

stoff, doch löst es sich in freie H<sup>+</sup>-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 H<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>-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 entzünden<sup>1)</sup>. 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

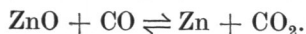
<sup>1)</sup> Ob hierbei ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine Rolle spielt, ist noch nicht eindeutig aufgeklärt.

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 ( $t^\circ$ ):  $0,1212 + 0,0000315 t$ .

Durch Reduktionsmittel, wie C, CO oder H<sub>2</sub>, infolge der großen Affinität zwischen Zn und O<sub>2</sub> erst bei höheren Temperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit reduzierbar; dabei spielt praktisch die Reduktion durch CO die Hauptrolle:



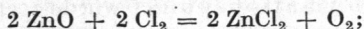
Diese Reaktion soll zwar bereits bei 300 bis 400° beginnen; sie verläuft jedoch zunächst in stärkerem Maße in umgekehrter Richtung und so langsam, daß sie vernachlässigt werden kann; erst bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes des Zn erreicht die Reduktionsgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck 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 O<sub>2</sub> 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  $454^\circ$ ) ist der mit  $CO$  etwa gleich, unterhalb  $1000^\circ$  etwas geringer, oberhalb dieser Temperatur etwas größer; dagegen reduziert Methan ( $CH_4$ ) wesentlich rascher als  $CO$ ; so ist seine Reduktionswirkung bei  $900^\circ$  ungefähr bereits so groß wie die von  $CO$  bei  $1200^\circ$ . 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  $250^\circ$  beginnt und ihr Maximum ungefähr bei  $750^\circ$  (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.

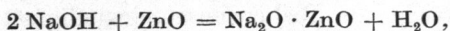
In Wasser ist  $ZnO$  praktisch unlöslich. Chemisch besitzt es amphoterer Charakter, d. h. es tritt starken Säuren gegenüber als (schwache) Base auf und ist daher in Säuren leicht löslich, starken Basen gegenüber zeigt es Säurecharakter und bildet mit ihnen „Zinkate“.

Mit  $Fe_2O_3$  entstehen von  $620$  bis  $650^\circ$  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  $Fe_2O_3$ <sup>1)</sup>.

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

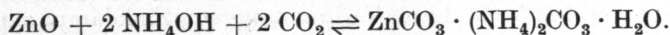
Löslichkeit. Mit  $H_2SO_4$  entsteht Zinkvitriol,  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ , mit  $HCl$  Zinkchlorid,  $ZnCl_2$ , beide leicht in Wasser löslich.

In wässrigem  $NaOH$  löst sich  $ZnO$  ziemlich träge nach



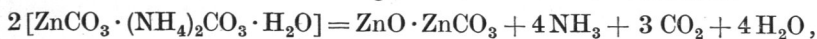
und zwar um so weniger, je höher die Erzeugungstemperatur des  $ZnO$  war; je nach der Konzentration der  $NaOH$ -Lösung entsteht auch Mononatriumzinkat,  $NaHZnO_2 \cdot 4 H_2O$ .

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):



<sup>1)</sup> 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  $\text{ZnCO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , das beim Trocknen und Erhitzen reines  $\text{ZnO}$  ergibt.

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



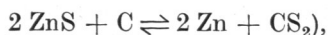
### b<sub>1</sub>) Zinkhydroxyd, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Entsteht beim Behandeln von Zinksalzlösungen mit wenig  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder einem Alkali- oder Erdalkalihydroxyd als weißer, amorpher Niederschlag; beginnt schon bei  $100^\circ$  Wasser abzugeben und kann bei  $125^\circ$  fast ganz entwässert werden; die letzten Reste von  $\text{H}_2\text{O}$  entweichen allerdings erst bei Rotglut. Die übrigen Eigenschaften entsprechen mehr oder weniger denen des  $\text{ZnO}$ .

### c) Zinksulfid, Schwefelzink, $\text{ZnS}$ .

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

Sublimiert ohne zu schmelzen beim Erhitzen von ungefähr  $1180^\circ$  an deutlich (nach anderen Angaben schon bei ca.  $1000^\circ$ ), lebhaft in Berührung mit Kohle bei  $1300$  bis  $1350^\circ$  (vielleicht unter Bildung von  $\text{CS}_2$ ):



im  $\text{N}_2$ -Strom bei  $1100^\circ$ . Beim Erhitzen an der Luft erfolgt Oxydation zu  $\text{ZnO}$  bzw. zu (wohl sekundär gebildetem)  $\text{ZnSO}_4$ . Beginn der Oxydation ungefähr bei  $480^\circ$ <sup>1)</sup>. 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

<sup>1)</sup> Nach eigenen mit reinem  $\text{ZnS}$  ausgeführten Versuchen des Verfassers betrug die Menge des säurelöslichen  $\text{Zn}$  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 lebhaftige Steigerung der Oxydation zwischen  $550$  und  $600^\circ$ , so daß hier wohl für die gen. Korngröße der Entzündungspunkt zu suchen sein dürfte. (Die Menge des unter den innegehaltenen Laugeverhältnissen löslichen  $\text{ZnS}$  ist überall abgezogen.)