

Die Darstellung von neutralem Zinkcarbonat ZnCO_3

(Aktive Oxyde)

(112. Mitteilung¹)

Von

G. F. HÜTTIG, A. ZÖRNER und O. HNEVKOVSKY

Institut für anorg. und analyt. Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag

(Eingegangen am 26. 3. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 6. 1938)

Für die Darstellung von neutralem Zinkcarbonat (ZnCO_3 , als Mineral „Smithsonit“ oder „Zinkspat“ genannt) gibt die ältere Literatur zahlreiche Vorschriften². Trotzdem schlugen neuere, von verschiedenen Seiten angestellte Bemühungen, zu einem solchen Präparat zu gelangen, fehl³. So gibt auch G. NATTA⁴ an: Ein Präparat, „das man aus Niederschlägen mit Hilfe von Carbonaten, alkalischen Bicarbonaten, der Lösungen an sich löslicher Zinksalze erhält, bleibt als Resultat stets ein basisches Zinkcarbonat, während Smithsonit ein neutrales Zinkcarbonat darstellt“. Auch zahlreiche in unserem Institut ausgeführte Versuche, bei denen verschiedene Bodenkörper, wie basisches Zinkcarbonat, Zinkhydroxyd und Zinkoxalat unter sehr verschiedenen Bedingungen im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen hohen Kohlendioxyddrücken ausgesetzt wurden, ergaben gleichfalls nur sehr unvollständige Umwandlungen in neutrales Zinkcarbonat; hier dürfte sich der Mißerfolg dadurch erklären, daß sich die Oberfläche des Bodenkörpers mit einer Schutzschicht von ZnCO_3 überzieht, welche eine weitere Umwandlung des Kernes verhindert.

Die derzeit als unrichtig oder zumindest als unreproduzier-

¹ 111. Mittlg.: Vortrag auf dem X. Internationalen Kongreß für Chemie in Rom 1938. — 108. Mittlg.: G. F. HÜTTIG u. E. R. KÜRSCHNER, Kolloid.-Z. 81 (1937) 40.

² Vgl. die Zusammenstellung in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 32 „Zink“, Leipzig-Berlin 1924; S. 250.

³ W. A. ROTH u. P. CHALL, Z. Elektrochem. 34 (1928) 193. — G. F. HÜTTIG, A. MELLER u. E. LEHMANN, Z. physik. Chem. (B) 19 (1932) 1.

⁴ G. NATTA, Deutsche Patentanmeldung Kl. 12 o. Nr. 29.478 vom 31. 10. 1928.

bar geltenden Arbeitsvorschriften gründen sich durchwegs auf ein schon von H. ROSE⁵ angewendetes Verfahren und bestehen in der Ausfällung einer wäßrigen Zinksalzlösung mit einem Alkalibicarbonat und einer zweckentsprechenden Nachbehandlung. Eine eingehendere systematische Prüfung dieser Vorschriften hat nun ergeben, daß sie keineswegs falsch sind, daß aber der Erfolg an die Einhaltung sehr streng definierter, in den bisherigen Angaben meist nicht ausreichend bezeichneter Umstände geknüpft ist; die Möglichkeit, auf einem solchen Wege zu künstlichem Smithsonit zu gelangen, wurde auch durch die geologischen Annahmen über die Smithsonitbildung in der Natur gestützt, denen zufolge sich der in den Galmeilagerstätten vorkommende Zinkspat gleichfalls direkt aus wäßrigen Lösungen bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur gebildet haben soll.

Als *allgemeine* Richtlinien zur Darstellung des neutralen Zinkcarbonates müssen die folgenden gelten: Die Fällungstemperatur muß möglichst tief und die Konzentration der Ausgangslösungen darf nicht zu gering sein. Der Alterungsprozeß des primär gefällten, wohl noch vorwiegend amorphen Zinkcarbonates muß unter der Mutterlauge zunächst bei tiefen Temperaturen (!), also *möglichst langsam* vor sich gehen. Bringt man das System auf erhöhte Temperaturen (z. B. Zimmertemperatur), bevor noch halbwegs geordnete und größere Kristallaggregate vorliegen, so wird entsprechend dem höheren Kohlendioxyddruck, den ein solcher Zustand besitzt, ein teilweiser Austritt von CO₂ bewirkt und das Endprodukt wird in mehr oder minder weitgehend hydrolysiert Form erhalten.

