

odn. 45%), ali je udio ranijih glavnih proizvođača (Belgije, Njemačke i Poljske) pao na 30%. Ostatak od 13% dijelili su uglavnom Japan, Australija i SSSR, koje su, kako se vidi iz tabl. 1, danas dostigle ili pretekle sve proizvođače osim Amerike, te zajedno proizvode oko 32% od ukupne proizvodnje, koja se prema predratnoj podvostručila. Može se očekivati da će udio Australije, koja posjeduje najveće rezerve cinkove rude na svijetu, i dalje rasti. Proizvodnja USA rasla je od početka stoljeća u prosjeku istim tempom kao svjetska, njen udio u ukupnoj proizvodnji bio je i 1962 oko 25%, ali su se u Americi pojavili i drugi proizvođači.

Pored primarnog cinka neke zemlje proizvode i velike količine sekundarnog iz različitih otpadaka i starog metala. Tako je proizvela Savezna republika Njemačka 26,2 Mt sekundarnog cinka u 1949, a 16,2 Mt u 1957.

Proizvodnja cinkova praha predstavlja mali postotak ukupne proizvodnje, npr. u SR Njemačkoj (1957) 4%.

Cijena cinka (basic Prime Western grade) u USA bila je 1964 13 e/lb.

PROIZVODNJA CINKA U JUGOSLAVIJI

Cink se u Jugoslaviji proizvodi u dva poduzeća: u Cinkarni Celje i u tvornici »Zorka«, Šabac. Koncem prošlog stoljeća pretrađivalo je nekoliko malih poduzeća cinkovu rudu iz nalazišta u Kranjskoj i Hrvatskoj, dok se ova nisu iscrpla. Tako je talionica cinka kraj Ivanca u Hrvatskom Zagorju od 1880 do 1883 proizvela svega 2136 t cinka; talionica u Zagorju kraj Zidanog Mosta proizvela je u godinama 1880-1896 do 1500 t godišnje, onda je produkcija opala, pa je poduzeće prestalo s radom u god. 1906. Prije toga radilo je i jedno malo poduzeće i u Šent Janžu na Dolenjskom.

Cinkarna Celje, osnovana 1873, radi po pirometalurškom postupku. Ruda se prži u pet etažnih peći tipa Wedge; iz pržnih plinova proizvodi se sumporna kiselina po toranjskom postupku Petersen i po kontaktnom postupku. Retortne peći su »rajnskog« tipa; ima ih 12, sa 204 retorte raspoređene u tri etaže i grijane generatorskim plinom proizvedenim iz lignita. Peći imaju regenerativno loženje. Sirovi cink se rafinira u plamenim pećima; za proizvodnju finog cinka postoje dvije male destilacijske peći. Na jednom težem duo-stanu za valjanje dobivaju se polufabrikati zvani platine, koji se u dva dalja duo-stana u paketima izvaljaju u lim. U posebnim odjeljenjima se proizvode ploče za cinkografiju, pneumatskom separacijom kvalitetno poboljšan cinkov prah i sve vrste cinkova bjelila (v. *Cinkovi spojevi*).

U toku je rekonstrukcija talionice cinka. Mijenja se tehnološki postupak prženja, te se grade dva reaktora za prženje pelletiziranog koncentrata u fluidiziranom sloju po postupku Overpelt, koji daje odmah aglomerirani prženac pogodan za redukciju u ležućim retortama. Istovremeno se rekonstruiraju destilacijske peći tako da će imati 256 retorti poredanih u četiri etaže. Predviđa se i upotreba retorti većeg volumena. Tom rekonstrukcijom povećat će se kapacitet talionice na 30 kt sirovog cinka godišnje.

Proizvodnja cinka u Cinkarni Celje kretala se ovako:

Godina	1901/10	1931/40	1941	1951/60	1962	1964
Prosječna proizvodnja	2 931 t	4 296 t	5 060 t	15 517 t	20 232 t	25 290 t

Poduzeće »Zorka«, Šabac proradilo je god. 1955; ono proizvodi cink i kadmijum po hidrometalurškom postupku. U peći tipa Trail, kapaciteta 150 t prženca na dan, cinkov koncentrat se prži u lebdećem stanju pošto je osušen u donjem dijelu peći, konstruiranom kao etažna peć, i samljeven u Hardingovu kugličnom mlinu. Pržni plinovi služe za proizvodnju sumporne kiseline po Petersenu. Lug dobiven izluživanjem prženca iscrpenim elektrolitom filtrira se s pomoću Burt-filtra. U odjeljenju za elektrolizu nalaze se dvije grupe sa 12 redova po 7 ćelija obloženih olovom. Istosmjerna struja dobiva se živinim ispravljačima. Jačina struje je 9000 A, napon među elektrodama 3,6 V, gustoća struje 390 A/m². Elektrolit se hladi izvan ćelije u tornju koji je obložen opekam

otpornom prema kiselini i djelomice olovnim limom. Kadmijum se dobiva iz mulja od prečišćavanja u lužionici. On sadrži ~ 7% Cd.

Proizvodnja elektrolize u Šapcu kretala se ovako:

Godina	1955	1956	1958	1960	1962	1964
Proizvodnja	243	6 049	13 592	16 239	19 072	19 222

Ukupna proizvodnja cinka u Jugoslaviji bila je u 1964, prema tome, 44 512 t, prema 4918 t u 1939. God. 1965 ukupna je proizvodnja iznosila 46 065 t.

