Das System $\text{ZnO}—\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$.

Von

HANS MIKUSCH.

Wenige der basischen Metallsalze sind von verschiedenen Autoren unter verhältnismässig wenig voneinander abweichenden Versuchsbedingungen von so wechselnder Zusammensetzung erhalten worden wie die basischen Zinkcarbonate. Abgesehen von der älteren Literatur, gibt eine diesbezügliche Abhandlung von H. ROSE¹ als Produkt der Fällung, von Zinkvitriol mit neutralem oder saurem Natrium- oder Kaliumcarbonat je nach der Fällungstemperatur, den absoluten oder relativen Mengenverhältnissen der beiden Komponenten, der Dauer und Art des Auswaschens des Niederschlages folgende Basizitätsverhältnisse an:

Bei der Fällung gleicher Moleküle von Vitriol und Soda entstehen aus konzentrierten oder verdünnten Lösungen Salze, die auf 1 Äquivalent CO_2 mit der Verdünnung von 2.5 bis auf 3 Äquivalent wachsende Mengen von ZnO enthalten; geschah die Fällung heiss, dann wächst der ZnO -Gehalt in mehreren Stufen bis auf 3.5 Äquivalent an. Dieser Wert bleibt unter 3, wenn das Natriumcarbonat im (mässigen) Überschuss angewendet wird und er sinkt etwas unter 2, wenn sehr grosse Mengen (12 Pfund Vitriol + 15 Pfund Soda) zur Fällung gelangen. Natriumbicarbonat gibt bei kalter Fällung und gleichen molekularen Mengen der Komponenten das Salz $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2.5 \text{ ZnO} : 1\text{CO}_2$. Lässt man die Fällung längere Zeit unter der Flüssigkeit stehen, so erweist sie sich als bedeutend CO_2 -reicher, bei grosser absoluter Menge bis zu 1.5 Äquivalent ZnO . Neutrales Zinkcarbonat konnte ROSE aber nur mit Hilfe von Kaliumbicarbonat erhalten. Die zahlreichen Basizitätsstufen erfuhren eine weitere starke Vermehrung, wenn die Nieder-

¹ *Pogg. Ann.* 85 (1852), 107—141.

schläge längere Zeit mit (heißem) Wasser gewaschen oder bei höherer Temperatur als 100° getrocknet wurden. In den meisten Fällen entwich dann auch CO_2 . ROSE gibt auf diese Weise 10 halbwegs scharf voneinander geschiedene Basizitätsgrade an, die meisten davon außerdem mit wechselndem Wassergehalt.

Eine starke Einschränkung der Zahl der chemischen Individuen unter den basischen Zinkcarbonaten hat K. KRAUT¹ vorgenommen. Er läßt als ein solches nur das Salz $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gelten und erklärt alle übrigen basischen Salze als Gemenge von neutralem Zinkcarbonat mit dem genannten basischen Salz, wobei er als erstes Produkt der Fällung von kalten Zinkvitriollösungen mit Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten ein amorphes, neutrales Zinkcarbonat angibt, das entweder beim Stehen unter der Mutterlauge sich stark verdichtet und in krystallisiertes, wasserhaltiges neutrales Carbonat, $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oder nach dem Absaugen der Mutterlauge an der Luft, beim Waschen CO_2 verliert und in das Salz $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ übergeht. Bei umgekehrter Reihenfolge der Reagenzien (die Zinklösung in die das Carbonat eingegossen) entsteht dieses Salz unmittelbar.

Die vorliegende Untersuchung verfolgt das Ziel, eine Entscheidung über die chemische Individualität der in der Literatur beschriebenen basischen Carbonate zu fällen: das Mittel dazu ist bekanntlich die von W. LASH MILLER und F. B. KENRICK² für diesen Zweck geschaffene Form der Phasenregel, die bereits mehrfach zur Lösung ähnlicher Probleme gedient hat.³

Es wurde dabei sowohl der Gang der Hydrolyse von neutralem Zinkcarbonat durch fortgesetzte Behandlung mit Wasser, resp. einer Salzlösung, verfolgt, wie auch in einem zweiten Teil der Arbeit der Aufbau von basischen Carbonaten aus Zinkhydroxyd und Kohlensäure in wässriger Lösung durchgeführt, das Gleichgewicht also von beiden Seiten untersucht. Die ursprüngliche, von MILLER und KENRICK gegebene Form der Löslichkeitsmethode ist wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit des Zinkhydroxyds, resp. Carbonats nicht anwendbar, wohl aber löst eine (doppelnormale)

¹ *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 1.