Die folgende Arbeitsweise führt zum Ziel: Zu 700 cm³ einer auf 3° abgekühlten $\frac{1}{10}$ -molaren Zinksulfatlösung werden 300 cm³ einer mit CO₂ gesättigten und in der gleichen Weise gekühlten *n*/1-Kalibicarbonatlösung unter Rühren zugegeben. Die ersten 3 bis 4 Tage wird die Temperatur unter 10° gehalten und dann (etwa weitere 2 bis 3 Tage) bei etwa 20°, bis der anfänglich voluminöse Niederschlag sich in einen feinkristallinen Bodensatz verwandelt hat. Hierauf wird mehrmals mit Wasser dekantiert (die in der überstehenden Flüssigkeit schwimmenden Flocken sind hierbei zu entfernen) und dann auf dem Filter zur Sulfatfreiheit gewaschen. Schließlich wird das Präparat bei Zimmertemperatur oder bei 130° getrocknet.

⁵ H. ROSE, Pogg. Ann. 85 (1852) 107.

Die Analyse eines nach dieser Vorschrift hergestellten Präparates (direkte Bestimmung von ZnO und CO_2 , das Wasser aus der Differenz gegen 100) ergab für den lufttrockenen Zustand 62'82% ZnO , 33'72% CO_2 und 3'91% H_2O und nach einer Trocknung bei 130° 64'03% ZnO , 33'65% CO_2 und 2'32% H_2O (also entsprechend 95'87% ZnCO_3 , 1'81% ZnO und 2'32% H_2O). Wie sehr sich geringfügige Änderungen in den Darstellungsvorschriften in der Zusammensetzung des resultierenden Präparates, insbesondere auch in dem Verhältnis $\text{CO}_2:\text{ZnO}$ auswirken können, mögen folgende Beispiele zeigen: a) Der bei 3° gefällte Niederschlag wurde sofort filtriert und analysiert: 70'48% ZnO , 15'38% CO_2 , 13'78% H_2O . b) Der bei 3° gefällte Niederschlag wurde die folgenden 120 Stunden bei 10° und dann weitere 5 Stunden bei 50° unter der Mutterlauge belassen: 67'92% ZnO , 23'67% CO_2 , 8'41% H_2O . c) Der bei 20° gefällte Niederschlag stand bei dieser Temperatur 14 Tage lang unter der Mutterlauge: 64'46% ZnO , 29'46% CO_2 und 6'08% H_2O . d) Der bei 3° gefällte Niederschlag wurde 8 Stunden bei 10° und dann eine Woche bei Zimmertemperatur gehalten: 63'65% ZnO , 31'14% CO_2 und 5'21% H_2O . Im Hinblick auf die Angaben von K. KRAUT⁶ teilen wir mit, daß wir bei unseren Arbeiten einer Verbindung von der Zusammensetzung $\text{ZnCO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ nicht begegnet sind.

Wurde das nach der Vorschrift erhaltene Präparat 1 Stunde bei 100° und hierauf eine weitere Stunde bei 140° im Autoklaven unter einem CO_2 -Druck von etwa 10 Atm. gehalten, so resultierte ein Präparat mit 64'18% ZnO . Wurde das nach der Vorschrift hergestellte Präparat 1 Stunde bei 150° und hierauf eine weitere Stunde bei 200° im Autoklaven unter einem CO_2 -Druck von etwa 10 Atm. gehalten, so resultierte ein Präparat mit 65'35% ZnO und 33'47% CO_2 ; rechnet man den Rest als Wasser, so entspricht dies 95'36% ZnCO_3 , 3'46% ZnO und 1'18% H_2O .

