

5. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Zinks und seiner Verbindungen.

a) Metallisches Zink.

Schmelzp. $419,4^{\circ}$.

Siedep. 907° .

Infolge des niedrigen Siedepunktes spielt die Überführung von dampfförmigem in flüssiges Zn eine sehr wichtige Rolle. Näheres s. S. 327.

Kristallisiert hexagonal. Ob mehrere Modifikationen vorkommen, ist noch nicht einwandfrei festgestellt. Härte: 2,5. Spez. Gewicht: 6,9 bis 7,2 (gegossen); für flüssiges Zn gilt die Formel $D = 6,59 - 0,00097 (t^{\circ} - 419)$; spez. Gewicht des Dampfes (1400° ; Luft = 1): 2,36 bis 2,41.

Vollkommen reines Zink läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur schmieden und walzen; für Handelszink liegt das Temperaturoptimum der Verformbarkeit, also die Temperatur, bei der es gewalzt werden muß, bei 100 bis 150° ; bei weiterer Erhitzung wird es wieder spröde und läßt sich bei 250° pulverisieren. Über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Walzbarkeit s. S. 397.

Leitfähigkeit für den elektrischen Strom: 27,8% von der des Ag (20°); für Wärme: $\lambda = 0,270 (0^{\circ})$, $= 0,138 (500^{\circ})$. Spez. Wärme (t°): $0,9058 + 0,000044 t$ (fest); 0,121 (flüssig).

Schmelzwärme: 26 bis 28 cal./g. Verdampfungswärme bei 1 at : 436 cal./g.

Die Legierbarkeit mit anderen Metallen ist verschieden. In erster Linie interessieren hier Legierungen mit Pb, Cd, Fe, Ag, Au, in geringerem Maße solche mit Cu, Sn, Sb und Al.

Blei (s. Schaubild Bd. I, Fig. 45, S. 78): bildet mit Zn eine Mischungslücke im flüssigen Zustand, die sich beim Schmelzpunkt der Zn-reichen Legierung von ca. 1,5% bis ca. 98% Pb erstreckt; der Zn-Gehalt der bleireichen Schicht nimmt mit fallender Temperatur auf ca. 0,6 bis 1,2% ab. Die Mischungslücke wird bei Zusatz anderer Metalle, z. B. Cd, kleiner.

Cadmium (s. Fig. 89): vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustande, sehr beschränkte im festen (unter 0,25% Cd, 0,75 bis 1,0% Zn), die jedoch oberhalb der eutektischen Linie stark zunimmt. Keine Verbindung. Eutektikum mit 82,6% Cd, Schmelzp. $266^{\circ}1$).

Eisen (s. Fig. 90): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustande, vorwiegende Mischkristallbildung im festen; zwei nach der primären Kristallauscheidung entstehende Verbindungen: FeZn_3 (bzw. $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) und FeZn_7 ; der Schmelzpunkt des Zn wird bereits durch sehr geringe Fe-Zusätze sehr stark erhöht.

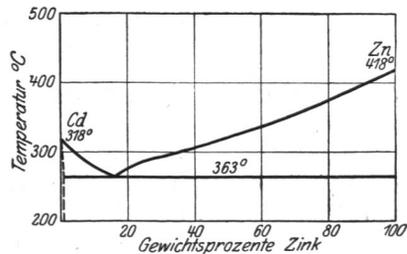


Fig. 89. Erstarrungsschaubild des Systems Zink-Cadmium. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

¹⁾ Die Angabe in Fig. 89 (363°) beruht auf einem Druckfehler.

Kupfer (s. Bd. I, Schaubild Fig. 120, S. 298); im flüssigen Zustande vollkommene Löslichkeit, eine Verbindung Cu_2Zn_3 wahrscheinlich, außerdem eine Reihe von Mischkristallen. Der Schmelzp. des Zn wird durch Cu stark erhöht. — Die Cu-Zn-Legierungen (Messing) sind technisch von größter Wichtigkeit.

Silber (s. Schaubild Bd. I, Fig. 42, S. 68): vollkommene Mischbarkeit im flüssigen Zustande, beim Erstarren eine große Zahl von Mischkristallen bildend, außerdem eine Verbindung (Ag_2Zn_3 , Schmelzp. 665°). Bekanntlich besitzt Zn für Ag ein größeres Lösungsvermögen als Pb (Zinkentsilberung!).

Gold: Vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustand; drei Verbindungen: Au_3Zn (scheidet sich bei 420° aus der festen Phase aus und zerfällt bei weiterer Abkühlung wieder), AuZn (Schmelzp. 744°) und AuZn_3 (scheidet sich bei ca. 500°

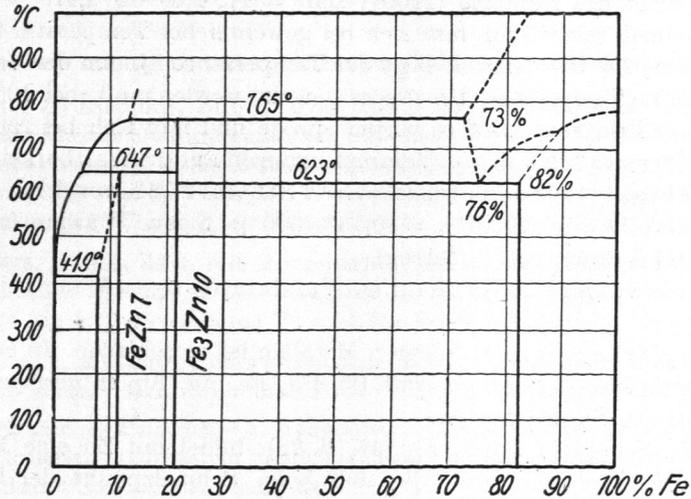


Fig. 90. Erstarrungsschaubild des Systems Zink-Eisen.
Nach Ogawa u. Murakami.

aus der festen Phase aus); ein Au-AuZn-Eutektikum (Schmelzp. 670°) mit ca. 15% Zn.

