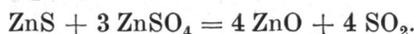


Mit ZnSO_4 erfolgt schon bei ca. 480° Reaktion, jedoch nur bei sehr inniger Mischung (2 feste Körper!):



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

Mit Kohlenstoff soll sich ZnS nach

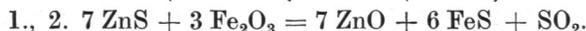
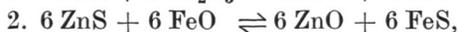
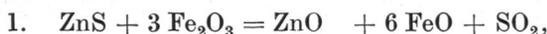


umsetzen, jedoch unvollständig und erst bei sehr hohen Temperaturen.

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:

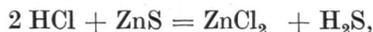


Mit met. Fe (sowie mit Cu) erfolgt Umsetzung nach dem Prinzip der Niederschlagsarbeit:



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 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$) durch met. Mg gefällt; HO -Ionen erzeugen weißen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -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.

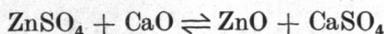
Bei weiterer Erhitzung Dissoziation:



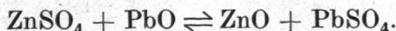
Beginn: ca. 530° , lebhaft im Luftstrom oberhalb 760° .

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°):

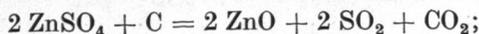


und



Reaktion mit ZnS s. oben.

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



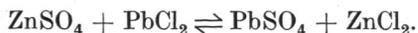
mit steigender Temperatur findet in zunehmendem Maße Reduktion zu ZnS statt:



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.

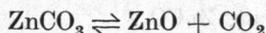
Die Zinkoxychloride im weiteren Sinne entstehen leicht nicht nur beim Eindampfen neutraler wäßriger ZnCl_2 -Lösungen, sondern auch beim Fällern solcher mit Basen. Je nach der Art von deren Zugabe (rasch oder langsam, im Überschuß oder in unzureichender Menge) enthält der Niederschlag neben $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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.

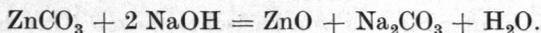
3. Zinkkarbonat, ZnCO_3 , und basische Zinkkarbonate.

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.

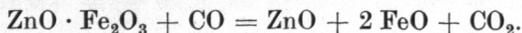
5. Zinkferrite, $m\text{ZnO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$.

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 $4 \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

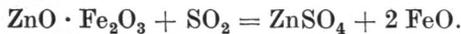
In der Natur als Franklinit vorkommend. Ferrite entstehen schon von verhältnismäßig niedriger Temperatur (ca. 650°) an bei der Röstung eisenhaltiger Erze, und zwar in um so stärkerem Maße, je höher die Temperatur, je länger deren Einwirkung und je inniger sich die Komponenten berühren, in erster Linie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



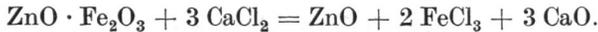
Durch SO_2 findet bereits bei 535° Reduktion und Überführung in ZnSO_4 statt:



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 $\text{Cd}(\text{OH})_2$.