Zwecks Identifizierung des nach der obigen Darstellungsvorschrift resultierenden Produktes hat O. HNEVKOVSKY die röntgenographischen Pulveraufnahmen von folgenden 5 Präparaten aufgenommen und ausgewertet: 1. Natürlicher Smithsonit aus Santander⁷ (Analyse: 64'24% ZnO , 35'05% CO_2 , 0'34% CaO , 0'22% Fe_2O_3 , 0'12% SiO_2). 2. Das nach der obigen Vorschrift bei 130° hergestellte Zinkcarbonat, nachdem dieses etwa 1 Jahr lang in

⁶ K. KRAUT, Z. anorg. allg. Chem. **13** (1897) 11.

⁷ Über die Zerfallskinetik dieses Minerals vgl. 54. Mittlg.: G. F. HÜRTIG, A. MELLER u. E. LEHMANN, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 3.

Tabelle 1.

1. Smithsonit aus Santander $2\varrho = 0.47 \text{ mm}$ 45 kV, 10 mA, 9h					2. Künstlicher ZnCO_3 gealt. $2\varrho = 0.41 \text{ mm}$ 52 kV, 10 mA, 16h			
2a (beob.)	Inten- sität	Hadding- Korr.	2d (ber.)	Indices	2a (beob.)	Inten- sität	Hadding- Korr.	2d (ber.)
25'4	st	0'45	24'95	110 α	25'4	st	0'39	25'01
29'8	s	0'44	29'36					
32'7	sst	0'44	32'26	211 α	32'8	sst	0'38	32'42
39'0	m	0'43	38'57	110 α	39'0	m	0'37	38'63
43'1	s	0'41	42'69		43'2	m	0'36	42'84
47'0	s	0'40	46'60	200 α	47'0	m	0'35	46'65
48'7	ss	0'39	48'31					
51'9	ss	0'38	51'52	220 α	51'8	s	0'33	51'47
54'2	sst	0'37	53'83	$\begin{Bmatrix} 321 \\ 332 \end{Bmatrix} \alpha$	54'2	sst	0'33	53'87
62'7	s	0'36	62'34	2 $\bar{1}1$ α	62'7	m	0'31	62'39
66'7	s	0'33	66'37	310 α	66'7	m	0'29	66'41
68'9	ss	0'32	68'58	422 α	68'8	ss	0'28	68'52
70'6	ss	0'31	70'29	2 $\bar{1}\bar{1}$ α	70'6	m	0'27	70'33
					76'6	s	0'25	76'35
					80'0	ss	0'24	79'76
81'8	ss	0'27	81'33	330 α	81'7	s	0'24	81'46
					83'3	ss	0'23	83'07
89'2	ss	0'24	88'96	3 $\bar{1}0$ α	89'1	s	0'21	88'89
92'6	ss	0'24	92'36	32 $\bar{1}$ α	92'6	m	0'21	92'39
					94'3	s	0'22	94'08
					96'4	ss	0'23	96'17
					105'4	s	0'26	105'14
					107'3	s	0'26	107'04

3. Künstl. ZnCO_3 ungealt. $2\varrho = 0.52 \text{ mm}$ 52 kV, 10 mA, 26 ^h				4. Bas. ZnCO_3 n. Wöhler $2\varrho = 0.35 \text{ mm}$ 52 kV, 10 mA, 16 ^h				5. Bas. Zinkcarb. Merck $2\varrho = 0.47 \text{ mm}$ 52 kV, 10 mA, 25 ^h			
2a (beob.)	Inten- sität	Had- ding- Korr.	2d (ber.)	2a (beob- acht.)	Inten- sität	Had- ding- Korr.	2d (ber.)	2a (beob- acht.)	Inten- sität	Had- ding- Korr.	2d (ber.)
25.2	st	0.50	24.70	20.8	sst	0.34	20.46				
32.7	sst	0.49	32.21	27.6	sst	0.34	27.26	28.1	st	0.44	27.66
38.8	m	0.47	38.33	33.2	m	0.33	31.87	33.2	m	0.43	32.77
42.7	m	0.46	42.24	34.9	ss	0.32	34.58				
46.6	m	0.45	46.15	36.9	m	0.32	36.58	36.5	m	0.43	36.07
51.5	s	0.43	51.07	40.0	m	0.31	39.69				
54.1	sst	0.42	53.68	41.2	m	0.31	40.89				
62.3	m	0.39	61.91	42.6	m	0.31	42.29	42.7	s	0.41	42.29
66.6	m	0.37	66.23	46.9	s	0.30	46.60				
				48.0	s	0.29	47.71	47.9	ss	0.39	47.51
70.0	m	0.36	69.64	49.4	s	0.29	49.11				
76.2	ss	0.33	75.87	53.0	m	0.28	52.72	54.0	ss	0.37	53.63
				57.0	m	0.27	56.73				
				58.2	m	0.27	57.93				
88.6	ss	0.27	88.33	60.6	m	0.26	60.34	60.2	m	0.35	59.85
92.3	s	0.27	92.03	63.8	ss	0.25	63.55				
94.0	ss	0.28	93.72	66.7	s	0.25	66.45				
				68.0	s	0.24	67.76				
				69.5	s	0.24	69.26				
105.0	ss	0.33	104.67	72.6	s	0.23	72.37				
106.9	ss	0.34	106.56	81.2	s	0.21	80.99				

