Mineralische Farbstoffe

können in der schon mehrfach erwähnten Weise benutzt werden, indem sie von einer schmelzenden Masse — von Glas oder Glasur — aufgenommen werden; auch indem sie selbst schmelzen.

Wenn dabei ein Bindemittel angewendet wird, der Farbstoff z. B. mit einem ätherischen Öl angerieben wird, damit man ihn mit dem Pinsel auftragen kann, so muß dieses Bindemittel bei der Fixierung, also beim Einbrennen oder Aufbrennen, völlig verschwinden.

Nicht weniger wichtig und verbreitet ist die Verwendung solcher Farben mit Hilfe von Bindemitteln, welche nicht zerstört werden, aber doch gewisse Veränderungen erfahren, indem sie die Vermittelung zwischen Farbe und Unterlage übernehmen. Das ist die Verwendung von Farben für künstlerische Zwecke in der Öl- und Wassermalerei, sowie zum Anstreichen von Holz, Eisen, Stein usw. Dabei ist das Bindemittel entweder ein trocknendes Öl oder Wasser mit einem Klebstoff, wie Gummi und Leim; in einzelnen Fällen auch Wasserglaslösung, wie schon erwähnt.

Von den so zu benutzenden Farbstoffen sind ganz allgemein gewisse Eigenschaften zu verlangen. Die erste und wichtigste darunter ist die Deckkraft. Ein guter Farbstoff muß, in geringer Menge aufgetragen, eine aus Leinwand, Holz usw. bestehende Fläche so bedecken, daß eine gleichmäßige Färbung entsteht, und daran darf sich, während das Bindemittel trocken wird, nichts Wesentliches ändern.

Diese Eigenschaft hängt mit dem Aggregatzustande zusammen und kommt durchaus nicht allen Stoffen, z. B. nicht allen weißen Substanzen zu. Im allgemeinen decken kristallinische Verbindungen nicht, sondern amorphe, also diejenigen, welche keine Neigung haben, ihre eigene Form anzunehmen, vielmehr sich jeder Unterlage anschmiegen, wie der plastische Ton es tut.

Die zweite nicht weniger wichtige Eigenschaft solcher Farbstoffe ist die Widerstandsfähigkeit gegen Licht, gegen Atmosphärilien und andere unvermeidliche Einflüsse. Dieser Eigenschaft verdankt man es, daß die Bilder von Raffael und anderen Meistern des 16. Jahrhunderts heute noch den Eindruck machen wie damals, daß sogar Bildnisse und Wandmalereien des Altertums uns unverändert überliefert sind, daß man aus dem Trümmerhaufen des durch die Asche des Vesuvs zerstörten Pompeji Malereien ans Licht fördern konnte, welche Sitten und Gebräuche der damaligen Zeit schildern. Es sind solche Wandmalereien, welche uns berichten, wie damals Münzen geprägt

wurden, wie man pharmazeutische Mittel zubereitete und wie man färbte.

Die dazu benutzten Farbstoffe sind nicht grell, aber sie wirken noch heute, während manche heute verwendete Farbe sich im Laufe weniger Jahre stark verändert, ja sogar gänzlich ausbleicht.

Wenn man nun fragt, welche Farbstoffe in früherer Zeit benutzt wurden, so ist die Antwort: hauptsächlich die in der Natur vorkommenden. Diese aber haben die erwähnten Einflüsse meistens bei ihrer Entstehung erlitten und verändern sich dadurch nicht weiter.

Einige Aufschlüsse über die in Pompeji benutzten Farben gibt eine Mitteilung in den Verhandlungen des Internationalen Kongresses in Rom 1906.

Jetzt sind es meist künstlich hergestellte Farbstoffe, die in sehr bequemer Zubereitung angeboten werden. Die Auswahl ist eine viel größere; jede Abstufung der Farbe ist fertig zu finden; aber die Haltbarkeit ist zweifelhaft.

Davon haben sich die alten Meister, namentlich die aus den Zeiten des Mittelalters her bekannten Meister, wenn überhaupt eine künstlich hergestellte Farbe in Betracht kam, genau überzeugt; das muß man heute ebenso tun, wenn man etwas Bleibendes machen will.

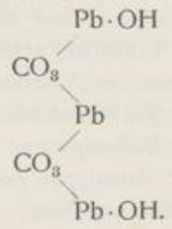
Danach sind bei der folgenden Aufzählung der Mineralfarbstoffe immer die natürlichen vorangestellt und die künstlichen bezüglich ihres Verhaltens gekennzeichnet.

I. Weiße Farben

sind in der Natur reichlich vorhanden. Geschlämmte Kreide und geschlämmter weißer Ton (Kaolin) finden allgemeine Verwendung; daneben Gips, Schwerspat usw.

Ausgezeichnet durch seine Deckkraft und deshalb als Ölfarbe vorzugsweise benutzt ist aber ein nach verschiedenen Verfahren herzustellender Farbstoff, das Bleiweiß.

Unter Bleiweiß versteht man Bleihydroxydkarbonat, und zwar ein Karbonat von nicht ganz bestimmter Zusammensetzung, etwa der Formel $(CO_3)_2 \cdot Pb_3 \cdot (OH)_2$ entsprechend, also vielleicht:



Verbindungen dieser Art sind amorph. Ein gutes Bleiweiß zeigt unter dem Mikroskop nur kleine Kügelchen von etwa 0,001 mm Durchmesser. Damit hängt die erste Eigenschaft zusammen; solches Bleiweiß deckt ausgezeichnet, während einfacher zusammengesetzte kristallinische, weiße Bleiverbindungen diese Eigenschaft nicht besitzen.

Bleiweiß ist im Wasser unlöslich und wird von den Atmosphärilien nicht angegriffen, im Lichte nicht verändert. Dagegen ist es löslich in Essigsäure und Salpetersäure, angreifbar durch Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen. Besonders der letztere Umstand hat dazu geführt, daß man viele andere weiße Stoffe an die Stelle zu setzen versucht hat. Wegen des Vorzuges der Deckkraft kehrt man aber immer zum Bleiweiß zurück und schützt gegen den Einfluß schwefelhaltiger Gase durch das Bindemittel, insbespndere durch trocknende, Firnis bildende Öle und durch besonderen Firnisüberzug.

Das sind Mittel, welche schützen können, solange es sich um Verwendung einer einzigen Farbe handelt. Sind aber mehrere Farbstoffe zu vermischen, um einen Übergangston herzustellen oder unmittelbar neheneinander zu verwenden, so fragt es sich, ob diese in Reaktion treten können. Aus dem Versuch geht oft hervor, daß zwei zusammen unverwendbar sind.

Mit Ultramarin und mit Schwefelkadmium z. B. ist Bleiweiß aus diesem Grunde gar nicht zusammenzubringen. Denn im einfachsten Falle, wenn Schwefelkadmium und Bleiweiß längere Zeit in Berührung bleiben, findet eine Einwirkung statt, die man wie folgt andeuten kann:

$$\underset{\text{Bleiweiß}}{(CO_3)_2Pb_3(OH)_2} + \underset{\text{Schwefelkadmium}}{3\ CdS} = \underset{\text{Schwefelblei.}}{3\ PbS} \text{ usw.}$$

Es ist keine sofortige Umsetzung nach einfacher Gleichung, aber allmähliche Bildung von Schwefelblei, welches schwarz ist und den Farbenton völlig stört.

