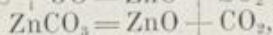
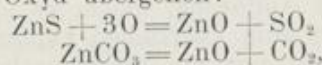


silber an. Ihr elektropositiver Charakter ist erheblich schwächer ausgeprägt, so daß die Hydroxyde dem Wasser keine alkalische Reaktion mehr erteilen. Sie bilden zweiwertige, das Quecksilber auch einwertige Ionen.

Zink, Zn.

Atomgewicht 65,37.

Das Zink, das in seinen Legierungen, z. B. Messing, schon im Altertume bekannt war, findet sich in Gestalt verschiedener Mineralien sehr reichlich in der Natur. Es bildet als Sulfid oder Zinkblende, ZnS , als Karbonat oder Galmei, $ZnCO_3$, als Silikat oder Kieselzinkerz und auch als Oxyd ergiebige Lager, in Europa namentlich in Oberschlesien und an der deutsch-belgischen Grenze. Spurenweise soll das Zink in der Asche der meisten Pflanzen enthalten sein. Zur Gewinnung des Metalls werden die Erze geröstet, wobei das Sulfid und das Karbonat in Oxyd übergehen:



das Oxyd wird durch Erhitzen mit Kohle reduziert:

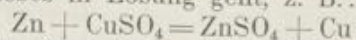


Die Reduktion des Zinkoxyds erfolgt unter starkem Wärmeverbrauch, und sie kann, wie alle endothermen Reaktionen, nur bei hoher Temperatur vor sich gehen, bei der das Zink verdampft. Man erhitzt daher das Gemisch von geröstetem Zinkerz mit Koks in tönernen Röhren, die mit einer Vorlage versehen sind, in der sich das überdestillierende Zink verdichtet. Ein Teil scheidet sich hierbei infolge schneller Abkühlung in fein verteiltem Zustande als Zinkstaub ab, der indessen reichliche Mengen Zinkoxyd enthält, später sammelt sich das Zink in geschmolzenem Zustande in der Vorlage an und wird in Platten gegossen. Dieses rohe Zink enthält noch Blei, Eisen, Arsen und andere Verunreinigungen, von denen es durch Umschmelzen und wiederholte Destillation getrennt wird. Neuerdings gewinnt man metallisches Zink auch durch Elektrolyse seiner Salzlösungen.

Das Zink besitzt eine große Kristallisationsfähigkeit, es ist von grauweißer Farbe und starkem Metallglanz, hat das spezifische Gewicht 7, schmilzt bei 419° und siedet bei 930° . Die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Zinkdampfs ergab seine Dichte zu 65,4 (bezogen auf $O_2 = 32$), dies ist aber auch das Atomgewicht des Elements, die Zinkmolekel ist also einatomig. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Metall ziemlich spröde, bei 150° ist es hämmerbar und läßt sich zu Blech auswalzen, oberhalb 200° wird es wieder so spröde, daß es sich im Mörser zerstoßen läßt. Durch Eingießen des geschmolzenen Zinks in Wasser erhält man das granulierten Zink.

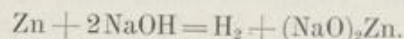
An der Luft erhitzt, verbrennt das Zink mit heller bläulicher Flamme unter Ausstoßung eines weißen Rauchs von Zinkoxyd. Reines Wasser wird durch Zink nicht zersetzt, hingegen löst es sich in verdünnten Säuren leicht auf unter Entwicklung von Wasserstoff. Übrigens reagiert reines Zink nur langsam mit reinen verdünnten Säuren, bringt man es aber mit einem Stückchen Platin oder Kupfer in Berührung, so findet lebhaftere Wasserstoffentwicklung statt. Es entsteht dann ein galvanisches Element und der Wasserstoff entwickelt sich nicht am

Zink, sondern an dem andern Metall. Dieselbe Wirkung haben die Salze solcher Metalle, die durch Zink aus ihren Lösungen gefällt werden, wie Platinchlorid und Kupfersulfat, will man daher chemisch reines Zink zur Wasserstoffentwicklung benutzen, wie es z. B. bei der MARSH'schen Arsenprobe geschieht (S. 204), so „aktiviert“ man es vorher, indem man es mit einer verdünnten (etwa $\frac{1}{2}$ prozentigen) Kupfersulfatlösung behandelt und mit Wasser abspült. Aus den Lösungen der Salze der meisten Schwermetalle wird das Metall durch Zink ausgefällt, indem dieses in Lösung geht, z. B.:



oder als Ionengleichung: $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} = \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$.

