

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° 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.

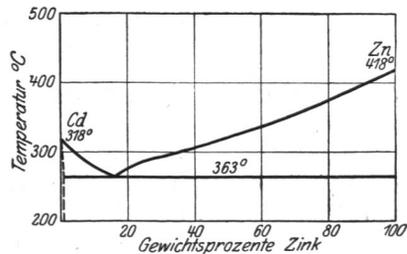


Fig. 89. Erstarrungsschaubild des Systems Zink-Cadmium. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

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°

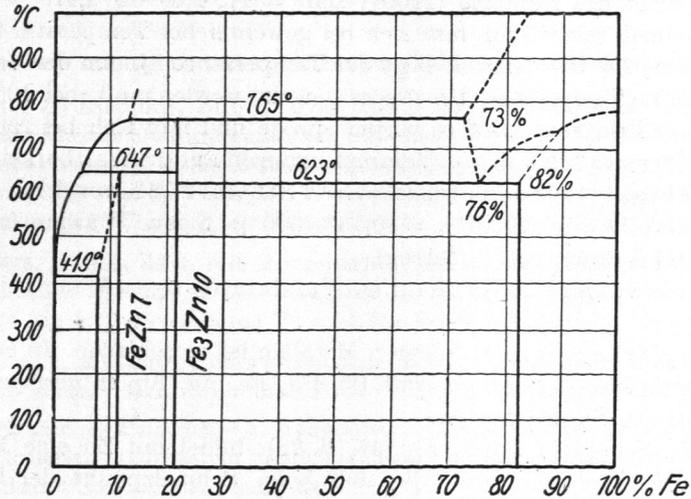


Fig. 90. Erstarrungsschaubild des Systems Zink-Eisen.
Nach Ogawa u. Murakami.

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.

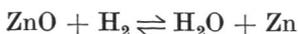
Antimon: Vollkommene Mischbarkeit im Schmelzfluß; primäre Ausscheidung von Zn_3Sb_2 (Schmelzp. 566°), sekundäre von ZnSb . Eutektikum $\text{Zn-Zn}_3\text{Sb}_2$ bei 2,2% Sb (Schmelzp. $412,5^\circ$); ein zweites Eutektikum mit 81% Sb schmilzt bei 505° .

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

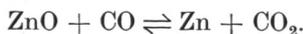
Lokalelemente zu bilden vermag. Im folgenden sollen nur die Eigenschaften von Handelszink (und Zinkstaub) erwähnt werden.

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

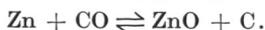


sich umkehrt. Fast genau ebenso verhält sich Zinkdampf gegenüber Kohlen-säure unter Umkehrung der Reduktionsreaktion



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.