POTROŠNJA CINKA

O različitim oblicima primjene cinka bilo je govora u uvodu i u nastavku ovog članka. Opseg te primjene zavisi od odnosa cijena cinka i drugih obojenih metala (naročito bakra), a također od tradicije. Zanimljivi su u tom pogledu podaci o raspodjeli primjene u nekoliko industrijskih zemalja (tabl. 4), mada je upoređenje u

Tablica 4
RASPODJELA POTROŠNJE CINKA U NEKIM INDUSTRIJSKIM ZEMLJAMA (u postocima)

Sjedinjene države Amerike (primarni i sekundarni cink)	Francuska (primarni cink)
Legure cinka	Lim
za brizgani lijev	Cinčanje
za presovanje	Mesing
za lijevanje ostalo	Legure cinka
Cinčanje	Cinkovo bjelilo
Proizvodi od mesinga	Cinkov prah
Lim	Žica za metalizaciju
Cinkovo bjelilo	Ostalo
Ostalo	
100,0	100,0
Velika Britanija (primarni cink)	Savezna republika Njemačka (primarni i sekundarni cink)
Cinčanje	Cinčanje
Proizvodi od mesinga	Lim
Brizgani lijev	Poluproizvodi od mesinga
Lim	Metalurgija
Cinkovo bjelilo	Ljevaonice metala
Ostalo	Ostalo
100,0	100,0

izvjesnoj mjeri otežano time što statistike različitih zemalja ne obuhvataju iste vrste cinka i raspodjelu potrošnje vrše na različit način.

LIT.: M. Liebig, Zink und Cadmium, Leipzig 1913. — H. O. Hofman, Metallurgy of zinc and cadmium, New York 1922. — W. Holtmann, Der Zinkdestillationsprozeß, Halle 1927. — O. C. Ralston, G. Eger, Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren, Halle 1928. — A. Burckhardt, Technologie der Zinklegierungen, Berlin 1940. — W. R. Ingalls, Pyrometallurgy of zinc, u djelu: D. M. Liddell, Handbook of nonferrous metallurgy, vol. 2, New York 1945. — Ф. М. Лоскунов, Metallургия цинка, Москва 1945. — St. Robson, Refining of zinc, u djelu: The Institution of Mining and Metallurgy, The refining of nonferrous metals, London 1950. — Zinc Development Association, Zinc and spelter, London 1950. — H. Bablik, Galvanizing, London 1950. — E. R. Thews, Schmelztechnische Verarbeitung von Altszink, Abfällen und Rückständen, Berlin 1952. — V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2, Leipzig 1953. — G. Björling, Elektrothermische Verarbeitung von Zinkerzen u djelu: G. Eger, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. IV, Leipzig 1956. — C. H. Mathewson, Zinc. The science and technology of the metal, its alloys and compounds, New York 1959. — K. Bayer, B. Trautmann, Zink-Taschenbuch, Berlin 1959. — H. Grothe, Herausg., Lueger Lexikon der Hüttenkunde, Stuttgart 1963.

B. Marjanović J. Pipuš

CINKOVI SPOJEVI. Element cink (Zn, at. br. 30, at. tež. 65,37) pripada IIb grupi periodnog sistema, zajedno s kadmijumom i živom, kojima je kemijski srodan. U Zemljinoj kori zastupljen je sa svega 0,004%, te po rasprostranjenosti zauzima među elementima 24. mjesto. Poznato je 13 izotopa cinka, od kojih se u prirodi pojavljuje 5 stabilnih, s masenim brojevima (u zagradama udio u atomskim procentima): 64 (18,6), 66 (27,8), 67 (4,1), 68 (18,6) i 70 (0,6).

Cink je amfoteran element: kao kation Zn²⁺ tvori cinkove soli, a kao anion ZnO₂²⁻ cinkate. Zn²⁺-ion je bezbojan i ima ionski radijus 0,74 Å. U neutralnim i kiselim vodenim otopinama nalazi se u hidratiranom obliku. U alkalnim se otopinama taloži kao hidroksid koji se u višku lužine otapa stvarajući cinkat-ion ZnO₂²⁻.

Cink može stvarati i kompleksne ione (npr. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$) u kojima su oko centralnog cinkova atoma četiri koordinirane grupe smještene prostorno u uglovima pravilnog tetraedra.

Cink je normalni sastavni dio životinjskih i biljnih tkiva; mnogim organizmima potrebne su male količine cinka za normalan razvoj. Stoga su cinkovi spojevi sastavni dio nekih umjetnih gnojiva i lijekova za internu upotrebu (inzulina). Ukupna količina cinka u čovječjem tijelu iznosi ~ 2 g. U 100 ml krvnog seruma ima 140–220 μg cinka. Topljive cinkove soli imaju opor i metalan okus, otrovne su i već u manjim dozama izazivaju nauzeu i povraćanje.

Cink-oksidi, ZnO , tehnički je najznačajniji spoj cinka. U prirodi dolazi kao mineral cinkit. Tvori bijele heksagonske kristale, d 5,606, indeksi refrakcije 2,008 i 2,029. Obični tehnički cink-oksidi su bijeli amorfni prah, praktički netopljiv u vodi; topi se u kiselinama stvarajući soli, a s lužinama daje cinkate. Sublimira na 1800 °C. Grijanjem (na ~ 500 °C) postaje žut, a hlađenjem ponovo pobijeli. Ima veliku sposobnost apsorpcije ultraviolettih i rendgenskih zraka.