Das Zink entzieht also dem Kupfer seine Ionenladung, es besitzt eine größere Neigung, in den Ionenzustand überzugehen, als Kupfer, oder es besitzt die größere Lösungstension. Das ist bei der praktischen Verwendung des metallischen Zinks in Fällen, wo es mit andern Metallen in Berührung kommt, wohl zu beachten. Es schützt andere Schwermetalle vor der Auflösung, indem es selbst in Lösung geht, es bildet also, wenn es zum Überziehen kupferner oder eiserner Geräte benutzt wird, nicht nur ein mechanisches, sondern ein chemisches Schutzmittel; auch dann, wenn der Zinküberzug an einer Stelle beschädigt ist, so daß das darunter liegende Metall zum Vorschein kommt, wird es vom Wasser nicht angegriffen, solange noch Zink vorhanden ist, dessen Auflösung dann aber schnell vonstatten geht (vgl. das umgekehrte Verhalten des Zinns S. 258). Auch in den Lösungen der ätzenden Alkalien löst sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung:



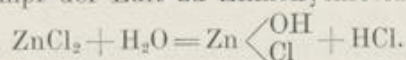
Diese Lösung enthält keine Zinkjonen, sondern das Kation Na^+ und das Anion ZnO_2^{--} .

Das metallische Zink dient zur Herstellung von Gußwaren, als Zinkblech zum Dachdecken, als Schutzmittel für Eisen (galvanisiertes Eisen), zu galvanischen Elementen und zur Darstellung zahlreicher Legierungen. Von diesen sind die wichtigsten das Messing (Zink und Kupfer in wechselndem Verhältnis), Tombak (etwa 15% Zink und 85% Kupfer), Neusilber (etwa 20% Nickel, 30% Zink und 50% Kupfer). Im Laboratorium findet das Zink zur Entwicklung von Wasserstoff, der Zinkstaub bei organischen Arbeiten als kräftiges Reduktionsmittel Verwendung.

Verbindungen des Zinks.

Die Reaktionen und Verbindungen des Zinks sind in vieler Hinsicht denen des Magnesiums sehr ähnlich, das wichtigste Unterscheidungsmerkmal ist die Ausfällung von Zinksulfid aus der ammoniakalischen Lösung der Zinksalze durch Schwefelwasserstoff. Auch ist das Zinkhydroxyd eine viel schwächere Base, so daß die Zinksalze zum Teil in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind und saure Reaktion zeigen. Die Zinksalze sind farblos, sofern sie nicht aus gefärbten Säuren entstanden sind. Die löslichen Salze sind giftig und wirken brechenerregend, äußerlich angewandt wirken sie in konzentrierter Lösung ätzend, namentlich das Zinkchlorid kommt als Ätzmittel in Betracht, in verdünnter Lösung wirken sie adstringierend und desinfizierend.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$, Zincum chloratum, Chlorzink, bildet eine weiße, sehr hygroskopische Masse. Man gewinnt es durch Auflösen des Zinks in Salzsäure und Abdampfen bis zur Trockne, doch enthält es dann stets noch Feuchtigkeit. Durch Erhitzen von Zink im Chlorstrome erhält man das wasserfreie Salz, das hierbei überdestilliert. In ganz trockenem Zustande schmilzt es bei 290° und siedet bei 730° . An der Luft zerfließt es, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, und bildet mehrere Hydrate, von denen das Trihydrat $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ das beständigste ist. Wird es an der Luft erhitzt, so verflüchtigt es sich zum Teil als weißer Dampf, zum Teil setzt es sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Zinkoxychlorid um.