² *Transact. Roy. Soc. Canada* **7** (1901), 35.

³ HOUTSMA, *Zeitschr. phys. Chem.* **17**, 651. — RUTTEN u. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **30**, 342. — VAN BEMMELEN, MEERBURG und NODT, *Z. anorg. Chem.* **33**, 272. — COX, *Z. anorg. Chem.* **40**, 146; **42**, 250; **49**, 178; **50**, 226. — DUKELSKI, *Z. anorg. Chem.* **50**, 38; **54**, 45. — KOPPEL und BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.* **53**, 228. — HAWLEY, *Journ. Phys. Chem.* **10**, 654.

Natriumacetatlösung, wie sie auch von HAWLEY (a. a. O.) angewendet wurde, genügende Mengen dieser Stoffe, um eine Gehaltsbestimmung der flüssigen Phase an CO_2 und ZnO zu ermöglichen. Daß diese Lösung in allen Fällen ein und derselben Versuchsreihe stets in der gleichen Konzentration angewendet wurde, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Das Gleichgewicht zwischen Zn(OH)_2 , CO_2 und H_2O .

Da die Aufnahmefähigkeit von ZnO für CO_2 aus dessen wässriger Lösung sehr gering ist, wurde an seiner Stelle Zn(OH)_2 verwendet, das durch Fällung von Zinknitratlösung mit einer ungenügenden Menge (kohlenstofffreier) Natronlauge und Auswaschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion bei Luftabschluß erhalten und bei 100°C getrocknet worden war. Die verwendete Natriumacetatlösung enthielt 272 g des Trihydrats pro Liter; sie wurde durch längeres Einleiten von CO_2 damit fast gesättigt. Der CO_2 -Gehalt wurde, ebenso wie der aller weiteren Lösungen gewichtsanalytisch mit Hilfe von ammoniakalischer BaCl_2 -Lösung bestimmt. 1 Liter der doppeltnormalen Acetatlösung hatte nach 1stündigem Durchleiten von CO_2 bei 18° davon 2.2510 g $= 51.2 \cdot 10^{-3}$ Mol CO_2 aufgenommen. (1 l Wasser enthält bei vollständiger Sättigung mit CO_2 , die im obigen Fall natürlich nicht erreicht war, bei 18° 42.10^{-3} Mol CO_2 .) Die so erzielte Konzentration der Salzlösung an CO_2 war für die folgenden Versuche vollständig ausreichend.

Zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes zwischen Zn(OH)_2 und CO_2 wurde eine hinreichende Menge des fein zerriebenen Hydroxyds im Erlenmeyerkolben mit 500—600 ccm der CO_2 -haltigen Acetatlösung im Thermostaten geschüttelt und nach erreichtem Gleichgewicht die Flüssigkeit (in den meisten Fällen in ihrer Gesamtmenge) mit einem kleinen Teil des Bodenkörpers durch ein Filter gegossen und die Zusammensetzung des Filtrates sowie des auf dem Filter zurückgebliebenen Anteiles an Bodenkörper ermittelt. Dann wurde der Prozeß mit einer neuen Menge von CO_2 -Lösung weitergeführt, und zwar eine Reihe von Versuchen bei 25° und eine solche bei 50° . Bei einer dritten Reihe von 100° wurde im Wasserbad mit Rückflußkühler längere Zeit gekocht.