INDUSTRIJSKA PROIZVODNJA CINK-OKSIDA

Više ili manje čisti cink-oksidi proizvode se u tehnici bilo iz ruda i međuprodukata njihove prerade (*američki ili direktni postupak*) bilo iz metalnog cinka (*francuski ili indirektni postupak*). Indirektnim postupkom (iz metala) dobiva se čisto bijeli oksid koji je vrlo tražen kao pigment najboljeg kvaliteta (*cinkovo bjelilo*), indirektnim postupkom dobiveni tehnički cink-oksidi uvijek je malo žućkast, te se kao pigment upotrebljava često pomiješan s većim ili manjim količinama (do 33%) normalnog ili baznog sulfata olova. Industrija gume, koja je najveći potrošač cink-oksida, zahtijeva da on bude krajnje čist; stoga npr. u USA ta industrija troši 80% cink-oksida proizvedenog indirektnim postupkom.

U oba postupka dobivanje tehničkog cink-oksida proizvodi se najprije cinkova para, kao i pri dobivanju metalnog cinka; stoga između tehnologija dobivanja cinka i dobivanja cink-oksida postoje izvjesne sličnosti, a oba se produkta često i proizvode u istoj tvornici. Ali dok je u proizvodnji metala glavna teškoća dobivanje mješavine cinkove pare i plina sa što većim sadržajem cinka i što manjim sadržajem ugljik-dioksida, u proizvodnji cink-oksida nastajanje ugljik-dioksida u fazi redukcije i razrjeđenja plinske smjese prije oksidacije nije nepoželjno, a glavna je teškoća u provođenju spaljivanja na takav način da se dobije oksid s česticama određene veličine, određenog oblika i određenog granulometrijskog sastava, što je od najveće važnosti pri njegovoj upotrebi bilo kao pigment bilo kao dodatak gumi. Najfiniji se oksid dobiva kad se para cinka spaljuje u prolazu kroz velik broj zračnih sapnica i ako se nastali dim oksida brzo ohladi. Što je sporije bilo sagorijevanje i što je dulje oksid bio izgrnut visokoj temperaturi to su mu čestice grublje.

Indirektni ili francuski postupak. Kao sirovina služi u prvom redu fini cink, ali se prerađuje i sirovi topionički cink, pretaljeni cink, otpaci brizganog lijeva i tvrdi cink sa, npr., 6% Fe i do 4% Pb. Metal se rastali, ponekad uz čišćenje likvacijom, i isparava u malim ležecim retortama od karborunduma, u vertikalnim retortama ili u električnim pećima, a dobivena para se vodi u posebne komore gdje se oksidira na oksid. Postupak po kojemu se cink tali i isparava direktnim grijanjem generatorskim plinom i onda u samoj peći spaljuje viškom kisika troši manje goriva ali daje oksid grubljeg zrna i nejednoličnije veličine. Iz nastalog dima odvaja se cink-oksidi — kao i u drugim postupcima — filtracijom kroz tkaninu u vrećastim filtrima (v. *Čišćenje plinova*).

Iz kolona za rafiniranje cinka destilacijom po postupku New Jersey (v. *Cink*, str. 652) može se na pogodnim mjestima oduzeti para cinka svake željene čistoće i spaljivanjem te pare proizvesti cinkovo bjelilo.

Direktni ili američki postupak provodi se na više različitih načina. U Americi je najrašireniji Wetherillov postupak. Ruda ili prženac reducira se antracitom ili koksom u svodnoj peći na rešetki koja je u starijim, diskontinuiranim, pećima željezna ploča s koničnim rupama, a u novijim, kontinuiranim, putujuća rešetka

poput one koja se upotrebljava za parne kotlove. U diskontinuiranom postupku, na rešetku koja je još usijana od prethodne šarže nabaca se smjesa rude i goriva i kad se stvoreni sloj zagrije, kroz nj se, postepeno sve jače, puše struja zraka. U prvoj fazi procesa, koja traje oko dva sata, reagira gotovo isključivo ugljik, i to prema reakcijama generatorskog plina:



Zbog endoternosti druge od tih reakcija temperatura ne prelazi 1100 °C, te se u toj periodu reducira vrlo malo cink-oksida. Ugljik-monoksidi su u toj fazi potreban da se para cinka ne bi iznad rešetke prije vremena reoksidirala ugljik-dioksidom. Kad se na kraju tog perioda cijela postelja zagrijala na ~ 1100 °C, poveća se pritisak zraka, pa uz porast temperature na 1300 °C počinje redukcija cink-oksida viškom ugljika. Nakon nekoliko sati redukcija je završena, usijani porozni ostatak se izbacuje iz peći i na još vruću rešetku dolazi nova šarža. Šaržiranje i izbacivanje (2–3 šarže na dan) danas je mehanizirano, ali za pravilan rad peći potrebno je još uvijek dosta ručnog rada. Veći broj rešetaka (4–12) dimenzija 3,65 \times 1,8–2,3 m nalazi se pod zajedničkim svodom, a na oba uzdužna zida peći nalaze se vrata za rad na svakoj rešetki. Na svim rešetkama radi se istovremeno, ali se svaka od njih nalazi u drugoj fazi svog ciklusa. U istočnim američkim državama para se cinka sa svake rešetke posebno spaljuje i hladi u odvojenim komorama, a dim se iz svih komora miješa i zajedno vodi na filtraciju, u zapadnim državama plinska smjesa s parama cinka vodi se sa svih rešetaka u zajedničku komoru za spaljivanje i hlađenje. Prvi postupak daje jednoličniji produkt, drugi omogućava jednoličnije sagorijevanje i razrjeđivanje plina.