Die wässrige Lösung des Zinkchlorids reagiert infolge hydrolytischer Spaltung sauer, sie besitzt einen ekelhaften, metallischen Geschmack und wirkt stark ätzend. Das rohe Zinkchlorid dient zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen, die es gegen Fäulnis widerstandsfähig macht. Zinkoxyd wird von einer konzentrierten Zinkchloridlösung in reichlicher Menge gelöst, wobei eine plastische Masse entsteht, die als Kitt Verwendung findet. Auf dieser Fähigkeit, Zinkoxyd und andere Metalloxyde unter Bildung basischer Salze zu lösen, beruht die Verwendung der Chlorzinklösung als Lötwasser beim Lötten der Metalle, da es deren Oberfläche blank macht. Wegen seiner fäulniswidrigen Wirkung wird das Zinkchlorid der Jodzinkstärkelösung zugesetzt (S. 65). Mit den Alkalichloriden vereinigt sich das Zinkchlorid zu gut kristallisierenden Doppelsalzen, wie $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ oder K_2ZnCl_4 , ebenso bildet es ein Zinkammoniumchlorid $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, das als Lötsalz Verwendung findet. Ammoniakgas wird vom Zinkchlorid in großen Mengen absorbiert, wobei sich Verbindungen beider Substanzen bilden.

Das in der Heilkunde als Ätzmittel dienende *Zincum chloratum*, das als ein weißes Pulver oder in kleinen weißen Stangen in den Handel kommt, dient zur Zerstörung tiefer liegender Krankheitsherde, wie Lupusknötchen.

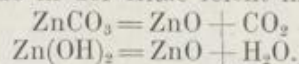
Prüfung. Das Zinkchlorid soll sich in Wasser klar oder nur mit schwacher Trübung (Zinkoxychlorid) lösen. Löst man 1 g Zinkchlorid in 1 ccm Wasser und versetzt mit 6 ccm Weingeist, so wird meistens eine geringe Trübung von Zinkoxyd entstehen, doch muß sie auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure verschwinden. Das Präparat sei ferner frei von Sulfaten und fremden Metallen, die Lösung muß daher nach Zusatz von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff einen rein weißen Niederschlag von Zinksulfid geben, und das von diesem getrennte Filtrat darf beim Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Zinkbromid, $ZnBr_2$, und Zinkjodid, ZnJ_2 , sind ebenfalls sehr leicht löslich und hygroskopisch. Das Zinkjodid, das bei direkter Einwirkung von Jod auf Zink entsteht, dient zur Herstellung der Jodzinkstärkelösung, die als Reagens auf freies Chlor und Brom, salpetrige Säure, Ferriverbindungen und überhaupt auf solche Substanzen dient, die mit Jodwasserstoffsäure unter Jodausscheidung reagieren. Zu ihrer Bereitung werden 4 g Stärke, 20 g Zinkchlorid und 100 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers bis zur Lösung der Stärke gekocht. Der erkalteten Flüssigkeit wird die filtrierte Zinkjodidlösung, die durch Erwärmen von 1 g Zinkfeile mit 2 g Jod und 10 g Wasser erhalten wird, zugefügt, worauf die Flüssigkeit auf 1 l verdünnt wird. Das Zinkchlorid dient dazu, die Gärung der Stärke zu verhindern und beschleunigt auch ihre Lösung.

