , sondern aus dem unten beschriebenen basischen Salze I.

Der Versuch wurde ferner dahin abgeändert, daß 28,7 g Zinkvitriol und 31,5 g Natriumsulfit auf je 1 l gelöst und diese Zehntelnormallösungen vereinigt wurden.

Die Reaktion verlief hier innerhalb geringer Temperaturintervalle in verschiedener Weise. Bei der ersten Darstellung hatten die gemischten Lösungen die Temperatur des geheizten Raumes, etwa 15°; die Lösung blieb zunächst klar, trübte sich dann sehr allmählich und hatte nach 36 Stunden einen leichten, flockigen Niederschlag abgeschieden, während aus der davon abfiltrierten Lösung sich beim Kochen noch eine geringe Menge eines Salzes abschied, das, wie die Hauptmenge, nicht aus dem normalen Zinksulfit, sondern aus dem unten näher zu besprechenden basischen Salze II bestand.

Bei einer Wiederholung des Versuches unter gleichen Konzentrationsbedingungen, aber bei erheblich niedriger Temperatur (zwischen 2 und 5°) zeigte sich ein abweichendes Verhalten. Die Lösung blieb viele Stunden lang klar und setzte erst im Verlaufe von vier Tagen eine geringe Menge

harter, durchscheinender Krystallkörner ab, welche aus normalem Zinksulfid bestanden, während die überstehende klare Flüssigkeit beim Sieden einen reichlichen Niederschlag des basischen Salzes II lieferte.

Das bei der Analyse der verschiedenen Salze eingehaltene Verfahren war das nachstehende:

I. Zinkbestimmung.

Die abgewogene Substanz wurde unter Zusatz von verdünnter Salzsäure in Wasser gelöst, die Lösung zur Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure mit Jodlösung oxydiert, das Zink aus kochender Lösung durch Natriumkarbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

II. Bestimmung der schwefligen Säure.

1. Gewichtsanalytisch: Die abgewogene Menge des Salzes wurde in viel Wasser suspendiert und nun von einer Auflösung von schwefelsäurefreiem Brom in Salzsäure zugefügt, bis die Lösung dauernd rotgelb gefärbt erschien, wobei Sorge getragen wurde, daß stets Brom im Überschuß vorhanden war. Nach dem Wegkochen des überschüssigen Broms wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt und als Baryumsulfat gewogen.

Es war bei diesem Verfahren einem Verlust an schwefliger Säure vorgebeugt, da die beiden Reaktionen

unmittelbar nacheinander verlaufen mußten.

2. Maßanalytisch: Zur maßanalytischen Bestimmung der schwefligen Säure diente $1/10$ -Normaljodlösung. Fügt man zu in Wasser suspendiertem Zinksulfid Jodlösung, so tritt im Anfang nur sehr langsam die Bindung des Jodes, bezw. die Entfärbung der erst gebildeten Jodstärke ein, wegen der geringen Löslichkeit des Sulfids in Wasser; im Maße jedoch, wie sich durch die Reaktion Jodwasserstoffsäure bildet, schreitet die Umsetzung rascher vor, da die entstandene freie Säure ihrerseits lösend auf das noch vorhandene Zinksulfid wirkt:

Sehr viel rascher verläuft jedoch die Reaktion, wenn zu der in viel Wasser (auf 0,5 g Substanz etwa 200 bis 250 ccm) verteilten Substanz erst etwas Jodlösung und dann einige Kubikcentimeter verdünnter Salzsäure zugegeben und dann mit Jodlösung ausstitriert wird.

Nach der Gleichung

entspricht $1\text{J} = \frac{\text{H}_2\text{SO}_3}{2}$ also auch $= \frac{\text{SO}_3}{2}$ und $\frac{\text{SO}_2}{2}$; 1 ccm $1/10$ -Normaljodlösung $= \frac{\text{J}}{10000} = \frac{\text{H}_2\text{SO}_3}{20000}$ oder $\frac{\text{SO}_3}{20000}$ und $\frac{\text{SO}_2}{20000}$.