Demgemäß findet man, wenn Ultramarinblau einmal mit Bleiweiß und ein andermal mit Zinkweiß so vermischt wird, daß zunächst ein gleiches Hellblau entsteht, nach einiger Zeit deutlichen Unterschied. Das erste wird grau. Das zweite ist unverändert geblieben.

Obwohl nun daraus folgt, daß man nicht Hellblau durch Vermischung von Ultramarin und Bleiweiß herstellen darf, so wird doch die Hauptverwendung des letzteren dadurch nicht gestört.

1. Darstellung von Bleiweiß. Für ein weißes Produkt braucht man natürlich ein reines Blei. Der Begriff »rein« ist aber relativ. Es ist klar, daß man für Bleiweiß nicht dasselbe Blei gebrauchen

kann wie für Schwefelsäurekammern, Abdampfpfannen und Apparate. Denn für diese braucht man hartes Blei, und die Härte des Metalls ist durch erheblichen Antimongehalt bedingt.

Aber es kommt in Frage, ob noch Hundertstel Prozente von Einfluß sind; dies ist gleich klarzustellen, weil es auch bei anderen Farbstoffen in Frage kommen kann, und weil man die Art der Vorgänge bei der Farbstoffbildung berücksichtigen muß, wie das Beispiel des Bleiweiß zeigt.

Noch aus Blei, welches 99,9 Prozente Pb enthält, entsteht unter Umständen rötlich oder grau gefärbtes Bleiweiß, und man hat wohl angenommen, daß daran Hundertstel Prozente von Silber oder Antimon schuld seien. Erst nachdem silber- und antimonfreies Blei dieselben Erscheinungen gezeigt hatte, mußte der Grund der erwähnten Färbungen, welche das Bleiweiß unverkäuflich machen, darin gesucht werden, daß dieses neben dem Karbonat andere, aus Blei entstandene Verbindungen enthält.

In der Tat ist Bleisuboxyd die bekannte graue Haut, welche bei Oxydation des Bleis bemerkt wird, und ist Bleihyperoxyd die ebenso bekannte rote Verbindung, Mennige. Beide können in geringer Menge entstehen.

Es kommt also neben der »Reinheit« des Bleis, d. h. Freiheit von erheblichen Mengen anderer Metalle, das Darstellungsverfahren ganz besonders in Betracht. So gibt es denn viele Vorschriften für Bleiweiß, und man muß jede Vorschrift sehr genau prüfen.

Fällt man Bleiacetat oder Bleinitrat mit Soda, so erhält man zwar basische Karbonate, aber nicht Fällungen mit den physikalischen Eigenschaften des Bleiweiß; beim Fällen mit Ammoniumkarbonat bildet sich deutlich kristallinisches Bleikarbonat, welches gar nicht zu gebrauchen ist.

Für das amorphe, deckende Bleiweiß müssen daher andere Methoden befolgt werden. Die verbreitetste ist: Zerlegung stark basischer Bleiacetate durch gasförmige Kohlensäure.

Die ersteren bildet man durch allmähliche Einwirkung geringer Mengen von Essigsäure auf Blei, welches stark im Überschuß vorhanden ist. Ebenso folgt die Kohlensäureeinwirkung allmählich.

Prozesse dieser Art lassen sich so leiten, daß weder Suboxyd noch Superoxyd entsteht; aber natürlich gehört dazu eine gewisse Methode des Arbeitens, und diese ist genau einzuhalten.

Zum Beispiel werden Bleiplatten gitterförmig gegossen in einer Dicke von 3—12 mm, so daß sie viel Oberfläche haben. Diese Platten setzt man, zu je 10 Stück, in Rahmen ein, welche, auf Rollen laufend, in Abständen von 25 mm in eine Kammer eingeführt werden.

Auf dem Boden der Kammer liegen Dampfröhren, ferner Behälter mit 5 prozentiger Essigsäure, so daß eine schwache Essigatmosphäre in der Kammer erhalten wird. Gleichzeitig wird von oben Kohlen-

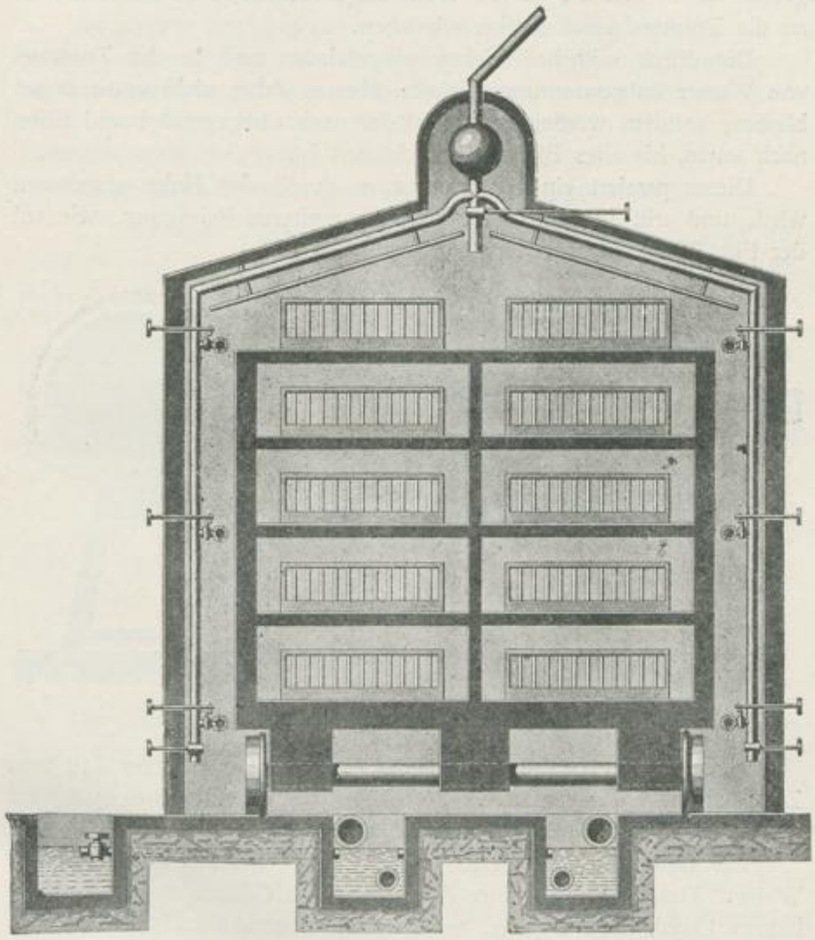


Fig. 95. Apparat zur Gewinnung von Bleiweiß.

säure zugeleitet und verteilt. Je nachdem die Platten 3—12 mm stark sind, dauert der Prozeß 12 Tage bis 4 Wochen.

Die Einrichtung des Apparats gibt die Fig. 95 wieder.

Das Produkt blättert allmählich ab und fällt auf die Rahmen. Es ist dann auszukochen, um Acetat zu entfernen, auch zu mahlen und zu schlämmen, um Bleipartikelchen auszusondern.

Mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Bleistaubes findet man auch besondere Apparate für die Trennungsarbeit; z. B. eine Trommel mit drehbarer Welle, die etwas unter dem Mittelpunkte der Trommel eingesetzt ist, so daß die an der Welle angebrachten Arme unten dichter an die Trommelwand streifen wie oben.

Die durch seitliche Trichter eingeführten und in der Trommel von Wasser aufgenommenen Stücke können daher nicht unten liegen bleiben, sondern werden immer wieder nach oben geführt und fallen nach unten, bis alles Bleiweiß abgeblättert ist.