Die Bestimmung des ZnO geschah sowohl in der festen wie in der flüssigen Phase gewichtsanalytisch. Der Bodenkörper wurde

nach dem Absaugen zwischen Filtrierpapier gepreßt und lufttrocken eingewogen, in sehr wenig Essigsäure gelöst, aus der verdünnten Lösung bei 60—70° mit H₂S gefällt, das erhaltene Zinksulfid meist durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällung mit Natriumcarbonat als ZnO zur Wägung gebracht. Das in der flüssigen Phase enthaltene Zink konnte wegen seiner geringen Menge nach der Fällung als ZnS immer durch bloßes Glühen in ZnO übergeführt werden. Die Kohlensäure wurde sowohl in der flüssigen wie in der festen Phase (in der letzteren nach Auflösung des Bodenkörpers in kohlensäurefreiem Ammoniak und ebensolcher Salmiaklösung) durch Fällung mit ammoniakalischer BaCl₂-Lösung bestimmt.

Folgende Tabelle gibt den Verlauf, den die Zusammensetzung von Bodenkörper und Flüssigkeit in den einzelnen Versuchen der ersten Reihe bei 25° genommen hat, wieder.

Tabelle 1.

25° C. Einwage 20 g Zn(OH)₂.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Volumen der hinzugefügten CO ₂ -Lösung in ccm	Kohlen- säure- gehalt im 1 10 ⁻³ Mol.	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnomm. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im 1		Zusammensetzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol: ZnO : CO ₂
					ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.	
1	410	—	3	400	0.248	—	1 : 0
2	400	47.3	7	400	0.329	2.62	1 : 0.078
3	320	47.3	7	320	0.360	2.82	1 : 0.143
4	410	31.6	9	410	0.38	2.90	1 : 0.20
5	500	31.6	7	500	0.39	3.07	1 : 0.27
6	500	31.6	7	500	0.43	3.19	1 : 0.35
7	350	20.5	7	350	0.48	3.45	1 : 0.396
8	310	20.5	9	310	0.62 ₈	4.07	1 : 0.434
9	320	20.5	9	310	0.63	4.09	1 : 0.47
10	320	32.2	12	310	0.64	4.13	1 : 0.56
11	400	32.2	12	—	—	—	—

Wie diese Tabelle zeigt, tritt bei einem Bodenkörper, der auf 1 Mol ZnO innerhalb der Fehlergrenzen 0.4 Mol CO₂ enthält, ein deutlicher Sprung in der Zusammensetzung der koexistenten flüssigen Phase auf (Versuch 6). Ein weiterer Zusatz von CO₂-

Lösung bewirkte abermals einen sehr großen Schritt in der Löslichkeitsvermehrung (Versuch 8). Die folgenden Versuche dagegen zeigen wieder stetig anwachsende Konzentration. Da sich beim 10. und 11. Versuch labile Zustände einstellten, die eine Anreicherung des Bodenkörpers praktisch kaum mehr möglich machten, wurde die Reihe hier abgebrochen.

Dagegen wurde in einer zweiten Reihe der Gang der Konzentration in der Gegend der Sprünge genau verfolgt; siehe Tabelle 2. — Aus dieser Tabelle geht hervor, daß innerhalb der Grenzen von 3.2—4.0 Millimol CO_2 die Zusammensetzung der festen Phase tatsächlich konstant bleibt und der koexistente Bodenkörper ein Individuum darstellt.

Tabelle 2.
25° C. Einwage 6.97 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Volumen der hinzugefügten CO_2 -Lösung in ccm	Kohlen- säure- gehalt im l 10^{-3} Mol.	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnomm. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammensetzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol $\text{ZnO} : \text{CO}_2$
					ZnO in 10^{-3} Mol.	CO_2 in 10^{-3} Mol.	
1	510	27.6	7	500	0.37	2.90	1 : 0.184
2	500	27.6	7	500	0.45	3.21	1 : 0.394
3	200	3.55	7	200	—	3.32	1 : 0.4
4	200	3.55	5	200	—	3.48	1 : 0.4
5	200	3.70	5	200	—	3.68	1 : 0.4
6	200	4.00	5	200	—	3.99	1 : 0.4
7	200	4.10	5	200	—	4.06	1 : 0.41
8	200	27.1	7	200	—	4.08	1 : 0.44

Eine dritte Versuchsreihe wurde unter den gleichen sonstigen Umständen bei 50° angestellt; siehe Tabelle 3 (S. 390).