Die Berechnung geschah der leichten Übersichtlichkeit halber auf den hypothetischen Rest der schwefligen Säure SO_3 unter Zugrundelegung der Beziehung

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Normaljodlösung} = \frac{79,86}{20000} = 0,004 \text{ g } \text{SO}_3.$$

Analyse der aus verdünnter Lösung bei 2 bis 50 ausgeschiedenen Krystalle. Dieselben erwiesen sich qualitativ frei von Schwefelsäure, da die salzsaure Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum nicht getrübt wurde.

Zinkbestimmung: 0,6350 g Substanz lieferten 0,2805 g ZnO , entsprechend 0,22513 g oder 35,45 Proz. Zn.

Schweflige Säure: 0,5676 g ergaben 0,6942 g BaSO_4 , entsprechend 0,2383 g oder 41,98 Proz. SO_3 .

0,4038 g verbrauchten 42,16 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung = 0,16864 g oder 41,76 Proz. SO_3 .

0,4010 g verbrauchten 41,80 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung = 0,16720 g oder 41,69 Proz. SO_3 .

Hieraus berechnet sich für Zn und SO_3 das Atomverhältnis 1,04 : 1, woraus zweifellos hervorgeht, daß das normale Salz ZnSO_3 vorlag. Der Rest von 22,74 Proz. als Wasser berechnet, ergibt 2,413 Moleküle H_2O ; der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 100° betrug von 0,4047 g = 0,0964 g oder 23,82 Proz., was mit der für $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser berechneten Menge von 23,65 Proz. sehr gut übereinstimmt. Die qualitative Untersuchung des Rückstandes ergab jedoch, daß dieses nahe Zusammenfallen der beiden Werte ein mehr zufälliges war, insofern das getrocknete Salz einen Gehalt an Schwefelsäure aufwies, der offenbar von einer tiefer gehenden Zersetzung herrührte, auf deren Natur weiter unten näher eingegangen werden soll.

Die hier gemachte Wahrnehmung, daß das krystallisierte Salz schon beim Erhitzen auf 100° sein Krystallwasser verliert, steht im Widerspruch mit den Angaben von Heuston und Tichborne, wonach das Zinksulfid nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzen soll.

Das aus konzentrierter (normaler) kalter Lösung gefällte Salz wurde zunächst nur durch Pressen zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit, um die beim Auswaschen mit Wasser möglicherweise eintretende Bildung von basischem Salz zu vermeiden.

Zink: 0,7075 g Substanz ergaben 0,2950 g ZnO , entsprechend 0,2368 g oder 33,47 Proz. Zn.

Schweflige Säure: 0,4835 g Substanz verbrauchten 48,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,19568 g oder 40,47 Proz. SO_3 .

Aus diesen beiden Bestimmungen berechnet sich das Atomverhältnis $\text{Zn} : \text{SO}_3 = 1,014 : 1$, wonach der Niederschlag offenbar aus neutralem Zinksulfid, ZnSO_3 , bestand. Er wurde nun mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen und wieder analysiert.

Zink: 0,4930 g Substanz ergaben 0,2345 g ZnO, entsprechend 0,18821 g oder 38,17 Proz. Zn.
 Schweflige Säure: 0,4895 g gaben 0,6280 g BaSO₄, entsprechend 0,2156 g oder 44,04 Proz. SO₂.
 0,3190 g Substanz verbrauchten 35,0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1400 g oder 43,89 Proz. SO₂.

In dem so gereinigten Salze stellt sich das Atomverhältnis zwischen Zn und SO₂ wie 1,065 : 1, wonach das Salz zum weitaus größten Teile zwar noch aus dem normalen Salze ZnSO₃ besteht, dem sich aber schon etwas basisches, durch das Auswaschen entstandenes Salz beigemischt hat.

Die Angaben über den Wassergehalt des normalen Zinksulfits gehen bei den verschiedenen Autoren auseinander; die Mehrzahl derselben nimmt 2 Moleküle H₂O darin an,¹ Rammelsberg² $2\frac{1}{2}$, Heuston und Tichborne endlich 2 und 3 Moleküle, je nach der Temperatur, bei welcher getrocknet wurde. Von den von mir untersuchten Zinksulfiten entspricht das aus konzentrierterer (normaler) Lösung gefallene mehr der ersten, das aus verdünnter (zehntelnormaler) Lösung abgeschiedene aber der zweiten Formel, so daß es den Anschein hat, als ob wenigstens diese beiden wirklich bestehen.

