

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Chemisch-technische Untersuchungsmethoden**

**Lunge, Georg**

**Berlin, 1900**

Unorganische Farbstoffe

[urn:nbn:at:at-ubi:2-6838](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-6838)

# Unorganische Farbstoffe<sup>1)</sup>.

Von

Prof. Dr. R. Gnehm.

---

Die unorganischen Farbstoffe oder „Mineralfarbstoffe“ sind entweder in der Natur vorkommende, oder künstlich erzeugte Produkte. Sie werden im Baumwoll- und Tapetendruck, in der Chromolithographie und als Anstrich- und Malerfarben verwendet.

Die Untersuchung geschieht auf chemischem Wege oder durch Vornahme praktischer Proben oder durch eine Kombination beider Prüfungsarten.

Für die Ermittlung der Stärke, des Deckvermögens, der Reinheit der Nüance, der Echtheit (z. B. der Lichtbeständigkeit) u. s. w. vergleicht man die zu untersuchende Probe mit einem Muster von bekannten Eigenschaften, dem sogenannten Typ. In der Regel werden mit Typ und Probe vergleichbare Druckmuster auf Baumwolle hergestellt, oder man verdünnt beide mit einem indifferenten Körper (Bleiweiss, Zinkweiss u. s. w.), reibt in Leinöl ab und vergleicht auf einer Marmorunterlage.

## I. Blaue Farben.

Hierher gehören verschiedene Cyaneisen-, Kupfer- und Kobalt-Farben.

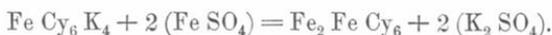
**1. Cyaneisen-Farben.** a) Pariser Blau. (Preussisch-, Sächsisch-, Erlanger-, Mineral-, Raymond-, Neu-, Oel-, Wasser-, Wasch-, Louisen-, Hortensien-Blau.) Man kann dasselbe darstellen, indem man eine siedende Lösung von reinem (oxyd- und kupferfreiem) Eisenvitriol in eine

---

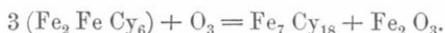
<sup>1)</sup> Dieser Abschnitt ist zum grossen Theil dem Kapitel „Die wichtigeren Mineral- und organischen Nichttheerfarbstoffe“ der 3. Aufl. der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden etc.“ entnommen. Dort sind die Mineralfarben mit organischen Farbstoffen zusammen behandelt. Gründe der Zweckmässigkeit und Uebersichtlichkeit veranlassten eine Trennung.

R. G.

heisse (luftfreie) Lösung von Ferrocyankalium giesst, wobei sich zunächst weisses Ferrocyanür bildet:



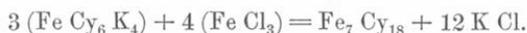
Dieser weisse Niederschlag geht durch oxydirende Mittel (Chlor, Brom, Salpetersäure, Eisenchlorid, chromsaures Kali etc.) und an der Luft in Berliner Blau<sup>1)</sup> über:



Man muss bei der Fabrikation des Berliner Blau aus dem weissen Ferro-Ferrocyanür die theilweise Bildung des ersteren durch Oxydation an der Luft vermeiden. Denn ein solches Berliner Blau liefert, selbst nachdem ihm das beigemengte Eisenoxydhydrat durch Salzsäure entzogen ist, eine wenig ausgiebige und geringe Farbe, die nicht einmal zur Fabrikation des grünen Zinnobers (Mischung von Berliner Blau mit Chromgelb) geeignet ist.

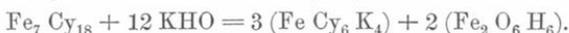
Der zweite Weg der Darstellung des Pariser Blau ist die Zersetzung von Ferrocyankalium mit Eisenoxysalz.

Fügt man Eisenoxysalz zu überschüssiger Ferrocyankaliumlösung, so ist der gebildete Niederschlag zwar in der Mutterlauge und in den ersten Waschwässern unlöslich, beginnt sich aber bei weiterem Behandeln mit Wasser zu lösen und geht nach und nach ganz in Lösung. (Lösliches Berliner Blau,  $\text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} \text{K}_2$ .) Giesst man umgekehrt Ferrocyankaliumlösung zu überschüssiger Eisenoxysalzlösung, so entsteht das auch in reinem Wasser unlösliche eigentliche Berliner Blau:



Beim Zerreiben desselben in Teigform mit Oxalsäure wird es auch löslich.

Mit Kali- oder Natronhydrat gekocht, verwandelt sich das Pariser Blau in Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat:



Man benutzt diese Reaktion, um den Gehalt des mit mineralischen Zusätzen vermengten Berliner Blaus an Farbstoff zu ermitteln, indem man entweder das auf dem Filter bleibende Eisenoxyd löst und die reducirte Lösung mit Chamäleon titirt, oder indem man das gebildete Ferrocyankalium nach der Hurter'schen, von Lunge und Schäppi modificirten Methode (siehe Bd. I, S. 373) ermittelt und in beiden Fällen den gefundenen Gehalt an Farbstoff mit dem Gehalt eines typischen Pariser Blaus von grosser Reinheit vergleicht.

<sup>1)</sup> Von dem „Berliner Blau“ im chemischen Sinne muss man unterscheiden das gleichnamige Produkt des Handels, welches Pariser Blau mit mineralischen Zusätzen ist (siehe unter 1b).

Reines Pariser Blau ist ein tiefblauer Körper von muscheligen Bruch mit kupferähnlichem Glanz und Strich<sup>1)</sup>. Je leichter und lockerer, um so besser ist es. Es enthält im lufttrockenen Zustande über 20 % Wasser, ist aber auch nach dem Trocknen bei höherer Temperatur nicht ganz wasserfrei und schliesst ausserdem stets gewisse Mengen von Ferrocyankalium ein, weil der voluminöse, frisch gebildete Niederschlag nur schwer mit Wasser sich vollkommen auswaschen lässt.

Das Pariser und Berliner Blau findet ausgedehnte Verwendung in der Wassermalerei und als Leimfarbe, namentlich aber in der Färberei für Wolle und Baumwolle und in der Zeugdruckerei. Das auf der Seide hervorgebrachte Berliner Blau führt den Namen Bleu de France, das in der Färberei auf Garnen und Geweben erzeugte den Namen Kaliblau oder Raymondblau.

b) Berliner Blau. Seine im Vergleiche zum Pariser Blau hellere Farbe rührt von der Beimengung mineralischer Stoffe (Thon, Schwerspath, Zinkweiss, Magnesia, Gyps, Thonerde etc.) her. Je nach den wechselnden Verhältnissen, in welchen das Pariser Blau mit solchen Stoffen vermenget wird, entstehen zahlreiche verschiedene Sorten Berliner Blau.

Zum qualitativen Nachweis dieser mineralischen Beimengungen zerstört man nach Bolley-Stahlschmidt<sup>2)</sup> zuerst die Cyanverbindungen, indem man 2 g Berliner Blau mit dem gleichen Gewichte salpetersauren und dem dreifachen Gewichte schwefelsauren Ammoniaks mengt und das Gemenge in einer kleinen tubulirten und mit einer Vorlage ohne alle Dichtung verbundenen Retorte erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniaks bleiben in der Retorte zurück. Der Rückstand wird in schwach salzsaurem Wasser unter Erwärmen gelöst. Hierbei bleiben Schwerspath, Gyps, Thon, Sand ungelöst zurück. Der Nachweis der einzelnen Bestandtheile der salzsauren Lösung und des unlöslichen Rückstandes erfolgt nach bekannten Methoden.

Sogen. „Waschblau“ ist mit Stärkemehl versetztes Berliner Blau.

c) Turnbullblau entsteht durch Zersetzen von Ferricyankalium mit einem Eisenoxydulsalz:



Durch Kochen mit Kalihydrat verwandelt es sich in Ferrocyanalkalium und in Eisenoxyduloxydhydrat:



<sup>1)</sup> Die Kupferfarbe wird dem Pariser Blau namentlich auch durch die Art des Trocknens (zuerst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 75 bis beinahe 90°) ertheilt.

<sup>2)</sup> Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 6. Aufl., S. 295.

Das Turnbullblau kann auf dieselbe Weise wie das Pariser Blau in einer löslichen und unlöslichen Modifikation erhalten werden. Während schon das Turnbullblau an und für sich eine noch hübschere Farbe als das Pariser Blau ist, giebt seine lösliche Modifikation mit verschiedenen Metall- (namentlich Zinn-) Salzen besonders schöne blaue, unlösliche Verbindungen. Ein solches ausnehmend schönes zinnhaltiges Turnbullblau erhält man auch durch Vermengen der Lösungen von Ferricyanalkalium und eines Eisenoxydsalzes und Zusatz von Zinnchlorür.

Der Nachweis eines Zinngehaltes des Turnbullblaus geschieht durch Schmelzen desselben mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, Auflösen der das Zinn als zinnsaures Natron enthaltenden Schmelze in Salzsäure und Behandeln der nöthigenfalls filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzinn nach und nach sich ausscheidet.

Die praktische Werthbestimmung dieser Erzeugnisse erfolgt in der Regel durch Zusammenreiben gleicher Theile Probe und Typ mit gleichen Gewichtsmengen Bleiweiss und Vergleichung der erhaltenen Mischungen.

**2. Kupferfarben.** Zu erwähnen sind: a) Bergblau. Dasselbe findet sich natürlich als Kupferlasur (wasserhaltiges, basisch kohlen-saures Kupferoxyd) und wird auch künstlich nach zahlreichen Methoden dargestellt, wiewohl das künstliche Produkt dem natürlichen an Schönheit der Farbe nachsteht und die unangenehme Eigenschaft hat, beim Trocknen leicht grün zu werden.

Das Bergblau ist eine sehr geschätzte Malerfarbe, ist unveränderlich auf Kalkgrund (Anwendung in der Stubenmalerei als Wasserfarbe mit Leim), kann dagegen nicht als Oelfarbe benutzt werden, weil es hierbei schon unter dem Pinsel grün würde.

b) Bremerblau (Bremergrün). Im Wesentlichen aus Kupferhydroxyd bestehend. Seine Darstellung ist eine langwierige und geht von dem Kupferoxychlorid aus. Gleiche Theile Kochsalz und Kupfervitriol werden mit Wasser zu einem dicken Brei gemahlen, wobei theilweise Umsetzung zu Kupferchlorid und Natriumsulfat eintritt. Dieser Brei wird in Oxydirkäten mit Kupfer in Lagen gemischt, wobei sich im Laufe mehrerer Monate zunächst Kupferchlorür, dann Kupferoxychlorid bildet. Der dasselbe enthaltende Schlamm wird mit Salzsäure behandelt und das hierdurch gebildete Kupferchlorid in Kalilauge unter Umrühren gegossen, wobei Bremerblau sich ausscheidet. Beim Trocknen desselben darf die Temperatur nicht über 30—35° steigen, weil die Farbe sonst unter Verlust ihres Hydratwassers braunschwarz werden würde.

Das Bremerblau ist eine hellblaue, etwas ins Grünliche gehende, äusserst lockere Farbe, welche als Wasser- und Leimfarbe angewendet wird. Als Oelfarbe färbt sie sich nach einem Tage schon grün (Bremergrün), indem sich eine Kupferseife bildet.

**3. Kobaltfarben.** a) Das Kobalt-Ultramarin (Kobaltblau, Thenard's Blau). Salpetersaures Kobaltoxyd wird mit phosphorsaurem (zuweilen arsensaurem) Natron gefällt, das violette basische phosphorsaure Kobaltoxyd mit 8 Th. Thonerdehydrat gemischt und die getrocknete Mischung kalcinirt. Oder man mischt eine Alaunlösung mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes und fällt mit Natriumkarbonat oder fällt Natriumaluminat mit Chlorkobalt und glüht den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag. Die Gegenwart von Phosphorsäure (oder Arsensäure) begünstigt die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul und erhöht die Schönheit der Farbe. Dieselbe ist bei Tageslicht beinahe so schön wie die des Ultramarins, bei künstlicher Beleuchtung aber ist sie, wie die meisten Kobaltfarben, schmutzig violett.

Das luft- und feuerbeständige Kobaltultramarin findet Verwendung als Wasser-, Oel- und Porzellanfarbe und zum Drucke von Banknoten, weil die mit Kobaltultramarin gedruckte Schrift nicht photographisch reproducirt werden kann.

b) Coeruleum (Coelin). Kobaltstannat, gemengt mit Zinnsäure und Gyps. Seine Zusammensetzung ist durchschnittlich 50 Th. Zinnoxid, 18 Th. Kobaltoxydul und 32 Th. Gyps. Diese neue, in der Oel- und Aquarellmalerei verwendete lichtblaue Farbe hat die werthvolle Eigenschaft, bei Lampenlicht nicht violett zu erscheinen, mit ihr lässt sich das Blau des Himmels sehr gut malen.

c) Smalte. Dieses kalihaltige Kobaltsilikat wird aus dem Zaffer (unreinem, aus geröstetem Kobalterz erhaltenem Kobaltoxydul) durch Zusammenschmelzen mit Quarzsand und Potasche im Glasofen gewonnen. Die Potasche ist hierbei nicht durch Soda ersetzbar, weil Kobalt-Natriumgläser niemals eine rein blaue, sondern eine ins Röthliche oder Bräunliche spielende Farbe geben. Die Smalte enthält ca. 65—72 % Kieselsäure, 2—7 % Kobaltoxydul, 2—22 % Kali und Natron und ca.  $\frac{1}{2}$ —20 % Thonerde.

Besonders schädlich ist ein Gehalt des Zaffers an Nickel, weil hierdurch die Smalte einen violetten Ton erhält („das Glas bekommt einen Fuchs“). Ebenso nachtheilig beinahe ist ein Gehalt an Wismuth, wodurch das Glas grünlich-blau wird. Auch Eisen in etwas grösserer Menge ist schädlich, indem es die Farbe schmutzig macht. Arsen dagegen ist ein für die Schönheit der Farbe vortheilhaft wirkender Bestandtheil.

Die Smalte ist durch das Ultramarin sehr zurückgedrängt, obwohl sie eine ganz ausserordentlich dauerhafte Farbe ist. Sie wird zur Malerei auf gebrannte Geschirre, für Fresko- und Stubenmalerei, wohl auch zum Bläuen von Textilstoffen u. dgl. angewendet.