Dieses passiert ein Sieb, bevor es durch den Hahn abgelassen wird, und tritt in Schlämmbottiche zur weiteren Reinigung, wie auf der Fig. 96 zu erkennen ist.

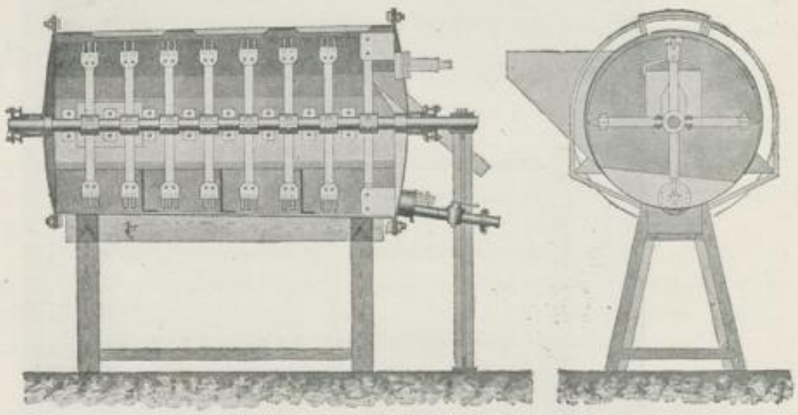


Fig. 96. Apparat zur Bleiweißgewinnung.

Neuere Versuche[1]) haben gezeigt, daß man in kürzerer Zeit zum Ziele kommt, wenn man ein besonders fein verteiltes Bleioxydhydrat herstellt und dieses mit Kohlensäure behandelt.

Der Betrieb gestaltet sich in folgender, ebenfalls nicht einfacher Weise: Das nach bekannter Methode durch Glühen an der Luft erhaltene Oxyd, die Bleiglätte, wird durch wasserstoffhaltige Gase, also durch sogenanntes Wassergas, unter Erhitzung reduziert. Es entsteht ein Suboxyd, welches sich bei Berührung mit Wasser in ein fein verteiltes Bleioxydhydrat verwandelt. Letzteres liefert unter besonderen Bedingungen ein basisches Karbonat, welches die Deckkraft und überhaupt die physikalischen Eigenschaften von Bleiweiß besitzt.

---

[1]) Vgl. N. Caro: Das Bischofsche Bleiweißverfahren, Verhandlungen zur Beförderung des Gerwerbfleißes 1906 S. 160.

Die besonderen Bedingungen sind: Abwägen des Hydrats und Abmessen der Kohlensäure, die in sogenannte Karbonisatoren eingeleitet wird. Zur Beschleunigung der Reaktion wird in dem Karbonisator etwas neutrales Bleiacetat zugesetzt.

Im ganzen geht hieraus hervor, daß besondere Verfahren zu befolgen sind, wenn man die für Farbstoffe erforderlichen Eigenschaften, die nicht bloß von der chemischen Zusammensetzung abhängen, erzielen will. Der Aggregatzustand des Produktes behält in allen weiteren Fällen seine Wichtigkeit.

Außer Bleiweiß stellt man als weiße Farbstoffe her:

2. Zinkweiß, ZnO. Es wird durch Schwefelverbindungen nicht merklich verändert, weil Schwefelzink ebenfalls weiß ist, besitzt aber nicht die Deckkraft von richtig hergestelltem Bleiweiß.

Das Verfahren der Darstellung von Zinkweiß als Farbstoff gibt einen neuen Beleg dafür, daß in diesem Zusammenhange die physikalische Beschaffenheit das wesentliche ist. Zinkoxyd entsteht, wie bei Schwefeldioxyd erwähnt wurde, aus Schwefelzink nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Schwefelzink}}{ZnS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Dieses Oxyd ist aber wegen seiner Beschaffenheit für Malerzwecke nicht zu gebrauchen; es folgt also:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

$$\text{III.}\quad \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Zinkoxyd.}}{ZnO}$$

Das durch Reduktion in großem Maßstabe hergestellte Zink verbrennt bei etwa 500° C. und bildet dann eine lockere, weiße, für die Verwendung als Farbe geeignete Masse. Natürlich muß der Prozeß der Verbrennung besonders geregelt und für Sammeln des leichten Produktes gesorgt sein.

Man hat Retorten aus feuerfestem Ton mit ovalem Querschnitt, die an der einen Seite offen sind, so daß die Zinkdämpfe entweichen können. Von der anderen Seite findet die Zuleitung von Generatorgas und von Luft in dem Verhältnis, daß genügend Sauerstoff für die Oxydation des Zinks geliefert wird, statt.

Die Retorten liegen reihenweise in Betriebsöfen, welche zunächst auf Weißglut erhitzt und dann mit Zink beschickt werden. Dieses verbrennt und wird durch den Strom der eingeleiteten Gase regelmäßig abgeführt zu einem System von Kammern, in denen sich ein ganz leichtes, lockeres, für den Gebrauch geeignetes Zinkweiß absetzt.

Die untenstehende Figur 97 erläutert dies.

3. Der erwähnte Unterschied in der physikalischen Beschaffenheit tritt mit gleicher Bedeutung hervor bei der noch zu erwähnenden weißen Farbe, dem durch Fällung hergestellten Bariumsulfat, blanc fixe. Obwohl, wie erwähnt, natürliches Sulfat, der Schwerspat, für gewisse Zwecke benutzt werden kann, ist doch das allgemein in der Aquarell-

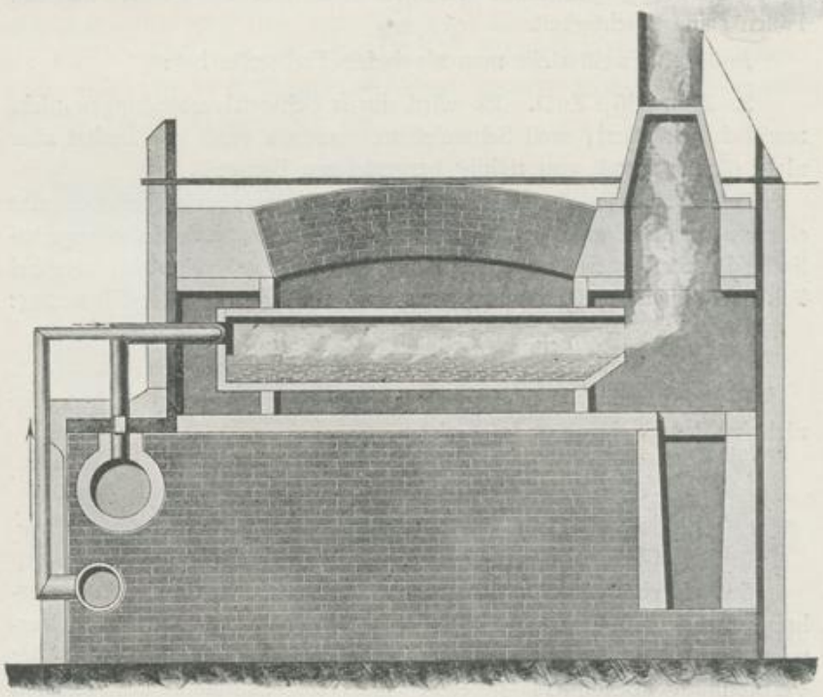


Fig. 97. Zinkweißretorte.

malerei benutzte »blanc fixe« ein Präparat: Bariumsulfat mit Deckkraft aus Bariumsulfat, welches so gut wie keine Deckkraft besitzt.