Zinkoxyd, ZnO (Flores Zinci, Lana philosophica, Zinkblumen), findet sich in der Natur, ist das Verbrennungsprodukt des Zinks und bildet sich beim Erhitzen des Hydroxyds und Karbonats. Das käuf-

liche Zinkoxyd, das technisch durch Verbrennen des Zinks gewonnen wird, findet unter dem Namen Zinkweiß als Malerfarbe als Ersatz des Bleiweiß Verwendung, vor dem es den Vorteil besitzt, weniger giftig zu sein und auch in schwefelwasserstoffhaltiger Luft weiß zu bleiben. Es ist ein amorphes, in Wasser unlösliches, weißes Pulver, das auch im Knallgasgebläse nicht schmilzt. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Erkalten wieder weiß, in verdünnten Säuren ist es leicht löslich, durch glühende Kohle wird es leicht zu metallischem Zink reduziert. An der Luft zieht es sowohl etwas Feuchtigkeit, als auch Kohlensäure an. Gelegentliche Verunreinigungen des rohen Zinkoxyds, auf die es zu prüfen ist, sind Calcium, Magnesium, Blei und ein Gehalt an Zinkkarbonat.

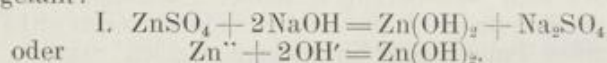
Das zum medizinischen Gebrauch dienende *Zincum oxydatum purum* wird durch Glühen von reinem basischem Zinkkarbonat dargestellt. Dieses besteht aus einem Gemisch von Zinkkarbonat und Zinkhydroxyd, die beide in der Hitze leicht in Oxyd übergehen:



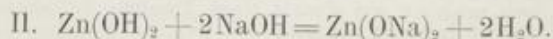
Das reine Zinkoxyd ist ein zartes, weißes Pulver, das äußerlich als Streupulver und in der Zinksalbe angewandt wird, innerlich gibt man es in sehr kleinen Dosen bei Epilepsie.

Prüfung. Das *Zincum oxydatum purum* erteilt dem Wasser weder saure noch alkalische Reaktion. Es ist frei von Arsen, von Sulfaten, Chloriden, Carbonaten und fremden Metallen, von denen besonders Calcium, Magnesium und Schwermetalle in Betracht kommen (Schwefelwasserstoff muß in der essigsäuren Lösung einen rein weißen Niederschlag geben).

Zinkhydroxyd, Zn(OH)_2 . Zinkoxyd geht nicht durch Wasseraufnahme in Hydroxyd über, doch wird das Hydroxyd aus den Lösungen der Zinksalze durch Alkalilauge als weißer, flockiger Niederschlag gefällt:



Dieser Niederschlag löst sich in einem Überschuß der Natronlauge wieder auf, wobei sich die Verbindung Zn(ONa)_2 , Natriumzinkat, bildet, das Zinkhydroxyd kann also seinen Wasserstoff durch Natrium ersetzen, d. h. es vermag als, allerdings außerordentlich schwache, Säure aufzutreten:



Nach Gleichung I reagiert das Zink als positives Zinkjon, in Gleichung II ist es ein Teil des Anions ZnO'' . Auch Ammoniak löst das zuerst gefällte Zinkhydroxyd wieder auf, aber nicht infolge der Bildung eines Zinkats, sondern weil Ammoniak mit dem Zink komplexe Ionen $\text{Zn(NH}_3)_x$ bildet, in denen x wechselnde Werte besitzen kann.

Zinksulfid, ZnS , bildet als die in gelben bis braunen Massen in der Natur vorkommende Zinkblende eins der wichtigsten Zinkerze. Als amorpher weißer Niederschlag wird das Zinksulfid aus Zinksalzlösungen durch Ammoniumsulfid gefällt:



Von Mineralsäuren wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst, aber in Essigsäure ist es unlöslich.

Die *SIDOT'sche Blende*, die zur Erkennung von Radiumstrahlen dient (S. 334), besteht aus Zinksulfid, das durch Erhitzen von Zinkoxyd im Schwefeldampf dargestellt worden ist. Lithopon ist eine weiße Malerfarbe, die durch

Umsetzung von Zinksulfat mit Bariumsulfid gewonnen wird, also aus einem Gemisch von Zinksulfid und Bariumsulfat besteht.