## II. Gelbe Farben.

**1. Chromfarben.** Die Chromsäure giebt drei Verbindungen mit dem Blei: das Chromgelb (neutrales Bleichromat), das Chromroth oder den Chromzinner [basisches Bleichromat,  $\text{Pb Cr O}_4 + \text{Pb (OH)}_2$ ] und das Chromorange (ein Gemenge von neutralem und basischem Chromat).

Die Chromfarben, die unter den verschiedensten Namen (Goldgelb, Königsgelb, Kaisergelb, Amerikanergelb, Neugelb, Citronengelb, Kanariengelb, Pariser gelb, Kölner gelb, Leipziger gelb) in den Handel gelangen, enthalten neben Bleichromat mehr oder weniger Bleisulfat, öfters auch Baryumsulfat, Calciumkarbonat, Calciumsulfat, Thonerde u. dgl. Es werden so die Abstufungen vom zartesten Hellgelb bis zum tiefsten Orange gelb erzielt. Jede bleisulfathaltige Chromfarbe ist als verfälscht anzusehen, wenn sie unter der einfachen Bezeichnung Chromgelb in den Handel kommt. Es giebt allerdings zwei Verbindungen von Bleichromat mit Bleisulfat von den Formeln  $\text{Pb Cr O}_4 \cdot \text{Pb SO}_4$  und  $\text{Pb Cr O}_4 \cdot 2 \text{Pb SO}_4$ , erstere von citronengelber, letztere von schwefelgelber Farbe<sup>1)</sup>.

Die Chromfarben finden in der Zeugdruckerei, zum Papier- und Tapetendruck vielfach Anwendung.

Bei der Herstellung des Chromgelbs ist die Neigung der Bleioxydsalze, basische Verbindungen einzugehen, ein Uebelstand. Der anfangs hellkanariengelbe Niederschlag zeigt grosse Neigung, sich theilweise in Chromroth zu verwandeln, d. h. einen Stich ins Orange zu bekommen. Man muss deshalb den Niederschlag im Dunkeln stehen lassen. Stellt man Chromgelb durch Fällen von Kaliumchromat mit essigsauerm Bleioxyd her, so neigt die Farbe unter allen Umständen zu dieser unliebsamen Veränderung hin. Dagegen tritt sie nicht ein, wenn man salpetersaures Bleioxyd anwendet und diese Salzlösung in die Chromatlösung unter Belassung eines kleinen, noch unzersetzten Theiles der letzteren eingiesst.

In neuerer Zeit kommen sehr helle, farbenprächtige Nüancen von Chromgelb in den Handel, die bis zu 65 % Bleisulfat enthalten. Es wird behauptet, dass ein reines Bleichromat ohne Bleisulfat in diesem hellen, schönen Farbentone nicht herzustellen ist<sup>2)</sup>.

Nach Liebig<sup>3)</sup> stellt man Chromgelb aus dem Bleisulfat dar, das in grossen Mengen aus den Kattundruckereien zu erhalten ist, durch Behandeln desselben mit einer warmen Lösung von Kaliumbichromat. Die neuesten Angaben über Fabrikation von Chromfarben sind die von C. O. Weber (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 709; 1892, 357).

<sup>1)</sup> M. Willenz (Bull. Assoc. 1898, 163; Fischer, Jahresb. 1898, 417).

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1896, 613.

<sup>3)</sup> Wagner, Chem. Technologie 1886, 138.

Das Chromroth (Chromzinnober), welches jetzt vielfach als Anstrichfarbe angewendet wird, entsteht durch Fällen von essigsauerm Blei mit einer Lösung von Kaliumchromat, zu welchem Aetznatron gefügt wurde. Man kennt zahlreiche Sorten Chromrothe vom dunkelsten Zinnoberroth bis zur matten Mennigfarbe, deren Färbung indessen lediglich durch die Grösse der Krystalle bedingt wurde.

Durch geeignete Begünstigung der Krystallbildung stellt man die unter den Namen „Chromgranat“ und „Chromkarmin“ im Handel vorkommenden prächtigen Chromrothsorten dar.

Das Chromorange erhält man durch Kochen von Chromgelb mit Kalkmilch oder durch Behandeln von Chromgelb mit einer zur Ueberführung in Chromroth nicht hinreichenden Menge Aetznatron.

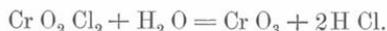
a) Prüfung des chromsauren Kali. Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Kalium- und Aluminiumsulfat, Kaliumnitrat und Chlorkalium.

α) *Kaliumsulfat*. Man kocht die Chromatlösung mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und versetzt die grüne Flüssigkeit mit Chlorbaryum.

β) *Aluminiumsulfat*. Etwa 10—15 g Chromat werden in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure und Alkohol gekocht, bis gleichmässig grüne Färbung eingetreten ist. Alsdann übersättigt man mit Aetznatron im Ueberschuss, kocht und weist im Filtrate die Thonerde wie gewöhnlich nach.

γ) *Kaliumnitrat*. 10—20 g gepulvertes chromsaurer Kali werden in einer Retorte mit gleichviel englischer Schwefelsäure und Wasser erwärmt und die in einer gekühlten Vorlage condensirte Flüssigkeit auf Salpetersäure (Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigolösung beim Erwärmen) geprüft.

δ) *Chlorkalium* erkennt man gleichzeitig bei der vorhergehenden Prüfung an den gelbrothen Dämpfen von Chromoxychlorid, welche sich in der Vorlage zu einer orangegelben Flüssigkeit unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure condensiren:



Die gebildete Salzsäure kann man überdies noch in der Vorlage nachweisen.

b) Untersuchung des Chromgelb. Die (selten nöthige) vollständige Analyse wird in bekannter Weise vorgenommen, indem man die mit Salzsäure und Alkohol reducirte Lösung des Salzes nach dem Erkalten mit starkem Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Bleichlorid auf einem bei 120° getrockneten Filter sammelt, mit Alkohol auswäscht und nach dem Trocknen bei 120° wägt. Im Filtrate wird das

Chromoxyd mit Ammoniak unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses des Fällungsmittels ausgeschieden. Meistens indessen wird die maassanalytische Bestimmung der Chromsäure nach der Bunsen'schen Chlormethode (Auffangen des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jodkalium und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat) genügen.

Von den Verfälschungen des Chromgelb sind namentlich zu nennen: Thon, Schwerspath, Bleisulfat, Gyps und Kreide. Man weist dieselben qualitativ nach Wittstein<sup>1)</sup> wie folgt nach. Man übergiesst in einem Glaskölbchen 1 g der Probe mit 7 g reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht. Ein dadurch entstehendes Brausen zeigt Kreide an. Man erwärmt hierauf so lange, bis der etwa verbliebene Satz völlig weiss erscheint und nicht wieder verschwindet. Nun setzt man 1 g Weingeist von 90% hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Farbe der Lösung rein grün geworden ist, fügt dann noch 100 ccm Wasser hinzu, filtrirt und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf freie Säure noch auf Sulfate mehr eine Reaktion giebt. Der Filterinhalt kann aus Schwerspath und Thon bestehen, die in bekannter Weise getrennt werden. Das Filtrat prüft man mit Chlorbaryum. Bei erfolgter Reaktion auf Sulfate (Bleisulfat oder Gyps) giebt man zu dem Filtrat 1 g schwefelsaures Natron, rührt bis zum Verschwinden desselben um und lässt absitzen. Ein Niederschlag zeigt Bleisulfat an. Letzteres wird event. abfiltrirt, aus dem Filtrat das Chrom mit Ammoniak gefällt und im zweiten Filtrate auf Kalk (Gyps) geprüft.

Eine Verfälschung mit Bleisulfat findet man nach Löwe<sup>2)</sup> auch leicht, indem man das fein gepulverte Chromgelb (oder Chromroth) mit einer mässig starken kalten Auflösung von Natriumthiosulfat schüttelt, wodurch sich das Bleisulfat leicht löst. Im Filtrate erkennt man das Blei durch neutrales chromsaures Kali und bestimmt es quantitativ, indem man es aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das gereinigte Schwefelblei in bekannter Weise in Bleisulfat überführt.

Zum Nachweis von Schwerspath, Gyps, Kreide, Baryumkarbonat und Bleisulfat schlägt H. Amsel<sup>3)</sup> folgendes Verfahren vor:

0,5 g Farbe werden in einem Becherglase mit 10—15 ccm 10%-iger Kalilauge geschüttelt und schliesslich nach Hinzufügen von 10 ccm Wasser 5—10 Minuten lang auf freiem Feuer gekocht. Hierdurch gehen sämtliche Bleiverbindungen und auch der schwefelsaure Kalk in Lösung,

<sup>1)</sup> Dingl. **210**, 280.

<sup>2)</sup> Polyt. Notizbl. **1873**, 369.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. ang. Chem. **1896**, 613.

nur das etwa darin enthaltene Baryumsulfat und Calciumcarbonat bleiben ungelöst zurück. Ohne die alkalische Lösung zu filtriren, versetzt man mit concentrirter Salz- oder Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, wodurch das Alkaliplumbit in lösliches Bleichlorid bezw. Bleinitrat verwandelt und auch etwa vorhandener kohlenaurer Kalk gelöst wird, kocht nochmals auf, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser den auf dem Filter befindlichen Schwerspath gut aus, der dann getrocknet, geglüht und gewogen werden kann und der nach diesem Untersuchungs-gange völlig blei- bezw. bleichromatfrei ist. (Beim Wittstein'schen Verfahren ist der beim Behandeln mit Soda bleibende Rückstand bleichromathaltig.)

Das salz- bezw. salpetersaure Filtrat wird mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, wodurch Blei und Kalk als Karbonate gefällt werden, während Schwefelsäure und Chromsäure als Alkalisalze in Lösung bleiben; zur vollständigen Oxydation fügt man noch etwas Bromwasser hinzu, erwärmt auf einem mässig kochenden Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht, und filtrirt die zurückbleibenden Oxyde von dem in Lösung befindlichen Natriumchromat und Natriumsulfat ab.

Die Bestimmung des Chroms erfolgt als Chromoxyd (s. Classen, Handbuch der quantitativen Analyse), indem man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, um das noch vorhandene Brom vollständig auszutreiben. (Ein Theil des Broms wird vom überschüssigen Natriumcarbonat zurückgehalten und erst nach dem Ansäuern wieder freigemacht; es ist daher unbedingt nöthig, erst zur Trockne zu dampfen, bevor man zur Reduktion schreitet). Den so erhaltenen Rückstand löst man in etwa 30 ccm Wasser auf, giebt noch einige Tropfen Salzsäure, schliesslich 5 ccm Alkohol hinzu, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Nachdem die Reduktion beendet, d. h. nachdem die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht, fügt man Ammoniak im Ueberschuss zu und erwärmt noch 10 — 15 Minuten auf dem Wasserbade; es empfiehlt sich, in der Regel auch noch etwas Wasser hinzuzufügen, da durch das wegen der Reduktion nöthige längere Erwärmen die Flüssigkeit leicht zu concentrirt wird. Der Niederschlag entsteht nicht sofort, sondern erfolgt erst, wenigstens deutlich wahrnehmbar, nach einiger Zeit. Derselbe wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und gewogen. Aus der erhaltenen Menge  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird der Gehalt an  $\text{CrO}_3$  berechnet.

Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und alsdann die etwa vorhandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und in bekannter Weise weiter bestimmt.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Karbonate von Kalk und Blei bezw. Bleisuperoxyd werden in Salzsäure unter Chlorentwicklung gelöst und Blei und Kalk nach den bekannten analytischen Methoden ermittelt. Die Fällung von Blei mit Schwefelwasserstoff muss entweder in ganz schwach salzsaurer oder noch besser in essigsaurer Lösung vorgenommen werden, da sonst leicht nicht alles Blei gefällt wird; auch empfiehlt es sich nicht, das Blei als Sulfid, sondern als Sulfat zu wägen. Auf diese Weise kann in dem Filtrat vom Bleisulfat auch auf Zink geprüft werden, das in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ebenfalls gefällt worden ist.

Man kann das Fälln mit Schwefelwasserstoff auch vollständig umgehen, vorausgesetzt, dass die Lösung kein Zink neben Kalk enthält und genügend Brom hinzugesetzt war, so dass alles Bleikarbonat in Bleisuperoxyd übergeführt worden ist.

Man behandelt dann den schwarzen Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, worin Kalk leicht löslich, Bleisuperoxyd aber vollständig unlöslich ist, und bestimmt das unlösliche Bleisuperoxyd als Bleisulfat durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen der salzsauren Lösung mit Schwefelsäure, oder aber titrimetrisch, indem man das Filter mit dem Bleisuperoxyd in eine Porzellanschale legt, mit verdünnter Salpetersäure (etwa 10 ccm) übergießt und nun 20 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-Oxalsäure hinzufügt und zum Sieden erhitzt. Die nicht verbrauchte Oxalsäure wird mit  $\frac{1}{5}$  N.-Chamäleonlösung zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-Lösung entspricht = 20,7 mg Blei resp. 22,3 mg Bleioxyd.

Nach M. Willenz<sup>1)</sup> wird zur vollständigen Analyse der Chromfarben 1 g der feingepulverten Waare bei gelinder Wärme mit 100 ccm verdünnter Salzsäure (1:20) behandelt, die klare Flüssigkeit filtrirt, der möglichst im Becherglas zu belassende Niederschlag sowie das Filter mit warmem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrat, in welches Calciumcarbonat und Calciumsulfat übergegangen, bestimmt man Calcium und Schwefelsäure. Der Rückstand wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ccm Ammoniumacetatlösung (spec. Gewicht 1,04) digerirt. Dieselbe soll neutral oder schwach alkalisch sein. Man dekantirt und wäscht mit warmem Wasser wie vorher; in Lösung geht Bleisulfat, zu dessen Bestimmung die Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand nach Verjagung von Ammoniak und Essigsäure mit Schwefelsäure geglüht wird. Das bei der Behandlung mit Ammoniumacetat Unlösliche kann Bleichromat, Baryumsulfat und Thonerde enthalten. Man suspendirt in 50 ccm Wasser, fügt 25 ccm Kalilauge (112 g KOH in 1 l) zu und kocht etwa 10 Minuten; Thon-

<sup>1)</sup> Bull. Assoc. 1898, 163; Fischer, Jahresber. 1898, 417.

erde und Baryumsulfat bleiben unverändert und können durch die gewöhnlichen Verfahren getrennt werden; in Lösung geht Bleichromat unter Bildung von Kaliumchromat und Kaliumplumbat.

c) Chromorange (und Chromroth). Hier handelt es sich — abgesehen von den mit dem Chromgelb gemeinsamen Prüfungen — noch um die Bestimmung des basischen Bleioxydes. Eine feingepulverte Probe wird mit Essigsäure behandelt, wodurch nur das basische Bleioxyd gelöst wird. Das zurückbleibende neutrale Bleichromat wird nach dem Trocknen gewogen und die Menge des basischen Bleioxydes aus der Differenz gefunden.

