

Ueber Lithopon.

Von Dr. E. Kochs und Dr. F. Seyfert.

Unter Lithopon (Zinkolith, Griffith's Weiss) versteht man ein Gemisch von gefälltem Schwefelzink und Baryumsulfat, das als vortreffliche, billige und giffte Deckfarbe in grossen Mengen in den Handel gebracht wird. Es zeigt eine ebenso grosse Deckkraft als Bleiweiss, Zinkweiss, eine bedeutend grössere als Blanc fixe, während es viel billiger als die beiden ersten Produkte ist. Bleiweiss gegenüber, das bekanntlich leicht durch schwefelwasserstoffhaltige Gase geschwärzt wird, hat es zudem noch den Vortheil der Unveränderlichkeit seines Aussehens. Mit Öl lässt es sich leicht verreiben und in ausgiebigem Maasse ausstreichen. Diese vortrefflichen Eigenschaften haben ihm bereits im Malereigewerbe und verschiedenen Fabrikationszweigen eine gute Aufnahme verschafft, und es ist wohl anzunehmen, dass die Lithoponfabriken bei Verarbeitung billiger, zinkhaltiger Materialien einen bedeutenden Aufschwung nehmen werden, weil das Lithopon den theureren Deckfarben starke Concurrenz bereiten wird. Dass der bedeutend billigere Preis des Lithopons hierbei ausschlaggebend ist, liegt auf der Hand.

Über die Herstellung, Untersuchung und Beurteilung von Lithopon findet man in der Litteratur nur sehr spärliche Angaben, so dass es wohl angebracht sein dürfte, auf diesen neuerdings viel gehandelten Artikel näher einzugehen, besonders, da wir häufiger Auseinandersetzungen mit Fabriken, die speciell Lithopon herstellen, und ferner mit Chemikern, die sich mit seiner Untersuchung befassen, zu bestehen hatten, die erkennen lassen, dass betreffs einer rationellen Untersuchung des Lithopons für den Handel noch eine grosse Unklarheit und Unsicherheit herrscht.

Vor mehreren Jahren wurden Untersuchungen von Lithoponsorten im Handel nur vereinzelt ausgeführt, seitdem der Käufer aber erkannt hatte, dass der werthvollere Bestandtheil des Productes das Schwefelzink war, das zugleich von den beiden Bestandtheilen die grössere Deckkraft zu geben im Stande ist, hat er sich von dem Fabrikanten den Zinksulfid-Gehalt garantiren lassen, und heute wird das Lithopon ausschliesslich nach seinem Gehalt an Schwefelzink gehandelt.

Bevor wir auf die uns seiner Zeit mitgetheilten Ansichten von Fachgenossen über die Untersuchung von Lithopon eingehen, wollen wir über die uns bekannten Herstellungsverfahren dieses Productes berichten, da die Herstellung natürlich auch das Untersuchungsverfahren bedingt.

Bekanntlich wird Lithopon in verschiedenen Marken gehandelt: als Grün-, Roth-, Weiss-, Blau- und Gelb-Siegel. Jedem Siegel entspricht ein bestimmter Gehalt an Schwefelzink. Die Siegelung ist unserer Ansicht nach im Allgemeinen eine willkürliche, da z. B. die eine Fabrik ein Product mit 30 Proc. Zn S unter der Marke Rothsiegel liefert, während eine andere Lithopon mit demselben Zinksulfidgehalt als Grünsiegel verkauft. Es ist daher empfehlenswerth, nicht unter der Farbe des Siegels, sondern unter Angabe des Gehaltes an Schwefelzink zu kaufen, wenn man sich vor Schaden schützen will. Die Fabriken garantiren zwar in ihren Marken einen bestimmten Zinksulfidgehalt, doch ist damit nicht gesagt, dass er auch wirklich vorhanden ist. Die seit einer Reihe von Jahren von uns ausgeführten, zahlreichen Analysen haben vielmehr dargethan, dass nur in wenigen Fällen der garantierte Gehalt an Schwefelzink auch wirklich geliefert wurde.

Die Lithoponfabriken haben auch bereits einen Ring gebildet. Die Conventionspreise für Lithopone und die Verkaufsbedingungen sind zur Zeit folgende für 100 kg:

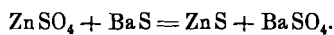
Rothsiegel mit 30 Proc. Zn S — 1 Proc.	Gehalts-Latitüde — 23,00 M.
Weissiegel mit 26 Proc. Zn S — 1 Proc.	Gehalts-Latitüde — 21,50 M.
Blausiegel mit 22 Proc. Zn S — 1 Proc.	Gehalts-Latitüde — 19,50 M.
Gelbsiegel mit 15 Proc. Zn S — 1 Proc.	Gehalts-Latitüde — 16,00 M.