Sinterovani ostaci sadrže još 5–15% Zn i mogu se preraditi na manje čisti oksid (miješani oksid cinka i olova) u okretnoj peći po Wälz-postupku, ili kojim drugim od niže navedenih postupaka za dobivanje manje čistog cink-oksida.

U pećima s putujućom rešetkom otpada ručni rad, količine sirovine znatno su veće, a iskorištenje cinka u sirovini je bolje. Rešetka se sastoji od željeznih prečaga dugih ~ 4 m, koje su s obje strane pričvršćene na beskrayne transportne lance i na koje su pričvršćeni članci što tvore noseću površinu na šaržu. Na svom putu kroz peć rešetka prima najprije postelju briketa od samog goriva, koja se na daljem putu zapali u dodiru sa otprije zapaljenim gorivom i onda zagrije na 1000–1050 °C; u slijedećoj zoni na usijanu postelju briketa sipa se sloj briketa od rude, kroz koji se onda duže uzduh kao i u diskontinuiranom postupku, a također spaljivanje cinka i odvajanje oksida uglavnom je jednako kao u diskontinuiranom postupku. Na kraju se izgoretine zbacuju s rešetke kad ona prelazi preko stražnje lančanice.

Proizvodnja cink-oksida u svodnim pećima s rešetkom omogućava tačno uspostavljanje i održavanje uvjeta povoljnih za dobivanje produkta one čistoće koja je potrebna za njegovu upotrebu kao pigment, kao dodatak gumi, u farmaciji itd. Ali za proizvodnju oksida od kojeg se ne traži tolika čistoća, postupci u svodnim pećima imaju premali kapacitet i previše su skupi. Takav se cink-oksidi, onečišćen poglavito olovnom oksidom (*miješani oksid*) proizvodi u okretnim plamenicama, jamastim pećima, prženjem u lebdećem stanju i dr., iz ruda ili cinkonosnih otpadaka, postupcima u kojima je cink-oksidi bilo glavni bilo sporedni proizvod. Tako se modifikacijom postupka Josephstown (v. *Cink*, str. 651), duvanjem vodene pare, CO i zraka u šaržu kroz sapnice smještene na pola puta između gornjih i donjih elektroda, može proizvoditi cink-oksidi umjesto cinka, a slično i modifikacijom postupka New Jersey; u Njemačkoj se cinkovi pepeli, ostaci od luženja, troske od proizvodnje olova i sl. uspješno prerađuju u pomijastoj peći po Hellwigu, neke vrste plinskog generatora u kojemu se dobiva cink-oksidi upotrebljiv kao pigment i kamenac u kojemu su koncentrirani plemenitiji metali; u USA se iz olova i troska dobiva cink-oksidi produhavanjem uzduha kroz rastaljena troska (slag-fuming, Schlackenverblasen, postupak Anaconda). Pri postupku u okretnoj plamenoj peći, tzv. Wälz-postupku (od njem. *wälzen* — valjati), sirovina se pomiješana s ugljenom unosi u gornji kraj okretno peći promjera do 3,6 m i duljine do 50 m, podstavljenu vatrootalnim kamenjem i dodatno loženu (radi regulacije temperature) uduhavanjem ugljene prašine ili ložnog ulja na donjem kraju. Ugljenom se cink-oksidi sadržan u sirovini re-

ducira na cink i ugljik-monoksid, koji odmah po izlasku iz šarže sagorijevaju na cink-oksidi i ugljik-dioksidi. Sumarna je reakcija egzotermna, u peći se stoga obrazuje duga zona visoke temperature, te se cink iz sirovine vrlo potpuno isparava. Na taj se način dobiva miješani oksid sa 65...74% Zn-Pb, koji se obično upotrebljava za proizvodnju cinka. Pogodnom modifikacijom procesa može se proizvodnja cink-oksida u okretnoj peći kombinirati s proizvodnjom željeznih zrnaca (Renn-Wälz-postupak), na koje se hvataju, u obliku kamenca, i drugi nehlapljivi teški metali (npr. bakar, srebro, germanijum). U ovom slučaju, kao što je to često i u drugim prije spomenutim postupcima, posrijedi je, u stvari, postupak kemijskog obogaćivanja sirovina siromašnijih cinkom i drugim metalima. Pri nekim američkim postupcima cinkova se para oksidira izvan peći u posebnim komorama, te se dobiva čišći oksid.

Cink-oksidi ima mnogostranu primjenu. Zahvaljujući visokom indeksu refrakcije, toksičnom djelovanju na plijesni i gljive i razmjerno niskoj cijeni veoma se mnogo upotrebljava kao bijeli pigment (cinkovo bjelilo, v. *Pigmenti*). Mnogo se troši i u industriji gume, osobito u proizvodnji automobilskih guma, kojima se dodaje u količini od 3...5 % radi bolje toplinske vodljivosti i poboljšanja mehaničkih svojstava (otpornosti i čvrstoće). Značajna je i primjena cink-oksida u medicini i kozmetici. Sastavni je dio farmaceutskih preparata (pudera, masti, paste) koji služe za liječenje rana i kožnih bolesti i zaštitu od rendgenskih i ultravioletnih zraka, a upotrebljava se i za sapune, kozmetičke pudere i depilatore. Služi i u proizvodnji ljepljiva. Godišnja proizvodnja cink-oksida u USA iznosi ~ 150 Mt.