Der natürliche Schwerspat wird durch Glühen mit Kohle leicht zu dem reaktionsfähigen Schwefelbarium reduziert. Daraus macht man Chlorbarium oder andere lösliche Salze und fällt das Sulfat wie gewöhnlich.

Es ergibt sich also hieraus eine Regel, die für das ganze Gebiet der Mineralfarbstoffe ihre Geltung behält. Das Darstellungsverfahren ist immer so zu gestalten, daß ein Produkt von geeigneter Beschaffen-

heit entsteht; es muß sich mit Öl oder anderen Bindemitteln zu einer homogenen Masse verbinden lassen, welche die zu färbenden Stoffe gleichmäßig überzieht und daran haften bleibt.

Ebenso allgemein gilt für alles weitere die Regel, daß man nur solche Farbstoffe miteinander vermischen oder unmittelbar nebeneinander verwenden darf, welche nicht aufeinander einwirken. Sonst kann es leicht eintreten, daß ein Gemälde in ganz unerwünschter Weise »nachdunkelt«, oder daß Übergangsfarben entstehen, die der Künstler gar nicht beabsichtigt hat.

Auch der Zusatz von Zinkweiß oder Barytweiß zum Bleiweiß, der gar nicht ungewöhnlich ist, hat auf das Verhalten des Farbstoffs natürlich seinen Einfluß.

Endlich ist der Umstand, daß mehrere weiße Farben nebeneinander gebraucht werden, nicht ohne Bedeutung. Verschiedene Wirkungen sind bei der Benutzung zu erzielen, und dazu gehören verschiedene Stoffe, die auf den ersten Blick fast gleich erscheinen.

Weiße Decke oder weißes Lederzeug auf einem Schimmel zu malen, ist nur möglich, wenn man verschiedene »weiße Farben« hat, von denen eine besonders geeignet ist, die Farbwirkung eines lebenden Wesens wiederzugeben.

Nach Erklärung dieser allgemeinen Grundsätze können wir zu den übrigen Farben übergehen, und zwar zunächst zu der zweiten Gruppe.

II. Gelbe Farben.

Der natürlich vorkommende gelbe Farbstoff ist der Ocker, auch Goldocker oder Bronzeocker genannt. Dieser hat noch heute seine große Bedeutung.

Dabei kommt in Betracht, daß die Ockerarten als die einfachsten der natürlichen sogenannten Erdfarben anzusehen sind, daß andere Erdfarben damit verwandt sind und ferner, daß der Farbenton der meisten in diese Gruppe hineingehörenden durch Glühen nicht unwesentlich zu verändern ist.

Die Ocker bestehen hauptsächlich aus Aluminiumsilikat; sie sind Ton und verdanken ihre Farbe den Oxyden schwerer Metalle, die gelben Ocker insbesondere dem Eisenoxydhydrat.

Sie kommen bei uns im Harz, in Westfalen usw. vor. Außerdem sind bekannte Vorkommen in Italien (terra di Siena), in Frankreich, in England usw.

Das allgemeine Verfahren, diese von alters her benutzten Rohstoffe für den Gebrauch zuzubereiten, besteht im Schlämmen. Dadurch

werden erstens lösliche Stoffe entfernt sowie gröbere und schwerere Beimengungen abgeschieden. Zweitens wird dadurch die Plastizität, d. i. Deckkraft, erhöht. Im gereinigten Zustande eignet sich Ocker vortrefflich für Malerei, Tapetendruck usw.

Daneben werden viele gelbe Farben künstlich hergestellt, und zwar Bleisalze, z. B. das schon erwähnte Bleiantimoniat. Es entsteht, wenn man 1 Teil Brechweinstein, d. i. Tartrat von Antimon und Kali, $C_4H_4O_6(SbO)K$, mit 2 Teilen Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, und 4 Teilen Kochsalz, NaCl, zusammenreibt und nacher zusammen im Tiegel erhitzt. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt das Antimoniat zurück.

Es entsteht auch, wenn man Antimonoxyd mit Bleiglätte zusammenschmilzt.

Die Zusammensetzung des durch solche Prozesse entstehenden Produktes ist nicht immer genau dieselbe. Doch gibt es ein natürlich vorkommendes Bleiantimoniat, welches ähnlich gefärbt ist und ungefähr die gleiche Konstitution hat; es ist der Bindheimit, $Pb_3(SbO_3)_2(OH)_4$. Dadurch wird die Auffassung des gelben Präparats bestätigt.

Neben dem Antimoniat ist Chromat als gelbe Farbe im Gebrauch, und zwar das durch Fällung von Kaliumbichromat mit Bleiacetat oder Bleinitrat entstehende.

Dabei ist wieder etwas hervorzuheben, was bei Fällungen dieser Art häufig wiederkehrt. Die Farbe des Niederschlags ist durchaus nicht immer gleich; vielmehr ist in den meisten Fällen die Stärke des Farbentons abhängig von der Temperatur und der Stärke der Lösungen.

Wenn also, wie es gewöhnlich der Fall ist, immer der gleiche Farbenton verlangt wird, muß man die Bedingungen, unter denen dieser entsteht, genau kennen und einhalten.

Andererseits kommt man in manchen Fällen über die Schwierigkeit hinweg, die Abstufung von dunkel und hell durch Beimischung von etwas Weiß oder von viel Weiß zu machen. Man verändert die Bedingungen.

Der Künstler kann sich freilich für seine Zwecke das übliche Zusammenmischen der Farben nicht nehmen lassen, und dabei bleibt natürlich immer die Aufgabe, diese Farben so zu wählen, daß sie nicht aufeinander reagieren.

Zu dem Bleichromat ist noch zu bemerken, daß sich ein solcher Niederschlag mit porösen Stoffen gleichmäßig verbindet, während er entsteht.

Das gilt für viele ähnliche Niederschläge und ist praktisch ganz gebräuchlich. Es entsteht z. B. gelbes Papier, wenn man die Papiermasse vor der Formung mit den beiden Lösungen zusammenbringt.

Was aber für Papier gilt, hat Bedeutung für Tapeten usw. Niederschläge herstellen und benutzen, ist also ziemlich vielsagend.

Ganz bestimmt ist der Farbenton des Zinkgelbs, d. i. Zinkchromat. Es entsteht durch Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalichromatlösung bei Gegenwart von Soda als basisches Chromat.

$$\underset{\text{Zinksulfat}}{4\,ZnSO_4} + \underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kaliumchromat}}{3\,K_2CrO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$
$$+ \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Zinkchromat.}}{(ZnCrO_3)_3 \cdot ZnO}$$

Es ist von heller Farbe, aber völlig lichtbeständig und weniger giftig als chromsaures Blei. Seine Löslichkeit in Ammoniak ermöglicht sogar die Verwendung für Kattundruck; nach Verdunsten des Ammoniaks fixiert sich die Farbe auf Leinwand.

Schwefelkadmium ferner ist ein schön gelber, für Öl- und Aquarellmalerei sehr geschätzter Farbstoff, der nicht, wie die Bleisalze, durch Schwefelwasserstoff gefärbt, vielmehr mittelst Schwefelwasserstoffs aus Kadmiumsalzlösung gefällt wird. Dabei entstehen wieder Nuancen, je nachdem man in neutraler, schwach saurer oder stark saurer Lösung fällt.

III. Rote Farbstoffe.

Rote Ockerfarben sind, im Vergleich mit den gelben, selten. Die roten bis rotbraunen verdanken ihre Farbe ebenfalls dem Eisen, die lebhaft fleischroten dem Mangan.