bei Bezug von 200 Ctr. frachtfrei, excl. Em-
ballage. —

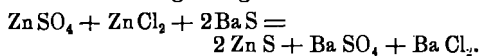
Die verschiedenen Lithoponmarken unterscheiden sich nun nicht allein durch ihren Zinksulfidgehalt, sondern auch durch ihr Aussehen, das durch den Grad der Reinheit der bei der Fabrikation verwendeten Rohmaterialien oder deren Lösungen bedingt wird. Während bessere Marken in der Regel das reinweisse Aussehen wie gutes Zinkweiss haben, zeigen minderwerthige Qualitäten Lithopon sehr häufig zugleich bei geringem Gehalt an Schwefelzink einen schwachen bis starken Stich in's Graue oder auch eine sehr schwache gelbe Tönung. In derartigen Proben konnten wir einen reichlichen Gehalt an Eisenoxydul nachweisen, neben geringen Mengen Thonerde. Vielfach fanden sich auch Kohlepartikelchen vor, von denen wir es dahingestellt sein lassen, ob sie als zufälliger Bestandtheil anwesend waren oder ob sie, entsprechend der Darstellung von Zinkgrau, hinzugefügt worden waren, um dem Product von vornherein ein schwachgraues Aussehen zu geben.

Das Verfahren, nach dem zur Zeit hauptsächlich Lithopon hergestellt wird, dürfte wohl das folgende sein.

Durch Glühen von Schwerspath und Kohle stellt man ein hochprocentiges Schwefelbaryum (80—85 Proc.) dar, das durch Auslaugen mit Wasser nahezu vollständig in Lösung gebracht werden kann. Durch geeignete Verarbeitung von Zinkerzen oder zinkhaltigen Materialien, z. B. Kiesabbränden, bringt man das Zink mittels Schwefelsäure in Lösung und giebt nun die mehr oder minder gereinigten Lösungen von Baryumsulfid und Zinksulfat, die eine der herzustellenden Lithoponmarke entsprechende Concentration besitzen, zusammen. Hierbei werden Schwefelzink und Baryumsulfat gefällt. Den Vorgang kann man sich durch folgende Reaction, die man in der Lithoponfabrikation als die Grundgleichung bezeichnen könnte, veranschaulicht denken.

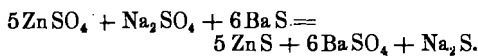


Das nach dieser Gleichung entstehende Product enthält theoretisch 29,40 Proc. ZnS und ist daher als das im Handel mit Rothsiegel oder Grünsiegel bezeichnete Lithopon anzusprechen. Wollte man ausschliesslich nach dieser Gleichung arbeiten, so würde man naturgemäss auch nur eine Sorte Lithopon herstellen können. Um nun zu Producten mit wechselndem Schwefelzinkgehalt zu gelangen, kann man ausser Baryumsulfid und schwefelsaurem Zinkoxyd z. B. noch Chlorzink verwenden. Zur Erklärung dieser Arbeitsweise möge folgende Reaction dienen:

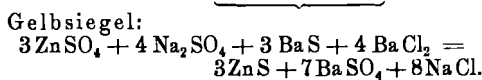
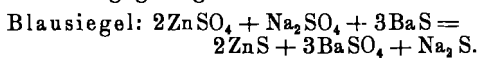


Hiernach könnte man ein Lithopon erzeugen, das etwa 45,40 Proc. ZnS enthalten würde. Ein so hochprocentiges Product kommt jedoch z. Zeit im Handel nicht vor.

Nach folgender Gleichung etwa kann man sich die Marke Weissiegel dargestellt denken:

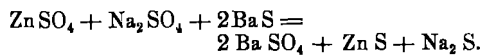


Zur Herstellung der Marken Blau- und Gelbsiegel dürften folgende Reactionen zur Verwendung gelangen:



Zur gleichzeitigen Darstellung von Lithopon und Natriumsulfid bringt J. P. Libme¹⁾

Lösungen von Zinksulfat, Natriumsulfat und Baryumsulfid in geeignetem Mengenverhältniss zusammen. Lithopon wird niedergeschlagen, während aus der Lösung das Natriumsulfid gewonnen wird. Z. B.:



Das nach dieser Gleichung entstehende Lithopon kommt der Marke Gelbsiegel nahe. Andere Marken erhält man z. B. nach den für die Herstellung von Weiss- und Blausiegel angegebenen Reactionen.

Man hat es somit vollständig in der Hand, Lithopon mit beliebigem Zinksulfidgehalt herzustellen, wenn man ausser den Grundsubstanzen (Baryumsulfid und Zinksulfat) noch andere Substanzen, wie Zinkchlorid, Baryumchlorid, Natriumsulfat oder ähnliche, zweckentsprechende Chemikalien verwendet.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Niederschläge von Zinksulfid und Baryumsulfat werden dann ausgewaschen und getrocknet. Um jedoch rein weisse Producte zu erzielen, giebt man dem Niederschlage vor dem Trocknen noch geringe Zuthaten. So soll z. B., um ein Nachdunkeln des Products zu verhüten, die Fällung in warmen, concentrirten Lösungen ausgeführt werden, während man dem Niederschlage 0,5—1 Proc. frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd und Kochsalz hinzufügt. Der hierauf getrocknete und geglühte Niederschlag wird dann zerkleinert, mit 2—3 Proc. Salmiak gemischt und geglüht. Das noch heisse Product wird in kaltem Wasser abgeschreckt, um es aufzulockern, abermals getrocknet und gemahlen. Die Verpackung und Versendung geschieht in Fässern, die mit einem der oben erwähnten, farbigen Fabriksiegel versehen sind, die zugleich den garantirten Gehalt des Lithopons an Zinksulfid ausdrücken sollen.