ZnSO ₃ · 2H ₂ O		Berechnet	Gefunden	
		Proz.	Proz.	
Zn	65,1	35,99	38,17	—
SO ₂	79,86	44,15	44,04	43,89
2H ₂ O	35,92	19,86	—	—
	180,88	100,00		
ZnSO ₃ · $2\frac{1}{2}$ H ₂ O (= 2ZnSO ₃ · 5H ₂ O)		Berechnet	Gefunden	
		Proz.	Proz.	
Zn	65,1	34,29	35,45	—
SO ₂	79,86	42,06	41,98	41,76
$2\frac{1}{2}$ H ₂ O	44,90	23,65	23,82	—
	189,86	100,00		

Das normale Zinksulfit ist in Wasser nur sehr wenig löslich (nach Heuston und Tichborne nur 0,16 in 100 Wasser); beim Kochen mit Wasser gehen erhebliche Mengen schwefliger Säure weg, während gleichzeitig das basische Salz II gebildet wird.

Basisches Zinksulfit I.

Beim Zusammengießen gleicher Volumina siedender Normallösungen von Zinkvitriol und Natriumsulfit (28,7 g ZnSO₄ · 7H₂O und 31,5 g 40proz. Natriumsulfits auf je 100 ccm gelöst) entstand, wie schon oben erwähnt, nach Verlauf kaum einer Minute eine Fällung, welche durch mehrmaliges Dekantieren mit kaltem Wasser gewaschen, auf dem Saugfilter gesammelt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

¹ Muspratt, Lieb. Annalen 50, 283; Fordos und Gélis, Journ. prakt. Chem. 31, 402; Koene, Berz. Jahresb. 24, 162.

² Pogg. Annalen 67, 252.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Zink: 0,6325 g lieferten 0,3885 g ZnO, entsprechend 0,31182 g oder 49,30 Proz. Zn.
 Schweflige Säure: 0,3030 g ergaben 0,2840 g BaSO₄, entsprechend 0,09750 g oder 32,18 Proz. SO₃.
 0,3340 g brauchten 27,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1084 g oder 32,42 Proz. SO₃.

Als Atomverhältnis ergibt sich hieraus Zn:SO₃ wie 1,872:1, es liegt also ein annähernd einfach basisches Salz vor. Berechnet man das Zink, soweit es nicht als Sulfid gebunden ist, auf Zinkhydroxyd, den Rest des Salzes aber als Wasser, so ergibt sich fast genau die Zusammensetzung 8ZnSO₃ · 7Zn(OH)₂ · 7H₂O.

Eine direkte Wasserbestimmung durch Verbrennen mit Bleichromat lieferte aus 0,5873 g Substanz 0,0655 g oder 11,15 Proz. Wasser.

8ZnSO ₃ · 7Zn(OH) ₂ · 7H ₂ O		Berechnet Proz.	Gefunden Proz.	
15Zn	976,5	49,27	49,30	—
8SO ₃	638,88	32,34	32,18	32,42
14H ₂ O	251,44	12,73	11,15	—
7O	111,72	5,66	—	—
	1978,54	100,00		

Die Bildung eines basischen Salzes verriet sich bei der Darstellung leicht dadurch, daß die gemischten Lösungen beider Komponenten stark saure Reaktion und den Geruch nach schwefliger Säure annahmen. Aus der heißen Mutterlauge schieden sich beim Erkalten einige Krystalle von normalem Zinksulfid ab, welche offenbar der lösenden Wirkung der freigesetzten Säure auf einen Teil des basischen Sulfits ihre Entstehung verdankten.

Die Darstellung wurde ferner dahin abgeändert, daß auf 1 Molekül Zinksulfat 2 Moleküle Natriumsulfid und beide in doppelt normaler Lösung zur Anwendung kamen; auch hier schied sich nach kurzer Zeit aus dem heißen Gemisch ein reichlicher Niederschlag aus. Die Analyse desselben ergab:

Zink. 0,5013 g lieferten 0,3038 g ZnO = 0,2438 g oder 48,64 Proz. Zn.
 Schweflige Säure. 0,5013 g verbrauchten 43,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1748 g oder 34,85 Proz. SO₃.
 0,4075 g = 35,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1416 g oder 34,77 Proz. SO₃.
 0,4055 g = 35,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1416 g oder 34,92 Proz. SO₃.