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1. Smithsonit aus Santander $2d = 7.47 \text{ mm}$ 45 kV, 10 mA, 9 ^h					2. Künstlicher ZnCO ₃ gealt. $2d = 0.41 \text{ mm}$ 52 kV, 10 mA, 16 ^h			
2a (beob.)	Inten- sität	Hadding- Korr.	2 d (ber.)	Indices	2a (beob.)	Inten- sität	Hadding- Korr.	2 d (ber.)
					109'4	ss	0'27	109'13
115'1	m	0'34	114'76	$3\bar{2}1 \alpha$	115'1	st	0'29	114'81
					118'8	s	0'30	118'50
					121'0	s	0'31	120'69
					123'2	s	0'32	122'88
					130'1	s	0'34	129'76
					136'8	s	0'35	136'45

einem verschlossenen Gefäß alterte. 3. Das gleiche Präparat sofort nach seiner Herstellung. 4. Ein nach der Vorschrift von F. WÖHLER⁸ hergestelltes, sehr gut kristallisierendes basisches Zinkcarbonat, für welches die Zusammensetzung $5 \text{ ZnO} \cdot 2 \text{ CO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ angegeben wird. 5. Das käufliche „Zinkcarbonat, Merck, purum“, dessen Analyse einer Zusammensetzung $5 \text{ ZnO} \cdot 2 \text{ CO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ entsprach⁹.

Die *Ergebnisse* der Röntgenaufnahmen sind in der Tabelle 1 (s. Seite 34—37) mitgeteilt. Hierin werden die Präparate mit der gleichen Numerierung bezeichnet, wie sie voranstehend angegeben sind. Über die zu dem gleichen Präparat gehörenden Kolonnen ist die Stäbchendicke ($= 2.7 \text{ mm}$), die Spannung (KV), die Stromstärke (mA) und die Dauer der Aufnahme (h) angegeben; der Durchmesser der Kamera betrug bei allen Aufnahmen 57.3 mm . Bei allen Aufnahmen wurde Kupferstrahlung mit Nickelfilter verwendet; vor dem Film befand sich eine 0.045 mm starke Aluminiumfolie. In der Tabelle bedeutet ferner $2a \text{ mm}$ den tatsächlich gemessenen Abstand zweier zusammengehöriger Interferenzlinien und $2d \text{ mm}$ den daraus nach Anbringung der HADDING-Korrektur berechneten Abstand. Bei der Angabe über die Inten-

⁸ F. WÖHLER, Pogg. Ann. 28 (1833) 615.

⁹ 44. Mittlg.: G. F. HÜTTIG u. B. STEINER, Z. anorg. allg. Chem. 199 (1931) 149.