Ein anderes Verfahren, das sich Steinau²⁾ vor mehreren Jahren hat patentiren lassen, bezweckt die Herstellung eines in der Hauptsache aus Zinksulfid und Calciumsulfat bestehenden Productes, das den Namen Sulfopon erhielt. Dasselbe soll vor dem gewöhnlichen Lithopon den Vorzug haben, dass es weicher und geschmeidiger ist. Das Sulfopon wird hergestellt aus Schwefelcalcium in löslicher Form mit Zinksulfat. Bekanntlich ist das Schwefelcalcium bedeutend schwerer löslich als das bei der Fabrikation von Lithopon verwendete Schwefelbaryum. Nach Steinau soll nun das Calciumsulfid dadurch in löslicher Form erhalten werden, dass

¹⁾ Amer. Pat. 680603 v. 18. 8. 1901.

²⁾ D.R.P. No. 74591.

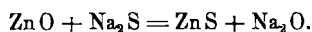
50 Theile Schwefelblüthe mit 50 Theilen Ätzkalk in 1000 Th. Wasser gekocht werden. Neben einfachem Calciumsulfid entstehen auch Polysulfide des Calciums, die zur Erzielung eines weichen, geschmeidigen Productes beitragen sollen. Es wird nämlich beim Ausfällen des Schwefelzinks bei 44° C. etwas freier Schwefel mit niedergerissen, der dann beim Ausglühen des Niederschlages bei 250 bis 300° C. wieder frei wird, wie es in der Patentschrift heisst, und bei seinem Entweichen eine Auflockerung der ganzen Masse bewirkt. Hierdurch soll das Abschrecken der heissen Masse in kaltem Wasser, wie es bei der Lithoponfabrikation gebräuchlich ist, wegfallen. Ob das Sulfopon sich neben dem Lithopon im Handel einen Platz hat erobern können, erscheint uns fraglich.

Auf wesentlich anderer Grundlage als die erwähnten Fabrikationsmethoden beruht das Verfahren von Ferd. Brünjes³⁾. Während bei den ersteren zuvor die Lösungen für die Fällung des Productes dargestellt und gereinigt werden müssen, werden nach dem Verfahren von Brünjes die Glührückstände, die durch Schmelzen von geeigneten baryum- und zinkhaltigen Schlacken mit Natriumsulfat und Kohle erhalten werden, mit Wasser ausgelaugt, wobei ein Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat zurückbleibt. Diese Schlacken stellen nach Brünjes eine ziemlich constante Verbindung von Baryumsulfid mit kiesel-saurem Zinkoxyd und freiem Zinkoxyd dar. Die fein gemahlene Schlacken werden mit 50—70 Proc. Natriumsulfat und 10—20 Proc. Reductionskohle gemengt und geglüht. Die Menge der Reductionskohle muss so berechnet werden, dass etwa nur die Hälfte des angewendeten schwefelsauren Natriums zu Natriumsulfid reducirt wird. Die Reduction wird vortheilhaft im Sodaofen vorgenommen. Sobald die Schmelze, die anfangs dünnflüssig ist, anfängt breiartig zu werden, wird sie ausgezogen, um in geschlossenen Kästen unter Luftabschluss zu erkalten.

Nach der Patentschrift treten bei der Schmelze folgende Reactionen auf:

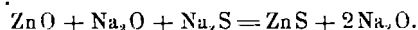


Na_2S findet in der Schmelze freies Zinkoxyd vor und bildet ZnS :



Das gebildete Na_2O zerlegt das kiesel-saure Zinkoxyd unter Bildung von Zinkoxyd, Natron und Kieselsäure. Die der Schmelze hinzugefügte Reductionskohle bildet mit Natriumsulfat unter Reduction Na_2S . Nun

bilden:



Weiter bildet das in der Schlacke vorhandene Eisensulfid mit Natriumsulfid die Doppelverbindung von Eisen-Natriumsulfid.

Die fertige Schmelze wird mit Wasser gewaschen, bis keine alkalische Reaction mehr vorhanden ist. Man erhält dann als Endproduct ein sehr zartes, feines Pulver, das im Wesentlichen aus Zinksulfid und Baryumsulfat besteht. Dasselbe wird getrocknet und gemahlen und kann zur Herstellung von Farben Verwendung finden.