Hier stellt sich das Atomverhältnis zwischen Zink und schwefliger Säure wie 1,712:1, das Salz ist demnach weniger basisch als jenes der ersten Darstellung. Es deutet dies darauf hin, daß mit der Konzentration, also der Wassermenge, die Zusammensetzung des Salzes etwas variiert, und zwar in der Richtung, daß mit zunehmender Verdünnung das Produkt basischer wird.

Angesichts dieser Veränderlichkeit, je nach den Versuchsbedingungen, ist es wohl gestattet, für die Zusammensetzung des Salzes an Stelle der Formel $8\text{ZnSO}_3 \cdot 7\text{Zn(OH)}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ die einfachere $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu setzen, wobei allerdings zunächst unentschieden gelassen werden muß, ob ein wirkliches Doppelsalz dieser Formel vorliegt oder eine Mischung des normalen Sulfits mit dem unten zu besprechenden basischen Sulfite II.

Gegen die letztere Auffassung spricht die Beobachtung, daß das Wasser dieser Verbindung auch bei 100° noch nicht entweicht, während es von dem normalen Sulfite bei dieser Temperatur leicht abgegeben wird.

Gegenüber der berechneten Zusammensetzung des Doppelsalzes $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen die gefundenen Werte einen Mindergehalt an Zink und einen Mehrgehalt an schwefliger Säure, was sich durch einen Gehalt des Salzes an normalem Sulfite erklären läßt.

Berechnet für		Gefunden:			
$\text{ZnSO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} :$		I		II	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
2Zn	130,2	49,70	—	49,30	—
SO ₃	79,86	30,49	32,42	32,18	34,85
2OH	33,92	12,95	—	—	—
H ₂ O	17,96	6,86	—	5,58	—
	261,94	100,00			

Basisches Zinksulfite II.

Beim Zusammenmischen zehntelnormaler Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfite bei mittlerer Zimmertemperatur entstand, wie schon oben bei der Darstellung des normalen Salzes erwähnt wurde, ein voluminöser, leichter Niederschlag, der nach mehrmaligem Dekantieren mit kaltem Wasser auf dem Saugfilter gesammelt und so lange gewaschen wurde, bis das mit Salzsäure angesäuerte Waschwasser sich auf Zusatz von Chlorbaryum nicht mehr trübte. Der über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Niederschlag wurde analysiert.

Zink: 0,5449 g ergaben 0,3730 g ZnO, entsprechend 0,29938 g oder 54,94 Proz. Zn.

Schweflige Säure: 0,4030 g ergaben 0,3040 g BaSO₄, entsprechend 0,10437 g oder 25,90 Proz. SO₃; 0,8260 g brauchten 52,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,2116 g oder 25,60 Proz. SO₃.

0,4030 g brauchten 25,75 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,10296 g oder 25,55 Proz. SO₃.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis zwischen Zink und schwefliger Säure wie 2,602:1, es lag demnach ein stark basisches Salz, und nicht, wie zunächst zu erwarten war, das normale Sulfite vor.

Aus der von diesem Niederschlage abfiltrierten Lösung schied sich beim Sieden noch eine geringe Menge eines Niederschlags aus, der gleichfalls gewaschen und untersucht wurde. Die Analyse ergab:

Zink: 0,4100 g Substanz lieferten 0,2815 g ZnO , entsprechend 0,2259 g oder 55,11 Proz. Zn.
 Schweflige Säure: 0,4100 g brauchten 26,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1064 g oder 25,95 Proz. SO_3 .
 0,5012 g lieferten 0,3787 g BaSO_4 , entsprechend 0,1300 g oder 25,94 Proz. SO_3 .

Das durch Kochen aus der Mutterlauge gefällte Salz ist mithin identisch mit dem aus der kalten Lösung erhaltenen.