**2. Kasseler Gelb.** Basisches Chlorblei, von wechselnder Zusammensetzung, häufig der Formel  $Pb Cl_2 + 7 Pb O$  entsprechend. 10 Th. Mennige und 1 Th. Salmiak werden bis zum Schmelzen erhitzt, wobei sich auf dem Boden des Tiegels metallisches Blei abscheidet, während darüber sich das gelbe Bleioxyd-Chlorblei befindet. Für die Emailmalerei bereitet man sich ein thonerdehaltiges Kasseler Gelb, indem man gleiche Theile Bleiweiss, Salmiak und Alaun in einem Schmelztiegel erhitzt. Das Kasseler Gelb ist sehr durch das Chromgelb verdrängt.

Das (häufig wechselnde) Verhältniss des Chlorbleis zum Oxyd bestimmt man, indem man die Farbe unter Vermeidung von Chlorentwicklung in verdünnter Salpetersäure und sehr viel warmem Wasser löst, mit Silberlösung fällt und aus dem Chlorsilber das vorhandene Chlorblei berechnet. Montpelliergelb, Turner's Patentgelb sind ebenfalls basische Bleichloride.

### III. Grüne Farben.

**1. Kupferfarben.** a) Schweinfurter Grün (Neuwieder, Wiener-, Mitis-, Kirchberger-, Kaiser-, Papageigrün etc.). Eine Doppelverbindung von neutralem essigsauren Kupfer mit arsenigsaurem Kupfer von der Formel  $Cu (C_2 H_3 O_2)_2 \cdot 3 Cu As_2 O_4$ . Annähernd gleiche Theile arseniger Säure und neutralen Grünspans werden jeder für sich in Wasser gelöst und die siedend heissen konzentrirten Lösungen in einen Fällungsbottich fliessen gelassen; der sich bildende anfänglich olivengrüne Niederschlag wird nach einigen Stunden intensiv grün, oder man mischt siedende Lösungen von Kupfervitriol und arsenigsaurem Natron, setzt etwas Essigsäure zu und lässt dann stehen.

Der Glanz und das Feuer der Farbe wird um so grösser, je grössere Krystalle gebildet werden. Je reicher der Grünspan an Essigsäure ist, ein desto schöneres Grün erhält man. Der deutsche Grün-

span, welcher in Kugeln vorkommt, steht nach Mierzinski<sup>1)</sup> dem französischen in Säcken nach, und unter den letzteren ist die grüne Sorte von Grenoble der blauen von Montpellier vorzuziehen, nicht nur wegen des grösseren Gehaltes an Essigsäure, sondern auch wegen der Reinheit und Anwesenheit von Traubenkernen.

Das Schweinfurter Grün wird häufig noch mit Gyps, Schwerspath, schwefelsaurem Blei, Chromgelb etc. getönt; derartige Mischungen führen dann jene Namen, wie Neuwiedergrün, Kaisergrün etc. etc. Reines Schweinfurter Grün löst sich vollständig in Aetzammoniak und Säuren. Beim Erhitzen in einer Probirrhöhre entwickelt es den Kakodylgeruch. Je heller die Farbe des Schweinfurter Grüns, desto mehr Arsen enthält es.

Mineralische Beimengungen werden wie folgt nachgewiesen<sup>2)</sup>. Aufbrausen beim Lösen in Säure weist auf kohlen-saures Kupferoxyd hin. Ein hierbei verbleibender unlöslicher Rückstand kann Thon, Schwerspath und Gyps enthalten. Wird die salzsaure Lösung mit kohlen-saurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so kann ein entstehender Niederschlag Thonerde, Kalk und Magnesia enthalten. Zum Nachweis von Chromgelb<sup>3)</sup> löst man in Salzsäure (wobei oft schon ein weisser, durch viel Wasser verschwindender Niederschlag erfolgt), verdünnt mit Wasser, setzt Schwefelsäure zu, filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd ab, kocht das Filtrat unter Zusatz von Weingeist und versetzt alsdann mit kohlen-saurem Ammoniak, wodurch Chromoxydhydrat gefällt wird.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes löst man das Schweinfurter Grün in Salzsäure, versetzt mit überschüssigem kohlen-sauren Ammoniak, filtrirt vom etwa gebildeten Niederschlag (Thonerde, Kalk, Magnesia) ab und fällt im kochenden Filtrat das Kupferoxyd mit Natronlauge.

Beachtung verdient auch die mikroskopische Prüfung des Grüns. Zur Untersuchung verwendet man das Grün am besten, indem man es mit einem Tropfen Glycerin auf dem Objektträger, ohne zu reiben, mischt und ein Deckglas auflegt (Vergrößerung bei dunkleren Grünen etwa 200, bei helleren 400—500). Sehr leicht lassen sich durch mikroskopische Prüfung Schwerspath und Leichtspath (natürlich vorkommender, gemahlener Gyps) erkennen. Das Vorkommen von Arsenik-Oktaedern (Fig. 140) zeigt an, dass man es mit einem (nach der Grünspan-Methode bereiteten) Grünspan-Grün zu thun hat (vgl. Z. angew. Ch. 1888, 47).

<sup>1)</sup> Die Erd-, Mineral- und Lackfarben 1881, 282.

<sup>2)</sup> Siehe auch: Thomas B. Stillmann, Chem. News 1899, 251 und 261.

<sup>3)</sup> Bolley - Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen 1889, 352.

b) Casselmann's Grün. Nach dem Schweinfurter Grün unterschieden die schönste aller Kupferfarben. Eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol wird mit einer siedenden Lösung von essigsäurem Alkali vermischt. Der Niederschlag ist ein basisches Kupferoxydsalz von der Formel  $\text{Cu SO}_4 \cdot 3 \text{ Cu (OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2 \text{ O}$  und giebt getrocknet und gerieben eine hellgrüne Farbe von ausserordentlichem Feuer.

c) Braunschweiger Grün. Basisch kohlen-saures Kupferoxyd,  $\text{Cu CO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ . Kupfervitriol oder (durch Zersetzen von diesem mit Kochsalz erhaltenes) Kupferchlorid wird mit kohlen-saurem Alkali gefällt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Erhöhung des Farbtones mit grösseren Mengen von Wasser behandelt und mit Permanentweiss, Schwerspath, Zinkweiss, Gyps, Schweinfurter Grün getötet.

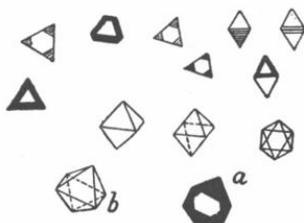
d) Scheele's Grün (Mineralgrün), eine grasgrüne, selten mehr angewendete Verbindung von arsensaurem Kupfer mit Kupferhydroxyd, von der Formel  $\text{Cu}_2 \text{ As}_2 \text{ O}_6 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

2. **Kobaltgrün** (Rinman'sches Grün, Zinkgrün, Sächsisch Grün). Die dem Kobaltultramarin (S. 769) entsprechende grüne Verbindung, in welcher die Thonerde durch Zinkoxyd ersetzt ist. Ein Gemenge von Zinkvitriol- und Kobaltoxydul-Lösung wird mit Soda gefällt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag geglüht. Oder man mischt Chlorroseokobaltiak ( $\text{CO}_2 \text{ Cl}_6 + 10 \text{ NH}_3$ ) mit Zinkweiss und erhitzt das Gemisch bei schwacher Rothglut, solange noch Chlorzinkdämpfe entweichen. Mittlere procentige Zusammensetzung 88 Th. Zinkoxyd und 12 Th. Kobaltoxydul.

3. **Chromfarben.** a) Mischungen von Chromgelb mit blauen Farben. Von letzteren werden am häufigsten Berliner Blau, aber auch Ultramarin und Kupferfarben angewendet. Man übergiesst mit kalter Salzsäure. Bleibt das Chromgrün unverändert, so enthält es Berliner Blau; wird es schwarz, so besteht die blaue Farbe aus Ultramarin; scheidet sich gelbes Bleichromat über der grün gefärbten Lösung ab, so weist dies auf eine blaue Kupferfarbe hin. Das aus Chromgelb und Berliner Blau erhaltene Chromgrün färbt sich beim Uebergiessen mit Kalilauge in der Kälte schon gelb oder roth und beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol blau.

b) Guignet's Grün.  $\text{Cr}_2 \text{ O}_3 + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ . Kann dargestellt werden, indem man ein Gemenge von Kaliumbichromat und krystallisirter Borsäure vorsichtig bei Rothglühhitze kalcinirt. Das gebildete grüne bor-

Fig. 140.



saure Chromoxyd-Kali zersetzt sich mit Wasser unter gleichzeitiger Aenderung der Farbennüance und beträchtlicher Auflockerung in sich lösende Borsäure und borsaures Kali, während Chromoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. Dasselbe hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, in kochender Salzsäure so gut wie unlöslich zu sein.

c) Chromhydrat (Smaragd-, Mittler-, Schnitzer-, Pannetier's-, Arnaudon's-, Matthieu-Plessy's-Grün) von der Formel  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (oft in Verbindung mit Borsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure). Kommt als Ersatz des Schweinfurter Grüns in den Handel.

Auch d) das wasserfreie Chromoxyd wird vielfach (in der Buntglasfabrikation, Porzellan- und Glasmalerei und gleich dem Kobaltultramarin als auf photographischem Wege nicht reproducirbare Druckfarbe für Banknoten) angewendet.

#### IV. Rothe Farben.

**1. Eisenfarben.** a) Caput mortuum (Kolkothar, Englischroth, Polirroth). Als Nebenprodukt bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure gewonnen, aber auch direkt dargestellt durch Kalciniren von Eisensulfat oder aus dem Alaunschlamm. Das bei der Fabrikation von Oleum gewonnene Caput mortuum wird, nachdem es aus den Thonretorten gezogen, mit wechselnden Mengen Kochsalz bei verschiedenen Temperaturen geglüht, wodurch die Nüancen gelb, braun, violett etc. erhalten werden. Indem man diese Nüancen wieder mit neuem Caput mortuum vermischt, erhält man die zahlreichen (weit über 20) Farbennüancen, in welchen das Caput mortuum im Handel sich findet.

Es ist eine sehr billige, dauerhafte Farbe von enormer Deckkraft. Ihr Uebelstand ist der Gehalt an freier Schwefelsäure.

Sammetroth ist ein rothbraunes Pulver, das aus Eisenoxyd besteht welches durch ein Gemenge von spritlöslichem Rosanilinblau und etwas Fuchsin gefärbt ist<sup>1)</sup>. Ueber den Nachweis der letzteren siehe organische Farbstoffe.

b) Eisenmennige. Ein Gemisch aus 75 Th. gepulvertem Blutstein (Varietät des Rotheisensteins) und 25 Th. geschlämmtem rothen Bolus (eisenoxydhaltigem Thon). Ein gleichbenanntes Produkt wird auch durch Rösten und Mahlen von Pyritrückständen erhalten. Diese neuere Farbe wird vielfach, namentlich als erster Anstrich auf Eisen, Holz und Töpferwaaren angewendet. Sie hat vor Kolkothar den Vorzug, keine freie Säure zu enthalten und das damit bestrichene Eisen völlig vor Rost zu schützen. Vor Mennige hat sie den Vorzug, halb so billig und nicht giftig zu sein.

<sup>1)</sup> Dingler's Journ. 1898, 79, Bd. 308, S. 155.

Der Werth der Eisenmennige richtet sich nach dem Gehalt an Eisenoxyd und nach dem Brenngrade. Mit dem Steigen des letzteren wächst der Gehalt an Eisenoxyd, ohne dass dessen Löslichkeit in Salzsäure abnimmt. Gleichzeitig steigt auch das spec. Gewicht der Mennige. Bei Abwesenheit schwerer Verfälschungsmittel, die durch eine qualitative Prüfung leicht erkannt werden können, giebt daher das spec. Gewicht einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung des Brenngrades. Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und des Preises würde am besten den Bedürfnissen der Praxis entsprechen ein Material mit dem spec. Gewicht 4,2. Mit dem spec. Gewicht wächst die Säure- bezw. Wetterbeständigkeit, die durch Kochproben mit verdünnten Säuren bestimmt werden kann. Eine feinere Vertheilung des Materials, wodurch die Deckkraft einer Anstrichmasse vermehrt wird, ruft keine Verringerung der Säurebeständigkeit hervor. Letztere ist lediglich abhängig vom Grade der Hitze bei der Fabrikation<sup>1)</sup>.

**2. Mennige.** Dargestellt durch Erhitzen von Bleiglätte in einem Flammenofen bei Luftzutritt oder durch Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Natronsalpeter und Soda und Auslaugen der Masse mit Wasser, wobei Mennige zurückbleibt, während schwefelsaures und salpetrigsaures Natron gelöst werden. Die sogen. Orange-Mennige, welche lockerer als die gewöhnliche Mennige ist und eine weit lebhaftere Farbe hat, wird durch Rösten von reinem Bleiweiss bei oxydirender Flamme und einer kaum zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur dargestellt.

a) *Prüfung der Bleiglätte*<sup>2)</sup>. Dieselbe ist unreines Bleioxyd, während das Massikot reines Bleioxyd sein soll. Beide Produkte sollen sich ganz in Salpetersäure auflösen, aus der salpetersauren Lösung soll Schwefelsäure alles ausfällen, so dass beim Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand bleiben soll. Zum Nachweis von Kalksalzen löst man in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Ueberschusses, verdünnt die Lösung mit Wasser und leitet in dieselbe Schwefelwasserstoffgas ein, bis dieselbe stark darnach riecht. Nach dem Filtriren darf durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak kein Niederschlag entstehen. Entweichende Kohlensäure beim Uebergiessen mit Säure weist auf kohlensauren Kalk oder kohlensaures Bleioxyd hin. Letzteres ist vorhanden, falls im vorhergehenden Versuche kein Kalk gefunden

<sup>1)</sup> H. Baucke, Z. anal. 1898, 668; Fischer, Jahresber. 1898, 418.