Es ist anzunehmen, dass das auf diese Weise hergestellte Lithopon die auf nassem Wege erhaltenen Producte betreffs der Qualität nicht erreicht, da die Eisen-Natriumsulfidverbindung sich wohl nicht vollständig durch Auswaschen entfernen lässt, weshalb das Product immer ein mehr oder minder gelblich gefärbtes Aussehen behalten wird. Ferner dürften sich auch mehr Verunreinigungen aus den Rohmaterialien vorfinden, als bei den durch Fällung erzeugten Lithoponsorten, da die Reactionen in Wirklichkeit wohl nicht so glatt verlaufen werden, wie sie sich in der Patentschrift angegeben finden. Leider ist uns bis jetzt ein auf diese Weise hergestelltes Lithopon noch nicht zur Untersuchung zugegangen.

Wie wir bereits bemerkten, spielen die beiden zuletzt angegebenen Fabrikationsverfahren keine Rolle im Verhältniss zu der Methode, nach welcher das gewöhnliche Lithopon hergestellt wird. Der Chemiker wird daher auch meistens nur Producte, die nach dem allgemein üblichen Verfahren erzeugt worden sind, zur Untersuchung erhalten. Dass das Lithopon kein absolut reines Gemenge aus Zinksulfid und Baryumsulfat ist, liegt auf der Hand, und selbst, wenn mit reinsten Materialien gearbeitet worden ist, werden doch bei dem Trocknen und Glühen der Niederschläge geringe Veränderungen des Productes sich einstellen, da hierbei nicht allein die heisse Luft, sondern auch der dem Niederschlage vielfach zugesetzte Salmiak mitwirkt. Fast alle Lithopone enthalten an Zink gebundene Kohlensäure, die der Einwirkung der Luft beim Erhitzen und dem Abschrecken im Wasser zuzuschreiben ist. Ferner konnten wir in einigen Fällen in Wasser lösliche Zinkverbindungen, Chlorzink und Zinksulfat in Spuren nachweisen. Eisen konnte bei schlechten Qualitäten bis zu 0,3 Proc. constatirt werden, ebenso Spuren Thonerde. Vollständig eisenfrei fand sich keine Lithoponmarke. Ferner muss der Umstand, dass fast in allen Lithoponen wechselnde Mengen Kalk vorhanden sind, bei der Unter-

³⁾ D.R.P. No. 122091 Kl. 40a.

suchung berücksichtigt werden. Magnesia war nur in einigen Fällen in sehr geringen Spuren nachweisbar, ebenso Kupfer.

Da Lithopon nur nach seinem Gehalt an Zinksulfid gehandelt wird, so kann auch nur die Untersuchung auf diesen Bestandtheil für die Praxis von Interesse sein. Eine vollständige Analyse würde bei der Billigkeit des Productes zu hohe Kosten verursachen. Es muss daher auf eine Methode Bedacht genommen werden, die zugleich verhältnissmässig schnell und möglichst genau den Gehalt an Schwefelzink bestimmt. Dass hierbei sowohl die Bestimmung des Zinks als auch des Schwefels zu geschehen hat, sollte als selbstverständlich vorausgesetzt werden. In Folge einiger Controversen wurden wir jedoch von Seiten mehrerer Chemiker eines Anderen belehrt. Der Eine führte einfach die Bestimmung des Gesamtzinkgehaltes aus und rechnete den gefundenen Werth auf Zinksulfid um. Natürlich ergibt sich hiernach für den Fabrikanten ein sehr günstiges Resultat, da in den meisten Fällen ein grösserer Zinkgehalt an Kohlensäure gebunden ist. Ebenso dürfte die uns von anderer Seite angegebene Bestimmung des als Sulfid vorhandenen Schwefels allein nicht ausreichend sein, da alle anderen Schwefelverbindungen, sei es nun, dass sie als zufällige oder absichtlich zugesetzte Bestandtheile im Lithopon vorhanden sind, zu Täuschungen Veranlassung geben können. Würde man z. B. eine mit Baryumsulfid versetzte Lithoponprobe einem Analytiker zusenden, der gewohnt ist, den in Form von Sulfiden vorhandenen Schwefel auf Zinksulfid umzurechnen, so würde sich zweifellos eine falsche Analyse ergeben, die gleichfalls zu Gunsten des Fabrikanten ausfallen würde.

Vor einiger Zeit hat P. Drawe⁴⁾ eine Methode zur Bestimmung von Zinksulfid in Lithopon angegeben, die mit der von uns bereits seit mehreren Jahren angewandten Methode in der Hauptsache übereinstimmt. Zu dieser Arbeitsweise muss wohl Jeder gelangen, der sich davon überzeugt hat, dass in Lithoponen die Bestimmungen des Gesamtzinkgehaltes immer höher ausfallen, als sie, dem als Sulfid vorhandenen Schwefelgehalt entsprechend, ausfallen dürften. Drawe hat ganz richtig erkannt, dass ein Theil des Zinks im Lithopon als Carbonat vorhanden ist, das sich, ebenso wie die manchmal vorhandene geringe Spur wasserlöslichen Zinksalzes, mittels kalter verdünnter Essigsäure von dem Schwefelzink vollkommen trennen lässt. Drawe benutzt zu diesem

Zwecke eine 1 proc. Essigsäure, während wir seit jeher eine 5 proc. Säure verwendet haben; zudem bedienen wir uns aus praktischen Gründen einer etwas abweichenden Arbeitsweise und ziehen auch die Schwefelbestimmung zur Controle heran. Das Auswaschen von 1 g Lithopon mit verdünnter Essigsäure, wie Drawe es vorschreibt, ist immer eine missliche Sache, da das Filtrat nur sehr schwer klar zu bekommen ist.