3. Künstl. ZnCO_3 ungealt. $2\varrho = 0.52 \text{ mm}$ 52 kV, 10 mA, 26 ^h				4. Bas. ZnCO_3 n. Wöhler $2\varrho = 0.35 \text{ mm}$ 52 kV, 10 mA, 16 ^h				5. Bas. Zinkcarb. Merck $2\varrho = 0.47 \text{ mm}$ 52 kV, 10 mA, 25 ^h			
2 a (beob.)	Inten- sität	Had- ding- Korr.	2 d (ber.)	2 a (beob- acht.)	Inten- sität	Had- ding- Korr.	2 d (ber.)	2 a (beob- acht.)	Inten- sität	Had- ding- Korr.	2 d (ber.)
114.3	m	0.37	113.93	82.3	s	0.20	82.10				
				89.2	s	0.18	89.02				
				92.7	m	0.18	92.52				
136.6	ss	0.45	136.15								

sität der Linien bedeutet sst==sehr stark, st==stark, m==mittelstark, s==schwach und ss==sehr schwach.

Wir entnehmen der Tabelle 1 folgendes: Unser während eines Jahres gealtertes *Zinkcarbonat-Präparat* (Präparat 2) zeigt auch mit großer Präzision gemessen, die *dem Smithsonit identischen Linien*. Die 15 intensivsten Linien zeigen eine Übereinstimmung innerhalb etwa $\pm 0.08 \text{ mm}$, meist sind die Differenzen wesentlich geringer. Einige schwache und sehr schwache Linien, welche für das Präparat 2, aber nicht für den Smithsonit, registriert sind, lassen sich aus der längeren Expositionszeit bei dem Präparat 2 erklären. Diese Erklärung steht auch im Einklang mit der geringeren Intensität, welche die höheren Linien des Smithsonits vergleichsweise haben. Ebenso muß man bei den zwei schwachen Linien (2d=29.36 und 48.31), welche nur der Smithsonit besitzt, daran erinnern, daß dieses Mineral etwa 0.7% Fremdbestandteile enthält.

Auch unser frisch hergestelltes Zinkcarbonat (Präparat 3) zeigt in den Linien die gleiche Lage und die gleiche relative Intensität wie der natürliche Smithsonit. Indessen kann hier nicht übersehen werden, daß sie im ersten Fall meist um einen kleinen, den experimentellen Fehler etwas überschreitenden Betrag an den Durchstoßpunkt des Primärstrahles näher liegen, und dies

Tabelle 2.

2 a beob.	Intensität	2 d korr.	2 d berechnet	Indices
Präparat 6: $2\varphi = 0^{\circ}47'$ mm.				
25'1	st	24'65	24'544	110 α
32'7	sst br	32'27	{ 33'030 31'402	222 α 211 α
39'8	m	39'38	38'276	110 α
42'9	m	42'49	42'012	210 α
46'7	m	46'30	45'998	200 α
51'7	s	51'32	{ 51'014 51'922	332 α 322 α
54'0	st	53'63	54'076	211 α
62'2	m	61'86		
67'4	m	67'07	66'024	432 α
68'7	ss	68'38		
70'0	m	69'68	69'200	211 α
79'7	s	79'42	{ 79'228 79'234	411 α 330 α
81'3	m	81'03	81'046	220 α
83'1	ss	82'84		
88'7	s	88'46	87'148	301 α
92'2	m	91'96		
93'8	s	93'55		
104'7	ss	104'41		
106'7	s	106'40		
114'5	m	114'17		
118'3	ss	117'95		
120'4	ss	120'05		
122'6	s	122'24		
129'6	s	129'22		
136'3	m	135'90		
Präparat 7: $2\varphi = 0^{\circ}411'$ mm.				
25'1	st	24'71	24'544	110 α
32'9	sst br	32'52	{ 33'030 31'402	222 α 211 α
39'8	m	38'53	38'276	110 α
43'0	m	43'64	42'012	210 α
46'9	m	46'55	45'998	200 α
51'7	s	51'37	{ 51'014 51'922	332 α 321 α
54'0	st	53'67	54'076	211 α
62'3	ss	62'00		
66'6	ss	66'31	66'024	432 α
69'7	ss	69'41	69'200	211 α