<sup>2)</sup> Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der tech.-chem. Untersuchungen, 6. Aufl. S. 355.

wurde. Die Kohlensäure bestimmt man in einem Kohlensäureapparat. Erdige Theile, Ziegelmehl, Röthel, rother Ocker sind entweder unlöslich in Salpetersäure oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure; das Nämliche gilt für Eisenoxyd, das manchmal in der Glätte getroffen wird. Zinnsäure bleibt in dem in Salpetersäure ungelösten Theil, ist jedoch selten in namhafter Menge in der Glätte enthalten. Kupfer weist man durch Digestion einer kleinen Probe mit Aetzammoniak nach, dies wird bei nur einigermaßen beträchtlichem Kupfergehalt bläulich. Glätte und Mennige, welche für die Glasfabrikation verwendet werden, müssen durchaus frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sein (siehe den genauen Nachweis derselben im Abschnitte „Glas“).

Nach Salzer<sup>1)</sup> kommt zuweilen salpetrige Säure und Gyps in der Bleiglätte vor.

b) *Prüfung der Mennige.* Dieselbe ist zwar reiner als Bleiglätte, kann aber doch alle bei dieser angeführten Verunreinigungen haben, auf welche genau wie bei Bleiglätte geprüft wird.

Die Mennige ist ein scharlachrothes, beim Erhitzen violett und schwarz werdendes Pulver, löslich in Eisessig und unter Kohlensäureentwicklung in einem Gemisch von Salpetersäure mit Oxalsäure oder Zuckerlösung, wobei Verfälschungen, wie Ziegelmehl, Eisenoxyd u. s. w. zurückbleiben, sowie ferner nach Opificius<sup>2)</sup> leicht löslich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und etwas metallischem Kupfer. Salpetersäure, wässrige Essigsäure bilden Bleisalze unter Abscheidung von Superoxyd. Wenig concentrirte Salzsäure wirkt ebenso; concentrirte überschüssige Salzsäure liefert Bleichlorid und Chlor. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Bleisulfat. Natronlauge ist ohne Einwirkung.

Nach Frühling<sup>3)</sup> soll der beim Behandeln der Mennige mit verdünnter Salpetersäure und einer Lösung von Zucker verbleibende unlösliche Rückstand nicht mehr als 1 % betragen, wenn die Mennige für pharmaceutische Zwecke (Pflaster) verwendet werden soll; er kann dagegen unbedenklich bis 10 % steigen, wenn es sich um eine Verwendung der Mennige zur Herstellung von Oelfarben, Metallanstrichen, Dichtungen für Dampfrohren u. dgl. handelt. Ein noch wesentlich höherer unlöslicher Rückstand beeinträchtigt aber die Binfähigkeit der Mennige und ihre Deckkraft als Farbe.

Maassanalytisch bestimmt man den Werth der Mennige (Gehalt

<sup>1)</sup> Pharm. Centr. **29**, 645; Z. anal. Ch. **1889**, 734.

<sup>2)</sup> Chem. Z. **1888**, 477.

<sup>3)</sup> Z. angew. Ch. **1889**, 68.

an Superoxyd) nach A. Lux. Die Mennige wird in einer Porzellanschale mit nicht zu wenig verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis das Bleioxyd gelöst ist. Hierauf setzt man 50 ccm einer  $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäure hinzu und titirt in der siedenden Flüssigkeit den Ueberschuss von Oxalsäure mit Chamäleonlösung zurück. In derselben Flüssigkeit kann man den Gesamtbleigehalt durch Neutralisiren mit Ammoniak, Zusatz von essigsauerm Ammoniak und Titiren mit Chromatlösung bestimmen, oder man löst die geglühte Mennige in Salpetersäure und fällt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol.

Glüht man Mennige im bedeckten Tiegel, so verlieren gute Sorten 2,4—2,6 % Sauerstoff, schlechtere weniger bis herab zu 1,3 %. Eine Werthbestimmung der Mennige kann auch mittels der Bunsen'schen Chlormethode erfolgen, indem man etwa  $\frac{1}{2}$  g mit Salzsäure destillirt und das ausgeschiedene Jod titrimetrisch ermittelt (siehe aber die Bemerkung im Folgenden).

Eine sehr einfache, elegante und genaue Methode zur Bestimmung des rothen Bleioxydes,  $Pb_3O_4$ , in der Mennige ist diejenige von Topf<sup>1)</sup>, welche wieder eine Modifikation des Verfahrens von Diehl<sup>2)</sup> ist. Etwa 5 g Substanz werden mit ca. 12 g Jodkalium, Essigsäure<sup>3)</sup> und ca. 100—120 g essigsauerm Natron<sup>4)</sup> versetzt, die (ohne Mitwirkung von Wärme rasch erhaltene) Lösung auf 250 oder 500 ccm gebracht und mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod zurücktitirt. Es ist ein besonderer Vortheil dieser Methode, dass ein Gehalt an Salpetersäure, bezw. salpetersauren Salzen, wie er namentlich bei aus Mennige dargestelltem Bleisuperoxyd vorkommen kann, ohne Einfluss ist, während die Bunsen'sche Methode der Destillation (s. o.) Differenzen von 2—5 % Bleisuperoxyd in diesem Falle geben kann.

H. Forestier<sup>5)</sup> bestimmt den Gehalt der Mennige an Unreinigkeiten folgendermaassen. 10 g Mennige werden in einem Kolben mit 10 g in 50—60 ccm siedenden Wassers gelöster Saccharose und 10 ccm Salpetersäure von 36° Bé. bis zum vollständigen Verschwinden der rothen Farbe geschüttelt und durch ein tarirtes Filter filtrirt; ist die Menge an Verunreinigungen bedeutend, so muss obiges Gemisch  $\frac{1}{4}$  Stunde erhitzt werden.

<sup>1)</sup> Z. anal. Ch. 1887, 296.

<sup>2)</sup> Dingl. 246, 196.

<sup>3)</sup> Es darf nicht stärkere als 50%ige Essigsäure verwendet werden.

<sup>4)</sup> Dasselbe löst das gebildete Jodmetall, hier Jodblei, auf. Wegen der bedeutenden Abkühlung der Flüssigkeit beim Lösen dieser reichlichen Menge von essigsauerm Natron taucht man den Kolben einige Male in warmes Wasser.

<sup>5)</sup> Z. f. angew. Ch. 1898, 176.

Zur Bestimmung des  $Pb_3 O_4$  schlägt derselbe Essigsäure vor:



1 g Mennige wird mit 10 ccm Essigsäure von 10° u. 20 ccm destillirtem Wasser auf dem Wasserbade während  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt. Das ausgeschiedene Bleisuperoxyd wird durch direkte Wägung oder Titration bestimmt.

Es kommen im Handel auch Erzeugnisse vor, welche ihre meist feurige Färbung auf künstlichem Wege, in der Regel durch Färben mit Eosin- oder Azofarben oder durch Niederschlagen solcher auf die Mineralfarbe, erhalten haben.

„Carminette gelb“<sup>1)</sup>, ein schweres, feurigrothes Pulver, giebt, mit destillirtem Wasser erwärmt, eine rosafarbene Lösung mit schön grüner Fluorescenz, während der grösste Theil in Wasser unlöslich bleibt, und besteht aus Mennige, welche durch „Eosin gelblich“ gefärbt ist.

„Carminette blau“ ist dem vorigen ähnlich und besteht aus einer um eine Nüance dunkler (wie die vorige Sorte) gefärbten Mennige, welche mit einem blaustichigen Eosin gefärbt ist.

Aehnlich beschaffen sind die als „Carminette blauroth, röthlichgelb, feurigroth, feurigdunkel“ bezeichneten Produkte.

„Zinnoberimitation“ oder „Zinnoberersatz bläulich und gelblich“ bestehen ebenfalls aus Mennige, die mit Rose bengale bezw. einer Mischung dieses Farbstoffes mit etwas Cochenillescharlach 2 R gefärbt sind.

Granatroth<sup>1)</sup>, ein feurigrothes, schweres Pulver, ist mit Coccin gefärbte Mennige, während eine andere Sorte aus Orangemennige, die mit Poncean 2 R und 3 R gefärbt ist, besteht.

Zur Untersuchung behufs Abscheidung und Isolirung der künstlichen Farbstoffe behandelt man die Produkte kalt und warm mit destillirtem Wasser und Alkohol von 70%. Entsteht mit Wasser eine gefärbte Flüssigkeit, so dampft man diese auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt und falls etwas in Lösung geht, der Alkohol abdestillirt. Die gewonnenen Trockenrückstände werden nun den üblichen Reaktionen unterworfen (s. organische Farbstoffe). Namentlich prüft man mit Tannin-Reaktiv, mit concentrirter Schwefelsäure, mit Reduktionsmitteln u. s. w.

**3. Zinnober.** Diese schönste hochrothe Mineralfarbe kommt im Handel entweder in ganzen, selten verunreinigten Stücken oder als pulverförmige Masse vor. Er wird entweder durch Sublimation oder (weit häufiger) auf nassem Wege erhalten. Am Lichte wird der Zinnober mit der Zeit dunkel, zuletzt schwarz; es ist nicht gewiss, ob diese Umänderung einem Uebergang der krystallinischen Modifikation in die

<sup>1)</sup> M. Bottler, Dingler's Journ. 79, Bd. 308, S. 153, 1898.

amorphe oder einer Zersetzung des Sulfids in Sulfür und Schwefel zuzuschreiben ist. Bei manchen Sorten Zinnober tritt diese Farbenänderung schon nach Wochen, bei anderen erst nach Jahren ein. Die Grösse der Krystalle bedingt die verschiedenen Nüancen in der Farbe. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober (Vermillon) besitzt mehr Feuer in der Farbe als der sublimirte, welchem wieder mehr chemische Beständigkeit zukommt.

Der Zinnober ist löslich in Königswasser und besonders leicht in Bromsalzsäure. Beim Erhitzen geht seine Farbe der Reihe nach ins Bläuliche, Braune und Schwarze über, worauf er mit blauer Flamme verbrennt und sich gänzlich verflüchtigt. Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, Chromroth bleiben hierbei zurück, während Drachenblut sich durch brenzlichen Geruch und dadurch zu erkennen giebt, dass der Zinnober mit Weingeist erwärmt eine rothe Lösung giebt. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober kann metallisches Quecksilber oder (in Folge der vorgenommenen Entfernung desselben mit verdünnter Salpetersäure) salpetersaures Quecksilber enthalten. Der Gehalt an ersterem begünstigt die oben erwähnte missliche Farbenänderung am Lichte. Zur Erkennung desselben erwärmt man eine Probe mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein. Eine beim Uebergiessen mit kalter Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung eintretende dunklere Färbung weist salpetersaures Quecksilberoxyd nach. Freier Schwefel hinterlässt einen schwarzen Fleck, wenn man eine Probe auf Messingblech befeuchtet. Zum Nachweis von Schwefelarsen kocht man mit Natronlauge, säuert schwach mit Salpetersäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. (Gelber, in Schwefelammonium löslicher Niederschlag.) Salmiak erkennt man, indem man den Zinnober mit warmem Wasser behandelt und die wässrige Lösung in bekannter Weise auf Ammoniaksalz prüft.

Unter Zinnoberroth kommt auch eine Farbe in den Handel, die aus Zinnober besteht, welcher mit Methyleosin gefärbt ist<sup>1)</sup>. (Nachweis des letztern siehe im 3. Bande organische Farbstoffe.)

Carminzinnober besteht aus Zinnober mit etwas feinem Englischroth (wahrscheinlich erzeugt durch Glühen von oxalsaurem Eisen<sup>1)</sup>).

**4. Antimonzinnober** (nach Einigen eine Modifikation des Sesquisulfides,  $Sb_2S_3$ , nach Anderen Antimonoxysulfuret,  $Sb_6S_6O_3$ ) wird durch Einwirkung von Natrium- oder Calciumthiosulfat auf Antimonchlorür und Wasser bei Siedehitze dargestellt. Karminrothes, zartes, licht- und luftbeständiges Pulver von sammetähnlicher Beschaffenheit, welches als

<sup>1)</sup> Dingler's Journ. 1898, 79, Bd. 308, S. 154.

Oelfarbe vielleicht das reinste Roth (ohne Nüancen in Orange, Rosa oder Karmoisin, dagegen mit schwachem Stich ins Bräunliche) liefert. Kaustische Alkalien und Kalk zerstören die Farbe, auch als Wasserfarbe zeigt sie nur wenig Glanz.

## V. Braune Farben.

**1. Umbra** (Umbräun, Kölnische Erde, Sicilianische Umbra, Kesselbraun). Eine sehr gute, aus stark eisenockerhaltiger, leicht abfärbender Braunkohle bestehende Farbe, welche ungebrannt oder gebrannt als Maler- und Anstrichfarbe Verwendung findet. Ungebrannt enthält sie bituminöse Stoffe.

**2. Türkische Umbra.** Eine aus verwitterten Eisenerzen entstandene ockerähnliche, geschlämmt hellbräunliche, gebrannt rothbraune bis dunkelbraune Masse. Wird in den Eisensteingruben in Thüringen gefunden. Dient zum Färben des Schnupftabaks und Handschuhleders, auch als Malerfarbe, steht aber an Güte der eigentlichen Umbra nach.

**3. Kasseler Braun.** Ist eine gepulverte und geschlämte Braunkohle, welche als Oel- und Wasserfarbe angewendet wird, aber bei Weitem nicht die Deckkraft von Umbra hat.