Aluminium: Noch keine vollkommene Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse. Im flüssigen Zustand vollständige Löslichkeit; Eutektikum mit 5% Al, Schmelzp. 378 bis 380° . Wahrscheinlich sekundäre Ausscheidung einer Verbindung (Al_2Zn_3) bei 443° . Löslichkeit von Al in festem Zn sehr gering (0,5 bis 0,75%), die von Zn in Al bedeutend größer (23 bis 25%).

Zinn s. S. 178.

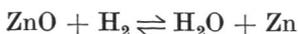
Antimon: Vollkommene Mischbarkeit im Schmelzfluß; primäre Ausscheidung von Zn_3Sb_2 (Schmelzp. 566°), sekundäre von ZnSb . Eutektikum $\text{Zn-Zn}_3\text{Sb}_2$ bei 2,2% Sb (Schmelzp. $412,5^\circ$); ein zweites Eutektikum mit 81% Sb schmilzt bei 505° .

Bei Besprechung der chemischen Eigenschaften des Zn ist zu unterscheiden zwischen absolut („spektroskopisch“) reinem Zn und einem solchen von handelsüblicher Reinheit. Während ersteres durch Lösungsmittel so gut wie gar nicht angreifbar ist (ausgenommen HNO_3), ist handelsübliches Zink ein sehr reaktionsfähiger Stoff; dies hängt wohl damit zusammen, daß es als stark elektronegatives Metall mit den meisten seiner Verunreinigungen

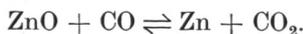
Lokalelemente zu bilden vermag. Im folgenden sollen nur die Eigenschaften von Handelszink (und Zinkstaub) erwähnt werden.

Zink überzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft mit einer dicht haftenden Schicht von wasserhaltigem basischem Karbonat, $\text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$, welches das Metall vor weiteren Angriffen schützt. Beim Erhitzen erfolgt wegen der sehr starken Affinität des Zn zu Sauerstoff, welche der von Fe fast gleichkommt, lebhaftere Oxydation zu ZnO; bei ca. 500° entzündet es sich und verbrennt mit blendender, charakteristisch blaugrün gefärbter Flamme zu sehr lockerem watteartigen Oxyd, das sich lange schwebend in der Luft hält („Zinkblumen“, „hochdisperses Rauchgel“ nach Kohlschütter, lana philosophorum, nihilum album der Alchimisten). Zinkstaub verbrennt an der Luft ohne zu schmelzen; dabei bildet sich neben ZnO wahrscheinlich auch ein Zinknitrid, Zn_5N_2 .

Reines Wasser wird durch vollkommen reines Zn nicht zersetzt, doch genügen schon sehr geringe Mengen an Verunreinigungen, um eine Zersetzung und Oxydation herbeizuführen (s. auch weiter unten). Zinkdampf wird durch Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen oxydiert, indem die bei hohen Temperaturen von links nach rechts verlaufende Reaktion

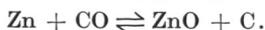


sich umkehrt. Fast genau ebenso verhält sich Zinkdampf gegenüber Kohlen-säure unter Umkehrung der Reduktionsreaktion



Damit Oxydation stattfindet, ist ein mit der Temperatur steigender Mindestgehalt an CO_2 notwendig; sie beginnt, wenn auch sehr schwach, bei 920° schon bei 1,42 % CO_2 , bei 1200° bei 2,5 % CO_2 sich bemerkbar zu machen. Starke Oxydation tritt zwischen 500 und 700° bei einem CO_2 -Gehalt von 5 % ein.

Auch Kohlenoxyd soll, wenn auch in geringem Maße, reduziert werden:



Ob der im technisch erzeugten Zinkstaub stets gefundene Kohlenstoff auf diese Reaktion zurückzuführen ist, oder auf die Zersetzung von CO nach:



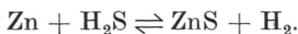
wobei met. Zn (analog dem Fe) als Kontaksubstanz wirkt, ist noch zweifelhaft.

Chlorgas reagiert nur in Gegenwart von H_2O unter Bildung von ZnCl_2 .

Schweflige Säure bewirkt in Gegenwart von CO eine Schwefelung von dampfförmigem Zn:



Mit Schwefel vereinigt sich Zn leicht zu ZnS. Das Vereinigungsbestreben ist geringer als das von Cu, Ni, Fe und Sn, stärker als das des Pb. ZnS entsteht auch bei Berührung von Zinkdampf mit Schwefelwasserstoff:



Über die Verwandtschaftsverhältnisse zu Arsen ist noch nichts bekannt.

Infolge seiner hohen Lösungstension vermag Zn die meisten Schwermetalle, auch Cd, aus ihren Salzlösungen auszufällen, wobei es selbst in Lösung geht (Laugenreinigung!). Es ist zwar elektronegativer als Wasser-

stoff, doch löst es sich in freie H⁺-Ionen enthaltenden Lösungen infolge der hohen Wasserstoffüberspannung an Zn (s. S. 420) nur in Gegenwart solcher Metalle, die eine geringere Wasserstoffüberspannung besitzen; von diesen genügen allerdings schon geringe Spuren. Handelsübliches Zink wird daher von Säuren auch in starker Verdünnung unter H₂-Entwicklung gelöst, dabei hängt die Lösungsgeschwindigkeit von Art und Menge der Verunreinigungen im Metall oder Lösungsmittel ab: Fe, Ni, Cu, Au, Ag, Bi, Pb und Sn, d. h. Metalle mit geringerer Überspannung, erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit mit Säuren ungefähr in der genannten Reihenfolge mit abnehmender Stärke; ähnlich wie Sn wirken auch As und Sb. Auch in basischen Lösungsmitteln (NaOH-, KOH-Lösung) ist unreines Zn unter H₂-Abspaltung löslich, wenn auch langsamer als in Säuren.