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2 a beob.	Intensität	2 d korr.	2 d berechnet	Indices
Präparat 8: $2\varphi = 0.529 \text{ mm.}$				
25'1	st	24'60	24'544	110 α
32'6	sst br	32'11	33'030	222 α
			31'402	211 α
38'6	m	38'13	38'276	110 α
42'7	s	42'24	42'012	210 α
46'7	s	46'25	45'998	200 α
51'6	s	51'17	51'014	332 α
			51'922	321 α
54'0	sst	53'58	54'076	211 α
62'2	s	61'81		
66'5	s	66'13	66'024	432 α
69'9	s	69'54	69'200	211 α

um so mehr, je höher der Betrag für 2 d ist. Das frisch hergestellte Zinkcarbonat verhält sich also so, als ob bei seiner Aufnahme der Kameradurchmesser um $0,4 \text{ mm}$ im Vergleich zu den vorigen Aufnahmen kürzer gewesen wäre, was aber tatsächlich nicht in Betracht kommt, oder als ob die Gitterabstände um $0,64 \%$ gedehnt wären. Schließlich sieht man, daß die beiden von uns untersuchten basischen Zinkcarbonate (Präparate 4 und 5) ein von dem Smithsonit völlig verschiedenes Debyeogramm besitzen. Somit kommt auch irgendeine Identität mit unseren künstlichen Präparaten nicht in Frage.

Anschließend an diese Ergebnisse wurden die folgenden Präparate hergestellt:

Das Präparat 6 wurde, so wie auf S. 32 angegeben ist, hergestellt, jedoch wurde geimpft, indem 4 Stunden nach der Fällung etwa $\frac{1}{2} g$ vom Präparat Nr. 2 zugesetzt wurde. (Das Volumen der Flüssigkeit betrug etwa 1 l.)

Das Präparat 7 wurde auf die gleiche Weise hergestellt, wie auf S. 32 angegeben ist, nur mit dem Unterschied, daß alle Vorgänge in einem allseitig verschlossenen Gefäße stattfanden.

Das Präparat 8 wurde wie das Präparat 3 hergestellt, nur daß die Untersuchung sofort nach seiner Herstellung erfolgte.

Die Röntgenaufnahmen der Präparate 6, 7 und 8 sind in der Tabelle 2 in der gleichen Weise wie in Tabelle 1 wiedergegeben. Es bedeuten hier lediglich (abweichend von Tabelle 1) die für

2d angegebene Werte diejenigen, wie sie sich aus den Angaben von V. M. GOLDSCHMIDT und H. HAUPTMANN¹⁰ berechnen.

Bei den Präparaten 6, 7 und 8 wurden folgende Beobachtungen gemacht: Der Vergleich der Präparate 6 und 8 zeigt, daß weder im Aussehen noch in dem Röntgenogramm Unterschiede bestehen. Die Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie in Tabelle 1 in der Tabelle 2 wiedergegeben. Einen grundlegenden Unterschied zeigt das Präparat 7. Man kann bei diesem feststellen, daß der Niederschlag sich wesentlich rascher auf ein kleineres Volumen absetzt als die beiden übrigen Präparate. Die Röntgenaufnahme (ohne Drehung des Stäbchens) zeigt im Gegensatz zu den beiden übrigen Präparaten deutlich LAUE-Effekte. Dieses Präparat ist demnach vergleichsweise besser kristallisiert. Die Röntgenaufnahmen sind mit großer Genauigkeit ausgeführt worden. Es ergibt sich *in allen Füllen* eine vollkommene Identität mit dem Smithsonit. Mit den üblichen analytischen Methoden untersucht, ist in diesen Präparaten außer den Komponenten $\text{ZnO} \cdot \text{CO}_2$ und geringen Mengen H_2O keine andere Komponente nachweisbar.

*

Es wurden überdies die folgenden Präparate hergestellt:

Präparat 9: 10 cm^3 einer konzentrierten Zinkchloridlösung wurden im Einschmelzrohr mit festem CO_2 eingefroren. Darüber wurde festes Kaliumbicarbonat in vierfachem Überschuß und 10 cm^3 H_2O gegeben. Dazu wurden einige Stücke festen CO_2 gefügt und unter Kühlung das Rohr geschlossen und bei Zimmertemperatur gehalten, bis der Inhalt aufgetaut war. Dann wurde das Rohr 2 Stunden bei 130° gehalten. Analyse: CO_2 34'50 %, ZnO 64'76 %, Rest (H_2O) 0'74 %. (Für ZnCO_3 berechnet: CO_2 35'09 %, ZnO 64'91 %).