## VI. Schwarze Farben.

Wir haben hier nur den Graphit zu besprechen. Der amorphe Graphit wird als Farbe, der blätterige, welcher vermöge seiner Struktur hoher Temperatur besser widersteht, zur Schmelztielfabrikation verwendet. Letzterer hat ein grösseres specifisches Gewicht als der amorphe. Dasselbe kann je nach der Varietät zwischen 2,1 und 2,5 betragen.

Der Graphit ist als Kohlenstoff gemischt mit eisenhaltigem Sand anzusehen. Seine Werthbestimmung geschieht nach H. Schwarz<sup>1)</sup> dadurch, dass man eine abgewogene Menge mit überschüssigem Bleioxyd in einem Schmelztiigel mischt, diesen gut bedeckt und zum Schmelzen des Bleioxydes erhitzt. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht des am Boden sich findenden Bleiregulus und rechnet auf 207 Th. Blei 6 Th. reinen Graphit (oder 34,5 Th. auf 1 Th. Kohlenstoff). Diese Methode ist sehr genau.

<sup>1)</sup> Polyt. Centrbl. 1863, 1448.

Nach Wittstein wird die Untersuchung des Graphits wie folgt ausgeführt. 1 g fein gepulverter Graphit wird bis zur schwachen Rothglut erhitzt und der Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht. Die getrocknete Substanz wird alsdann mit 3 g eines Gemenges von gleichen Aequivalenten kohlen sauren Natrons und kohlen sauren Kalis innig verrieben und das Ganze in einen Tiegel geschüttet. Hierauf legt man auf die Oberfläche der Mischung 1 g Kalihydrat (oder Natronhydrat) und erhitzt langsam bis zum Glühen. Die Masse kommt dabei ins Schmelzen, bläht sich auf und bildet oben eine Kruste, welche von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrahte hinuntergestossen werden muss. Nach halbständigem Schmelzen lässt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erwärmt den Brei  $\frac{1}{4}$  Stunde lang fast bis zum Kochen, filtrirt, wäscht gut aus und stellt die gesammte Flüssigkeit bei Seite. Der mit Wasser ausgelaugte Filterinhalt wird getrocknet, in ein Kölbchen gethan, die Filterasche hinzugefügt und etwa 3 g Salzsäure von 1,18 spec. Gew. eingegossen. Nach einigen Minuten bemerkt man eine schwache Gelatinirung des Kolbeninhaltes, herrührend von der Zersetzung des noch gegenwärtigen kleinen Rückstandes von Alkalisilikat. Fügt man noch ein wenig mehr Salzsäure hinzu, so verschwindet die Gallerte wieder und die Kieselsäure bleibt dann gelöst. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und hat jetzt den reinen Kohlenstoff im Filter, welcher nach dem Trocknen und schwachen Glühen gewogen wird. Das saure Filtrat vereinigt man mit dem oben erhaltenen alkalischen, setzt noch Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, verdampft zur Trockene und bestimmt Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd in bekannter Weise.

## VII. Weisse Farben.

**1. Bleiweiss.** In reinem Zustande blendend weiss, geruch- und geschmacklos, von der Zusammensetzung  $2\text{Pb CO}_3 + \text{Pb (OH)}_2$ . Käufliches Bleiweiss enthält im Durchschnitte 1—2 $\frac{1}{2}$  % Wasser, 83 $\frac{1}{2}$ —87 % Bleioxyd und 11—16 % Kohlensäure. Es wird nach der holländischen, deutschen oder (meist) nach der französischen Methode dargestellt. Bei ersterer werden spiralförmig gewundene Bleibleche und Essig enthaltende Töpfe in Pferdedünger eingesetzt. Der Essig wird durch die Wärme des Düngers verdampft und bildet im Verein mit der aus letzterem entwickelten Kohlensäure und dem Sauerstoff der Luft bei der Einwirkung auf das Blei Bleiweiss. Dieses holländische Bleiweiss zeigt zuweilen eine eigenthümliche Rothfärbung, welche durch eine dem Bleisboxyd sehr nahe stehende Verbindung verursacht wird und eine Folge fehler-

hafter Darstellung (Mangel an Kohlensäure, ungenügend lange Einwirkung der Essigsäure auf das Blei) ist. Die färbenden Suboxyde verschwinden übrigens beim Auswaschprocess. Nach dem deutschen (Kammer-) Verfahren hängt man in Kammern auf Latten dachförmig gebogene Bleiplatten auf und leitet Luft, Kohlensäure, Wasser- und Essigdämpfe ein. Bei dem französischen Verfahren wird Bleiglätte in Essigsäure gelöst, das gebildete neutrale Bleiacetat durch Behandeln mit Bleiglätte in basisches verwandelt und aus letzterem durch Einleiten von Kohlensäure unter Regeneration von neutralem Acetat Bleiweiss ausgefällt, welches ausgewaschen, auf mit Leinwandsäcken belegten Horden abtropfen gelassen, gepresst und getrocknet wird.

Die Darstellung des neutralen Bleiacetats nach dem französischen Verfahren erfolgt durch Einleiten von Essigdämpfen in eine Batterie von Fässern, welche etwa je vier durchlöcherter, mit einer Schicht von Bleiglätte bedeckte Siebböden haben. Die Essigdämpfe treten von unten in die Fässer. Zur Erkennung der erreichten Neutralität benutzt man nach Pfund<sup>1)</sup> eine einprocentige Lösung von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Lösung von krystallisirtem Bleizucker von durchaus beliebiger Concentration und Temperatur mit etwa dem gleichen Raumtheile dieser Lösung, so bleibt das Gemisch vollkommen klar. Löst man aber in der Bleiflüssigkeit auch nur eine Spur von Bleiglätte, oder versetzt man sie mit einem Tropfen Bleiessig, so entsteht auf Zusatz der Sublimatlösung sofort eine bedeutende weisse Trübung oder Fällung. Nimmt man den Versuch in der Art vor, dass man die Sublimatlösung zu einer kleinen Probe der Lauge allmählich, etwa in Tropfen, zusetzt, so tritt eine beim Umschütteln bleibende Trübung um so eher ein, je weiter die betreffende Lauge vom Neutralisationspunkte entfernt ist. Eine warme Lauge, die sich bei Zusatz des ersten Tropfens trübt, ist noch stark alkalisch, weniger, wenn dies etwa auf den sechsten Tropfen geschieht. Bleibt sie klar, wenn man etwa  $\frac{1}{2}$  Volumen der Lösung zugesetzt hat, so erleidet sie auch bei beliebigem weiterem Zusatz keine Trübung mehr, d. h. die Flüssigkeit enthält nur neutrales Acetat. Die Prüfung ist am zuverlässigsten, wenn man gleiche Raumtheile anwendet und die Sublimatlösung aus einer Bürette hinzufliessen lässt. Die Acetatlösung wird den Fässern mittels eines etwas über dem Boden angebrachten Rothgusshähnchens entnommen und zu der Prüfung etwa 1 ccm in ein Probirglas direkt filtrirt. Da bei dem französischen Verfahren gleichzeitig mit der Fällung des Bleiweisses durch Kohlensäure neutrales Acetat regenerirt wird, so hat man also nur ein einziges Mal nöthig, letzteres darzustellen.

---

<sup>1)</sup> Dingl. **216**, 336.

Je reiner das Blei ist, desto leichter wird es nach R. Hasenclever<sup>1)</sup> von Säuren angegriffen. Man wird deshalb zur Bereitung von Bleiweiss möglichst ein reines, weiches Blei anwenden. Ein Blei, welches etwa 0,003 % Zink, 0,003 % Eisen, 0,005 % Antimon, 0,0006—0,0008 % Silber und Spuren von Kupfer enthält, ist als ein zur Bleiweissfabrikation geeignetes zu bezeichnen. Wismuth macht insofern eine Ausnahme, als es nicht nur nicht schädlich ist, sondern die Oxydation des Bleies begünstigt und ein ausgezeichnetes Produkt von grosser Weisse und Deckkraft liefert. Der Wismuthgehalt von amerikanischem Weichblei beträgt etwa 0,75—1,00 %, der Silbergehalt ca. 0,0002 %. Lässt man bei dem holländischen Verfahren auf für die Bleiweissfabrikation zu hartes Blei die gewohnte Zeitdauer (d. h. in diesem Falle also zu kurz) die Essigdämpfe einwirken, so bilden sich die oben erwähnten rothen Suboxyde.

Schädlich für die Bleiweissfabrikation ist ein Gehalt des Bleies an Eisen und Kupfer. Zur kolorimetrischen Schätzung derselben löst Neujean<sup>2)</sup> 20 g Blei (bei sehr reinem 40 g, bei sehr unreinem 10 g) in verdünnter Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure, dekantirt oder filtrirt, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ab, versetzt die eine Hälfte derselben mit Rhodankalium, die andere mit überschüssigem Ammoniak und vergleicht die erhaltenen Färbungen mit in verschlossenen Röhren aufbewahrten „Normalfärbungen“ von bekanntem Gehalte an Eisen und Kupfer.

Man mengt dem Bleiweiss verschiedene Stoffe bei, theils um seine Farbe zu nüanciren, theils um es billiger zu machen. „Venetianerweiss“ enthält gleiche Theile Bleiweiss und Schwerspath oder Blanc fixe. „Hamburgerweiss“ besteht aus 1 Th. Bleiweiss und 2 Th. Schwerspath und „Holländerweiss“ aus 1 Th. Bleiweiss und 3 Th. Schwerspath; „Kremserweiss“ ist mit Gummiwasser vermengtes und in Täfelchen geformtes Bleiweiss. Perlweiss ist mit etwas Berliner Blau oder Indigo oder vielleicht auch blauen Theerfarben versetzt.

Es scheint, als ob die Deckkraft des Bleiweisses mit dem grösseren Gehalt an Hydroxyd zu- und mit dem wachsenden Gehalt an Bleikarbonat abnehme, so dass also eine Kohlensäurebestimmung im Bunsenschen Kohlensäureapparate einer Werthschätzung des Bleiweisses gleichkommt. Weise fand in

Bleiweiss bester Qualität (sogenannter Blume)	11,16%	Kohlensäure
- zweiter Qualität (noch sehr gut)	11,68 -	-
- dritter Qualität, noch vollkommen brauchbar	12,28 -	-
Trommelrückstand, sehr schlechte Sorte	14,10 -	-
anormalen Produkten der Kammern, ganz unbrauchbar	16,15 -	-

<sup>1)</sup> Wagner's Jahresbericht 1872, 239.

<sup>2)</sup> Chem. Centrbl. 1870, 642.

Zur Kohlensäurebestimmung trocknet man eine fein zerriebene Probe bei 100° und wägt dann ab.

Das Bleiweiss wird versetzt oder gestreckt mit Schwerspath (Blanc fixe), schwefelsaurem Blei, Zinkweiss, Knochenasche, mit Witherit, Gyps, Kreide, Thon. Zum Nachweise solcher Beimengungen übergiesst man mit verdünnter Salpetersäure, der Rückstand kann die Sulfate von Baryum, Calcium und Blei und Thon enthalten, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. In der salpetersauren Lösung wird das Blei ausgefällt und im Filtrate Zink, phosphorsaurer Kalk (Knochenasche), Baryum, Calcium wie gewöhnlich nachgewiesen.

Die Ermittlung des (dem Gehalte an kohlen-saurem Bleioxyd proportionalen) Glühverlustes dient zur Werthschätzung des Bleiweisses. Er wird bei unvermischten Sorten zwischen 13 und 16 % variiren und durchschnittlich 14,5 % betragen.

Einen Gehalt an Essigsäure findet man durch Uebergiessen mit Schwefelsäure und Zusatz einiger Tropfen Weingeist (Geruch nach Essig-äther). Da das essigsäure Blei am wenigsten deckt, wird man nicht selten den Essigsäuregehalt bestimmen wollen. Man übergiesst hierzu nach Stahlschmidt<sup>1)</sup> etwa 100 g Bleiweiss allmählich mit verdünnter Schwefelsäure in einer tubulirten und mit bis in die Flüssigkeit reichendem Trichterrohr versehenen Retorte, welche mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Nach Entweichen der Kohlensäure wird längere Zeit bis zum Kochen erhitzt und die übergehende Flüssigkeit, die keine übergespritzte Schwefelsäure enthalten darf, acidimetrisch geprüft.

Zur Ermittlung des Bleigehaltes löst Storer<sup>2)</sup> 2—3 g Bleiweiss in einem Becherglase in 100—150 ccm verdünnter Salzsäure bei 40—50° und bringt sofort ein blankes Stück reines Zink hinein. Dann wird auf ein glattes Filter dekantirt, in dem ein Stückchen metallisches Zink liegt. Der Rückstand im Becherglase (aus metallischem Blei bestehend) wird rasch mit heissem Wasser ausgewaschen und in einen Tiegel gebracht; das auf dem Filter gesammelte Blei spült man in eine Porzellanschale und vereinigt es nach Entfernung des Zinks mit dem Blei im Tiegel. Schliesslich trocknet man im Leuchtgasstrom.

Das nach der französischen Methode durch Fällung erhaltene, körnigkrystallinische, an Bleikarbonat reichere Bleiweiss deckt weniger als das nach dem holländischen Verfahren bereitete, dichtere. Von Tissandier untersuchte Sorten französisches Bleiweiss enthielten:

<sup>1)</sup> Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 6. Aufl., I, 356.

<sup>2)</sup> Chem. N. 1870, 137.

	I.	II.	III.
Bleiweiss	85,25	73,17	44,33
Zinkweiss	—	2,12	5,30
Blanc fixe	10,12	19,50	40,25
Calciumkarbonat	4,63	—	10,12
Thon	—	5,21	—

Das Bleiweiss findet Anwendung als Maler- und Anstrichfarbe, zur Herstellung von Leinölfirnis und Kitt, zur Fabrikation von Mennige. Als ein Ersatzmittel desselben wurde von Pattinson das basische Chlorblei,  $\text{Pb Cl}_2 \cdot \text{Pb (OH)}_2$ , empfohlen, welches zwar nicht ganz schneeweiss, sondern von etwas bräunlicher Nüance, aber von ausgezeichneter Deckkraft und daher namentlich für dunklere Farbenanstriche sehr zu empfehlen ist. Es wird durch Vermischen einer heissen Lösung von Chlorblei mit gesättigtem Kalkwasser dargestellt.