Von besonderer Bedeutung, auch in metallurgischer Hinsicht, ist das aus der Dampfform ausgeschiedene staubförmige Zink, der sog. Zinkstaub (meist auch in Deutschland, soweit es sich um ein Zwischenprodukt handelt, Poussiere genannt; das englische Wort „blue powder“ bezeichnet jedoch außer dem Staub auch noch alle bei der trockenen Zinkgewinnung fallenden Zinkkrätzen). Er ist infolge der äußerst geringen Teilchengröße und der sich daraus ergebenden großen Oberfläche sehr reaktionsfähig, zerlegt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und dient daher auch zur Erzeugung von Wasserstoff; je nachdem, ob sich sein Korn kolloidaler Größenordnung nähert, kann er auch „pyrophore“ Eigenschaften besitzen, d. h. sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur entzünden¹⁾. Ein Gemisch von Zinkstaub mit Schwefelblumen verbrennt, angezündet, wie Schießpulver.

Da die einzelnen Teilchen des Zinkstaubes an ihrer Oberfläche mit einem Überzug von ZnO (vielleicht auch Zn-Nitrid) bedeckt sind, der ihre Vereinigung beim Schmelzen verhindert, so ist es unmöglich, Zinkstaub allein durch Erhitzen in flüssiges Zink überzuführen; dies erfordert entweder die Anwendung eines Verschlackungsmittels für das Oxyd, wozu sich Chloride am besten eignen, oder einer mechanischen Einrichtung, durch welche die Oberflächenschicht entfernt wird. (Siehe später Verarbeitung von Zinkstaub.)

b) Zinkoxyd, ZnO.

In der Natur als Rotzinkerz oder Zinkit vorkommend, durch Fe rot gefärbt; wichtigstes Zwischenprodukt von der Abröstung der Blende, dem Kalzinieren des Galmeis sowie der sog. Anreicherungsarbeiten. Künstlich erzeugt von weißer Farbe, in der Hitze (von 250° an) citronengelb werdend; doch verschwindet die Farbe beim Abkühlen wieder, falls die Erhitzung nicht wochenlang oder bei sehr hoher Temperatur durchgeführt wurde (wichtiges Unterscheidungsmerkmal gegenüber PbO). Der Farbenumschlag ist nicht an einen Umwandlungspunkt gebunden.

Wird technisch in großem Maßstabe hergestellt und dient als amorphes „Zinkweiß“ als wertvoller, wenn auch nie vollwertiger Farbersatz für das

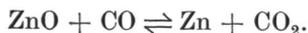
¹⁾ Ob hierbei ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine Rolle spielt, ist noch nicht eindeutig aufgeklärt.

giftige Bleiweiß. Bei längerem Erhitzen auf mindestens 1000° erfolgt unter starker Volumabnahme Übergang in den kristallinen, gelblichen Zustand. Während der Schmelzpunkt des Zinkits zu 1260° ermittelt wurde, ist ein solcher von reinem ZnO nicht bekannt. Bei Anwesenheit von Verunreinigungen, insbesondere Fe, findet jedoch bereits bei 1200 bis 1400° Sintern statt. Die Angaben über sein Verhalten beim Erhitzen auf hohe Temperaturen sind sehr widerspruchsvoll; Verdampfung tritt unterhalb 1000° jedenfalls noch nicht ein, erreicht im Luftstrom bei 1300 bis 1400° schon einen nennenswerten Betrag und erfolgt in Weißglut lebhaft; ihre Geschwindigkeit ist durchaus von der Erneuerung der Dampfphase abhängig, also im Gasstrom stärker als in ruhender Atmosphäre; der Sublimationspunkt wurde rechnermäßig zu 2350° ermittelt. Die Dissoziation ist unter den uns hier interessierenden Bedingungen so gering, daß sie keine Rolle spielt. Kristallisiert dihexagonal pyramidal, doch ist das durch Verbrennen von Zn bzw. Zn-Dampf sowie das durch Erhitzen von Zn-Verbindungen an der Luft entstehende Produkt fast stets amorph.

Spez. Gewicht je nach Herkunft und Beschaffenheit verschieden, schwankt zwischen max. 5,78 (krist.) und 5,38 (amorph). Das Litergewicht künstlich durch Verbrennen von Zinkdampf hergestellten amorphen Oxydes beträgt 0,4 bis 0,5 kg. Durch geeignete Maßnahmen, z. B. Erhitzen bei Gegenwart von Wasser oder schwachen Säuren, lassen sich daraus spezifisch schwerere Produkte mit einem Litergewicht von 1,8 bis 2 kg herstellen.

Spez. Wärme (t°): $0,1212 + 0,0000315 t$.

Durch Reduktionsmittel, wie C, CO oder H₂, infolge der großen Affinität zwischen Zn und O₂ erst bei höheren Temperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit reduzierbar; dabei spielt praktisch die Reduktion durch CO die Hauptrolle:



Diese Reaktion soll zwar bereits bei 300 bis 400° beginnen; sie verläuft jedoch zunächst in stärkerem Maße in umgekehrter Richtung und so langsam, daß sie vernachlässigt werden kann; erst bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes des Zn erreicht die Reduktionsgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck praktisch brauchbare Werte und verläuft dann um so rascher und vollkommener, je höher die Temperatur ist; dabei spielt die Gasgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher die gasförmigen Reaktionsprodukte unter gleichzeitiger Störung des Gleichgewichtes entfernt werden, eine wesentliche, und zwar beschleunigende Rolle. Ferner ist die Form, in der das ZnO vorliegt, von Wichtigkeit, d. h. je feiner verteilt es ist, um so rascher erfolgt Reduktion; amorphes (z. B. durch Verbrennung von Zinkdampf entstandenes) Oxyd läßt sich rascher und bei niedrigerer Temperatur reduzieren als das wahrscheinlich in größeren Kristallen von geringerer Oberfläche vorliegende Oxyd des kalzinierten Galmeis oder gar der Röstblende. Weiteres hierüber s. S. 324ff.