Auf zwei Punkte in Drawe's Mittheilung möchten wir noch aufmerksam machen. Er behauptet zunächst, dass es ihm aus irgend einem Grunde nicht gelingt, sämmtliches Zink des Lithopons mit Hülfe verdünnter Mineralsäure in Lösung zu bringen, und dass zu dem Zwecke die gleichzeitige Anwendung von chlorsaurem Kali geboten sei. Wir haben Derartiges bei unseren Versuchen niemals finden können und sind von der Grundlosigkeit seiner Ansicht vollkommen überzeugt. Es liegt auch wohl kein Grund vor, anzunehmen, dass gefälltes Schwefelzink, selbst wenn es beim Erhitzen mit Baryumsulfat zusammen geringe Veränderungen erleidet, nicht durch Kochen mit mässig starker Salzsäure in Lösung gehen sollte. Zinksulfid löst sich bereits in kalter 1 proc. Schwefelsäure, während es in kalter verdünnter Essigsäure von der gleichen Concentration völlig unlöslich ist. Bei Anwendung concentrirter Salzsäure und chlorsaurem Kali dürfte zu dem das Baryumsulfat angegriffen und in, allerdings sehr geringen Mengen gelöst werden, da es bekanntlich in Salzsäure, je nach der Concentration derselben, mehr oder minder löslich ist. Den Baryt kann man allerdings durch Zusatz von Schwefelsäure entfernen, jedoch nicht den Kalk, der sich in wesentlichen Mengen in fast allen Lithoponmarken vorfindet. Verwendet man nun als Fällungsmittel des Zinks kohlensaures Natron, wie Drawe vorschreibt, so fällt man zugleich den Kalk mit und wägt ihn als Zinkoxyd, wodurch das Resultat, wenn nicht zugleich eine Sonderbestimmung des Kalkes erfolgt, zu hoch ausfällt. Wir ziehen daher vor, um diese Fehlerquelle zu vermeiden, das Zink als Schwefelverbindung mittels Schwefelwasserstoff, Schwefelammon oder Schwefelnatrium zu fällen und als Zinkoxyd zu wägen.

Nach unseren Versuchen hat sich erwiesen, dass die mit kohlensaurem Natron erhaltenen Fällungen meistens um 0,5 bis 1 Proc. ZnS zu hohe Resultate lieferten. Dass diese Differenzen der Anwesenheit von Kalk zugeschrieben werden müssen, lässt sich leicht nachweisen. Die nach Abscheidung des Zinks mit oxalsaurem Ammon erhaltenen

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1902, S. 174.

Fällungen erwiesen sich als völlig frei von Zink, Eisen, Thon, enthielten nur ausnahmsweise geringe Mengen Baryt und bestanden demnach aus Kalk.

In Sulfofonproben lässt sich der Zinkgehalt wegen des reichlichen Kalkgehaltes nur mit Schwefelammon oder Schwefelnatrium bestimmen.

Da das Lithopon nicht ein durchaus homogenes Gemisch zweier Substanzen vorstellt, — bei der Fällung wird in Folge des höheren spec. Gewichtes des Baryumsulfats dieses nicht ganz gleichmässig mit dem Zinksulfid niedergeschlagen — so empfiehlt es sich, von der zu untersuchenden Probe 5—10 g aufzuschliessen, um so ein besseres Durchschnittsmuster zu verarbeiten.

5 g Lithopon werden in einem mit Marke versehenen Kolben von 500 ccm Inhalt mit 100 ccm verd. Salzsäure (spec. Gew. 1,12) zersetzt, indem man etwa eine halbe Stunde erhitzt, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt worden ist. Hiernach kühlt man ab, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt gut und filtrirt durch ein trockenes, doppeltes, glattes Filter in einen reinen Kolben, indem man die ersten Portionen des Filtrates zum Ausspülen des Kolbens verwendet. Von dem völlig klaren Filtrat misst man genau 100 ccm = 1 g Substanz ab, fügt 50 ccm Wasser, etwas Chlorammon und Ammoniak im Überschuss hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade auf etwa 60—70° C. Hierauf fällt man das Zink mit hellem Schwefelammon oder Schwefelnatrium in geringem Überschuss, lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt nach Verlauf von einigen Stunden die klare Lösung durch ein asche-freies Filter, indem man zunächst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit in ein Becherglas abgiesst und für sich filtrirt. Wenn die Hauptmenge des Filtrates klar abgelaufen ist, giebt man den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn einige Male mit warmem verd. Schwefelammon aus. Die Filtrate bleiben vollständig klar, scheiden somit kein Zink mehr ab, auch nicht nach Zusatz von Schwefelammon. Diese Arbeitsweise hat den Vortheil, dass sich die Zinkbestimmung in verhältnissmässig kurzer Zeit ausführen lässt, während die Niederschläge frei von Erdalkalien bleiben. Dadurch dass man das Zink bei 60—70° C. fällt, erreicht man, dass das Schwefelzink sich flockig abscheidet und die Flüssigkeit sich schnell klärt und auch klar filtriren lässt. Das abgeschiedene Zinksulfid wird getrocknet, gegläht und als Zinkoxyd gewogen.