**2. Zinkweiss** wird seit Anfang dieses Jahrhunderts als Bleiweiss-surrogat angewendet. Die bei seinem Gebrauche anfänglich vorhandenen Uebelstände der geringeren Deckkraft und des langsameren Trocknens der Anstriche hat man durch Komprimiren der Farbe und Anwendung eines eigenthümlichen Sikkatives beseitigt. Zinkweiss hat vor Bleiweiss den Vorzug, an der Luft vollkommen beständig zu sein (sich nicht zu schwärzen). Man grundirt meist mit Bleiweissanstrich und giebt einen letzten Anstrich von Zinkweiss.

Das Zinkweiss ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. Dasselbe soll sich in Essigsäure leicht und völlig auflösen, und der in der Lösung durch Aetzkali bewirkte Niederschlag soll im Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen löslich sein. Beim Befechten mit Schwefelammonium darf sich Zinkoxyd weder dunkel (Blei oder Eisen), noch gelblich (Kadmium)<sup>1)</sup> färben. Es muss bei Abschluss der Luft aufbewahrt werden, weil es sonst unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser körnig wird und an Deckkraft verliert. Derartig verändertes Zinkweiss kann durch einfaches Ausglühen regenerirt werden. Man prüft das Zinkweiss, da es oft absichtlich mit Wasser angefeuchtet wird, auf seinen Wassergehalt, welcher nicht mehr als 2—3% betragen soll. Das Trocknen bei der Wasserbestimmung ist in sehr niedriger Temperatur vorzunehmen.

Neben Zinkweiss wird zuweilen auch Zinkkarbonat als Anstrichfarbe benutzt.

Griffith's Zinkweiss, Zinkolith, Lithopone besteht aus einem Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat.

<sup>1)</sup> F. Fuchs und F. Schiff, Oesterr. Bergh. 1896, 29; Fischer, Jahresber. 1896, 445.

Sulfopone von Steinau (D.R.P. 74 591) wird erhalten durch Fällen einer Schwefelnatriumlösung mit Zinksulfatlösung bei 44° C., Erhitzen des entstandenen Gemisches von Zinksulfid und Calciumsulfat auf 250—300°.

**3. Blanc fixe.** (Permanentweiss, Barytweiss, Mineralweiss.) Eine blendend schneeweiße Farbe, hergestellt durch Ausfällen von Chlorbaryumlauge mit verdünnter Schwefelsäure. Die Körperfinesheit des Blanc fixe hängt zumeist von der richtig gewählten Verdünnung der Chlorbaryumlauge und der Säure ab. Es kommt im Handel meist en pâte mit ca. 30 % Wasser vor. Zeigt der Teig Risse, so ist das ein Zeichen, dass der zulässige höchste Grad der Entwässerung überschritten wurde; es muss dann neues Wasser zugeknetet werden, weil zu stark entwässertes Blanc fixe an Deckkraft und Feinheit einbüsst und sich schwierig mit Wasser mischt. Gewöhnliches Blanc fixe ist an und für sich nur als Wasserfarbe, nicht als Oelfarbe verwendbar, da es, mit Leinöl gemengt, eine klumpende Masse bildet. Wird jedoch Blanc fixe völlig entwässert, dann schnell zur hellen Rothglut in einer Muffel erhitzt, die glühende Masse in kaltem Wasser abgeschreckt und der erhaltene Schlamm gemahlen, getrocknet und gepulvert, so hat es jene unangenehme Eigenschaft verloren und kann dann als Oelfarbe verwendet werden.

Zur Prüfung der Güte des Permanentweisses bereitet man sich nach Mierzinski<sup>1)</sup> eine Leimlösung aus 20 g Leim in 1 l Wasser, macht einen kleinen Theil des zu prüfenden Blanc fixe mit diesem Leimwasser zu einer der Oelfarbe ähnlichen Konsistenz an und bestreicht damit Papierstreifen. Nach dem Trocknen muss dasselbe, wenn es gut ist, fest auf dem Papier haften und darf sich durch mässiges Knittern nicht abreiben lassen. Hält es diese Probe nicht aus, so ist es nicht mit der gehörigen Vorsicht bereitet (zu sauer oder grobkörnig abgeschieden oder beides zugleich). Ein gutes Permanentweiss bildet bei der Leimprobe eine schöne, weisse, gleichförmige Decke, die verhältnissmässig fest auf dem Papier haftet.

### **Anhang: Bronzefarben.**

Ihre Fabrikation ist Specialität von Fürth und Nürnberg. Man stellt sie her aus den Abfällen der Metallschlägerei oder Schaumgoldfabrikation (der sogen. Schawine) durch feines Zerreiben und passend geleitete Erwärmung mit etwas Oel, Paraffin, Wachs, Talg, wodurch die verschiedensten schönen Anlauffarben erzielt werden. Oft werden diese

<sup>1)</sup> „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 375.

Farben, deren grobkörnigere Sorten Brokate heissen, nicht aus der Schawine, sondern aus besonders hierzu ausgewalztem und geschlagenem, dann durch Metallsiebe mittels Bürsten unter Zusatz von heissem Fett getriebenem Metallblech hergestellt. Bayrische Bronzefarben zeigten folgende Kupfergehalte: Kupferroth 98,92 %; Violett 98,82, Orange 95,30, Speisegelb 82,34 und Hochgelb 81,55 %. Ihre Untersuchung wird wie die einer zinkhaltigen Kupferlegirung ausgeführt.

Als Surrogate der Bronzefarben hat man Wolframbronze (wolframsaures Wolframoxyd-Natron) vorgeschlagen. Dieselbe besitzt eine prachtvoll goldgelbe Farbe; das entsprechende Kalisalz ist violett, im Sonnenlichte kupferglänzend, und das Lithionsalz zeigt die Farbe des blau angelaufenen Stahles. Diese Surrogate decken jedoch nicht so gut als die Bronzefarben, weil sie deren charakteristische, zum intensiven Reflektiren der farbigen Lichtstrahlen nöthige Spaltbarkeit in den Lamellen nicht besitzen<sup>1)</sup>.

Ein weiteres Surrogat ist die Zinnbronze oder Musivgold (Zinnsulfid), welche durch die Bronzefarben allerdings sehr zurückgedrängt ist und jetzt noch namentlich zum Bronziren der Lampenfüsse verwendet wird. Zinnbronze ist dauerhafter, aber weit weniger schön als Bronzefarbe.

## Ultramarin<sup>2)</sup>.

Die analytische Kontrolle der Ultramarinfabrikation zerfällt in die bekannten drei Theile: Prüfung der Rohmaterialien, Beaufsichtigung des Betriebes und Untersuchung des fertigen Produktes. Es sei hier die Bemerkung nicht unterlassen, dass seit der mehr rationellen Fabrikation des Ultramarins tüchtige Analytiker zwar mit Recht von den Fabrikanten gesucht und geschätzt sind, dass aber für viele wichtige Fragen (wie Feststellung der Güte der Rohmaterialien u. s. w.) die praktische Erfahrung und Erprobung im Betriebe die eigentlich entscheidende Antwort bis heute noch geben muss.

Die Verluste in der Ultramarinfabrikation sind immer noch gross; allein durch den Brennprocess gehen ca. 40 % verloren, so dass also aus der angewandten Masse nur 60, höchstens 65 % Rohbrand erhalten

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann in seinem „Reports of the Juries“, London 1863, 83.

<sup>2)</sup> Dieser Abschnitt ist der 3. Aufl. der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden etc.“ in der Bearbeitung von Dr. E. Büchner entnommen.

werden, wclch letzterer dann an auswaschbaren Salzen 20—25 %, ja mitunter bis zu 30 % verliert. Die Ausbeute an fertigem Blau von der Masse beträgt im Durchschnitt nach 50jahrigen Erfahrungen 48—50 %.

Dass diese Verluste jedoch verringert und eine höhere Ausbeute wird erzielt werden können — sei es auf technischem, sei es auf chemischem Wege — unterliegt wohl keinem Zweifel. Für den Ultramarintechniker und Analytiker liegt hier immer noch ein weites Feld offen, wie auch die Verwerthung der entweichenden schwefligen und schwefelsauren Gase angestrebt werden muss.

### I. Prüfung der Rohmaterialien.

Es kommen hier in Betracht: Thon, Kieselsäure, Schwefel, Soda, Glaubersalz, Harz und Pech.

**1. Thon<sup>1)</sup>.** Derselbe bildet die Basis der Ultramarinfabrikation. Von seiner Güte und richtigen Beschaffenheit hängt sozusagen alles ab. Er wird im rohen Zustande oder fein geschlämmt (in beiden Fällen entweder kalcinirt oder nicht kalcinirt) verwendet. Meistens zieht man wohl den geschlamnten Thon vor, weil derselbe reinere Farben giebt. Auch von dem vorhergehenden Kalciniren (schwachen Brennen) des Thones hängt die Nüance der Farbe ab. Der kalcinirte Thon lässt sich durch die Soda leichter aufschliessen, zugleich aber auch wird die freie Kieselsäure bei einem vorher kalcinirten Thon leichter aktionsfähig, indem sich das spec. Gew. des Quarzes durch das Brennen verringert, da sich amorphe Kieselsäure bildet, wodurch das Volumen dieser nicht gebundenen Kieselsäure sich vergrössert, dieselbe also gleichsam aufgelockert wird und eine grössere Oberfläche für die chemische Wirkung bekommt. Bei einem zu scharfen Brennen des Thones jedoch geht dieser Vortheil der leichteren Aufschliessbarkeit durch die dann erfolgende Schwindung resp. Sinterung verloren.

Thone, welche sich beim Glühen stark rothbrennen, sind entschieden zu verwerfen, indem dieselben unklare Farben geben.

Die physikalische Prüfung des Thones erstreckt sich auf Schlämmanalysen (zur Feststellung des Gehaltes an beigemengtem Sand), Bestimmung des specifischen Gewichtes<sup>2)</sup> und der Feuerbestandig-

<sup>1)</sup> Ausführlicheres im Abschnitte „Thon“ Bd. I, S. 501 ff.

<sup>2)</sup> Nach gütiger Privatmittheilung des Herrn Dr. Jul. Aron, Berlin (Lab. f. Thon-Ind.) „eignet sich das Schumann'sche Volumometer nicht zur Bestimmung des spec. Gew. von Thonen, da das Resultat von dem des Pyknometers abweicht, weil die Luft nicht gründlich entweicht. Ausserdem ist es schwierig, den Thon durch das lange Rohr in den Apparat zu bringen.“

keit resp. Schmelzbarkeit, sowie auf die Untersuchung des Schwindevermögens.

Bei der chem. Analyse des Thones kommt es hauptsächlich auf Bestimmung der freien und der chemisch gebundenen Kieselsäure an, denn das Verhältniss beider unter sich wie auch zu der Thonerde ist für die jeweilig darzustellenden Sorten maassgebend. Für säurefeste Soda-Ultramarine wird dasselbe ein grösseres sein müssen als wie für Sulfat-Ultramarine.

Der Gang der Analyse ist nun folgender: Der betreffende Thon muss zuerst mit der grössten Sorgfalt auf das feinste zerrieben und gesiebt werden, da hiervon die Zuverlässigkeit der Analysen bedingt wird. Durch Glühen bis zu konstantem Gewicht bestimmt man den Wassergehalt. Eine andere Menge, ca. 1 g, wird mit konzentrierter Schwefelsäure etwa 20 Stunden lang im bedeckten Platintiegel erhitzt (stets bis zum Rauchen der Schwefelsäure), dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und 2 bis 3mal durch Dekantation ausgewaschen, sodann in den Platintiegel zurückgebracht und nach Entfernung des vorhandenen Wassers abermals 12 Stunden lang mit konzentrierter Schwefelsäure wie oben behandelt. Nun wird alles vereinigt und nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt.

Auf dem Filter bleibt Gesamt-Kieselsäure; man nimmt diese mit Wasser auf, behandelt mit Kalihydrat, verdünnt und filtrirt.

Im Filtrat befindet sich die chem. gebundene Kieselsäure, während der Rückstand die freie Kieselsäure (Sand) repräsentirt.

Das Filtrat der Gesamt-Kieselsäure wird in einer Platinschale zur völligen Trockene verdampft, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Thonerde gefällt. Den Thonerdeniederschlag dampft man im Wasserbade völlig zur Trockene ein, nimmt dann mit ammoniakhaltigem Wasser auf und filtrirt. Auf diese Weise wäscht sich der Thonerdeniederschlag leicht und bequem aus. In dem Filtrat bestimmt man in bekannter Weise noch Kalk und Magnesia und die Alkalien. Doch ist letztere Bestimmung in der Regel nicht nöthig. Durch Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali bestimmt man nochmals die Gesamtkieselsäure.

**2. Kieselsäure.** Als solche kommt in Anwendung feinstgemahlener Quarzsand, Infusorienerde, sowie die bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde resultirende Kieselsäure. Der erstere ist immer rein<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Doch meistens nicht fein genug gemahlen. Die sehr wichtige Prüfung auf Feinheit findet in der Weise statt, dass man eine abgewogene Menge mit Wasser aufschlämmt und das Ganze durch ein mit feinsten Seidengaze No. 17 bespanntes Siebchen filtrirt. Ein Quarzsand, welcher hierbei mehr als höchstens  $\frac{1}{2}$  % Rückstand ergibt, sollte keine Verwendung finden.

Die Infusorienerde muss gut geschlämmt sein, weil sie sonst noch zu viel lehmartige Bestandtheile enthält, und muss vor dem Gebrauch scharf getrocknet werden. Sie hat aber den grossen Nachtheil, dass sie die Mischung zu voluminös macht. Die letztgenannte Kieselsäure kann noch grössere Mengen Schwefelsäure enthalten — ein Umstand, der jedoch nicht weiter in Betracht zu ziehen ist. Hier die Analyse einer solchen Kieselsäure:

Glühverlust . . . . .	7,45
Kieselsäure . . . . .	79,14
Thonerde . . . . .	7,92
Eisenoxyd . . . . .	1,20
Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) . . . . .	3,02.

Auch enthält diese Kieselsäure öfters grössere oder kleinere Mengen Arsen.