Auch solche Metalle, die, wie Al, Mg, Fe, in der Hitze ein größeres Vereinigungsbestreben mit O₂ besitzen als Zn, können reduzierend wirken; vor allem ist in dieser Beziehung das Fe von Bedeutung, gleichgültig ob als solches

zugesetzt oder intermediär in der Beschickung erzeugt, da es in vielen Erzen und Produkten vorhanden und verhältnismäßig leicht daraus reduzierbar ist.

Die Reduktionsgeschwindigkeit mit H_2 (Beginn 454°) ist der mit CO etwa gleich, unterhalb 1000° etwas geringer, oberhalb dieser Temperatur etwas größer; dagegen reduziert Methan (CH_4) wesentlich rascher als CO ; so ist seine Reduktionswirkung bei 900° ungefähr bereits so groß wie die von CO bei 1200° . Der mit beiden Gasen entstehende Wasserdampf besitzt ebenso wie CO_2 die Eigenschaft, bei niedriger Temperatur und Überschreiten einer gewissen Mindestkonzentration Zn wieder zu oxydieren.

Mit SO_2 entsteht bei Gegenwart von Luft in schwacher Glühhitze $ZnSO_4$, desgleichen mit SO_3 . Mit Chlorgas reagiert ZnO nur langsam nach



zur vollständigen Chlorierung, die bei 250° beginnt und ihr Maximum ungefähr bei 750° (dem Siedep. des $ZnCl_2$) erreicht, ist ein Überschuß von 50 bis 75 % Cl_2 nötig.

Über das Verhalten gegenüber CaS s. ausführlich S. 337.

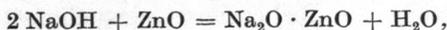
In Wasser ist ZnO praktisch unlöslich. Chemisch besitzt es amphoterer Charakter, d. h. es tritt starken Säuren gegenüber als (schwache) Base auf und ist daher in Säuren leicht löslich, starken Basen gegenüber zeigt es Säurecharakter und bildet mit ihnen „Zinkate“.

Mit Fe_2O_3 entstehen von 620 bis 650° ab Ferrite verschiedener Zusammensetzung (s. unten S. 282). Ihre Bildungsgeschwindigkeit hängt weitgehend von der Größe der Berührungsflächen der Komponenten ab, da es sich um eine Reaktion zwischen 2 festen Körpern handelt; am intensivsten wirkt daher das in der Blende und im Galmei in isomorpher Mischung vorhandene FeS bzw. $FeCO_3$ nach Übergang in Fe_2O_3 ¹⁾.

In inniger Berührung mit SiO_2 entstehen bei Temperaturen nicht unter 800° sehr schwer schmelzbare Silikate (z. B. $ZnO \cdot SiO_2$, $2 ZnO \cdot SiO_2$), die mit PbO schon von 650° ab leicht schmelzende Doppelsilikate bilden.

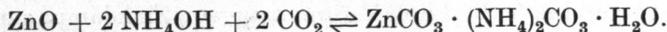
Löslichkeit. Mit H_2SO_4 entsteht Zinkvitriol, $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, mit HCl Zinkchlorid, $ZnCl_2$, beide leicht in Wasser löslich.

In wässrigem $NaOH$ löst sich ZnO ziemlich träge nach



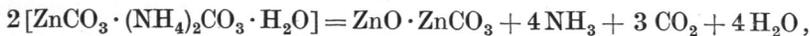
und zwar um so weniger, je höher die Erzeugungstemperatur des ZnO war; je nach der Konzentration der $NaOH$ -Lösung entsteht auch Mononatriumzinkat, $NaHZnO_2 \cdot 4 H_2O$.

Die Löslichkeit in NH_4OH wird durch Anwesenheit von Ammonsalzen, z. B. $(NH_4)_2CO_3$, begünstigt (maximales Lösungsvermögen bei 1,2 bis 1,4 kg NH_3 und 1,1 bis 1,3 kg CO_2 in 10 l Flüssigkeit):



¹⁾ Die eigentümliche Erscheinung, daß starke Ferritbildung dann eintritt, wenn Blende gleich zu Beginn der Röstung stark erhitzt wird, jedoch nicht, wenn diese Erhitzung erst nach der Röstung erfolgt, ist vielleicht auf folgenden Umstand zurückzuführen: wird ein Gemisch von ZnS und nicht isomorphem FeS (etwa aus Pyrit entstanden) erhitzt, so kann an den Berührungsstellen auch ohne Schmelzung ein gegenseitiger Lösungsvorgang stattfinden, durch welchen dieselben Verhältnisse geschaffen werden, wie wenn FeS und ZnS in isomorpher Mischung bzw. als Mischkrystalle vorliegen.

Beim Kochen einer solchen Lösung fällt ein basisches Carbonat:



oder ein unlösliches Doppelsalz von ZnCO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, das beim Trocknen und Erhitzen reines ZnO ergibt.

Auch reine Salze besitzen ein gewisses Lösungsvermögen für ZnO , so geschmolzene oder in Wasser gelöste Alkali- und Erdalkalichloride sowie ZnCl_2 , wohl unter Bildung von Chlorzinkaten der Formel $n\text{MeCl}_2 \cdot m\text{ZnO}$; solche dienen daher als Verschlackungsmittel für ZnO , z. B. beim Einschmelzen von Zinkstaub. In Ammonsulfat erfolgt Lösung nach



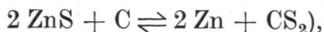
b₁) Zinkhydroxyd, $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Entsteht beim Behandeln von Zinksalzlösungen mit wenig NH_4OH oder einem Alkali- oder Erdalkalihydroxyd als weißer, amorpher Niederschlag; beginnt schon bei 100° Wasser abzugeben und kann bei 125° fast ganz entwässert werden; die letzten Reste von H_2O entweichen allerdings erst bei Rotglut. Die übrigen Eigenschaften entsprechen mehr oder weniger denen des ZnO .

c) Zinksulfid, Schwefelzink, ZnS .