Es ist aber lange bekannt, daß man die gelben Ocker durch Erhitzen dunkler und rot machen kann, weil das Eisenoxydhydrat Wasser abgibt. Der Vorgang ist der schon bei den Farben des Achats erwähnte. Dieses z. B. in Siena seit langer Zeit bekannte Verfahren ist vorsichtig auszuführen, weil bei scharfem Brennen die Deckkraft verloren geht.

Dagegen ist es nicht zulässig, Farbstoffe, die am Lichte leiden, zuzumischen, weil dies sich beim Gebrauche als ein Übelstand erweist. Es kommen beispielsweise Ockerfarben in den Verkehr, denen Teerfarbstoffe beigemengt sind. Dies ist beim Schlämmen leicht zu bewirken, wenn man die Lösung eines Anilinrotes usw. verwendet; es gibt natürlich mehr »Feuer« und jede beliebige Nuance. Aber beim Gebrauche merkt man bald, daß die Farbe gegen Licht und andere Einflüsse nicht so beständig wie Ockerfarben und überhaupt Mineralfarbe ist.

Gemälde, zu deren Herstellung der Künstler solche Farben benutzt hat, werden bald mißfarbig und verlieren ihren Kunstwert (z. B. H. Makarts Gemälde »Katharina Cornaro« in dem Berliner Museum).

Makart gehörte zu den Künstlern von besonderer koloristischer Begabung. Er verlangte neue Farben, die man ihm willig lieferte, die aber nicht allen Anforderungen genügen, die hier als wesentlich an die Spitze gestellt wurden. Auch bei einfacherer Benutzung, wenn Holz usw. damit angestrichen wird, ist der Erfolg ein sehr unangenehmer.

Man muß daher solche Verfälschungen von Ocker- bzw. Mineralfarben durch Teerfarben nachweisen können. Dies geschieht häufig durch bloßes Glühen, wobei die Teerfarbe verkohlt, während Ocker nicht verändert wird. Auch ist Alkohol oder Wasser anzuwenden, wodurch die organische Substanz meist gelöst und die Lösung gefärbt wird, so daß man sie als solche erkennt. Denn die Mineralfarbe wird nicht gelöst.

Außer diesen Naturprodukten, welche ihre rote Farbe dem Eisengehalt verdanken, werden große Mengen roter Eisenoxydfarben künstlich hergestellt und verwendet.

Dabei ist zu bemerken, daß kein Hydrat des Eisenoxyds beim Glühen ein reines Rot liefert, sondern braunrot wird. Die roten Eisenfarben werden sämtlich durch Glühen von Ferrosulfat und Ferrisulfat hergestellt. Dabei entstehen wieder leicht Nuancen, weil man selten feine Sulfate verwendet, vielmehr die Eisensulfatlösungen, die aus anderen, schon bezeichneten Betrieben hervorgehen, eindampft und nachher glüht.

Ein schon im Altertum geschätzter roter Farbstoff ist cinnabaris, der Zinnober, d. i. Schwefelquecksilber, HgS, welches zunächst natürlich vorkommt. Dieses Vorkommen ist so beschränkt, daß jetzt wohl aller Zinnober künstlich hergestellt wird. Es handelt sich also wesentlich um diesen.

Das in gewöhnlicher Weise durch Vermischen von Schwefel und Quecksilber hergestellte oder gefällte Sulfid ist schwarz; es gibt aber zwei Mittel, die rote Farbe hervortreten zu machen, und diese werden mit großer Kunstfertigkeit zur Anwendung gebracht, so daß man Grund hat, zu unterscheiden, was in China, was in Idria (Krain) usw. gemacht ist. Kurz, Zinnober hat verschiedenen Wert.

Die beiden Arten der Darstellung sind folgende:

1. Die durch Verbindung äquivalenter Mengen von Schwefel und Quecksilber in Rührtrommeln hergestellte braunschwarze Masse wird sublimiert. Anfangs geht Schwefel über; dann folgt Schwefelquecksilber mit roter Farbe, welches durch Pulverisieren und durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure feuriger wird.

2. auf nassem Wege: 300 Teile Quecksilber und 114 Teile Schwefel werden innig verrieben, um dann mit 25 Teilen Kali und

400 Teilen Wasser längere Zeit auf 50° erwärmt zu werden. Nach einigen Stunden geht die Masse in Scharlachrot über.

Zu den roten Farben gehört noch der Goldschwefel, Antimonpentasulfid, Sb_2S_5. Man erhält ihn durch Fällen einer weinsauren, wäßrigen Lösung von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoff:

$$\underset{\text{Antimonchlorid}}{2\,SbCl_5} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{5\,H_2S} = \underset{\text{Antimonpentasulfid}}{Sb_2S_5} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{10\,HCl}$$

oder durch Zersetzung von Natriumsulfoantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$ mit verdünnten Säuren.

$$\underset{\text{Natriumsulfoantimoniat}}{2\,Na_3SbS_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Antimonpentasulfid}}{Sb_2S_5} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3\,H_2S}$$

Es dient namentlich als Zusatz zu dem vulkanisierten Kautschuk und gibt diesem die Farbe.

IV. Braune Farbstoffe

sind meistens natürlichen Ursprungs.

Zunächst gibt es Arten von eisenoxydhaltiger Tonerde, die durch Brennen in Braunrot übergehen. Dies sind namentlich einzelne Arten von terra di Siena, die auch künstlich mit Hilfe von Eisenoxyd nachgeahmt werden, aber ohne vollkommenen Erfolg.

Die hauptsächlich benutzte braune Farbe aber ist Umbra (das italienische Wort bedeutet Schatten). Sie besteht aus einem Doppelsilikat von Eisen und Mangan mit Tonerde. Fundorte sind Cypern, Sizilien und die Türkei.

Auch diese Farbe wird durch Brennen verändert, aber nicht in erwünschter Weise; denn es handelt sich gerade um den braunen Ton des Naturproduktes und dessen »Schatten«.

Außerdem kommen gewisse Arten von Braunkohle und von Asphalt zur Benutzung, also kohlenstoffreiche Naturprodukte, die durch Schlämmen usw. zuzubereiten sind.

V. Grüne Farbstoffe

sind ziemlich schwierig zu beschaffen. In der Natur finden sich mattgrüne Ocker am Monte Baldo bei Verona und auf Cypern reichlich, im sächsischen Erzgebirge wenig. Sie enthalten Eisenoxydulsilikate mit Kali und Magnesia.

Auch natürliches Aluminiumphosphat ist grün, wenn nicht blau, aber als Edelstein benutzt und nur wenig vorhanden: es ist der Türkis.

Daneben ist ein sehr lebhaftes Grün das des Malachits, eines basischen,

dem Bleiweiß entsprechenden Kupferkarbonats $Cu\frac{CO_3 \cdot Cu \cdot OH}{CO_3 \cdot Cu \cdot OH}$, welches man durch Mahlen und Schlämmen zubereiten kann. Machalit ist aber selten.

Künstlich ist ein sehr schönes Grün, das bekannte Schweinfurter Grün, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3\,As_2O_4Cu$, leicht zu machen. Zuerst entsteht durch Mischen von Lösungen des Kupfervitriols und arsenigsauren Natrons in der Wärme ein schmutziggrüner Niederschlag. Dieser wird durch Essigsäure hell und feurig. Die Farbe hat nur den Nachteil, giftig zu sein, und ist daher für die meisten Zwecke nicht verwendbar.