Halogenidi cinka. *Cink-klorid*, $ZnCl_2$, stvara hidrate sa 1, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, 3 i 4 H_2O . U bezvodnom kristalnom stanju je bijel zrnat prah ili (dobiven skrućivanjem taline) porculanasta, bijela, neizrazito kristalna masa; d 2,91, t. t. 262 °C, t. k. 732 °C; veoma je higroskopan i na zraku se ubrzo raskvasi. Vrlo se lako otapa u vodi: na 25 °C, 100 ml vode otapa 432 g, a na 100 °C, 615 g cink-klorida. Topi se i u alkoholu, eteru, acetonu, glicerolu i piridinu. Otopina se pri tom jako ugrije. Vodena otopina reagira izrazito kiselo. Cink-klorid teško se priređuje u bezvodnom stanju; kupovni sadrži obično ~ 5% vode i baznog klorida. U bezvodnom obliku može se dobiti djelovanjem klorina na metalni cink na 500 °C. Za tehničke svrhe proizvodi se iz sirovog cink-oksida ili cinčanih pepela i solne kiseline u količini nedovoljno da otopi sav metal; bistra se tekućina odfiltrira, a ostatak, koji je gotovo suh, obrađuje se klorom. Tako stvoreni cink-klorid izlužuje se otopinom cink-klorida i dodaje prvom filtratu, koji se zatim uparava. Druga jedna metoda prži sulfidnu rudu s natrijum-kloridom, a produkt, dobiven kondenzacijom iz nastalog plina, oslobađa olova taloženjem pomoću sulfat-iona. Koncentrirana otopina cink-klorida otapa škrob, celulozu i mnoge druge organske tvari. Taljeni cink-klorid otapa okside mnogih metala, pa je osnovna sastojina nekih smjesa za otapanje koje se upotrebljavaju u metalurgiji. Cink-klorid služi i kao sredstvo za konzerviranje željezničkih pragova i za protupožarno impregniranje drvene građe. U smjesi s amonijum-kloridom upotrebljava se u obliku tekućine za lemljenje metala, a služi i kod pocinčavanja, kalajisanja, u izradi kličeva i galvanizaciji. Primjenjuje se i u mercerizaciji pamuka, u vulkanizaciji gume, u proizvodnji aktivnog ugljena, fotografskih emulzija, cementa, pergamenta i kao močilo u bojadisarstvu. Pasta od smjese cink-klorida sa cink-oksidiom služi u zubarstvu. Razrijeđena otopina cink-klorida djeluje kao dezinficijens, dezodorans i adstringens pa se u medicini upotrebljava eksterno za obloge i za ginekološka ispiranja. Koncentrirana otopina služi kao kaustično sredstvo (u kirurgiji). — *Cink-bromid*, $ZnBr_2$, jako higroskopan zrnat prašak, vrlo lako topljiv u vodi, d 4,22. Teško se priređuje u bezvodnom obliku. Čisti komercijalni produkt sadrži ~ 3% vode. Proizvodi se djelovanjem broma na cink u atmosferi CO_2 i destilacijom nastalog produkta. — *Cink-fluorid*, ZnF_2 , bezbojni igličasti kristali, d 4,84. Teško se topi u vodi, lako u amonijačnoj vodi. U promet često dolazi kao tetrahidrat. Nastaje grijanjem cinka s fluorom ili cink-oksida s fluorovodikom. Služi u galvanotehnici, u proizvodnji porculanskih glazura i emajla, a u smjesi s natrijum-fluoridom za konzerviranje drveta.

Druge soli cinka. *Cink-acetat*, $Zn(CH_3COO)_2$, bijeli monoklinski kristali lako topljivi u vodi, d 1,84, t. t. 235...237 °C.