Auch hier nimmt die Konzentration der flüssigen Phase in der Gegend des Verhältnisses $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2$ in der festen auffallend zu. Die genauen Zahlen wurden auch hier durch eine weitere Versuchsreihe festgestellt; siehe Tabelle 4.

Die Grenzen für das Salz $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2$ (mit noch zu bestimmendem Wassergehalt) liegen ungefähr innerhalb 0.75 und $0.9 \cdot 10^{-3}$ Mol. ZnO/l , bzw. 5.2 und $6 \cdot 10^{-3}$ Mol. CO_2/l .

Tabelle 3.

50° C. Einwage 15.68 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Volumen der hinzugefügten CO_2 -Lösung in ccm	Kohlen- säure- gehalt im l 10^{-3} Mol.	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnomm. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammensetzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol. $\text{ZnO} : \text{CO}_2$
					ZnO in 10^{-3} Mol.	CO_2 in 10^{-3} Mol.	
1	405	—	3	400	0.507	—	1 : 0
2	510	19.8	5	505	0.57	4.69	1 : 0.045
3	510	19.8	4	510	0.61	4.69	1 : 0.09
4	510	20.2	5	510	0.64	4.77	1 : 0.16
5	460	20.2	4	455	0.65	4.94	1 : 0.216
6	510	20.2	4	510	0.70	5.08	1 : 0.330
7	500	19.56	4	500	0.74	5.24	1 : 0.398
8	310	19.56	4	300	0.929	6.05	1 : 0.43
9	400	19.56	7	400	0.934	6.21	1 : 0.495
10	400	19.56	10	—	—	—	—

Tabelle 4.

50° C. Einwage 7.34 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Volumen der hinzugefügten CO_2 -Lösung in ccm	Kohlen- säure- gehalt im l 10^{-3} Mol.	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnomm. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammensetzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol. $\text{ZnO} : \text{CO}_2$
					ZnO in 10^{-3} Mol.	CO_2 in 10^{-3} Mol.	
1	510	19.7	5	500	0.58	4.70	1 : 0.06
2	500	19.7	3	500	0.625	4.79	1 : 0.19
3	500	19.7	3	500	0.67	4.98	1 : 0.24
4	550	20.2	3	500	0.72	5.10	1 : 0.34
5	300	10.3	3	300	0.74	5.23	1 : 0.385
6	200	5.5	3	200	—	5.38	1 : 0.4
7	200	5.7	2	200	—	5.63	1 : 0.4
8	200	6.0	1	200	—	5.94	1 : 0.4
9	200	6.2	2	200	—	6.07	1 : 0.45

Aus dem Gang der Zusammensetzung der flüssigen Phase geht hervor, daß die stärker basischen Carbonate als $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2$ nicht

als Individuen, sondern als feste Lösungen zu betrachten sind und daß nur einem Salz mit diesem Basizitätsgrad dieser Charakter zukommt.

Wie die Verhältnisse bei den schwächer basischen Carbonaten liegen, vor allem ob das mehrfach erwähnte Salz $2\text{ZnO} \cdot \text{CO}_2$ existiert, wurde durch das von der entgegengesetzten Seite erreichte Gleichgewicht, durch die

Hydrolyse von neutralem Zinkcarbonat

festgestellt.