Dasselbe gilt von dem früher allgemein benutzten Grünspan. Er ist Kupferacetat, essigsaures Kupfer, sowohl neutrales: $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, als namentlich basisches: $Cu(C_2H_3O_2)_2 + Cu(OH)_2 + 5\,H_2O$. Beide sind sehr leicht darzustellen und gut als Farbstoffe zu benutzen, aber wegen ihrer Giftigkeit fast ganz ausgeschlossen.

Diese Schwierigkeiten haben oft dazu geführt, grüne Farben unter Benutzung von grünlichen Ockerarten herzustellen, indem man Teerfarben zufügte und dadurch mehr »Feuer« gab. Auf solche Täuschung ist zu achten. In Wirklichkeit bleibt man auf Chrom- und Kobaltverbindungen angewiesen.

Der Name des Elementes Chrom ist von χρῶμα, die Farbe, abgeleitet, weil alle seine Verbindungen gefärbt sind. Dies zeigt sich gleich in seinem Oxydhydrat; es ist dunkelgrün und heißt Chromgrün. Die Darstellung des Oxydhydrats erfolgt wieder in ganz besonderer Weise. Während gewöhnliches, durch Fällen erhaltenes Präparat keinen Wert als Farbstoff hat, entstehen sehr brauchbare Präparate, wenn man durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Kaliumbichromat ein Borat des Chromoxyds herstellt, welches infolge des Entweichens von Sauerstoff und Wasserdampf stark aufgelockert ist und dieses grünschwarz erscheinende Produkt mit Wasser zusammenbringt.

Die dabei eintretende Wärmeentwicklung macht die Masse noch weiter anschwellen. Es entsteht grünes Chromoxydhydrat,

$$Cr_2O(OH)_4$$

von guter Beschaffenheit, und Borsäure.

Die Vorgänge sind beide einfach:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Kaliumbichromat}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Borsäure}}{16\,B(OH)_3} = \underset{\text{Chromtetraborat}}{Cr_2(B_4O_7)_3} + \underset{\text{Kaliumborat}}{K_2B_4O_7} + \underset{\text{Wasser}}{24\,H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\,O}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Chromtetraborat}}{Cr_2(B_4O_7)_3} + \underset{\text{Wasser}}{20\,H_2O} = \underset{\text{Chromoxydhydrat}}{Cr_2O(OH)_4} + \underset{\text{Borsäure.}}{12\,B(OH)_3}$$

Die Borsäure ist wieder zu verwenden.

Noch einfacher ist die Darstellung des wasserfreien Oxyds für die Schmelzfarben auf Porzellan usw. Auch gibt es Borate, die als solche benutzt werden. Doch ist das Oxydhydrat die wichtigste Verbindung.

Von untergeodneter Bedeutung ist das bei Ultramarin näher zu besprechende Ultramaringrün; auch die vielen Mischfarben aus Blau und Gelb, z. B. aus Berlinerblau und Bleichromat haben wenig Wert.

Es bleibt also hier noch näher zu bezeichnen das Kobaltgrün. Wenn man Zinkoxyd mit Kobaltoxyd oder Kobaltoxydul glüht, so entsteht eine intensiv-grüne Färbung durch molekulare Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxyd: $ZnO \cdot CoO$.

Darauf beruht die Herstellung mehrerer Kobaltgrün-Farbstoffe nach besonders ausgearbeiteten Vorschriften, als deren wesentlichen Bestandteil man Zinkoxyd-Kobaltoxydul — entsprechend einem Sesquioxyd des Kobalts zusammengesetzt — ansieht. Die Farbstoffe sind licht-, luft- und feuerbeständig, überhaupt gut verwendbar.

Dies lenkt die Aufmerksamkeit wieder auf die Kobaltverbindungen. Die nächste Gruppe der Farbstoffe beginnt ebenfalls mit einem Kobaltfarbstoff, und so empfiehlt es sich, die Gewinnung von Kobalt für diese Zwecke kurz anzugeben.

Denn man sieht, daß Kobalt in verschiedenen Formen die Wirkung brauchbarer Farbe hervorruft: nicht nur als Smalte, d. h. als Doppelsilikat, sondern, wie hier hervortritt, als Sesquioxyd mit Zink und dann in der Gruppe

VI. Blaue Farbstoffe

als Aluminat.

Im allgemeinen sind Kobaltverbindungen und Kobaltfarben schon lange bekannt; mit Bestimmtheit wurde die blaufärbende Wirkung der Kobalterze durch Christoph Schürer im Jahre 1540 angegeben. Seitdem waren Kobaltpräparate von ziemlich unsicherer Beschaffenheit im Gebrauch. Es handelt sich also um die Zusammensetzung dieser schon bei dem Glase erwähnten, blaue Färbung durch Bildung von Kobaltsilikat hervorrufenden Präparate.

Die hauptsächlichen Kobalterze sind:

1. Speiskobalt, d. h. Arsenverbindungen von Kobalt, Nickel und Eisen, annähernd der Formel

$$(Co,Ni,Fe)As_2$$

entsprechend. Er kristallisiert tesseral und hat gewöhnlich eine derbe, körnige Struktur.

Er kommt bei uns in Hessen und an anderen Orten reichlich vor, außerdem in Cornwall, bei Allemont und im Kaukasus. Häufig richtet

sich die Verarbeitung zunächst auf Nickel, und sind die kobalthaltigen Hüttenprodukte Abfälle.

2. Glanzkobalt, im einfachsten Falle CoAsS, häufig aber auch Eisen, zuweilen Antimon enthaltend. Er kristallisiert ebenfalls tesseral, sonst auch körnig und derb.

Vorkommen hauptsächlich in Norwegen und Schweden.

Daraus geht hervor, daß man immer umständliche Trennungsmethoden zu befolgen hat, um reine Kobaltverbindungen zu erhalten, und daß sowohl Nickel als Eisen auf die Farbe der Präparate Einfluß haben können.

Deshalb ist früher, da man im wesentlichen diese Erze röstete, um sie dann zu benutzen, die Darstellung rein blauer Kobaltfarben unsicher gewesen, und man hat sich jetzt von der Beschaffenheit der Kobaltoxyde zu überzeugen.

Im übrigen verläuft die Farbstoffbildung mit reinen Kobaltpräparaten sehr einfach.

Zur Herstellung der Tonerdeverbindung fällt man eisenfreien Alaun und Kobaltoxydullösung durch Soda, trocknet den Niederschlag und glüht wie bei »Grün«. Auch bildet sich das Kobaltaluminat, wenn man Natriumaluminat mit Chlorkobalt umsetzt.

Zur Erhöhung des Farbenglanzes wird häufig etwas Phosphorsäure oder Arsensäure mitgeglüht.

Besonderes Interesse unter den blauen Farbstoffen hat das blaue Ultramarin wegen seiner Übereinstimmung mit dem natürlich vorkommenden, tiefblauen Mineral »lapis lazuli«.

Wir werden auf die künstliche Darstellung, die sogenannte Synthese, eines wertvollen Naturproduktes und deren Folgen hingeführt, die schon bei dem Rubin angedeutet wurden.

Als die erste Synthese eines natürlichen Farbstoffes kann man die Arbeiten von Chr. Gmelin 1822 bezeichnen, welche dazu führten, den blauen Farbstoff des Lasursteins künstlich darzustellen. Gmelins Studien gingen davon aus, daß der Ittnerit, ein Aluminiumnatriumsilikat, welches Calciumsulfat enthält, beim Glühen blau wird und dann mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, was vorher nicht der Fall ist. Da nun bekannt war, daß der Farbstoff des Lasursteins Aluminium, Natrium, Silicium, Sauerstoff und Schwefel enthält, schloß er, daß die Gruppierung dieser Elemente derjenigen eines schwefelhaltigen Aluminiumnatriumsilikats entspreche, und dehnte seine Versuche unter Anwendung von Schwefelverbindungen auf andere Doppelsilikate, besonders auf Ton, aus. So kam er zu richtiger Synthese, freilich ohne die Konstitution genau angeben zu können, und nannte den Farbstoff, da er

bis dahin von jenseits des Meeres zu uns gebracht wurde: »Ultramarinum«.

