

## UIT DE PRAKTIJK

### HET VEROUDEREN VAN ZINKOXYDE IN VERBAND MET HET GEBRUIK DAARVAN VOOR VULMATERIAAL.

In het December-nummer doet de heer *H. Niemeyer* verslag van zijn „ervaring bij het bereiden van eugenol-zinkoxyde vul-ling”, gelijk het door schrijver dezès op blz. 412 e. v. van den vorigen jaargang onder de aandacht der lezers was gebracht. Deze ervaring kwam hierop neer, dat een „nieuwe” voorraad Zn O, hoe stijf ook aangemengd, op de glasplaat niet meer hard werd, welk verschijnsel de schrijver ook waarnam bij het aanmaken van fletcher-cement. De apotheker, die den „nieuwen” voorraad zinkoxyde had geleverd kon zich als eenige oorzaak denken, dat deze fijner gezeefd was dan de vroeger gebruikte.

Dit door den heer N. gesignaleerde gedrag van zinkoxyde is van voldoende praktisch belang om er ter verklaring een oogenblik bij stil te staan. Wellicht zullen meerdere collega's met hun „fletcher”-poeder soortgelijke ondervinding hebben opgedaan.

Wat toch is het geval? Zuiver zinkoxyde is in versch bereiden toestand een *zacht, fijn*, wit poeder, dat o. a. verkregen wordt door in retorten zink te verbranden, waaruit zich bij aanraking met een luchtstroom zinkoxyde als een vlokkig poeder in de aansluitende gangen neerslaat.

Stelt men dit fijnpoederige Zn O aan de lucht bloot, d. w. z. wordt het niet van de lucht afgesloten bewaard, dan treedt een zichtbare verandering op: het oorspronkelijk fijne poeder wordt korrelig, welke korreling op den duur steeds grover wordt.

Gebruikt men dit zinkoxyde voor het aanmengen van cement, b.v. fletcher, dan blijkt in de eerste plaats dat het aanroeren

niet zoo vlot meer verloopt, doch tevens, dat het hardworden veel meer tijd vereischt en het eenmaal gebonden cement een veel geringere sterkte bezit. Het Zn O heeft dus kennelijk een scheikundige verandering ondergaan, waardoor wij niet meer met zuiver zinkoxyde te doen hebben. Zoo is het ook.

In alle chemische werken vindt men als eigenschap van deze stof vermeld, dat het, blootgesteld aan de lucht, daaruit onder begunstiging van het vochtgehalte gemakkelijk koolzuur opneemt, waarbij het overgaat in basisch zinkcarbonaat,  $2 \text{ZnCO}_3 + 3 \text{Zn(OH)}_2$ . Deze vorming van basisch zinkcarbonaat nu, openbaart zich in het korrelig worden van het oorspronkelijk zachte, fijne poeder. Heeft men een dergelijke „verouderde” grondstof, dan is het geen zinkoxyde, doch een mengsel van zinkoxyde en basisch zinkcarbonaat, waarvan het laatste voor ons doel ten eenen male onbruikbaar is.

Met deze feiten voor oogen zijn de ervaringen van den geachten inzender gemakkelijk te verklaren. De „nieuwe” voorraad zinkoxyde, die hij ontving was niet nieuw doch oud, wat duidelijk blijkt uit de verklaring des apothekers, dat het gezeefd was; de massa waarvan het verstrekte preparaat stamde was korrelig geworden. Het spreekt, dat het gezeefde, dus *minder* korrelige Zn O (afhankelijk van de maasgrootte der zeef) daarom nog geen zuiver zinkoxyde meer was.

De leverancier van den heer N. had hem dan ook niet grofkorreliger poeder ter contrôle moeten zenden, daar dit nog meer verweerd was, doch ongezeefd zinkoxyde, d.w.z. het poeder, zooals het in versch bereiden staat is en de zeef niet van noode heeft.

Een eenvoudige scheikundige proef op de zuiverheid ten opzichte van carbonaat, zooals die ook in de Pharmacopoe gegeven wordt, is de volgende. Strooit men in ongeveer 30% azijnzuur wat zuiver zinkoxyde, dan lost het zonder opbruisen op, is het echter met carbonaat vermengd, dan ziet men een duidelijke gasontwikkeling. Ook met verdund zwavelzuur laat dit zich bewerkstelligen. De verklaring is eenvoudig:

$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Hierbij gebeurt dus niets, wat met het oog waarneembaar is.