Zu diesem Zweck mußte krystallisiertes, neutrales Carbonat verwendet werden, da das wegen seiner leichten Zersetzbarkeit besser geeignete amorphe Carbonat nicht rein herzustellen war. Das Salz wurde erhalten, das aus einer Zinklösung mit Ammoniumbicarbonat gefällt, lockere, gelatinöse Carbonat durch längere Zeit mit einem Überschuß der Fällungsmittel digeriert wurde, wodurch es dicht und krystallisch wird¹. Es wurde mit CO_2 -gesättigtem kalten Wasser gewaschen, wobei es keine Zersetzung erleidet, abgesaugt und in lufttrockenem Zustand, sowie bei 100° getrocknet, analysiert. Es zeigt unter dem Mikroskop die bekannten, kleinen, durchsichtigen Körner von quadratischer Umgrenzung. Die Zusammensetzung war folgende (Mittelwerte aus je 3 Analysen):

	luft- trocken	bei 100° getrocknet	berechnet für $2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
ZnO	60.50	60.66	60.56
CO_2	32.70	32.77	32.73
H_2O	6.80	6.57	6.71

Die Hydrolyse dieses neutralen Carbonats $2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1. Reihe bei 25°) ist durch Tabelle 5 dargestellt.

(S. Tabelle 5, S. 392.)

Auch hier stellt sich das Gleichgewicht nur sehr schwierig ein, wenn der Bodenkörper CO_2 in größerer Menge aufgenommen hat und die Reihe wurde ebenfalls abgebrochen.

Tabelle 6 gibt die Versuche bei 50° wieder.

Endlich habe ich die Carbonate, die aus neutralem Zinkcarbonat durch Hydrolyse bei Kochhitze entstehen, untersucht. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, auf dem Wasserbad mit Rückflusskühler ausgeführt. Ihre Dauer konnte begreiflicherweise

¹ Vgl. H. STE CLAIRE DEVILLE, *Ann. chim. phys.* [3] 35, 438.

Tabelle 5.
25° C. Einwage 15.32 g ($2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Volumen der hinzugefügt. Acetat- lösung in ccm	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnommen. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammen- setzung des Bodenkörpers Verhältnis in Mol. $\text{ZnO} : \text{CO}_2$
				ZnO in 10^{-3} Mol.	CO_2 in 10^{-3} Mol.	
1	510	7	500	0.73	4.24	1 : 0.974
2	500	5	500	0.73	4.24	1 : 0.950
3	500	5	500	0.70	4.19	1 : 0.918
4	550	6	560	0.709	4.21	1 : 0.862
5	550	5	550	0.677	4.18	1 : 0.803
6	500	8	500	0.67	4.16	1 : 0.755
7	550	4	550	0.67	4.13	1 : 0.697
8	550	4	550	0.68	4.13	1 : 0.644
9	550	5	550	0.66	4.10	1 : 0.570
10	550	5	500	0.63	4.10	1 : 0.518
11	500	4	200	—	4.08	1 : 0.449
12	110	5	410	—	4.02	1 : 0.40
13	160	5	200	—	3.89	1 : 0.39
14	400	5	400	0.45	3.16	1 : 0.37

Tabelle 6.
50° C. Einwage 18.79 g ($2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Volumen der hinzugefügt. Acetat- lösung in ccm	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnommen. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammen- setzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol. $\text{ZnO} : \text{CO}_2$
				ZnO in 10^{-3} Mol.	CO_2 in 10^{-3} Mol.	
1	510	5	500	1.01	6.40	1 : 0.98
2	500	5	500	1.0	6.39	1 : 0.951
3	500	5	500	1.03	6.35	1 : 0.910
4	450	4	450	0.98	6.30	1 : 0.870
5	450	3	450	0.98	6.30	1 : 0.820
6	400	3	400	0.98	6.26	1 : 0.768
7	400	3	400	0.96	6.22	1 : 0.709
8	400	3	400	0.96	6.20	1 : 0.648
9	400	3	400	0.935	6.15	1 : 0.690
10	400	3	400	0.94	6.13	1 : 0.545
11	500	3	500	0.93	6.05	1 : 0.487
12	400	3	300	—	6.00	1 : 0.43
13	200	3	200	—	5.55	1 : 0.40
14	200	2	200	—	5.30	1 : 0.39
15	300	2	300	—	5.20	1 : 0.365
16	400	3	400	0.72	5.10	1 : 0.340

gegenüber der der Versuche von niederer Temperatur beträchtlich abgekürzt werden; nach $\frac{1}{2}$ - bis 1-tägigem Kochen war in allen Fällen das Gleichgewicht erreicht; siehe Tabelle 7.