Auch in der Meißener Porzellanfabrik wurde von Köttig schon im Jahre 1828 Ultramarin mit Hilfe von Kaolin hergestellt, wie vorliegende Präparate beweisen.

Da man nun weiß, daß Schwefelalkalien die Silikate gelb bis braun färben, so ist anzunehmen, daß eine andere Schwefelverbindung hier die Blaufärbung veranlaßt, um so mehr, als die Verbindung S_2O_3 dem Ultramarin ähnlich gefärbt ist[1]).

Es wäre wünschenswert, daß dies genauer festgestellt würde; es handelt sich im ganzen nicht nur um Blau, sondern um mehrere Farben, die in diesem Zusammenhange auftreten.

Eigenschaften des Ultramarinblaus. Der natürliche und der künstliche Farbstoff enthalten Silicium, Aluminium, Sauerstoff, Natrium und Schwefel. In beiden finden sich kristallinische Verbindungen; jedoch ist keine derselben bisher so rein dargestellt, daß unbedingt bindende Schlüsse aus den Analysen zu ziehen sind.

Immerhin ist das Analysenmaterial und die Übereinstimmung in gewisser Beziehung so groß, daß man folgendes mit großer Wahrscheinlichkeit ableitet. Dabei ist alles, der Vergleichbarkeit wegen, auf sechs Atome Silicium bezogen; die Molekulargröße steht aber durchaus nicht fest.

Es gibt mehrere blaue Farbstoffe dieser Art. Diese entstehen im Fabrikbetriebe durch Einwirkung von Schwefelverbindungen und von Schwefel selbst auf Ton in mehreren Abschnitten.

Zuerst bildet sich eine weiße, schwefelhaltige Verbindung, die man als weißes Ultramarin bezeichnet, und der man in dem bezeichneten Sinne die Formel $Si_6Al_6O_{24}Na_{10}S_2$ gibt. Sie entsteht am besten bei Arbeit mit Ton und Sulfat allein; sie geht bei den üblichen Verfahren alsbald in einen grünen, aber wenig brauchbaren Farbstoff über. Dieser entsteht, indem Natrium löslich wird, so daß er nacher als wasserlösliche Verbindung ausgewaschen wird. Das Grün ist ungefähr: $Si_6Al_6O_{24}Na_8S_2$.

Dann entsteht Blau durch weiteres Erhitzen mit Schwefel, und zwar kennt man zwei deutlich verschiedene blaue Farbstoffe, die aus diesem Prozesse hervorgehen. Der eine enthält weniger Natrium, weil wieder eine durch Wasser auszuwaschende Natriumverbindung entsteht, und ist ein in großem Umfange hergestelltes Produkt etwa folgender Zusammensetzung: $Si_6Al_6O_{24}Na_7S_2$.

---

[1]) R. Weber. Poggendorfs Annalen **156**, 531, (1875).

Der andere enthält auf die unveränderte Menge Natrium doppelt soviel Schwefel: $Si_6Al_6O_{24}Na_8S_4$. Er wird schon lange nicht mehr fabrikmäßig dargestellt, hat aber theoretisches Interesse, weil seine Zusammensetzung am besten mit derjenigen des natürlichen Ultramarins übereinstimmt, und weil er die Beziehung zu einem in anderer Weise, d. h. unter Zuziehung freier Kieselsäure, hergestellten Fabrikprodukt hervortreten läßt.

Dieses letztere enthält auf die angenommenen sechs Atome Silicium weniger Aluminium, Natrium und Sauerstoff, so daß man es als kieselreich und die erstgenannten als kieselarm bezeichnet.

Das kieselreiche Ultramarin ist ungefähr: $Si_6Al_4O_{20}Na_6S_4$. Endlich steht zu diesem ein ebenfalls fabrikmäßig hergestelltes Rot in der Beziehung der Formel: $Si_6Al_4O_{22}Na_3S_3$. Es entsteht, indem wieder Natrium löslich wird, auch Schwefel austritt und Sauerstoff aufgenommen wird.

Kieselarmes und kieselreiches Ultramarinblau unterscheiden sich praktisch durch ihr Verhalten gegen Säuren. Alle werden, wie auch das Naturprodukt, durch starke Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das kieselreiche widersteht aber schwacher Säurewirkung, z. B. derjenigen des Alauns, während kieselarmes schon dieser langsam nachgibt.

Für die Einwirkung ist die Gegenwart von Wasser erforderlich. In Schwefelsäure der Formel H_2SO_4 und in Eisessig bleibt Ultramarin unverändert; es wird aber entfärbt, sobald Wasser zutritt.

Dies ist ein neuer Beleg für die Abhängigkeit der Einwirkung starker Säuren von der Mitwirkung des Wassers, welche schon bei der Widerstandsfähigkeit der Metalle gegen Mineralsäuren hervorgehoben wurde. Gegen Alkalien und Atmosphärilien, in der Hitze und im Lichte, sind alle Ultramarine beständig. Auch das Naturprodukt ist gegen Alaun beständig, was mit seiner festeren Struktur zusammenhängt.

Vorkommen. Lapis lazuli (Lasurstein) findet sich hauptsächlich in Persien und der Bucharei. Er hat ein spezifisches Gewicht von 2,75—2,95, wenn er rein ist. Diese reinen Stücke sind Edelsteine.

Aus den unreineren Stücken stellte man früher den Farbstoff her, indem man pulverte, glühte, mit Wasser abschreckte und dann mit sehr verdünnter Essigsäure behandelte, um das beigemengte Calciumkarbonat zu lösen.

Darauf wurde fein zerrieben und mit harzigen Stoffen vermengt, so daß ein Teig entstand. Diesen Teig knetete man unter Wasser, solange dieses blau wurde, und erhielt durch Absitzen zwei bis drei

Prozente des sehr kostbaren Farbstoffs, dessen Preis sich bei besonders schönen Fabrikaten bis zu 2400 Mark für ein Kilogramm steigerte.

Man kann sich demnach vorstellen, daß die Maler des Mittelalters, wenn sie diesen, allerdings sehr geeigneten Farbstoff für einen blauen Himmel verwenden wollten, sehr vorsichtig zu Werke gingen, und daß der Wunsch, die Farbe künstlich zu machen, lange vorlag.

In diesem Sinne wies schon Goethe[1]) im Jahre 1787 auf die Möglichkeit der künstlichen Darstellung hin, als er in Palermo blaue Glasflüsse, die zufällig in Kalköfen entstanden waren, für Mosaiken verwenden sah.

Später setzte die Société d'encouragemet in Paris einen Preis für die Lösung der Aufgabe aus.

Jetzt kostet das Kilogramm etwa 4 statt 2400 Mark.

Man sieht an diesem Beispiel, daß es keine leicht zu lösende Aufgabe ist, einen Farbstoff, dessen Zusammensetzung nicht so einfach ist wie diejenige des ebenfalls zuerst der Natur entnommenen Zinnobers, künstlich darzustellen, und zweitens, welche Umwälzung dadurch eintritt, daß Naturprodukte, die früher aus weiter Ferne zu importieren waren und beschränktes Vorkommen hatten, nunmehr im Inlande so massenhaft hergestellt werden, daß ein großer Überschuß der Produktion zu exportieren bleibt.