Wie ferner schon oben erwähnt wurde, lieferten die gemischten Zehntelnormallösungen von Zinkvitriol und Natriumsulfit beim längeren Stehen in sehr niedriger Temperatur Krystalle von normalem Zinksulfit, die überstehende Flüssigkeit aber beim Sieden einen reichlichen Niederschlag. Dieser wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen und zunächst im Vakuum, dann bei 100° getrocknet. Die Analyse desselben ergab:

Zink: 0,4043 g Substanz lieferten 0,2800 g ZnO , entsprechend 0,22473 g oder 55,58 Proz. Zn.
 Schweflige Säure: 0,5002 g ergaben 0,3805 g BaSO_4 , entsprechend 0,13046 g oder 26,06 Proz. SO_3 .
 0,4028 g brauchten 25,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1036 g oder 25,71 Proz. SO_3 .
 0,3020 g brauchten 19,25 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,7700 g oder 25,50 Proz. SO_3 .

Das Salz besitzt somit die gleiche Zusammensetzung wie die Produkte der beiden anderen Darstellungen. Dies legte den Gedanken nahe, daß in ihm überhaupt das Endprodukt der Einwirkung von Wasser auf Zinksulfit vorliegt. War diese Annahme richtig, so mußte das gleiche Salz beim Behandeln des normalen Zinksulfits wie auch des basischen Zinksulfits I mit viel Wasser entstehen. Der Versuch bestätigte dies vollständig.

Das aus konzentrierter Lösung in der Kälte gefällte normale Sulfit wurde etwa eine halbe Stunde lang mit der 250fachen Menge Wasser gekocht, ausgewaschen und getrocknet.

Schweflige Säure: 0,5790 g Substanz brauchten 38,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1540 g oder 26,57 Proz. SO_3 .
 0,4970 g brauchten 32,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1316 g oder 26,48 Proz. SO_3 .

Ebenso lieferte das aus heißer, normaler Lösung gefällte basische Salz I bei halbstündigem Sieden mit der etwa 200fachen Menge Wasser das basische Salz II, wie die nachstehenden Bestimmungen zeigen.

Schweflige Säure: 0,4098 g brauchten 26,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1064 g oder 25,96 Proz. SO_3 .
 0,4082 g brauchten 26,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, entsprechend 0,1060 g oder 25,99 Proz. SO_3 .

Die verschiedenen Analysen dieses Salzes hatten also ergeben:

Zink: 54,94, 55,11, 55,58 Proz.; Mittel (aus Salz von drei verschiedenen Darstellungen) 55,21 Proz.

Schweflige Säure: 25,90, 25,60, 25,55, 25,95, 25,94, 26,06, 25,71, 25,50, 26,57, 26,48, 25,99, 25,96; Mittel aus 12 Bestimmungen mit Material von fünf verschiedenen Darstellungen 25,93 Proz.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachste Formel des Salzes $5 \text{ ZnSO}_3 \cdot 8 \text{ Zn(OH)}_2$, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

$5 \text{ ZnSO}_3 \cdot 8 \text{ Zn(OH)}_2$		Berechnet:	Gefunden:
		Proz.	Proz.
5Zn	846,30	55,79	55,21
5SO ₃	399,30	26,32	25,93
160H	271,36	17,89	—
1516,96		100,00	—

Die bemerkenswerte Übereinstimmung der Präparate verschiedener Darstellungsverfahren hinsichtlich ihrer Zusammensetzung weist darauf hin, daß hier in der That ein bestimmtes Doppelsalz vorliegt. Vielleicht ist es erlaubt, statt der obigen, etwas komplizierten Formel die einfachere $2 \text{ ZnSO}_3 \cdot 3 \text{ Zn(OH)}_2$ zu setzen. Dieselbe würde verlangen:

$2 \text{ ZnSO}_3 \cdot 3 \text{ Zn(OH)}_2$		Berechnet:	Gefunden:
		Proz.	Proz.
5Zn	325,5	55,45	55,21
2SO ₃	159,72	27,21	25,93
60H	101,76	17,34	—
586,98		100,00	—

Das basische Zinksulfid II würde dann dem gewöhnlichen basischen Zinkkarbonat, $2 \text{ ZnCO}_3 \cdot 3 \text{ Zn(OH)}_2$, entsprechen, wie ja auch in der Bildungsweise und dem Verhalten dieser Zinksulfite die Analogie mit den Zinkkarbonaten unverkennbar hervortritt.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Werden Zinksulfat und Natriumsulfid in molekularem Verhältnis in konzentrierter (normaler) Lösung in der Kälte zusammengebracht, so fällt nach etwa 15 bis 20 Minuten das normale Zinksulfid, $\text{ZnSO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (vielleicht auch $2\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$) aus. Die gleiche Verbindung scheidet sich bei sehr niedriger Temperatur aus einem Gemisch der verdünnten (zehntelnormalen) Lösungen der beiden Salze in Krystallkörnern aus, jedoch erst nach längerer Zeit.