In der Natur als Zinkblende und Wurtzit vorkommend (s. S. 269). Farbe in reinem Zustande (künstlich dargestellt) weiß. Kristallisiert regulär und hexagonal (oberhalb 1020° stabil). Spez. Gewicht 4,1 (krist.); das des amorphen aus Lösung gefällten ZnS schwankt je nach der Temperatur der Nachbehandlung (geringster Wert: 2,25). Spez. Wärme (0 bis 100°): 0,1146.

Sublimiert ohne zu schmelzen beim Erhitzen von ungefähr 1180° an deutlich (nach anderen Angaben schon bei ca. 1000°), lebhaft in Berührung mit Kohle bei 1300 bis 1350° (vielleicht unter Bildung von CS_2):



im N_2 -Strom bei 1100° . Beim Erhitzen an der Luft erfolgt Oxydation zu ZnO bzw. zu (wohl sekundär gebildetem) ZnSO_4 . Beginn der Oxydation ungefähr bei 480° ¹⁾. Da es sich um eine reine Oberflächenreaktion handelt, ist die Oxydationsgeschwindigkeit weitgehend von der Korngröße bzw. der Größe der Kornoberfläche abhängig; außerdem spielt natürlich auch die

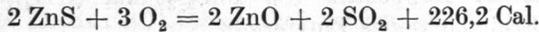
¹⁾ Nach eigenen mit reinem ZnS ausgeführten Versuchen des Verfassers betrug die Menge des säurelöslichen Zn bei $\frac{1}{2}$ mm Korn und nach zweistündigem Erhitzen im Luftstrome auf

500°	3,0%
550°	12,9%
600°	68,6%
700°	85,6%
800°	92,6%.

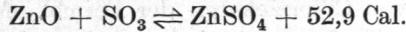
Man sieht (s. auch Fig. 91) deutlich die lebhafteste Steigerung der Oxydation zwischen 550 und 600° , so daß hier wohl für die gen. Korngröße der Entzündungspunkt zu suchen sein dürfte. (Die Menge des unter den innegehaltenen Laugeverhältnissen löslichen ZnS ist überall abgezogen.)

Strömungsgeschwindigkeit der Gase, durch welche SO_2 abtransportiert wird, eine Rolle (s. später S. 288).

Der Röstvorgang nach der Gleichung



verläuft mit starker positiver Wärmetönung; dasselbe gilt von der zur Sulfatisierung führenden Reaktion:



Diese wird durch alle die Überführung von SO_2 in SO_3 begünstigenden Umstände ebenfalls begünstigt; als optimale Sulfatisierungstemperatur wurde 600 bis 650° ermittelt¹⁾.

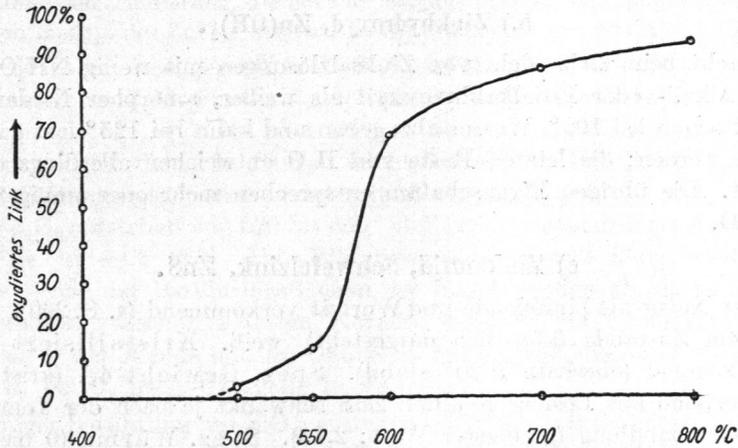
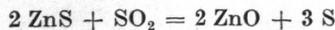


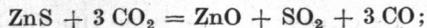
Fig. 91. Die Abröstung von ZnS ($\frac{1}{2}$ mm) im Luftstrom bei zweistündigem Erhitzen auf steigende Temperatur.

Die Reaktion mit SO_2 nach:

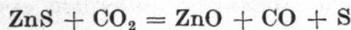


verläuft nur sehr langsam.

Mit CO_2 erfolgt von 750° ab (bei 900 bis 950° lebhaft) Oxydation:

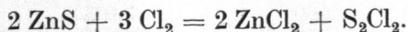


vielleicht findet daneben auch noch die Umsetzung



statt.

Mit Chlorgas reagiert ZnS erst beim Erhitzen auf dunkle Rotglut:

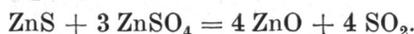


Wasserdampf wirkt oberhalb 1300° nach



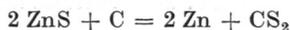
¹⁾ Wahrscheinlich nimmt die Sulfatbildung so lange mit der Temperatur zu, bis die Dissoziationsgeschwindigkeit des Sulfates und von SO_3 so hohe Werte erreicht hat, daß sie die der Sulfatisierung übertreffen.

Mit $ZnSO_4$ erfolgt schon bei ca. 480° Reaktion, jedoch nur bei sehr inniger Mischung (2 feste Körper!):



Mit ZnO erhitzt erfolgt Bildung eines Oxysulfurets ($mZnS \cdot nZnO$), möglicherweise in sehr untergeordnetem Maße auch Reaktion unter Erzeugung von met. Zn , die jedoch hier vollkommen bedeutungslos ist.

Mit Kohlenstoff soll sich ZnS nach

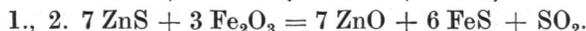
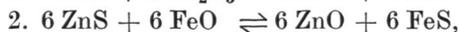
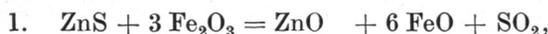


umsetzen, jedoch unvollständig und erst bei sehr hohen Temperaturen.