**3. Schwefel.** Man verwendet Rohschwefel oder regenerirten Schwefel (in Stangen oder Brocken). Den Rohschwefel prüft man auf erdige Verunreinigungen, indem man eine grössere Gewichtsmenge desselben verbrennt und den Rückstand wägt.

Einen Schwefel, der mehr als höchstens 2% Rückstand hat, soll man unbedingt verwerfen. Ebenso sollte man keinen Rohschwefel verwenden, der, anstatt schön gelb, mehr graubraun gelb gefärbt ist, indem so aussehender Schwefel der Pulverung viel länger widersteht, als schön gelb gefärbter.

Der regenerirte Schwefel enthält oft ziemliche Mengen von Cyanverbindungen, welche zwar nichts zu sagen haben, aber nach E. Büchner die Ursache zu den im Rohultramarin öfters sich zeigenden kleinen Kryställchen sind<sup>1)</sup>.

Rathsam ist es auch, den Schwefel zuweilen auf Arsen zu untersuchen. Man zieht zu dieser Untersuchung 50 g Schwefel mit Ammoniak aus, fällt mit Säure, löst das Gefällte nochmals in wenig Ammoniak und fällt wiederum mit Säure. Zeigen sich jetzt keine nennenswerthen Mengen von Schwefelarsen, so kann der Schwefel als genügend rein gelten. (Vgl. auch die Prüfung auf Arsen unter „Schwefel“ im ersten Band S. 239.)

**4. Soda.** Sowohl die Le Blanc-Soda als auch die Ammoniak-Soda finden Anwendung.

Ueber letztere war früher vielfach die Ansicht verbreitet, dass sich dieselbe für die Ultramarinfabrikation nicht eigne. Seitdem die Solvay'schen Fabriken jedoch eine doppelt calcinirte und mithin schwere

<sup>1)</sup> Vgl. Dingl. 1879, Bd. 429, 433.

Ammoniak-Soda (spec. Gew.<sup>1)</sup>) 1,2 bis 1,5 gegen 0,95 der gewöhnlichen leichten) liefern, findet dieselbe ausgedehnte Verwendung. Immerhin aber kommt bei der Sodaverwendung die Darstellungsweise des Ultramarins (ob in Muffel- oder Tiegelöfen) und die Mischung selbst in Betracht. Gewisse Sorten werden schöner mit Le Blanc-, andere mit Ammoniak-Soda.

Es ist gar keine Frage, dass bei der Le Blanc-Soda ein gewisser Gehalt an Aetznatron unter Umständen sehr günstig einwirkt.

Weiter spielt auch die Grädigkeit der Soda eine Hauptrolle, und hochgrädige Soda, in der Ultramarin-Mischung mit Sulfat schwächer gemacht, zeigt ein ganz anderes Verhalten als wie ursprünglich niedergrädig erhaltene Le Blanc-Soda. In letzterem Falle ist die Lagerung der Sulfat- und Soda-Moleküle gewiss eine andere und innigere, als wie im ersteren Falle.

Die Prüfung der Soda wird sich nach den bei diesem Abschnitte in Bd. I näher angegebenen Methoden vollziehen. Liegt Ammoniak-Soda vor, so hat man dieselbe auf Schwindungsvermögen oder spezifisches Gewicht zu prüfen, um sich zu überzeugen, dass es schwere Soda ist.

Auf Schwindungsvermögen prüft man die Ammoniak-Soda dadurch, dass man einen geräumigen Platintiegel bis zu einer gewissen Stelle mit derselben anfüllt und zusieht, ob nach stärkerem Erhitzen des Tiegels eine irgendwie erhebliche Volumenverminderung eingetreten ist.

Das spezifische Gewicht der schweren Ammoniak-Soda stellt man am einfachsten nach der bei „Soda“ im ersten Bande S. 398 angegebenen Methode oder auch (wiewohl viel langwieriger) dadurch fest, dass man ein Blechgefäß von etwa 1 l Inhalt, dessen Gewicht und Volumen ermittelt ist, bis zum Rande mit der Soda anfüllt. Wesentlich hierbei ist, dass man die Soda in einzelnen Portionen hineinbringt und mit einem breiten Porzellanpistill möglichst stark hineinpresst, ehe man weiter auffüllt. Schliesslich streicht man die über dem Rand des Gefäßes befindliche Soda mit einer Glasplatte ab, wägt und findet hieraus auf bekannte Weise das spec. Gewicht.

Bei einiger Uebung unterscheidet man schwere Ammoniak-Soda von leichter schon durch das deutlich zu fühlende schwerere Gewicht, wenn man mit der betr. Probe seine Hand füllt. Unbedingt nöthig ist es auch, den Kochsalzgehalt der Soda titrimetrisch zu bestimmen. Eine Soda mit mehr als 2% Kochsalz ist entschieden zu verwerfen.

**5. Glaubersalz.** Viele Ultramarinfabriken gewinnen dasselbe aus ihren Laugen wieder. Seine Untersuchung findet nach bekannten Methoden statt (Bd. I, S. 351).

<sup>1)</sup> Unter „spec. Gewicht“ ist hier das Gewicht der dicht geschichteten Soda verstanden (siehe bei Soda-Analyse im ersten Band).

Es ist rathsam, nur eine schön weiss aussehende, säurefreie, calcinirte Qualität zu verwenden.

**6. Harz und Pech** werden ebenfalls wie der Rohschwefel durch Verbrennen einer grösseren Menge auf erdige Verunreinigungen geprüft.

Neuerdings wird als Reduktionsmittel auch die sogenannte Lesmahagow-Kohle angewandt, doch steht deren grosse Härte und dadurch bedingte schwierige Zerkleinerung störend im Wege. Rathsam ist es auch, die Reduktionsmittel mittels Bleiglätte auf ihre Reduktionsstärke zu prüfen. So reduciren z. B.

1 g Harz . . . . .	19,2 g Blei
1 g Pech . . . . .	27,5 g Blei
1 g Lesmahagow-Kohle	21,8 g Blei.

## II. Kontrolle des Betriebes.

**Beaufsichtigung des Brennprocesses und Verarbeitung des Rohblau.** Zum vollen Verständniss des hier Gesagten ist eine kurze Orientirung auf dem technischen Gebiete der Ultramarinfabrikation nothwendig. Die Rohmaterialien werden aufs feinste gemahlen, gesiebt, in genau abgewogenen Mengen mit einander vermischt und die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt (Tiegel- oder Muffelbrand).

Es ist die grösste Sorgfalt auf Erzielung einer möglichst gleichmässigen und äusserst feinen Mischung, der sogenannten „Masse“, zu richten, und für Erzielung eines guten gleichmässigen Rohbrandes ist es sehr angezeigt, das zur Füllung einer Muffel nöthige Quantum Masse in einer Operation zu mischen. Um sich von der Richtigkeit der Gleichmässigkeit und Feinheit der Masse zu überzeugen, nimmt man einmal von verschiedenen Stellen der Masse Proben und bestimmt deren Sodagehalt, das andere Mal untersucht man die Proben auf einem Seidensieb No. 15; es muss hierbei alles durch das Sieb gehen.

Für dergleichen Feinheitsproben kann folgende Vorrichtung als sehr praktisch empfohlen werden.

Das aus Weissblech hergestellte Gefäss besteht aus zwei Theilen *a* und *b*, zwischen beide legt man das Seidensieb, welches alsdann durch Aufsetzen von *b* auf *a* stramm gespannt wird. Der Theil *b* hat einen ca. 1 cm hohen Rand und ist eventuell noch mit einem dicht schliessenden Deckel versehen. Das Ganze steht in dem Blechteller *c*. Die zu untersuchende Substanz bringt man nun auf das Sieb, bürstet sie mit einem etwas steifen Pinsel oder mit dem Finger durch, oder man setzt den Deckel auf und siebt durch Klopfen auf den Deckel.

Das Brennen ist die wichtigste und diffcilste Operation in der ganzen Fabrikation. Neben einem richtig gewählten Mischungssatze und

dem guten, gleichmässigen Einfüllen der Mischung bedingt vor Allem das Brennen die Erzielung eines tadellosen Produktes. Die richtige Leitung des Brennprocesses ist bis jetzt fast ausschliesslich Sache der Erfahrung; man ermittelt die Beendigung des Brennprocesses, indem man zu bestimmten Zeiten Proben aus dem Ofen zieht. Zweckmässig ist es aber immerhin, den Verlauf des Processes durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften. Man ermittelt den Gehalt an Sauerstoff mit dem Apparate von Bunte oder Orsat, die schweflige Säure mit dem Reich'schen Apparate. Für die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ , welches nach E. Büchner's Untersuchungen in grosser Menge bei dem Bildungsprocess des Ultramarins auftritt, fehlt eine geeignete Methode.

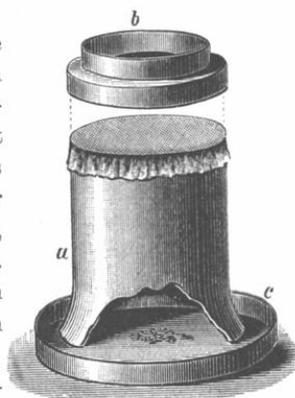
Auch Temperaturbestimmungen werden zweckmässig ausgeführt<sup>1)</sup>.

Nach dem Brennen wird das erhaltene Rohblau sortirt und jede Sorte eventuell einzeln für sich weiter verarbeitet. Man befreit das Rohblau durch Auslaugen möglichst vollständig von dem Glaubersalz, worauf das Nassmahlen und Schlämmen folgt. Sehr schwer zu entfernen sind die bald grösseren, bald kleineren Mengen von Schwefelnatrium. Bei eisenhaltigem Waschwasser bildet sich dann das Schwefeleisen-Natrium, welches dem Rohblau fast noch fester anhaftet<sup>2)</sup>.

Wichtig ist es, zeitweise im Laboratorium von den verschiedenen Sorten Rohblau Bestimmungen der auswaschbaren Salze vorzunehmen. Sehr schnell und genau geschieht dies auf folgende Weise. An einer einfachen, nicht zu grossen Wage lässt man sich an Stelle der rechten Wagschale aus dünnem Messingblech nachstehende, aus der Skizze deutlich ersichtbare Vorrichtung machen.

Von dem in einer Reibschale zerriebenen Rohblau wägt man nun in *a* 10 g ab und giebt das Blau auf das Filter eines Hirsch'schen

Fig. 141.



<sup>1)</sup> Vgl. Dingl. 1879, 232, 429, ferner ebenda 221, 471 und Bd. I dieses Werkes S. 167 ff.

<sup>2)</sup> Unter gewissen Umständen erhält man beim Muffelbrand als unerwünschtes Nebenprodukt gelbes und rothes Ultramarin (Scheffer, Ber. 6, 1450). E. Büchner machte die Beobachtung, dass die Waschwässer von gelbem und rothem Ultramarin mit Ammoniak eine ziemlich starke Fällung und ferner mit Rhodankalium eine starke Reaktion auf Eisen geben, während beide Reaktionen mit aus demselben Ofen erhaltenem blauem Ultramarin nicht stattfinden.

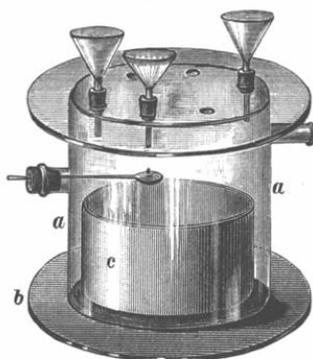
Trichters<sup>1)</sup>, welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung gebracht ist, und wäscht alsdann mit warmem Wasser so lange aus, bis  $\text{Ba Cl}_2$  keine Trübung mehr giebt; 500 ccm Wasser genügen in allen Fällen. Alsdann stellt man den Trichter in eine Trockenvorrichtung, bringt dann das Blau sammt Filter in *a*, legt einen gleichen Titer auf die linke Wagschale, wiegt das Minus in der an *a* anhängenden Wagschale *b* ab und multiplicirt das erhaltene Gewicht mit 10. — Für mehrere zu gleicher Zeit auszuführende Bestimmungen hat sich folgender Filtrirapparat bewährt<sup>2)</sup>.

*a* ist ein oben und unten offener Glaszylinder mit abgeschliffenen Rändern, der mit etwas Talg auf eine matte Glasplatte *b* gedichtet

Fig. 142.



Fig. 143.



ist. Bedeckt wird der Cylinder mit einer starken Glasplatte mit 5—6 Löchern, in welchen mittels Gummistopfen Trichter eingesetzt sind. Der Cylinder hat ca. 1 cm unter dem Rand 2 Tuben; durch den einen Tubus geht der Schlauch zur Pumpe und durch den anderen mittels Gummistopfen ein Probelöffel. Durch Drehen der Trichterplatte kann man es so einrichten, dass man immer einen Trichter über den Probelöffel bekommt und so während des Filtrirens Proben nehmen kann. Zum Auffangen der Flüssigkeit steht in dem Cylinder auf einer dünnen Filzplatte ein Blechgefäß *c*. Diese Vorrichtung ist einem unten geschlossenen Glaszylinder deshalb vorzuziehen, weil man ohne Gefahr für das Glasgefäß mit ganz heissen Flüssigkeiten arbeiten kann.

Es ist nun Sache des Analytikers, von Zeit zu Zeit ebensowohl Mahl- als Schlammproben zu entnehmen, dieselben auf Nüance und auf

<sup>1)</sup> Noch besser bedient man sich eines Büchner'schen Trichters mit geraden Wänden. Chem. Z. 1888, 1277.

<sup>2)</sup> Dieser Apparat wird von der Firma Max Kähler-Martini, Berlin, geliefert.