Präparat 10: 10 cm^3 einer Zinkchloridlösung wurden bei Zimmertemperatur mit dem vierfachen Überschuß einer Kaliumbicarbonatlösung im Einschmelzrohr gefällt. Hierauf wurde dieses geschlossen und 2 Stunden bei 130° gehalten. Analyse: ZnO 68'92 %, CO_2 nicht bestimmt. Es liegt wahrscheinlich ein Gemisch von basischem und neutralem Carbonat vor.

Das Präparat 11 wurde wie das Präparat 9 hergestellt, jedoch nur bei 50° 2 Stunden im Wasserbad gehalten. Der Bodenkörper bildet 2 Schichten, eine dichte unten und eine lockere oben. Analyse, obere Schicht: ZnO 64'18 %, CO_2 32'83 %; untere

¹⁰ V. M. GOLDSCHMIDT und H. HAUPTMANN. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1932, 53.

Schicht: ZnO 63'22 %, CO_2 31'36 %. Dieses Präparat enthält noch reichlich Wasser.

Präparat 12: 1'5 g ZnCl_2 in 5 cm^3 H_2O , 3 g KHCO_3 in 10 cm^3 H_2O wurden mit wenig festem CO_2 im starkwandigen Rohr eingeschmolzen, 72 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Nach 24 Stunden trat Zusammenfallen des Niederschlages ein. Analyse: ZnO 62'25 %, CO_2 33'27 %.

Präparat 13: Hergestellt wie Präparat 12, jedoch wurde es nach dem Einschmelzen 2 Stunden auf 125° gehalten. Analyse: ZnO 64'64 %, CO_2 34'48 %.

Das Präparat 14 wurde wie das Präparat 12 hergestellt, es wurde jedoch sofort nach dem Einschmelzen in den Röhrenofen gebracht und 2 Stunden bei 230° gehalten. Analyse: ZnO 81'96 %, CO_2 11'31 %. Starke Zersetzung.

Man sieht aus diesen Versuchsergebnissen, daß zur Herstellung des neutralen Zinkcarbonates ZnCO_3 zwei Wege möglich sind. Bei beiden Wegen muß die Fällung bei Tiefkühlung erfolgen. Nach der *einen* Methode ist das Altern ohne Kohlendioxiddruck bei niedriger, allmählich steigender Temperatur während längerer Zeit vorzunehmen. Hier gilt die auf S. 32 gegebene Arbeitsvorschrift. Die *zweite* Methode nimmt das Altern unter CO_2 -Druck bei mäßiger Temperatur in ganz kurzer Zeit vor. Maßgebend hierfür sind die Darstellungsbedingungen und Ergebnisse des Versuches 9. Man sieht, daß diese Methode nicht nur rascher arbeitet, sondern auch daß die Analyseergebnisse sich den theoretisch geforderten Werten weitgehend nähern.

Es wurde auch eine Anzahl basischer Zinkcarbonate röntgenographisch untersucht. Es möge genügen, die folgenden Ergebnisse festzuhalten: Untersucht wurde das als basisches Zinkcarbonat Merck purum käufliche Produkt von der Zusammensetzung $5 \text{ZnO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und das von uns nach der Vorschrift von F. WÖHLER⁸ hergestellte kristallisierte basische Zinkcarbonat. Auf Grund der Analyse hat das letztere die Zusammensetzung $5 \text{ZnO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Von beiden Präparaten kann mit Sicherheit angegeben werden, daß sie ein charakteristisches Kristallgitter von geringer Symmetrie haben und daß röntgenographisch kein ZnO und kein neutrales Zinkcarbonat ZnCO_3 in ihnen nachweisbar ist. Auffallend ist es, daß eine Identität zwischen dem MERCK'schen Präparat und dem nach WÖHLER hergestellten trotz der nahezu übereinstimmenden Analyse nicht mit aller Sicherheit festgestellt werden konnte.