Dolazi u promet i sa dvije molekule vode (d 1,735). Dobiva se grijanjem cink-oksida i octene kiseline. Služi za konzerviranje drveta, kao močilo u bojadisarstvu, za impregniranje tekstila protiv zapaljivosti, u proizvodnji porculanskih glazura, kao dodatak sredstvima za čišćenje srebra itd. U medicini služi u obliku razrijeđene otopine (0,1...0,4%) kao blagi antiseptik i adstringens. — *Cink-amonijum-klorid* (amonijum-klorocinkat), $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, bijeli tanki listići, vrlo lako topljivi u vodi, d 1,8. Upotrebljava se u galvanizaciji, pri lemljenju i za električke baterije. — *Cink-borat*, $3ZnO \cdot 2B_2O_3$, bijel amorfan prah (d 3,64) ili triklinkni kristali (d 4,22), t. t. 98 °C. Teško topljiv u vodi. Služi za impregniranje tekstila radi zaštite od vatre, u keramici i u farmaceutskoj industriji. — *Cink-cijanid*, $Zn(CN)_2$, bijel vrlo otrovan prah mirisa na gorke bademe, netopljiv u vodi, topljiv u razrijeđenim mineralnim kiselinama. Dobiva se taloženjem iz otopina topljivih soli cinka otopinom kalijum-cijanida. Služi u galvanotehnici. — *Cink-ditionit* (hidrosulfit), ZnS_2O_4 , bijel prah topljiv u vodi, jakog reduktivnog djelovanja. Nastaje djelovanjem cinka na alkoholnu otopinu sumpor-dioksida. Služi kao reducens u bojadisarstvu, slično kao natrijum-ditionit. — *Cink-fosfat*, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, bijel prah, netopljiv u vodi i alkoholu, topljiv u mineralnim kiselinama, amonijaku, octenoj kiselini i alkalijama. Služi za zubne cimente. — *Cink-fosfid*, Zn_3P_2 , tamno sive kocke, netopljive u vodi, d 4,95. Služi kao sredstvo za deratizaciju. — *Cink-karbonat*, $ZnCO_3$, u bezvodnom je obliku bijel prah gotovo netopljiv u vodi, d 4,44. Grijanjem iznad 150 °C prelazi u cink-oksidi i ugljik-dioksidi. U prirodi se nalazi kao mineral smitsonit. Priređuje se iz otopine cink-sulfata i natrijum-karbonata ili uvođenjem ugljik-dioksida u cink-hidroksid koji je svježe istaložen (npr. natrijumskom lužinom iz otopine cink-klorida). Služi kao bijeli pigment. — *Bazni karbonat cinka*, $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, upotrebljava se i kao puder u kozmetici. — *Cink-kromat*, žut prah nestalna kemijskog sastava, dobiva se otapanjem cink-oksida u sumpornoj kiselini i taloženjem natrijum-bikromatom u suvišku na 50 °C. Upotrebljava se kao pigment (cinkovo žutilo) koji zbog sadržaja kroma ujedno štiti od rde. U smjesi s berlinskim modrilom daje mnogo upotrebljavani zeleni pigment (cinkovo zelenilo). — *Cink-naftenat*, mekana smeđasta masa (sa 16% Zn) ili tekućina (sa 8...10% Zn), lako topljiva u acetonu. Dobiva se taloženjem cink-oksida sa naftenskim kiselinama ili taloženjem otopinom natrijum-naftenata iz otopina topljivih soli cinka. Djeluje kao insekticid i fungicid pa služi za konzerviranje drveta. Upotrebljava se i kao sikativ za lakove i u tekstilnoj industriji. — *Cink-nitrat*, $Zn(NO_3)_2$ može kristalizirati sa 2, 4, 6 ili 9 H_2O . Najviše se proizvodi kao heksahidrat. Služi u galvanotehnici i bojadisarstvu. — *Cink-oleat*, $Zn(C_{17}H_{33}COO)_2$ dolazi u promet u obliku bijelog, masnog praha, netopljivog u vodi, topljivog u alkoholu, eteru, ugljik-disulfidu, benzenu i petroleteru. Služi kao adstringens u medicini i kao dodatak bojama i lakovima. — *Cink-ortosilikat*, $ZnSiO_4$, nalazi se u prirodi kao mineral vilemit. Tvori trouglaste kristale, netopljive u vodi, d 3,9, t. t. 1509 °C. Može se proizvesti grijanjem prikladnih količina cink-oksida i kremenca na ~ 1200 °C. Posebno preparirani silikati cinka služe u izradi fluorescentnih lampi i televizijskih ekrana. — *Cink-stearat*, $Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$, bijel amorfan pahuljast prah, netopljiv u vodi, alkoholu i eteru, topljiv u benzenu. Djeluje kao blagi antiseptik, a dodaje se kozmetičkim preparatima (puderima, kremama, rumenilu). Izrazito je hidrofoban, pa se njime impregniraju različiti materijali (papir, drvo, tekstil) da bi postali nepropusni za vodu. — *Cink-sulfat*, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (bijela galica), tvori bezbojne igličaste kristale lako topljive u vodi, d 3,74. Zagrijavanjem postepeno gubi vodu i blizu 240 °C prelazi u bezvodni sulfat koji se grijanjem na ~ 740 °C raspada na cink-oksidi i sumpor-trioksidi. Dobiva se iz pržene sulfidne rude izluživanjem sumpornom kiselinom. Cink-sulfat ima mnogostranu tehničku primjenu. Upotrebljava se za galvanске cinčane kupke, za proizvodnju mnogih drugih cinkovih spojeva, za konzerviranje drveta, za proizvodnju boje litopon (v. TE 1, str. 686), čistog elektrolitskog bakra, u industriji tekstila, kao močilo u bojadisarstvu, u industriji lakova, ljepljiva itd. U velikoj količini troši ga industrija rajona i viskozno vlakna. Značajna je i primjena cink-sulfata u agrikulturi; u malim količinama dodaju ga umjetnom gnojivu za tla siromašna cinkom, a služi i za suzbijanje nekih biljnih bolesti (osobito u proizvodnji agruma). Upotrebljava se i kao dezinficijens

u medicini. — *Cink-sulfid*, ZnS , nalazi se u prirodi kao cinkov sjajnik (sfalerit). Može se dobiti taloženjem otopina cinkovih soli amonijum-sulfidom. Ima visok indeks refrakcije, a u velikim količinama dolazi kao sastojina bijele boje litopon (v. *Barij*). Dodaje se kao pigment plastičnim masama, linoleumu, mliječnom staklu itd. Cink-sulfid koji sadrži tragove bakra pokazuje svojstvo luminescencije i služi u proizvodnji rendgenskih i televizijskih ekrana.

LIT.: O. Barth, Die Metallverfütigungungsverfahren, mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Zinkoxyd, Halle 1935. — V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2, Leipzig 1953. — A. P. Thompson, H. W. Schutz, Zinc compounds, u djelu: R. E. Kirk, D. F. Othmer, Encyclopedia of chemical technology, New York 1956. — *New Jersey Zinc Comp.*, Zinc oxide rediscovered, Newark, N. J., 1957. — C. H. Mathewson, Zinc. The science and technology of the metal, its alloys and compounds, New York 1959.