Zinksulfat, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, Zincum sulfuricum, Zinkvitriol, schwefelsaures Zink, wird durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Für technische Zwecke wird es in großem Maßstabe durch vorsichtiges Rösten der Zinkblende und Auslaugen der gerösteten Masse mit Wasser gewonnen. Es kristallisiert in denselben rhombischen Formen wie das Magnesiumsulfat, von dem es durch die saure Reaktion seiner Lösung und durch das Verhalten gegen Ammoniumsulfid leicht unterschieden werden kann. Es kristallisiert, wie das Magnesiumsulfat, mit 7 Molekeln Kristallwasser und schmilzt bei raschem Erhitzen im Kristallwasser, von dem es bei 100° 6 Molekeln verliert, während die letzte erst bei viel höherer Temperatur entweicht. Auch die Verbindung $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ ist bekannt, die aus Lösungen des Zinksulfats bei 30° auskristallisiert. In starker Glühhitze wird das Zinksulfat in Zinkoxyd und Schwefeltrioxyd zerlegt. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig löslich, bei Zimmertemperatur löst 1 T. Wasser 1,5 T., bei 100° 6,5 T. des Salzes, die wässrige Lösung besitzt einen widerlichen Geschmack, wirkt brechenerregend und reagiert sauer. Es besitzt eine große Neigung, sich mit den Sulfaten der Alkalimetalle und mit Ammoniumsulfat zu Doppelsalzen mit 6 Molekeln Kristallwasser zu vereinigen, so kennt man die Verbindungen $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ usw. Das Zinksulfat findet in der Kattundruckerei als Beize Verwendung (S. 217), in der Medizin dient es vorzugsweise als Adstringens, d. h. zur Sekretionsbeschränkung auf den Schleimhäuten.

Darstellung. Zur Darstellung des Zinksulfats in kleinem Maßstabe löst man 1 T. käufliches Zink in etwas weniger als der nach der Gleichung



berechneten Menge verdünnter (25%) Schwefelsäure. Das Zink muß im Überschuß vorhanden sein, da hierdurch andere Schwermetalle, die es enthalten könnte, von denen namentlich Blei, Kupfer, Kadmium in Betracht kommen, an der Auflösung verhindert werden (S. 344), nur Eisen kann in Lösung gehen. Arsen und Antimon bleiben ebenfalls ungelöst oder sie entweichen als Wasserstoffverbindungen. Vom ungelösten Zink wird abfiltriert, zur Oxydation und Ausfällung des Eisens mit Chlorwasser und dann mit etwas Zinkoxyd versetzt und nach mäßigem Erwärmen filtriert. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und zur Krystallisation eingedunstet.

Prüfung. Die Abwesenheit anderer durch Ammoniumsulfid und durch Ammoniak fällbaren Metalle ergibt sich leicht daraus, daß das Zinksulfat mit überschüssigem Ammoniak eine klare Lösung gibt, in der Schwefelwasserstoff einen rein weißen Niederschlag hervorruft. Die Prüfung erstreckt sich ferner auf Ammoniumsalze, Nitrate, Chloride und freie Schwefelsäure. Da die Lösung des Zinksulfats an und für sich sauer reagiert, so ist die Prüfung mit Lakmuspapier für den Nachweis freier Schwefelsäure nicht entscheidend. Man schüttelt 2 g des Salzes mit 10 ccm absolutem Weingeist, filtriert nach 10 Minuten, verdünnt das Filtrat mit 10 ccm Wasser und prüft mit Lakmuspapier. Die Verdünnung mit Wasser ist erforderlich, da die elektrolytische Dissoziation der Säuren in Weingeist zu schwach ist, um die saure Reaktion deutlich hervortreten zu lassen.