2. Werden die konzentrierten (normalen) Lösungen der beiden Salze heiß zusammengegossen, so fällt nach wenigen Augenblicken ein dichter Niederschlag eines basischen Salzes, welches annähernd der Formel $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (genauer $8 \text{ ZnSO}_3 \cdot 7 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) entspricht.

3. Beim Zusammenbringen von Zinksulfat und Natriumsulfid in verdünnter (zehntelnormaler) Lösung bei mittlerer Temperatur oder in

der Wärme, beim Erhitzen verdünnter Zinksulfidlösungen für sich oder beim Verdünnen konzentrierter mit viel Wasser fällt ein sehr voluminöser Niederschlag des basischen Zinksulfits, $2\text{ZnSO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ (genauer $5\text{ZnSO}_3 \cdot 8\text{Zn}(\text{OH})_2$), das dem gewöhnlichen basischen Zinkkarbonat, $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ entspricht. In das gleiche basische Salz werden das normale und das einfach basische Zinksulfit beim andauernden Kochen mit Wasser übergeführt.

Bestimmung des Zinksulfits in Verbandstoffen.

Als Träger des Zinksulfits für Verbandzwecke hat bis jetzt wohl nur die Verbandgaze Verwendung gefunden. Dieselbe kann je nach der Bereitungsweise die eine oder die andere der oben beschriebenen Verbindungen enthalten. Wenn nach der Vorschrift von Heuston und Tichborne die Gaze mit der Mischung der heißen konzentrierten Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfit getränkt und dann zwischen geheizten Walzen durchgezogen wird, so enthält sie wohl vorzugsweise das einfach basische Salz I, durch geeignete Abänderung des Verfahrens läßt sich jedoch auch das anderthalbfach basische Sulfit II auf der Faser erzeugen. Welche dieser Verbindungen in einer fertigen Gaze enthalten ist, läßt sich natürlich nur entscheiden, wenn sowohl die schweflige Säure, als das Zink in derselben bestimmt worden sind, was im wesentlichen in der oben beschriebenen Weise auszuführen wäre. Für die meisten Zwecke dürfte es aber genügen, die Menge der schwefligen Säure in dem Verbandstoffe zu ermitteln.

Es geschieht dies am einfachsten und mit genügender Genauigkeit in der Weise, daß ein nicht zu kleines Stück der Gaze abgemessen oder abgewogen wird, je nachdem der Gehalt auf die Fläche oder das Gewicht des Verbandstoffes bezogen werden soll. Die in fingerlange Streifen zerschnittene Probe wird in ein geräumiges Becherglas gebracht, mit etwa 200 bis 250 ccm Wasser übergossen, klare, dünne Stärkelösung oder auch Jodzinkstärkelösung als Indikator zugefügt und nun, nach Zugabe einiger Kubikcentimeter verdünnter Salzsäure, mit $1/10$ -Normaljodlösung auf Blaufärbung titriert. Die Bindung des Jodes erfolgt beim Umrühren der Zeugstreifen mit dem Glasstabe stets rasch, solange noch schweflige Säure zugegen ist, und der Endpunkt der Reaktion läßt sich sehr scharf erkennen.

Unbedingt nötig ist, wie schon früher erwähnt, der Säurezusatz nicht, da die zunächst nur in sehr geringer Menge bei der Reaktion gebildete Jodwasserstoffsäure lösend auf die Zinksulfite wirkt und so der Prozeß eine wachsende Beschleunigung erfährt:

doch verläuft auf Zugabe von Salzsäure der Vorgang erheblich rascher.