Lj. Grlić R. Podhorsky

CIRKONIJUM (zirconium, Zr, at. br. 40, at. tež. 91,22), kemijski element grupe IV b periodnog sistema, dakle srodan titanu i hafnijumu, u obliku spojeva vrlo rasprostranjen u Zemljinoj kori (nalazi se gotovo svugdje), a srednji mu je sadržaj u Zemljinoj kori ($\sim 0,015\%$) viši nego bakra, olova, kositra i cinka zajedno. Njegov najobičniji spoj, silikat $ZrSiO_4$, kao mineral zvan cirkon, upotrebljava se već dugo u keramici i kao visokovatrostan materijal male toplinske rastezljivosti; metalni cirkonijum odlikuje se velikom otpornošću prema koroziji, mehaničkom čvrstoćom, sposobnošću da apsorbira plinove i malom apsorptivnošću za neutrone, pa se stoga u sve većoj mjeri upotrebljava u nuklearnoj tehnici, elektrici, kemijskoj tehnici, kirurgiji i dr.

Modifikacije minerala cirkona bile su pod različnim imenima poznate u starom vijeku i upotrebljavale se kao drago kamenje, u srednjem vijeku bile su dobro poznate žuto-crvena modifikacija hijacint i bezbojna do kao slama žuta, djaron. U XVIII st. smatrao se bezbojni cirkon manje vrijednom modifikacijom dijamanta i nazivao »matarskim dijamantom« (prema mjestu Matara na Cejlonu, odakle su dobivao). J.-B. Romé de Lisle pokazao je da je to poseban mineral, koji je A. G. Werner poslije nazvao cirkon. M. H. Klaproth je 1789 utvrdio da je cirkon kemijski identičan s hijacintom i da sadrži dotad nepoznat oksid, koji je nazvao »Zirkonerde«, latinski »terra zirconia«. Tridesetpet godina kasnije, 1824, J. J. Berzelius dobio je nečisti metalni cirkonijum redukcijom kalijum-fluorocirkonata metalnim natrijumom u obliku crnog praha, a tek 1914 D. L. Lely i L. Hamburger čisti cirkonijum grijanjem cirkonijum-tetraklorida s metalnim natrijumom u bombi u obliku metalnih listića koji su se mogli sprešati u štapiće i izvući u žicu. A. E. van Arkel i J. H. De Boer dobili su 1925 čisti kristalni cirkonijum termičkim rastvaranjem para cirkonijum-jodida na volframskoj niti. H. Zeppelin prvi je pripremio duktilni cirkonijum-metal redukcijom cirkonijum-tetraklorida pomoću magnezija; taj je postupak razvio za industrijsku proizvodnju W. J. Kroll. D. Coster i G. Hevesy našli su 1923 da svi minerali cirkonijuma sadrže male količine dotad nepoznatog elementa, koji su nazvali hafnijum; taj je element kemijski tako sličan cirkonijumu da se od njega može teško odvojiti. Tehnički cirkonijum i cirkonijum kojemu je određena većina kemijskih svojstava sadrži 0,5-2% hafnijuma.

Ime cirkon, po kojemu je napravljeno i ime cirkonijum, potječe prema jednima od *zargon* (žargon), nekniževni jezik, kako je nazivan cirkon navodno kao nepravilni dijamant; prema drugima ime cirkon potječe od arapskog *zerk*, dragi kamen, ili *zargun*, zlatna boja.

Zbog velike reaktivnosti elementarnog cirkonijuma, u prirodi se nalaze samo njegovi spojevi. Vrlo su rašireni, naročito u kiselim eruptivnim stijena, ali samo su u pegmatitima i produktima trošenja drugih stijena prisutni u količinama dovoljnim za eksploataciju. Najbogatiji su cirkonijumom pijesci nekih rijeka, bivših riječnih korita i morskih žalova, nastali trošenjem granita i obogaćeni cirkonijumom prirodnim procesom separacije prilikom njihova transporta sa primarnog ležišta.

Od minerala cirkonijuma tehničku važnost imaju uglavnom samo cirkon i badelejit. Cirkon, cirkonijum-ortosilikat $ZrSiO_4$, izomorfan s rutilom, toritom i kasiteritom, nalazi se u pijescima morskih žalova u Australiji, Ceylonu, Indiji, Floridi, Madagaskaru, pacifičkoj obali Amerike, Africi, Južnoj Americi, također na obalama Baltika i dr., redovito zajedno s ilmenitom, rutilom, monacitom itd. Badelejit, cirkonijum-oksid ZrO_2 , pojavljuje se poglavito u Braziliji (stupičasta i vlaknasta modifikacija naziva se brazilit). Tvori monoklinske ploče, često srasle među sobom, jasno kalave, boje — zavisno od sadržaja željeza — bezbojne, žute, smeđe i crvene do crne, masnog ili staklastog sjaja. Prirodna smjesa badelejita i cirkona dolazi u trgovinu pod imenom cirkit. Lokalnu važnost za snabdijevanje Sovjetskog Saveza cirkonijumom ima mineral eudijalit, kompleksni cirkonijum-silikat ili siliko-cirkonijat, koji tvori heksagonske romboedrijske, jasno kalave kristale staklasta sjaja, ružičaste, crvene do kestenjaste boje, a nalazi se na poluotoku Koli u nefelinskom sijenitu. U Jugoslaviji ima cirkona u pijesku Drave i u Makedoniji, a najviše je rasprostranjen u boksitima, koji sadrže $\sim 0,1\%$ ZrO_2 .

Prirodni cirkonijum je smjesa 5 izotopa (u zagradama udio u atomskim procentima): ^{90}Zr (51,46), ^{91}Zr (11,23), ^{92}Zr (14,11),

^{94}Zr (17,40), ^{96}Zr (2,8). U skladu sa svojim položajem u periodnom sistemu i elektronskom konfiguracijom njegovih vanjskih atomskih ljuski: $4s^2 4p^6 4d^2$, $5s^2$, cirkonijum je u svojim spojevima redovito četverovalentan. Spojevi su mu u čistom stanju bezbojni, ukoliko u njihov sastav ne ulaze i obojeni ioni.