Mit FeO erfolgt, wenigstens teilweise, Umsetzung nach



mit Fe_2O_3 , jedoch nur in oxydierender Atmosphäre, Oxydation zu ZnO :



In reduzierender Atmosphäre entsteht natürlich met. Zn .

Mit CaO energische Umsetzung, die bei 1100° fast quantitativ verläuft:

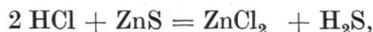


Mit met. Fe (sowie mit Cu) erfolgt Umsetzung nach dem Prinzip der Niederschlagsarbeit:



auch diese Reaktion ist umkehrbar und verläuft praktisch nur bei großem Überschuß an Fe und erst bei ca. 1300° vollständig von links nach rechts, also weit oberhalb des Siedepunktes des Zn .

Löslichkeit nur in Mineralsäuren höherer Konzentration gut unter Platzwechsel von Zn und Wasserstoff, wobei giftiger gasförmiger Schwefelwasserstoff, H_2S , entweicht, z. B.:



Mit Salzlösungen des Sn , Sb , Cd , Bi , Cu , Ag und Hg setzt sich frisch gefälltes ZnS ganz oder teilweise um unter Bildung des betreffenden Metallsulfides, z. B.:



In kalter Na_2S -Lösung ohne Gasentwicklung löslich, ferner in kochender Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$:



d) Zinksalze.

Sie sind stets farblos, wenn das Anion farblos ist, und enthalten das Zn immer zweiwertig. Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat leicht in Wasser, Alkalihydroxyd- und Karbonatlösungen löslich, die übrigen Salze in Mineralsäuren. Salze der flüchtigen Säuren ergeben beim Glühen ZnO .

Zn wird aus Salzlösungen metallisch (und als $Zn(OH)_2$) durch met. Mg gefällt; HO -Ionen erzeugen weißen $Zn(OH)_2$ -Niederschlag, im Überschuß des Fällungs-

mittels löslich. Alkalikarbonate fällen weißes, je nach Temperatur und Konzentration der Lösung neutrales oder basisches Zinkcarbonat von wechselnder Zusammensetzung, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, löslich in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung; in Gegenwart von Ammonsalzen erfolgt daher Fällung erst beim Kochen. CaCO_3 fällt Zn nicht, BaCO_3 und SrCO_3 nur beim Kochen. H_2S fällt aus essigsaurer Lösung Zn als ZnS quantitativ, aus neutraler Sulfatlösung nur bei starker Verdünnung (0,3 g ZnSO_4 in 100 ccm Lösung).

1. Zinksulfat, ZnSO_4 , bzw. Zinkvitriol, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

In der Natur (Goslarit) sehr selten. Als Anhydrid häufiges Röstprodukt; das Hydrat entsteht durch Behandeln von Zn und Zn-Verbindungen mit verdünnter H_2SO_4 .

Farbe: Durchsichtig, farblos, wasserfrei weiß; kristallisiert rhombisch. (Die rein weißen basischen Sulfate besitzen offenbar große Deckkraft, da sie die oft bei unreinem Zinkoxyd auftretende gelbliche Färbung verdecken können.)

Verliert sein Hydratwasser schon bei sehr niedrigen Temperaturen unter Übergang in niedrigere Hydrate¹⁾; das letzte H_2O -Molekül entweicht jedoch erst oberhalb 240° vollständig.

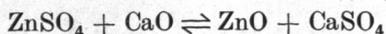
Bei weiterer Erhitzung Dissoziation:



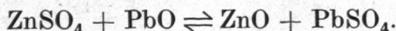
Beginn: ca. 530° , lebhaft im Luftstrom oberhalb 760° .

Ob sich dabei, wie beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß, zunächst basische Sulfate bilden, ist zweifelhaft, da die Zusammensetzung sich mit steigender Temperatur ständig, d. h. nicht sprunghaft, ändert.

Zerlegung durch Fe_2O_3 ($> 700^\circ$) beschleunigt; eine solche durch SiO_2 spielt infolge der hohen Bildungstemperatur der Zn-Silikate ($> 850^\circ$) keine Rolle. Auch stärkere Basen bewirken Zersetzung, so CaO (800 bis 850°) und PbO (Beginn ca. 500°):

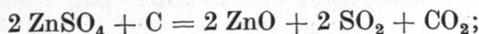


und



Reaktion mit ZnS s. oben.

Beim Erhitzen mit Kohlenstoff und CO erfolgt zunächst bei niedrigeren Temperaturen (von 528° ab) nur Reduktion von SO_3 :



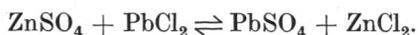
mit steigender Temperatur findet in zunehmendem Maße Reduktion zu ZnS statt:



In Wasser sehr leicht löslich: bei 0° lösen 100 ccm H_2O 41,6 g, bei 100° 78,6 g ZnSO_4 bzw. 140 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 87,3 g $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Durch freie SO_4 -Ionen wird die Löslichkeit stark herabgedrückt.

¹⁾ Auch beim Erhitzen einer wäßrigen Zinkvitriollösung erfolgt Umwandlung in andere Hydrate, so bei 39° in $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, bei 70° in $\text{ZnSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Mit PbCl_2 -Lösung erfolgt teilweise Umsetzung zu ZnCl_2 :



Alkalikarbonat oder -bikarbonat fällt aus kalter ZnSO_4 -Lösung amorphes neutrales Karbonat, ZnCO_3 .

2. Zinkchlorid, ZnCl_2 .

Bildet verschiedene Hydrate mit $1\frac{1}{2}$ bis 4 Mol. H_2O , aus denen man den Rest des Wassers auch nicht durch Schmelzen entfernen kann.

Farbe weiß, durchscheinend. Schmelzp. 365° ; Siedep. 730° .