Tabelle 7.
100° C. Einwäge 15.64 g ($2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Volumen der hinzugefügt. Acetat- lösung in ccm	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnommen. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammen- setzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol. $\text{ZnO} : \text{CO}_2$
				ZnO in 10^{-3} Mol.	CO_2 in 10^{-3} Mol.	
1	510	1	500	1.48	9.15 ¹	1 : 0.975
2	500	1	500	1.48	9.15 ¹	1 : 0.947
3	500	1	500	1.45	9.17 ¹	1 : 0.915
4	500	2	500	1.43	9.15 ¹	1 : 0.866
5	500	1	510	1.42	9.15 ¹	1 : 0.830
6	510	1	510	1.42	9.13	1 : 0.790
7	500	1	500	1.40	9.10	1 : 0.750
8	500	1	500	1.42	9.10	1 : 0.703
9	500	1	500	1.38	9.07	1 : 0.647
10	500	1	500	1.36	9.06	1 : 0.587
11	500	1	510	1.31	9.00	1 : 0.525
12	400	2	300	1.31	8.97	1 : 0.463
13	150	1	100	—	8.94	1 : 0.450
14	100	1	100	—	8.96	1 : 0.440
15	300	1	200	—	8.87	1 : 0.410
16	50	1	200	—	8.78	1 : 0.409
17	20	1	100	—	8.09	1 : 0.40
18	300	1	300	—	8.01	1 : 0.395
19	300	1	300	—	7.93	1 : 0.361

Ist somit festgestellt, daß nur einem basischen Salz mit dem Verhältnis von $\text{ZnO} : \text{CO}_2$ chemische Individualität im Sinne der Phasenregel zukommt, so bleibt noch der Wassergehalt zu ermitteln. Da die Restmethode SCHREINEMAKERS² wegen der außerordentlich geringen Konzentration der flüssigen Phase an ZnO und CO_2 nicht anwendbar ist, mußte ich das Salz durch Hydrolyse mit reinem

¹ Die Konstanz im CO_2 -Gehalt der ersten fünf flüssigen Ph., ist, wie ich mich überzeugt habe, nur darauf zurückzuführen, daß die Sättigungskonzentration der Acetatlösung für CO_2 bei 100° unterhalb der durch die Hydrolyse entstandenen Mengen an CO_2 bleibt.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 11 (1893), 76.

Wasser herstellen. Es zeigte, lufttrocken, bei 60° und 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

	luft- trocken	bei 60° getrocknet	bei 100° getrocknet	berechnet für 5 ZnO.2 CO ₂ .4 H ₂ O
ZnO	70.79	71.64	71.89	71.77
CO ₂	15.38	15.47	15.54	15.52
H ₂ O	13.83	12.89	12.57	12.71

Somit ist auch der Wassergehalt des durch Hydrolyse erhaltenen Salzes identisch mit dem des durch Fällung gewonnenen Hydrocarbonat 5 ZnO.2 CO₂.4 H₂O.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen basischen Zinkcarbonaten sind sämtliche, mit Ausnahme eines einzigen, als feste Lösungen von Zinkhydroxyds und neutralem Zinkcarbonat zu betrachten; chemische Individualität kommt nur dem Salze 5 ZnO.2 CO₂.4 H₂O zu. Dadurch wird die Behauptung K. KRAUTS, daß alle zwischen den Verbindungen ZnO.CO₀ und 5 ZnO.2 CO₂ liegenden Hydrocarbonate Gemenge sind, bestätigt und vom phasentheoretischen Standpunkt präzisiert.

Zum Schlusse meiner Arbeit sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. J. HABERMANN für die Anregung zu derselben und seine freundliche Unterstützung auf das herzlichste zu danken.

Brünn, techn. Hochschule, Laboratorium f. allgem. u. analyt. Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1907.