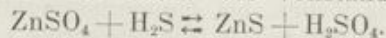
Zinkkarbonat, $ZnCO_3$, kohlensaures Zink, findet sich als Zinkspat oder Galmei in der Natur und stellt ein wichtiges Zinkerz dar. Es ist isomorph mit dem Kalkspat. Bei der Fällung der Lösung eines Zinksalzes durch Alkalikarbonat fällt nicht das reine, sondern ein basisches Zinkkarbonat, das als ein je nach der Fällungstemperatur und der Konzentration der Lösungen wechselndes Gemisch von Karbonat und Hydroxyd aufzufassen ist. Die Ursache dieser Erscheinung

ist die gleiche wie beim Magnesiumkarbonat. Sowohl das normale, als auch das basische Karbonat sind in Wasser praktisch unlöslich und gehen beim Erhitzen in Zinkoxyd über.

Analytisches. Zinksalze färben die Flamme nicht. Mit Soda vor dem Lötrohr auf Kohle geglüht, geben sie einen weißen, in der Hitze gelben Beschlag von Zinkoxyd, der, mit einem Tropfen Kobaltnitratlösung befeuchtet und wieder geglüht, grün wird (RINMANN'sches Grün).

Aus den Lösungen der Zinksalze fällt Natronlauge weißes Zinkhydroxyd, das sich im Überschuß des Fällungsmittels löst. Ebenso verhält sich Ammoniak, aber die Ursache der Löslichkeit ist in beiden Fällen verschieden, die Lösung in Natronlauge enthält ein Zinkat, die in Ammoniak eine komplexe Zink-Ammoniakverbindung (S. 346).

Schwefelwasserstoff fällt aus den neutralen Lösungen der Zinksalze nur einen Teil des Zinks als weißes Zinksulfid, da die bei der Reaktion entstehende freie Säure die vollständige Ausfällung verhindert:



In Essigsäure ist das Zinksulfid infolge der geringen Konzentration ihrer Wasserstoffjonen unlöslich, man kann daher das Zink auch aus der Lösung seines Sulfats durch Schwefelwasserstoff vollständig ausfällen, wenn man die Lösung mit Natriumazetat versetzt (vgl. S. 300). Ebenso wird es durch Ammoniumsulfid vollständig gefällt (S. 153). Das Zink ist von allen wichtigeren Metallen das einzige, das ein weißes Sulfid bildet.

Zur quantitativen Bestimmung wird das Zink durch Natriumkarbonat als basisches Karbonat gefällt und durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt, oder man fällt es aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, das gewogen wird.

Das Zink kommt zuweilen aus den Aufbewahrungsgefäßen in Nahrungsmittel, namentlich in den amerikanischen Apfelschnitten ist es aufgefunden worden. Zum Nachweis wird das Objekt getrocknet und verascht, die Asche wird mit heißer Salzsäure ausgezogen und das Zink durch seine analytischen Reaktionen nachgewiesen, wobei darauf zu achten ist, daß der Auszug auch andere Metalle, namentlich Aluminium und Eisen, enthalten kann.

Kadmium, Cd.

Atomgewicht 112,4.

Das Kadmium ist ein ständiger Begleiter des Zinks und wurde 1817 in dem wegen seiner gelben Farbe bei einer Apothekenrevision beanstandeten Zinkoxyd entdeckt. Es findet sich in geringer Menge in allen Zinkerzen und wird bei ihrer Verhüttung als Nebenprodukt gewonnen. Da es leichter flüchtig ist als Zink, so destilliert es bei der Darstellung des Zinks mit den ersten Anteilen über und wird durch fraktionierte Destillation völlig von ihm getrennt. Seine Eigenschaften sind denen des Zinks sehr ähnlich, es ist ein weißes, geschmeidiges Metall, schmilzt bei 321° und siedet bei 780°, sein spezifisches Gewicht beträgt 8,6. Die Dampfdichte des Kadmiums beweist, daß seine Molekeln, wie die des Zinks, einatomig sind. An der Luft entzündet, verbrennt es zu braunem Oxyd, in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich schwer, in Salpetersäure leicht. Das metallische Kadmium findet zur Herstellung galvanischer Elemente und zu einigen