Der Berechnung ist zu Grunde zu legen, daß je 1 ccm $1/10$ -Normaljodlösung 0,0032 g SO_2 entspricht, nach der Gleichung:

mithin $J = \frac{\text{SO}_2}{2}$, und da 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung $\frac{J}{10000}$ enthält, so entspricht dies $\frac{\text{SO}_2}{2 \cdot 10000} = \frac{63,9}{20000} = 0,003195$ oder rund 0,0032 g.

Die Probenahme geschieht wohl am sichersten in der Weise, daß man von verschiedenen Stellen der Gaze größere Stücke abmißt und abschneidet und diese wägt, um so das Verhältnis zwischen Fläche und Gewicht festzustellen; von diesen Proben werden schmalere Streifen abgeschnitten, gemischt, zusammen gewogen und untersucht.

Nachstehend gebe ich die Resultate der Untersuchung zweier von mir dargestellter Zinksulfitzazen.

1. Von drei verschiedenen Stellen Proben entnommen; 1000 qcm wogen 70 g. Von den zerschnittenen Proben wurden 0,7 g, entsprechend 100 qcm Gaze, abgewogen, mit $\frac{1}{4}$ Liter Wasser übergossen, Jodzinkstärke und 2 ccm verdünnte Salzsäure zugefügt und $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zugegeben.

Verbraucht wurden in drei auf einander folgenden Versuchen¹

für Probe 1	19,2 ccm	$\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung
für Probe 2	16,0	"
für Probe 3	16,4	"

Mittel 17,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung.

Die Gaze enthielt mithin $17,2 \times 0,0032 = 0,05504$ Schwefligsäureanhydrid auf 100 qcm oder 0,7 g, also 5,504 g auf 1 qm oder 7,86 g in 100 g der Gaze. Da das Gewicht eines Liters Schwefeldioxyd 2,862 g beträgt, so würde 1 qm dieser Gaze annähernd 2 l, und 100 g (= 14 286 qcm) 2,7 l desselben enthalten.

2. Von einem Stück von 50 cm Breite wurden 20 cm abgemessen; die abgeschnittene Probe von $50 \times 20 = 1000$ qcm Flächeninhalt wog 4,2 g. Von verschiedenen Stellen wurden Streifen abgeschnitten, gemischt und auf einer feineren Handwage 0,5 g abgewogen.

Diese brauchten, wie oben untersucht, 24,1 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung, enthielten mithin $24,1 \times 0,0032 = 0,07712$ g SO_2 . Es entspricht dies einem Gehalt von 15,424 g in 100 Gewichtsteilen oder 6,48 g im Quadratmeter (= 42 g).

Die Division dieser Zahlen durch das Gewicht eines Liters Schwefeldioxyd 2,862 g ergibt die Menge des in der Gaze enthaltenen Schwefligsäureanhydrids:

$$\frac{15,424}{2,862} = 5,39 \text{ l in 100 g oder } \frac{6,48}{2,862} = 2,26 \text{ l im Quadratmeter.}$$

Die imprägnierte Verbandgaze sowohl, als die verschiedenen Zinksulfite selbst, halten sich in trockenem Zustande an der Luft monatelang unverändert. Beim Trocknen der feuchten Niederschläge in der Wärme kann unter Bildung basischer Verbindungen Abspaltung von

¹ Die Proben wurden hier getrennt untersucht, um ein Urteil über den Grad der Gleichmäßigkeit der Imprägnierung zu gewinnen.

schwefliger Säure und sekundär Bildung von Schwefelsäure bzw. Sulfat eintreten.

Über die zweckmäßigste Art der Imprägnierung der Gaze, namentlich hinsichtlich der Stärke der Sättigung, sowie der chemischen Form des Zinksulfits sind noch Erfahrungen am Krankenbett zu sammeln, wie ja auch über die Wirkung und den Wert des Zinksulfits als Antisepticum zur Zeit ein endgültiges Urteil noch nicht gefällt werden kann. Zum Schlusse möchte ich noch hervorheben, daß ich Herrn Professor Dr. P. Bruns für die erste Mitteilung der Abhandlung von Heuston und Tichborne sowie für die Überlassung von Sulfitzgaze, Herrn stud. Schliemann aber für seine Mitwirkung bei einigen Versuchen und Analysen zu Dank verpflichtet bin.

Tübingen, den 29. Mai 1891.