Außerordentlich hygroskopisch; das geschmolzene Salz geht daher beim Liegen an der Luft rasch in Breiform über. Beim Erhitzen wasserhaltigen Salzes wird HCl unter Bildung von basischen Salzen (Oxychloriden) abgespalten. Eine Zerlegung durch H_2 findet unterhalb des Siedepunktes nur in ganz untergeordnetem Maße statt. Gehört zu den am leichtesten in Wasser löslichen Salzen: 100 ccm Wasser lösen bei 0° 67,5 g, bei 100° 86,0 g. Metallurgisch von ziemlich untergeordneter Bedeutung. Verwendung z. B. zum Imprägnieren von Holz und zu vielen anderen Zwecken.

2₁. Zinkoxychloride, bas. Zinkchloride.

Sie spielen hüttentechnisch eine wesentlich größere Rolle als das neutrale Salz, da sie bei der Verarbeitung der Laugen von der chlorierenden Röstung auf Zinkoxyd auftreten. Von den vielen besonders in der älteren Literatur angegebenen bas. Zinkchloriden sind offenbar nur $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{ZnO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ beständige Formen.

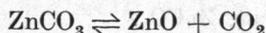
Die Zinkoxychloride im weiteren Sinne entstehen leicht nicht nur beim Eindampfen neutraler wäßriger ZnCl_2 -Lösungen, sondern auch beim Fällern solcher mit Basen. Je nach der Art von deren Zugabe (rasch oder langsam, im Überschuß oder in unzureichender Menge) enthält der Niederschlag neben $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wechselnde Mengen von Cl_2 , teils in Form wirklicher Oxychloride, teils wahrscheinlich als Additionsprodukte von ZnCl_2 an höher polymerisierte Zinkhydroxyde, was auf kolloidchemischem Wege festgestellt wurde.

Bei der großen Flüchtigkeit des ZnCl_2 und der Unbeständigkeit der Oxychloride in der Wärme gelingt es in der Praxis meist, solche Oxychloridmengen im technischen Zinkoxyd, die dessen Wert herabdrücken, durch Erhitzen auf ein erträgliches Maß zu reduzieren, allerdings unter gleichzeitiger Verflüchtigung des entsprechenden Anteiles an ZnCl_2 , das für sich wieder aufgefangen werden muß.

In Wasser, wie die meisten Oxyalze, nur schwer löslich; dagegen verhältnismäßig leicht in Salzlösungen, z. B. von ZnCl_2 , AlCl_3 usw. Konzentrierte ZnCl_2 -Laugen bilden, mit dichtem ZnO zu einem Brei angerührt, plastische, mehr oder weniger rasch erhärtende Massen, deren Hauptbestandteile bas. Zinkchloride sind. In dieser Form, evtl. noch vermengt mit neutralen Fällmitteln, finden die bas. Zinkchloride eine recht ausgedehnte Verwendung als Kunstmassen, Zahn- und Metallkitte sowie als Zemente für feinere Arbeiten (Mosaik) und als Anstrichmittel.

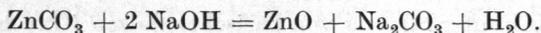
3. Zinkkarbonat, ZnCO_3 , und basische Zinkkarbonate.

In der Natur als Zinkspat (edler Galmei) und als Zinkblüte vorkommend. Farbe weiß. Beginn der Dissoziation nach



bei etwa 140° , bei 395° (künstlich) ist der Zerfall vollständig. Natürlicher Zinkspat zerfällt zwischen 407 und 452° bis zu 65 % mit praktisch konstanter Geschwindigkeit; dann wird die Reaktion merklich langsamer und hört kurz vor dem Ende plötzlich auf.

Leicht löslich in Säuren, in Ammoniak nur in Gegenwart von Ammonsalzen (natürlich), z. B. in ammoniakalischer $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung. Mit Ätzalkalilösung entsteht ZnO nach



Künstliches, gefälltes ZnCO_3 geht beim Kochen mit Wasser vollständig in basisches Salz über.

4. Zinksilikate, $m\text{ZnO} \cdot n\text{SiO}_2$.

In der Natur wasserfrei als Willemit, wasserhaltig als Kieselzinkerz (Calamin) vorkommend; wahrscheinlich auch Bestandteil der Muffelrückstände.

Die in der Natur vorkommenden Silikate lassen sich durch CO reduzieren, benötigen dazu aber einer höheren Temperatur als freies ZnO und weitergehender Zerkleinerung als Röstblende. Aus Schlacken kann man ZnO durch stärkere Basen, wie CaO oder FeO, verdrängen und so die Reduktion erleichtern.

Das Orthosilikat, Zn_2SiO_4 , ist einschließlich der in der Natur vorkommenden Silikate in Säuren unter Abscheidung gallertartiger SiO_2 löslich, das Metasilikat, ZnSiO_3 , nicht. Löslichkeit in Ammoniak besteht nicht, auch nicht in Gegenwart von Ammonsalzen.

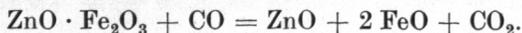
5. Zinkferrite, $m\text{ZnO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Das wichtigste Ferrit hat die Zusammensetzung $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, daneben existieren noch, jedoch von geringerer Bedeutung, $2 \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $4 \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

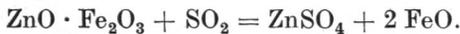
In der Natur als Franklinit vorkommend. Ferrite entstehen schon von verhältnismäßig niedriger Temperatur (ca. 650°) an bei der Röstung eisenhaltiger Erze, und zwar in um so stärkerem Maße, je höher die Temperatur, je länger deren Einwirkung und je inniger sich die Komponenten berühren, in erster Linie also aus Blenden, die FeS, und aus Galmeisorten, die FeCO_3 in isomorpher Mischung enthalten.

Farbe gelblichbraun. Schwach magnetisch.