Haben sich beim Erwärmen mit Ammoniak bereits Flocken abgeschieden, die auf

die Gegenwart von Eisen und Thonerde schliessen lassen, so löst man das gewogene Zinkoxyd in verd. Salzsäure, spült die Lösung in ein kleines Becherglas und erwärmt auf dem Wasserbade. Man giebt dann etwas Chlorammon und Ammoniak in geringem Überschuss hinzu, filtrirt die ausgeschiedenen Flocken ab und wäscht sie aus. Den Rückstand auf dem Filter löst man abermals in verd. Salzsäure, soweit dies angeht, wäscht mit Wasser aus, fällt im Filtrat nach Zusatz von Chlorammon die Spuren Eisen und Thon mit Ammoniak und filtrirt durch dasselbe Filter. Nach dem Auswaschen glüht man den Rückstand im Platintiegel, wägt ihn und zieht ihn von dem gewogenen Zinkoxyd ab.

Ferner hat die Prüfung auf einen nicht an Schwefel gebundenen Zinkgehalt im Lithopon zu erfolgen. Nach unseren Versuchen ist Schwefelzink in kalter 5 proc. Essigsäure so gut wie unlöslich. Schwefelwasserstoff wird weder beim Durchleiten von Luft noch von Kohlensäure hierbei entwickelt. Wir kamen darauf, diese Versuche anzustellen, weil ein aus Lithopon, verd. Essigsäure und einer verd. Lösung von essigsaurem Bleioxyd bestehendes Gemisch sich beim Umschütteln bald gelb und später schwarz färbte. Diese Färbung trat auch ein, allerdings nur sehr schwach, wenn Lithopon mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, ohne Zusatz von Essigsäure, versetzt und häufig geschüttelt wurde. Da die Proben, mit denen diese Reactionen vorgenommen wurden, kein Baryumsulfid enthielten und auch mit 5 proc. Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht eine Spur von Schwefelwasserstoff entwickelten, so kann die Färbung des Lithopons durch das gebildete Bleisulfid nur dadurch erklärt werden, dass in Folge der grösseren Verwandtschaft des Bleies zum Schwefel sich das Zinksulfid mit dem gelösten essigsauren Bleioxyd in Zinkacetat und Schwefelblei umsetzt und zwar um so schneller, je häufiger das Schwefelzink durch Umschütteln mit der Bleizuckerlösung in Berührung kam. Die Anwesenheit von Essigsäure beschleunigt diese Reaction, während neutrale Bleiacetatlösung nur sehr langsam einwirkt. Die Bildung von Bleisulfid unter diesen Umständen ist daher nicht auf etwa durch Essigsäure direct aus dem Zinksulfid entwickelten Schwefelwasserstoff zurückzuführen.

Zur Prüfung auf in Essigsäure lösliche Zinksalze resp. Spuren wasserlöslicher Zinksalze werden in einem mit Marke versehenen 250 ccm-Kolben 5 g Lithopon mit 100 ccm verdünnter Essigsäure (50 g Eisessig in einem Liter) bei gewöhnlicher Temperatur wieder-

holt und längere Zeit gut durchgeschüttelt. Dann füllt man mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtrirt durch ein doppeltes, glattes Filter von 15 cm Durchmesser in einen mit Marke versehenen Kolben von 200 ccm Inhalt, indem man das Lithopon möglichst sofort auf das Filter bringt, wodurch bald ein klares Filtrat erhalten wird. Die ersten Portionen des Filtrates bringt man so oft auf das Filter zurück, bis die Flüssigkeit vollständig klar, ohne jede Trübung abläuft. Diese 200 ccm Filtrat = 4 g Substanz giebt man nun in ein Becherglas, fügt Ammoniak hinzu und erwärmt, wie oben angegeben, auf 60—70° C. Das Zink fällt man mit Schwefelammon und bestimmt den Niederschlag als Zinkoxyd, das man von der Hauptmenge des erhaltenen Zinkoxyds abzieht. Hierbei ist zu beachten, dass bei der ersten Zinkbestimmung 1 g Substanz, bei der zweiten 4 g angewendet wurden. Die Differenz ist dann auf Zinksulfid umzurechnen.

Dass die nicht an Schwefel gebundene Zinkmenge nicht zu unterschätzen ist, beweist die Thatsache, dass wir in manchen Lithoponen bis zu 12 Proc. (!), als Zinkcarbonat berechnet, feststellen konnten.

Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir den hohen Zinkcarbonatgehalt in Lithoponsorten auf eine fehlerhafte Überwachung des Betriebes zurückführen, da sich in Marken derselben Art und Herkunft mitunter nur 0,5 bis 2 Proc. in verd. Essigsäure lösliche Zinksalze nachweisen liessen.

Wenngleich sich aus den angegebenen Zinkbestimmungen der Gehalt an Zinksulfid im Lithopon mit ziemlicher Sicherheit ergeben wird, so darf zur Controle doch die Bestimmung des als Sulfid vorhandenen Schwefels niemals unterlassen werden. Gewöhnlich wird die Analyse in der Weise vorgenommen, dass das Schwefelmetall mit Säure erwärmt und das entstehende Schwefelwasserstoffgas in irgend ein Absorptionsmittel geleitet wird. Dass hierbei die Natur und Concentration der Säure, sowie die Anwesenheit der Luft von Bedeutung sind, darf als bekannt vorausgesetzt werden. Will man diese Bestimmung in Lithopon ausführen, so bedarf es einiger Vorsicht, um eine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs zu verhüten.

Die Bestimmung des Schwefels, der aus Lithopon in Form von Schwefelwasserstoff erhalten werden kann, nehmen wir in der Weise vor, dass das Schwefelzink in einer Atmosphäre von Kohlensäure mittels verdünnter Salzsäure unter Erwärmen zersetzt und der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff in bekannter Weise mittels Bromwasser zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Ein kleines Kölbchen (200 ccm Inhalt) ist durch zweckmässig durchbohrten Gummistopfen und Glasröhren einerseits mit einem Apparat verbunden, aus dem gereinigtes Kohlensäuregas zuströmen kann, nach der anderen Seite steht es mit dem Oxydationsapparat in Verbindung. Das Kölbchen wird durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr mit Kohlensäure gefüllt, danach mit 1 g Lithopon beschickt und mit dem Oxydationsapparate verbunden. Während die Kohlensäure zuströmt, lässt man ebenfalls langsam durch einen Hahntrichter 50—75 ccm verdünnte Salzsäure (1 Vol. Salzsäure, spec. Gew. 1,19, in 9 Vol. Wasser) zufließen. Allmählig wird das Kölbchen auch erwärmt und der Inhalt etwa 5 Min. im Sieden erhalten; danach wird das Flämmchen entfernt. Der Kohlensäurestrom führt das Schwefelwasserstoffgas in ein Peligotrohr, an das ein zweites kleineres angeschlossen ist. Diesem zweiten ist ein mit Glasperlen gefülltes Glasrohr aufgesetzt, das schliesslich mit einem dreimal umgebogenen Glasrohr verbunden ist. Dieses Röhrchen stellt einen kleinen hydraulischen Verschluss her; es ist mehrmals kugelförmig erweitert, in der letzten Kugel mit Glasperlen gefüllt und auch durch Korkstopfen mit Glasröhre zur Ableitung der Bromdämpfe abgeschlossen. Das erste Peligotrohr ist mit einer Mischung aus Bromsalzsäure und Bromwasser beschickt, das zweite mit Bromwasser, das Kugelrohr ebenfalls mit Bromwasser, jedoch sind alle drei mit der Vorsicht gefüllt, dass ausserdem mehrere Tropfen Brom zugefügt wurden, die am Boden liegen bleiben und das mit Kohlensäure entweichende Brom zu ersetzen im Stande sind. Der Gasstrom ist so zu leiten, dass in dem Kugelrohr am Ende weder starke Entfärbung beobachtet wird, noch weisse Nebel hindurch gelangen. Der Beschlag an den Wänden des Peligotrohres löst sich meist von selbst durch die Bromdämpfe bei einigem Stehen des Apparates. Der Apparat wird unter Anwendung von wenig schwefelsäurefreier Natronlauge ausgespült. Durch Abdampfen wird die Flüssigkeit eingengt und filtrirt. In dem Filtrat bestimmt man auf bekannte Weise die gebildete Schwefelsäure und rechnet das gefundene Baryumsulfat auf Zinksulfid um.

Vergleicht man nun die aus den gefundenen Mengen Zink und Schwefel berechneten Procentzahlen Zinksulfid mit einander, so findet man, dass die aus dem Schwefel berechnete Menge Schwefelzink fast immer etwas niedriger ausfällt, als die aus dem Zink erhaltene. Die Differenzen betragen trotz sorgfältigen Arbeitens meistens 0,1 bis 0,3 Proc. ZnS.

Es ist wohl kaum anzunehmen, dass die Ausführung der Untersuchung nach obigen Methoden an Genauigkeit zu wünschen übrig lässt, wir sind vielmehr der Meinung, dass der als Sulfid vorhandene Schwefel nicht vollständig an Zink und das nach der Differenzmethode ermittelte Zink nicht allein an Schwefel gebunden ist. Beim Glühen des Lithopons sind geringe Veränderungen eingetreten, die in jedem gegebenen Falle nur eine ausführliche und exacte Analyse genau festzustellen im Stande ist. Wir kommen daher der Wahrheit wohl am nächsten, ohne einen für die Praxis in Betracht kommenden Fehler zu begehen, wenn wir das Mittel aus beiden Resultaten als Ergebniss der Untersuchung annehmen. So ergab die Analyse eines Lithopons mit der Bezeichnung Grünsiegel:

Zinksulfid: 28,93 Proc. (berechnet aus dem ermittelten Zinkgehalt).