METAL CIRKONIJUM

Fizička i kemijska svojstva metalnog cirkonijuma. Elementarni cirkonijum je u kompaktnom stanju metal sličan čeliku; ako je čist (bez apsorbiranih plinova) može se lako plastički deformirati (obrađivati kovanjem, izvlačenjem i presovanjem). Kristalizira iz taline na $1852 \pm 10^\circ C$ u kubnoj prostorno centriranoj rešetki (α -cirkonijum), a na $862 \pm 2^\circ C$ prelazi u heksagonalnu gusto složenu alotropnu modifikaciju β , koja predstavlja oblik postojan na običnoj temperaturi. Gustoća α -cirkonijuma na $18^\circ C$ iznosi 6,50, β -cirkonijuma iznad $862^\circ C$ 6,40 g/cm³, t. k. (ekstrapolirano) 3580-3700 $^\circ C$, specifična je toplina α -modifikacije na sobnoj temperaturi 6,32, na $862^\circ C$ 8,03 cal/mol $^\circ C$, α -modifikacije na $862^\circ C$ 10,42, na $1127^\circ C$ 7,27 cal/mol $^\circ C$, toplina taljenja 5,5, toplina isparavanja 137,9 kcal/mol, električni otpor na $0^\circ C$ $42,4 \cdot 10^{-6} \Omega cm$, zatezna čvrstoća čistog žarenog cirkonija iznosi 23,9, granica rastezanja 7 kp/mm², istežanje 47%, trgovinskog žarenog 35,1, granica rastezanja 24,6 kp/mm², istežanje 35%, trgovinskog hladno deformiranog 49,2, granica rastezanja 49,2 kp/mm², istežanje 13%, Poissonov broj 0,37, tvrdoća HB 80 kp/mm², po Mohsu 7-8.

Metalni cirkonijum prevlači se na zraku tankim ali gustim slojem oksida koji ga štiti od oksidacije. I pored svog velikog afiniteta prema kisiku, cirkonijum je na srednjim temperaturama iz početka prema njemu razmjerno postojan jer ga štiti taman sloj oksida koji je gust i dobro prijanja. Pri žarenju u vakuumu taj sloj nestaje jer kisik tog sloja difundira u unutrašnjost metala i smješta se na granicama kristala. Uslijed toga cirkon postaje krh. Na višim temperaturama i pri duljem žarenju na nižim temperaturama tvori se bijel porozan oksid koji metalnu površinu ne štiti od prodiranja kisika u nju. Na navedeni način može se u cirkonijumu otopiti do 30 ili 40 at. % kisika.

Osim kisika, cirkonijum otapa i druge plinove. Oksidni sloj na površini metala sprečava otapanje vodika na temperaturama do $\sim 250^\circ C$, u metalu s kojeg je oksidni sloj uklonjen vodik se brzo otapa već na $150^\circ C$. Vodik difundira u unutrašnjost metala brže nego kisik. Vodik se grijanjem u vakuumu može iz metala potpuno ukloniti; on je jedini plin koji se u cirkonijumu otapa reverzibilno. Vodik i u minimalnim količinama izaziva krstost cirkonijuma. Cirkonijum može na visokoj temperaturi primati kisik i vodik i u njihovih spojeva, stoga treba cirkonijumnu aparaturu pri grijanju na visoku temperaturu zaštititi od dimnih plinova, iz kojih bi mogao primati kisik i vodik. Hidridni sloj, analogan oksidnom sloju, na površini cirkonijuma se ne obrazuje. Halogeni na nižim temperaturama stvaraju na metalu zaštitne slojeve, iznad $200^\circ C$ reagiraju uz postanak hlapljivih halogenida. Vlažni plinoviti klor nagriza cirkonijum. Prema živinim parama cirkonijum se odnosi pasivno, što je važno za njegovu primjenu u tehnici vakuumu.

Suprotno od kompaktnog cirkonijuma, praškasti metal je vrlo reaktivan: na zraku može planuti već na temperaturi od $180^\circ C$.

Dušik stvara na površini cirkonijuma tvrd sloj koji tek na temperaturi iznad $1000^\circ C$ difundira u unutrašnjost metala. Do 20 at. % dušika apsorbira se tako bez obrazovanja nove faze. Ravnotežni napon dušika nad cirkonijumom je i na visokoj temperaturi neznan, pa se stoga dušik iz cirkonijuma ne može ukloniti žarenjem u vakuumu (poput vodika) ni grijanjem u rastaljenom kalcijumu (poput kisika).

Otpornost cirkonijuma protiv korozije u vodenim otopinama redovito je vrlo velika, ali zavisi o njegovoj čistoći i o prirodni sloja koji se obrazuje na površini metala. Prema lužinama čisti cirkonijum je vrlo otporan: on odolijeva i vrućim koncentriranim alkalijским lužinama, koje nagriza tital — štaviše, i rastaljeni natrijum-hidroksid i -peroksid do $\sim 500^\circ C$ slabo djeluju na cirkonijum.

I u kiselinama cirkonijum je vrlo postojan (osim u fluorovodličnoj, koncentriranoj sumpornoj i fosfornoj kiselini). Prema solnoj kiselini otporniji su nego cirkonijum od metala samo tantal i plemeniti metali. Sumporna kiselina koncentracije ispod 70%