Über die Reduzierbarkeit gehen die Meinungen in der Literatur noch auseinander; indessen ist es zweifellos möglich, eine Aufspaltung und damit ein Freiwerden von ZnO durch alle solche Reduktionsmittel und bei Temperaturen zu bewirken, durch welche Reduktion von Fe_2O_3 erfolgt, z. B.:



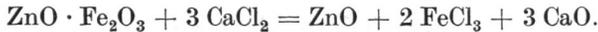
Durch SO_2 findet bereits bei 535° Reduktion und Überführung in ZnSO_4 statt:



Stärkere Basen als ZnO (CaO , MgO) vermögen dieses zu verdrängen (bei 850° noch unvollständig):



Zerlegung erfolgt auch durch Behandeln mit konz. CaCl_2 - oder MgCl_2 -Lösung in der Hitze, wohl nach der Gleichung:



In verdünnten Säuren (z. B. 10proz. H_2SO_4) und Alkalilösungen praktisch unlöslich, in stärkerer H_2SO_4 löslich.

e) Zinknitrid, Zn_3N_2 .

Bildet sich bei Berührung von fein verteiltem met. Zink mit Stickstoff (?) und Ammoniak schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Zn, günstigste Bildungstemperatur ca. 600° . Oberhalb dieser Temperatur beginnt Zersetzung. Durch Behandeln mit Wasserdampf entsteht NH_3 .

Von Verunreinigungen der Zinkerze interessieren in erster Linie das Cadmium und seine Verbindungen, die daher hier etwas eingehender behandelt seien, während über die sonst in Betracht kommenden Metalle und Verbindungen in den betreffenden, diese Metalle behandelnden Kapiteln sowie (bezüglich der Gangarten) in Bd. I bereits das Nötige gesagt ist.

f) Cadmium und seine Verbindungen.

1. Metallisches Cadmium.

Schmelzpt.: 321° . Siedep.: 770° (Beginn der Verdampfung: 295 bis 300°).

Härte: 2,0. Spez. Gewicht: 8,64. Spez. Wärme: 0,055 (18°). Schmelzwärme: ca. 13 cal/g. Verdampfungswärme: 190 bis 200 cal/g. Kristallisiert hexagonal.

An der Luft ebenso beständig wie Zinn; bei höherer Temperatur entsteht ein dichter, festhaftender, brauner Überzug von CdO , der das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Verbrennt bei der Temperatur des Siedepunktes mit tiefgelber Flamme. Leicht löslich in HNO_3 , HCl und H_2SO_4 , aus Lösungen durch met. Zn ausgefällt.

2. Cadmiumoxyd, CdO .

Farbe bräunlichgelb bis dunkelbraun. Kristallisiert regulär.

Spez. Gewicht: krist. 8,11 bis 8,18; sublim. 7,28; natürlich 6,15 bis 8,2.

Beim Erhitzen unter Luftabschluß bei 900 bis 1000° Verflüchtigung oder Dissoziation (fraglich), kein Schmelzpunkt oder Siedepunkt festgestellt. Löslichkeit ähnlich der des $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Reduktion im H_2 -Strom beginnt bei 270° , bei 290 bis 300° vollständig; mit festem C von 767° an (Holzkohle) bzw. 813° (Koks) bzw. 849° (Graphit).

Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht CdS, in Gegenwart von kochendem Wasser CdS und $CdSO_4$.

2. Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$.

In Säuren leicht löslich, desgleichen in überschüssigem NH_4OH , in Alkalilösungen nur bei Anwesenheit von Ammonsalzen. Aus Lösung in NH_4OH durch Verdünnen und durch Alkalilösungen wieder ausgefällt.

3. Cadmiumsulfid, CdS.

In der Natur als Greenockit vorkommend mit theoretisch 77,8% Cd.

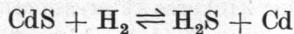
Farbe natürlich: honiggelb, halbdurchsichtig; künstlich: hell- bis braungelb, Strich orangerot; in der Hitze zunächst braun, dann karminrot. Kristallisiert hexagonal.

Schmilzt bei gewöhnlichem Druck nicht (bei 100 at in N_2 -Atmosphäre bei 1750°). Siedep. unbekannt. Sublimiert bei ca. 980° ohne zu schmelzen; keine Dissoziation beobachtet.

Spez. Gewicht: 4,8.

Oxydation beim Erhitzen des kristallisierten Produktes an der Luft beginnt erst bei 550 bis 600° , des in der Kälte gefällten bei ca. 350° .

Durch H_2 nach



zerlegt, Reaktion bei niedrigen Temperaturen umkehrbar. Mit SO_2 bis 800° langsam in $CdSO_4$ übergehend:



bei höheren Temperaturen erfolgt Zersetzung des Sulfates.

In der Kälte schwer löslich in konz. HCl und HNO_3 , leichter löslich in kochender verdünnter H_2SO_4 , ferner in saurer konz. NaCl- und NH_4Cl -Lösung. Unlöslich in Alkalien, Alkalisalz- und Cyanlösungen. Im HCl-Strom entsteht $CdCl_2$.

4. Cadmiumsalze.

Nur solche des zweiwertigen Cd bekannt; das Chlorid, Sulfat und Nitrat in Wasser leicht löslich, die übrigen Salze in Mineralsäuren und Ammonsalzen. Salze leicht flüchtiger Säuren gehen beim Glühen in das Oxyd über.

Met. Zink fällt met. Cadmium aus seinen Salzlösungen; Alkalihydroxyde und NH_4OH fällen weißes $Cd(OH)_2$.

Cadmiumsulfat, $CdSO_4$.

Das wasserhaltige Salz $CdSO_4 \cdot 7 H_2O$ zerfällt unter Wasserabgabe bei ca. 4° in $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$, bei 74° in $CdSO_4 \cdot H_2O$, gibt seinen H_2O -Rest bei 160° fast vollständig ab. Farblos, die Hydrate monoklin, das Anhydrid rhombisch kristallisierend. Schmelzp.: 1000° ; Beginn der Dissoziation: ca. 780° (700°).

Spez. Gewicht: 4,7.