Deckkräftigkeit zu untersuchen und hieraus die Dauer des Nassmahlens und Schlämmens zu reguliren. Es hängt nämlich die Qualität der Farben von der körperlichen Feinheit und der Gleichmässigkeit ihres Kornes ab. Durch Mahlen allein lässt sich dieser Zweck nicht vollkommen erreichen; eine gleichmässige Feinheit lässt sich nur durch einen systematischen Schlammprocess erzielen. Diesen Schlammprocess nimmt man am besten in 5—6 (oder mehr) hölzernen Kästen vor, in welchen die Flüssigkeit, je nach dem Dunkelgrad der Sorte, die erzielt werden soll, länger oder kürzer ruhig stehen bleibt, bevor man sie in den nächstfolgenden Kasten überlaufen lässt. Bei diesen Schlammkästen selbst muss man beachten, dass man die ersten Kästen höher und schmaler und die unteren Kästen breiter und flacher nimmt, indem die spec. schwereren und mithin dunkleren Theile eher zu Boden fallen als die leichteren helleren Theile, und für letztere bei hohen Kästen die Fallzeit mithin eine grössere sein wird als bei flachen Kästen. Es er giebt sich hieraus, dass ein und dieselbe Flüssigkeit bei gleicher Zeitdauer der Ruhe in hohen Kästen ein viel dunkleres Schlammprodukt er giebt als in flachen Kästen.

Der ganze Schlammprocess lässt sich auch, und dabei viel schneller, mittels Centrifugen herstellen.

Die im Wasser feinst zertheilten Theile werden nun mit gewissen Stoffen niedergeschlagen und auf Filterpressen gepresst. Als Niederschlagsmittel hat man solche zu unterscheiden, die das Ultramarin nur mechanisch niederreißen, und solche, welche chemische Wirkung ausüben und dasselbe koaguliren. Diese chemische Wirkung gewisser Stoffe auf das im Wasser suspendirte Ultramarin ist sehr mannigfaltiger Natur und das Studium derselben würde dem Analytiker ein interessantes Gebiet erschliessen.

Auch das Trocknen des Ultramarinschlammes erfordert eine gewisse Aufsicht, denn so lange noch freier Schwefel in dem Ultramarin enthalten ist, können mit derselben Sorte bei verschiedenen Temperaturgraden total von einander abweichende Nüancen erzielt werden.

Das Trocknen mit überhitzten Wasserdämpfen dürfte sich sehr empfehlen, indem auch hierdurch ganz überraschende Nüancirungen erzielt werden.

### III. Prüfung des fertigen Ultramarins.

a) *Auf Farbekraft.* Man mischt 0,1 g der zu untersuchenden Sorte in einer Reibschale innig (aber ohne dabei zu stark zu drücken) mit 1 g feinst gesiebttem gebranntem Thon oder sonst einem weissen Pulver. Die Mischung streicht man mittels eines Hornspatels auf Papier

aus und vergleicht sie mit der Normalmischung oder der Aufmischung einer anderen Sorte. Hauptsache bei dieser Prüfung ist gutes helles, aber nicht blendendes Licht. Zum Erkennen geringer Unterschiede bedarf es freilich einer längeren Übung.

Es empfiehlt sich hier, sich in demselben Verhältniss von einer sehr farbreichen Sorte ein grösseres Standmischmuster zu machen, z. B. 10 g Weiss, 1 g Blau, was man als 50 Proc. bezeichnet. Nun macht man sich eine Skala aufwärts mit je 0,5 g Weiss weniger und abwärts mit je 0,5 g Weiss mehr, und bezeichnet diese Sätze mit 51, 52, 53 Proc. etc. und 49, 48, 47 Proc.

Mit diesen Normalsätzen vergleicht man dann neue Sorten, die in dem obigen Verhältniss 0,1 Blau : 1,0 Weiss, aber immer mit demselben Weiss gemischt sind. Man kann also dann sagen, diese Sorte ist 54 Proc., die andere 40 Proc. farbekräftig.

**b) Auf Feinheit.** Ein farbekräftiges Ultramarin ist natürlich auch äusserst fein, das feinste aber nicht immer hoch farbekräftig. Auf Feinheit prüft man entweder, indem man eine kleine Probe auf ein mit feinsten Seidengaze (No. 17) überspanntes Siebchen legt und mit dem Finger verreibt. Etwaige gröbere Partikelchen fühlt man leicht heraus. — Oder man wägt 1 g der zu untersuchenden Probe ab, schüttelt in einer Flasche mit 200 ccm Wasser um und lässt ruhig stehen. Je feiner das Blau ist, desto länger blau wird das Wasser bleiben<sup>1)</sup>. Diese letztere Probe gilt auch für die Löslich- resp. Vertheilbarkeit des Ultramarins in Wasser. Ultramarine, die sich bei dieser Probe nicht völlig lösen, sondern zusammengeballt bleiben, können für manche technische Zwecke nicht verwendet werden. Dieses Zusammenballen solcher Ultramarinsorten rührt dann meistens von einem unrichtigen Niederschlagsmittel her, oder das flüssige Ultramarin hatte beim Eindampfen einen noch zu grossen Gehalt an Glaubersalz.

**c) Prüfung auf freien Schwefel.** Etwa 1 g Substanz wird in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen langsam erhitzt. Ein gutes Ultramarin darf hierbei an den kälteren Theilen des Röhrchens nur schwachen Schwefelbeschlag zeigen. Ist dieser Beschlag erheblich, so muss das Ultramarin, bei höherer Temperatur vorsichtig erhitzt, „entschwefelt“ werden. — Ultramarine für Kupferdruck und dergl. dürfen, auch wenn man sie auf einer blanken Kupferplatte mit etwas Wasser

---

<sup>1)</sup> Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass ganz gleichmässig gemahlene Ultramarine, sogenannte „amorph gemahlene“, nach gutem Trocknen in Wasser aufgerührt dasselbe nicht mehr blau färben und sich fest zu Boden setzen, und alsdann auch nicht mehr schlämmen. Dieser Zustand ist namentlich für Farben für Lithographie sehr maassgebend.

verreibt und eintrocknen lässt, keinen oder höchstens nur schwachen Anlauf geben.

**d) Prüfung auf Alaunfestigkeit.** Man bereitet sich eine Lösung von 100 g schwefelsaurer Thonerde auf 1 l Wasser und filtrirt diese.

0,1 g des zu prüfenden Ultramarins versetzt man in einem Reagensröhrchen mit 10 ccm dieser Lösung, schüttelt gut und öfters um und beobachtet nun die Zersetzung. Je länger ein Ultramarin der Zersetzung widersteht, desto besser ist es. Noch genauer wird diese Prüfung, wenn man 0,5 g auf 30 ccm nimmt, ca. 2—3 Stunden stehen lässt, filtrirt, wäscht, trocknet und alsdann durch Nebeneinanderstreichen die Proben vergleicht.

Eine andere, wohl etwas mehr umständliche, aber sehr übersichtliche Methode zur Erkennung der Alaunbeständigkeit ist folgende:

Man bereitet sich von Filtrirpapier einen dünnen Papierbrei, versetzt eine abgewogene Menge mit einem bestimmten Quantum des zu untersuchenden Ultramarins und der schwefelsauren Thonerdelösung, rührt gut um, filtrirt auf einem Messingsieb mittels der Saugpumpe und erhält so kleine Stückchen Papier, die man trocknet und alsdann vergleicht.

**e) Prüfung für Kattundruck.** Neben der Prüfung auf Feinheit, die hier sehr in Betracht kommt und die bereits oben angegeben wurde, kommt es bei der Verwendung zum Kattundruck darauf an, zu untersuchen, wie sich das Ultramarin zu dem Verdickungsmittel, mit dem man es mischt, verhält. Es ist dies gewöhnlich das Eiweiss. Je nach seiner Darstellungsweise begünstigt das Ultramarin schneller oder langsamer die Zersetzung des Eiweisses. Diejenige Ultramarinsorte, welche am wenigsten die faule Gärung des Eiweisses veranlasst, ist in diesem Falle die brauchbarste.

Um diese Eigenschaft zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise. In ein Reagensglas mit Fuss bringt man 2 g des zu untersuchenden Ultramarins, setzt 2 g Eiweiss und 10 ccm warmes Wasser zu, rührt tüchtig um und setzt diese Flüssigkeit ca. 24 Stunden lang einer ungefähren Temperatur von 25—30° C. aus. Diejenige Farbe, welche das Eiweiss am besten konservirt hat und am wenigsten Schwefelwasserstoff entwickelt, ist die beste.

**f) Prüfung für Lackirzwecke.** 1 g des zu untersuchenden Ultramarins verreibt man auf einer Glasplatte mit einigen Tropfen besten Leinölfirnisses, lässt trocknen und betrachtet dann die Proben bei durchfallendem Lichte. Man kann so mit Leichtigkeit die brauchbaren feurigen Sorten von den matten unterscheiden.

#### IV. Die Ultramarin-Analyse.

Die Analyse des Ultramarins im Betriebe der Ultramarinfabriken beschränkt sich auf Ermittlung des Gehaltes an freier und chemisch gebundener Kieselsäure, an Thonerde, Natron und Gesamtschwefel.

**A. Vorbereitung zur Analyse des Roh-Ultramarins.** Das Ultramarin wird fein gerieben (durch ein Seidensieb No. 17), dann bei 100° getrocknet. (etwa 24 h.), dann 2—10 g abgewogen und zu 500 ccm gelöst, filtrirt und jedesmal 100 ccm zu einer Bestimmung genommen:

1.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch Jodlösung mit Stärke, auf  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{aq.}$  gestellt.
2.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durch Fällung mit  $\text{Ba Cl}_2$  in angesäuerter Lösung.
3.  $\text{Na Cl}$  durch Fällung mit  $\text{Ag NO}_3$ . (Sehr selten ist  $\text{Na Cl}$  im Roh-Ultramarin.)

Etwa 10—20 g Ultramarin werden durch 2—3maliges Dekantiren einigermaassen ausgewaschen, wobei man, um ein klares Filtrat zu erhalten, etwas Alkohol hinzusetzt. Alsdann dampft man mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron im Wasserbade bis fast zur Trockne ein<sup>1)</sup>. Hierauf wäscht man so lange aus, bis eine trockene Probe des Ultramarins, mit wenig Wasser angesetzt und abfiltrirt, im Filtrate keine Spur einer Trübung mit Chlorbaryum mehr giebt. Diese letztere Operation ist sehr wichtig, da sonst ein späteres Trocknen nicht ohne Aenderung der Zusammensetzung des Ultramarins zu bewerkstelligen ist. Ist das Ultramarin völlig ausgewaschen, so können Blau, Roth und Gelb ohne die geringste Aenderung bei 100—140, ja 150° getrocknet werden.

Das nach nochmaligem Feinreiben bei 130—140° getrocknete Ultramarin füllt man heiss in ein Fläschchen mit eingeriebenem Glasstößel.

**B. Bestimmung der Kieselsäure, Thonrückstand und Gesamtschwefel.** 1 g der getrockneten Substanz wiegt man in einer Porzellanschale ab, verrührt sorgfältigst<sup>2)</sup> mit Wasser und setzt 1 bis 2 ccm Brom hinzu.

Ist dasselbe theilweise gelöst (was an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist), so giebt man 15—20 ccm Salpetersäure hinzu und dampft im Wasserbade zur Trockne. Alsdann nimmt man mit Wasser auf, setzt etwa 20 ccm Salzsäure hinzu und dampft abermals ein. (Dieses

<sup>1)</sup> Es geschieht dies, um den freien Schwefel zu entfernen, da durch Schwefelkohlenstoff nur etwa 40—60% desselben ausgezogen werden.

<sup>2)</sup> Geschieht dieses Verrühren nicht äusserst sorgfältig, so bilden sich Klümpchen, welche nur aussen zersetzt werden, während im Innern das Ultramarin kaum angegriffen wird.

zweite Eindampfen geschieht, um die Salpetersäure, welche den Barytniederschlag vermehren würde, wegzuschaffen und um die Kieselsäure sicher unlöslich zu machen.) Man übergiesst nun mit Salzsäure, lässt längere Zeit (in der Kälte 12, in der Wärme 3 Stunden) stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und filtrirt ab. Auf dem Filter bleibt Kieselsäure und Thonrückstand (Sand). Dieselben werden wie bei der Thonanalyse von einander getrennt. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wird das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Sollte, was allerdings selten vorkommt, der Eisengehalt des Ultramarins ein beträchtlicher sein, so wird das Filtrat vom schwefelsauren Baryt-Niederschlage mit Zink reducirt und mit Chamäleonlösung titrirt.

**C. Bestimmung der Thonerde und des Natrons.** 1 g des nach No. 1 ausgewaschenen und getrockneten Ultramarins wird ebenfalls mit Wasser sorgfältigst verrührt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren wird erhitzt, bis sich die Lösung klar absetzt. Alsdann filtrirt man, wobei Schwefel, Thonrückstand und etwas Kieselsäure ungelöst bleiben. Dieser Rückstand wird nach dem Glühen gewogen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure befeuchtet und abermals getrocknet. Alsdann übergiesst man mit Salzsäure, verdünnt nach einigem Stehen mit Wasser und filtrirt. Im Filter bleibt Kieselsäure, die zu dem bei der ersten Filtration erhaltenen Rückstand addirt den Gehalt an Gesamt-Kieselsäure und Thonrückstand ergibt, was also eine willkommene Kontrolle der sub B. beschriebenen Bestimmung ist.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Ganze abermals im Wasserbade vollkommen eingetrocknet. Hierdurch erreicht man, dass sich die Thonerde leicht und vollkommen auswaschen lässt. Man nimmt nun den Rückstand mit heissem Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, erhitzt und filtrirt. Die auf dem Filter bleibende Thonerde wird gegläht und gewogen. Zur Bestimmung des Natrons wird das Filtrat mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft. Hierbei tritt nie ein Hinaufsteigen der Salze an den Wänden der Schale ein. Der Rückstand wird sehr stark gegläht und das erhaltene  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Natrium in Rechnung gebracht.

Die Ultramarin-Literatur ist eine ziemlich grosse. Die immer noch nicht festgestellte Konstitution des Ultramarins hat schon zu vielen umfangreichen Arbeiten geführt, ohne jedoch das erstrebte Ziel bereits er-

reicht zu haben. Für den Analytiker, der sich auch wissenschaftlich mit der Ultramarinanalyse beschäftigen will, sind namentlich die Arbeiten von:

Hoffmann: Notizen für die Wiener Weltausstellung, Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 9, 865, Liebig's Annalen, Bd. 194;

Knapp-Ebell: Dingler's pol. Journ. 229;

Heumann: Liebig's Annalen Bd. 199, 201 u. 203

Jordan: Zeitschrift f. ang. Ch. 1893, 684.

hervorzuheben.