Zinksulfid: 28,75 Proc. (berechnet aus dem gefundenen Schwefelgehalt).

d. i. im Mittel: 28,84 Proc. Zinksulfid.

Wenngleich die Anwesenheit von 1 bis 2 Proc. in verd. Essigsäure löslichen Zinksalzen kaum die Güte des Lithopons beeinträchtigen kann, so braucht der Käufer sich mit einem höheren Gehalt an diesen Bestandtheilen nicht einverstanden zu erklären, der, wie bereits erwähnt, auf eine fehlerhafte Fabrikation zurückzuführen ist und den wir sehr häufig zu constatiren Gelegenheit hatten. So entsprachen z. B. nur etwa 15 Proc. der eingesandten Proben dem garantirten Gehalt des Grünsiegels oder Rothsiegels. Eine Untersuchung des Lithopons ist daher für den Käufer, schon wegen der von ihm zu beanspruchenden Vergütung, eine Nothwendigkeit und für den Fabrikanten eine Pflicht, damit er auch in der Lage ist, den garantirten Gehalt seiner Producte an Schwefelzink wirklich zu liefern.

Nachdem sich die Lithoponfabriken dazu verstanden haben, einen bestimmten Gehalt an Zinksulfid anstatt einen bestimmten Zinkgehalt in ihren Marken zu gewährleisten, müssen sie nun auch zusehen, dass sie durch sorgfältige Überwachung ihres Betriebes ihren Verpflichtungen nachkommen und sich vor empfindlichen Verlusten schützen. Dem Fabrikanten kann es wenig ausmachen, ob das verkaufte Product den garantirten Gehalt an Zinksulfid besitzt oder ob der angebliche Schwefelzinkgehalt aus Zinksulfid und Zinkcarbonat besteht, er hat bei seinen Kostenberechnungen mit dem in dem Product vorhandenen Gesamtgehalt an Zink zu rechnen, während der Käufer nach seinem Contract berechtigt

ist, für nicht an Schwefel gebundenes Zink Abzüge zu machen. Daher auch das Sträuben der Lieferanten gegen Analysen, in denen nicht der ermittelte Gesamtzinkgehalt auf Zinksulfid berechnet ist. Würde man in dieser Weise untersuchen und berechnen, dann enthielten allerdings fast sämtliche Lithoponmarken den entsprechenden, garantirten Gehalt an Schwefelzink. Es liegt demnach absolut kein unreeles Verfahren seitens der Fabriken vor, den Zink- resp. den Zinksulfidgehalt in ihren Producten herunterdrücken zu wollen, sie legen wirklich ihren verschiedenen Marken einen dem garantirten Zinksulfidgehalt entsprechenden Gehalt an Zink zu Grunde, beachten aber nicht oder scheinen auch nicht zu wissen, dass bei nicht sorgfältigem Arbeiten ein ziemlich bedeutender Gehalt an Zinksulfid seinen Schwefelgehalt einbüßen kann.

Auch den Feuchtigkeitsgehalt des Lithopons sollte man berücksichtigen und so verfahren, dass man, dem im Erzhandel üblichen Gebrauch entsprechend, die Menge des vorhandenen Zinksulfids in dem bei 100° C. getrockneten Lithopon angiebt. Gutes Lithopon soll nicht mehr als 0,2—0,3 Proc. Feuchtigkeit besitzen. Wir stellten den Wassergehalt in Lithoponen auf 0,2—2 Proc. fest. Ein grösserer Feuchtigkeitsgehalt erschwert bekanntlich eine gründliche Verarbeitung mit Öl.

Auf einen Mangel, der sich übrigens noch in manchem anderen Handelszweige zeigt, möchten wir im Lithoponhandel aufmerksam machen. Es fehlt hier noch vielfach die gemeinschaftliche Probenahme oder die Probenahme durch einen beiderseitigen Vertrauensmann, wie sie z. B. im Erzgeschäft, Phosphathandel u. s. w. vollständig correct durchgeführt wird. Die entnommenen Proben müssen eine gute Durchschnittsprobe vorstellen, in dicht verschlossenen Gläsern von 50—100 ccm Inhalt oder kleinen Schachteln verpackt, von beiden Parteien gesiegelt und mit einer genauen Bezeichnung versehen sein. Gerade bei der z. Z. noch herrschenden Unsicherheit betreffs der bei der Untersuchung von Lithopon anzuwendenden Methode dürfte die erste Bedingung für eine hinreichende Übereinstimmung der Analysenresultate eine exacte Probenahme sein.

(Mittheilung aus Hofrath Dr. Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.)