Beim Kochen einer solchen Lösung fällt ein basisches Carbonat:

$$\begin{split} 2\left[\mathrm{ZnCO_3\cdot (NH_4)_2CO_3\cdot H_2O}\right] = \mathrm{ZnO\cdot ZnCO_3} + 4\,\mathrm{NH_3} + 3\,\mathrm{CO_2} + 4\,\mathrm{H_2O}\,,\\ \text{oder ein unlösliches Doppelsalz von ZnCO_3 und (NH_4)_2CO_3, das beim} \\ \mathrm{Trocknen und Erhitzen reines ZnO~ergibt.} \end{split}$$

Auch reine Salze besitzen ein gewisses Lösungsvermögen für ZnO, so geschmolzene oder in Wasser gelöste Alkali- und Erdalkalichloride sowie ZnCl<sub>2</sub>, wohl unter Bildung von Chlorzinkaten der Formel nMeCl<sub>2</sub>·mZnO; solche dienen daher als Verschlackungsmittel für ZnO, z. B. beim Einschmelzen von Zinkstaub. In Ammonsulfat erfolgt Lösung nach

$$ZnO + (NH_4)_2SO_3 = ZnSO_4 + 2 NH_3 + H_2O.$$

## b<sub>1</sub>) Zinkhydroxyd, Zn(OH)<sub>2</sub>.

Entsteht beim Behandeln von Zinksalzlösungen mit wenig  $\mathrm{NH_4OH}$  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  $\mathrm{H_2O}$  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  $1180^{\circ}$  an deutlich (nach anderen Angaben schon bei ca.  $1000^{\circ}$ ), lebhaft in Berührung mit Kohle bei 1300 bis  $1350^{\circ}$  (vielleicht unter Bildung von  $CS_2$ :

$$2 \operatorname{ZnS} + \operatorname{C} \rightleftharpoons 2 \operatorname{Zn} + \operatorname{CS}_2$$
),

im  $N_2$ -Strom bei 1100°. Beim Erhitzen an der Luft erfolgt Oxydation zu ZnO bzw. zu (wohl sekundär gebildetem) ZnSO<sub>4</sub>. 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  $^1/_2$  mm Korn und nach zweistündigem Erhitzen im Luftstrome auf

$500^{\circ}$	3,0 %
$550^{\circ}$	12,9 %
600°	68,6%
700°	85,6%
800°	92,6%.

Man sieht (s. auch Fig. 91) deutlich die lebhafte 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<sub>2</sub> abtransportiert wird, eine Rolle (s. später S. 288).

Der Röstvorgang nach der Gleichung

$$2 \text{ ZnS} + 3 \text{ O}_2 = 2 \text{ ZnO} + 2 \text{ SO}_2 + 226,2 \text{ Cal}.$$

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

$$ZnO + SO_3 \rightleftharpoons ZnSO_4 + 52,9 Cal.$$

Diese wird durch alle die Überführung von  $SO_2$  in  $SO_3$  begünstigenden Umstände ebenfalls begünstigt; als optimale Sulfatisierungstemperatur wurde 600 bis 650° ermittelt<sup>1</sup>).

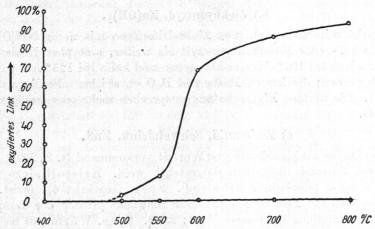


Fig. 91. Die Abröstung von ZnS ( $^1/_2$  mm) im Luftstrom bei zweistündigem Erhitzen auf steigende Temperatur.

Die Reaktion mit SO2 nach:

$$2 \text{ ZnS} + \text{SO}_2 = 2 \text{ ZnO} + 3 \text{ S}$$

verläuft nur sehr langsam.

Mit CO<sub>2</sub> erfolgt von 750° ab (bei 900 bis 950° lebhaft) Oxydation:

$$ZnS + 3CO_2 = ZnO + SO_2 + 3CO;$$

vielleicht findet daneben auch noch die Umsetzung

$$ZnS + CO_2 = ZnO + CO + S$$

statt.

Mit Chlorgas reagiert ZnS erst beim Erhitzen auf dunkle Rotglut:

$$2 \operatorname{ZnS} + 3 \operatorname{Cl}_2 = 2 \operatorname{ZnCl}_2 + \operatorname{S}_2 \operatorname{Cl}_2.$$

Wasserdampf wirkt oberhalb 1300° nach

$$ZnS + H_2O \rightleftharpoons ZnO + H_2S.$$

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich nimmt die Sulfatbildung so lange mit der Temperatur zu, bis die Dissoziationsgeschwindigkeit des Sulfates und von SO<sub>3</sub> so hohe Werte erreicht hat, daß sie die der Sulfatisierung übertreffen.

Mit ZnSO4 erfolgt schon bei ca. 480° Reaktion, jedoch nur bei sehr inniger Mischung (2 feste Körper!):

$$ZnS + 3 ZnSO_4 = 4 ZnO + 4 SO_2$$
.

Mit ZnO erhitzt erfolgt Bildung eines Oxysulfurets (mZnS·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

$$2 \operatorname{ZnS} + C = 2 \operatorname{Zn} + \operatorname{CS}_2$$

umsetzen, jedoch unvollständig und erst bei sehr hohen Temperaturen.

Mit FeO erfolgt, wenigstens teilweise, Umsetzung nach

$$ZnS + FeO \rightleftharpoons FeS + ZnO$$
,

mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jedoch nur in oxydierender Atmosphäre, Oxydation zu ZnO:

$$\begin{array}{lll} {\rm 1.} & {\rm ZnS} + 3 \; {\rm Fe_2O_3} = {\rm ZnO} & + 6 \; {\rm FeO} + {\rm SO_2}, \\ {\rm 2.} & 6 \; {\rm ZnS} + 6 \; {\rm FeO} \; \rightleftharpoons 6 \; {\rm ZnO} + 6 \; {\rm FeS}, \end{array}$$

2. 
$$6 \operatorname{ZnS} + 6 \operatorname{FeO} \rightleftharpoons 6 \operatorname{ZnO} + 6 \operatorname{FeS}$$
,

1., 2. 
$$7 \text{ ZnS} + 3 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 = 7 \text{ ZnO} + 6 \text{ FeS} + \text{SO}_2$$
.

In reduzierender Atmosphäre entsteht natürlich met. Zn.

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

$$ZnS + CaO \rightleftharpoons CaS + ZnO$$
.

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

$$ZnS + Fe \rightleftharpoons FeS + Zn;$$

auch diese Reaktion ist umkehrbar und verläuft praktisch nur bei großem Uberschuß 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<sub>2</sub>S, entweicht, z. B.:

$$2 HCl + ZnS = ZnCl2 + H2S,H2SO4 + ZnS = ZnSO4 + H2S.$$

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.:

$$CuCl_2 + ZnS \rightleftharpoons ZnCl_2 + CuS$$
.

In kalter Na<sub>2</sub>S-Lösung ohne Gasentwicklung löslich, ferner in kochender Lösung von Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2 FeSO_4 + S.$$

## d) Zinksalze.

Sie sind stets farblos, wenn das Anion farblos ist, und enthalten das Zn immer zweiwertig. Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat leicht in Wasser, Alkalihydroxydund 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)<sub>2</sub>-Niederschlag, im Überschuß des Fällungs-