$\text{ZnCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \boxed{\text{CO}_2}$  Bij aanwezigheid van carbonaat wordt koolzuur gevormd; dat in belletjes opstijgt. Wanneer de geachte inzender de hem verstrekte kwanta poeder aldus onderzoekt, dan zal hem blijken, dat het onbruikbare preparaat een sterke opbruising vertoont.

Deze verwerking van zinkoxyde is niet alleen voor ons doel van belang; men vindt in de literatuur dan ook steeds aangegeven, dat het preparaat in goed sluitende vaten moet worden bewaard. Een apotheker, met wien ik deze kwestie besprak, deelde mij mede, dat hij zinkoxyde steeds „onder kalk” bewaart, daar de vochtigheid van de atmosfeer de voorname factor vormt, die de opname van koolzuur vergemakkelijkt, hetgeen ook reeds blijkt uit het feit, dat *basisch* carbonaat ontstaat.

Dat de heer N. met uitgloeien van het onwerkzame poeder geen verbetering verkreeg, is vreemd. Want evenals  $\text{ZnO}$  aan de lucht in basisch carbonaat overgaat, zoo kan men omgekeerd uit deze stof door verhitting zinkoxyde bereiden, wat in de praktijk ook een werkwijze is.

In Ernst Schmidt's Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie staat als bereidingswijze voor zuiver zinkoxyde aangegeven:

„Darstellung. Eine beliebige Menge trockenen, zerriebenen „Basisch-Zinkcarbonats werde in einem bedeckten Tiegel oder „irdenen Topfe, unter zeitweiligem Umrühren, so lange *schwach* „geglüht, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Erkalten, „beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure keine Entwicklung „von Kohlensäureanhydrid mehr bemerken lässt. Nach dem „Erkalten werde das Präparat sofort in wohl verschlieszbare „Gefässe gebracht:



„Basisch Zinkcarbonat                      Zinkoxyd Kohlensäureanhydrid Wasser”

Er zijn dus twee omstandigheden, die den heer N. geen resultaat deden verkrijgen. Eerstens hadden de korrels fijngemaakt moeten worden en tweedens is de gloeiing of niet voldoende lang voortgezet, of te sterk geweest. In dit laatste geval bestaat de mogelijkheid, dat het amorphe poeder overgaat in den gekristalliseerden vorm. Hiervoor is echter een zéér hooge temperatuur

vereischt, zoodat we hiermede vermoedelijk wel geen rekening behoeven te houden. Bij onvoldoende gloeiing is niet alle carbonaat weder overgevoerd in oxyde, wat door een proef als bovenvermeld is te contrôleeren.

Om nu nog even op de kwestie zelve terug te komen, of men oxydum zincicum sublimatum, dan wel het technische zinkwit (dat doorgaans vrij zuiver is) of iets van andere betiteling gebruikt, doet weinig ter zake. Hoofdvereischten zijn: een versch preparaat, dat onder vocht- en luchtafsluiting bewaard wordt. Het voorschrift om *gecalcineerd* Zn O te gebruiken voor cementpoeder, bedoelt dan ook om alle sporen van verwerking door gloeiing (zie boven) weer uit te drijven.

Wat nu ten slotte nog het gebruik van de combinatie zinkoxyde-eugenol betreft (waarmede tot mijn genoegen de heer N. gunstige resultaten bereikte), voor de tweede component i.c. kruidnagelolie geldt, gelijk ik in mijn eerste opstel reeds schreef, hetzelfde als voor het poeder. Ook oleum cariophyllorum is onder den invloed van de zuurstof uit de lucht onderhevig aan verandering: de in verscbereiden toestand *heldere, dunvloebare* olie wordt door oxydatie van het werkzame bestanddeel, de eugenol geleidelijk donkerder en dikker, tengevolge waarvan het gehalte aan eugenol ( $\pm 80\%$ ) sterk terugloopt.

Voor goede en prompte binding schaffe men zich slechts kleine kwanta ( $\pm 50$  Gram) tegelijk aan, houde de flesch goed gesloten en door inwerpen van glazen bolletjes steeds zooveel mogelijk gevuld.

Evenals bij het aanschaffen van zinkoxyde zal men steeds goed doen met zich van de kwaliteit te overtuigen. De ervaring van den heer Niemeyer (ook de mijne) leert, dat deze niet steeds aan de prudentie van den leverancier kan worden overgelaten.

B.