Denn die Darstellung des Ultramarins hat sich, namentlich in Deutschland, so entwickelt, daß wir jährlich etwa 4000 Tonnen = 4 000 000 kg machen.

Zuerst verwendete man einfach Ton, Glaubersalz und Kohle. Die letztere reduziert das Sulfat, und die entstehenden Schwefelverbindungen reagieren mit dem Silikat.

Dann hat sich die Darstellung verfeinert, und jetzt verwendet man:

1. Kaolin, d. h. einen weißen Ton, der höchstens 1 Prozent Eisenoxyd enthält und sich möglichst der Formel $Si_2O_9Al_2H_4$ nähert. Er wird schon für sich allein einmal gebrannt, um mürbe zu werden. Dann hat man $Si_2O_7Al_2$;
2. Glaubersalz (Natriumsulfat) und Soda (Natriumkarbonat) nebeneinander;
3. an Stelle der Kohle einen kohlenstoffreichen, in der Hitze zunächst erweichenden und das Ganze dann fest verbindenden Stoff, z. B. Harz oder Steinkohlenteerpech. Dadurch wird eine stetige Gasentwicklung beim Erhitzen bewirkt. Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd entweichen, indem sie die Masse auflockern.

[1]) Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie 1893 S. 684.

Außerdem kommen zur Verwendung:

4. Schwefel als Element; und
5. Kieselsäure in feiner Form als Infusorienerde, im Falle, daß »säurefestes« Präparat erzielt werden soll.

Dies bedingt zugleich einen anderen Verlauf des Prozesses. Außerdem sind die Mengenverhältnisse von der Beschaffenheit des Tons etwas abhängig. Zum Beispiel hat man, wenn ohne Kieselsäure gearbeitet wird, also für kieselarmes Ultramarin, folgende Mengenverhältnisse:

100 Kaolin
41 Natriumsulfat
41 Natriumkarbonat
17 Pech oder Harz
13 Schwefel.

Diese Gemenge werden zuerst unter Ausschluß der Luft geglüht und verwandeln sich in »grünes« Ultramarin. Dazu stampft man den »Satz« in Schamottetiegel fest ein, bedeckt diese und glüht bei Rotglut bis angehender Weißglut im Ofen während etwa 42 Stunden.

Nachher hat man eine gesinterte Masse von grüner, als solche wenig brauchbarer Farbe, die, nachdem sie ohne Luftzutritt im Ofen erkaltet ist, zerschlagen und durch Waschen mit Wasser von den löslichen Stoffen befreit wird. Die Abkühlung dauert mehrere Tage; das Auswaschen erfolgt leicht.

Die Überführung dieses grünen in blaues Ultramarin geschieht, indem man Schwefel zusetzt und unter Luftzutritt glüht, so daß ein Teil des Schwefels verbrennt und durch die Einwirkung der Säuren des Schwefels ein Teil des in dem grünen Ultramarin enthaltenen Natriums löslich wird.

Man glüht also in Muffeln, die den Zutritt von Luft gestatten, und unterstützt zuweilen noch die Wirkung der letzteren durch Flügelwellen.

Den Ofen selbst und die Muffeln sieht man in Figur 98.

Dabei arbeitet man unter Probenahme auf ein gewisses Ziel hin, nämlich darauf, daß ein hochblauer Ton erzielt wird und in der Masse noch 9—10 Prozente Schwefel vorhanden sind.

Es wird also häufig der Schwefelzusatz erneuert und unbestimmte Zeit gearbeitet. Im ganzen braucht man auf 500 kg Ultramarin etwa 25 kg Schwefel. Das so erhaltene Rohblau wird fein zermahlen und von allen löslichen Bestandteilen befreit.

Es folgt ein Schlämmprozeß, aus welchem verschiedene Feinheitsgrade hervorgehen, und bei dem kalkfreies Wasser nötig ist. Die in

dieser Weise gewonnenen Farbstoffe gehören zu den schönsten, aber sie sind nicht unter allen Umständen »fest«.

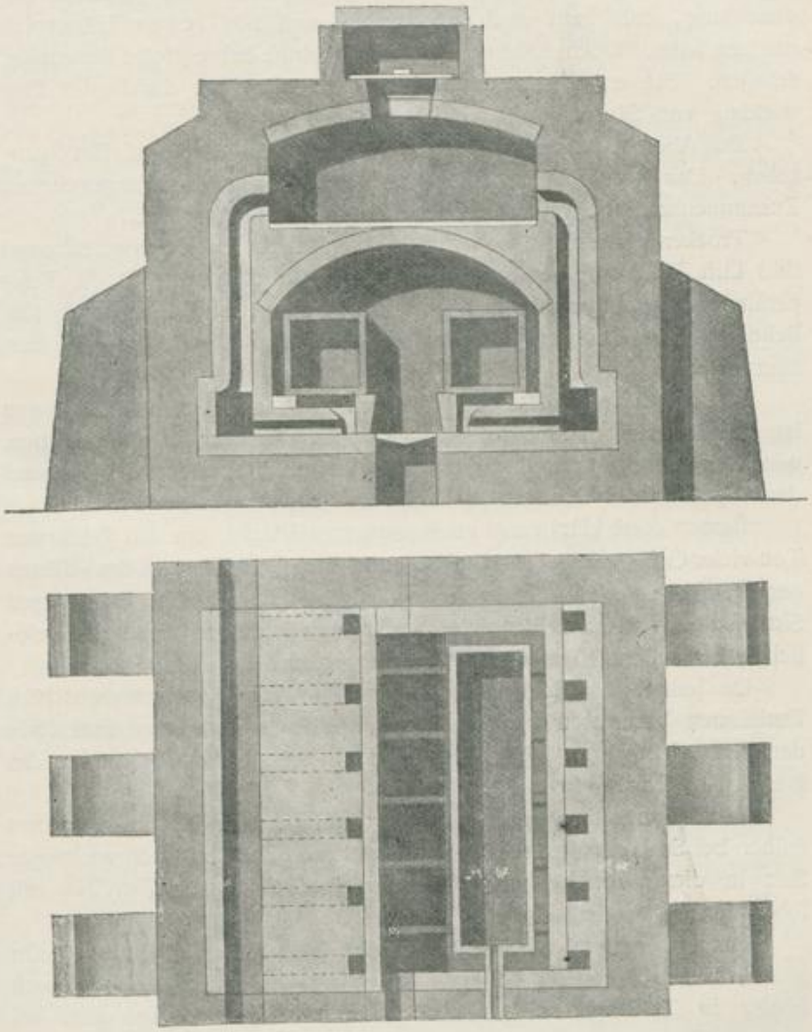


Fig. 98. Brennofen für Ultramarin.

Bei Zusatz von Kieselsäure — etwa 18 Prozente vom Gewichte des Kaolins — verläuft der Prozeß einfacher. Man arbeitet in Tiegeln und erhält durch Glühen alsbald blaues Ultramarin, so daß die weitere Behandlung mit Schwefel fortfällt. Das Produkt ist aber weniger

reinblau, vielmehr etwas rötlich, auch meistens gröber, weil die Masse mehr zusammensintert.

Merkwürdig ist die erst viel später, im Jahre 1873, gemachte Beobachtung, daß man auch violettes und rötliches Ultramarin machen kann. Doch haben beide als Farbstoffe keine große Bedeutung erhalten. Sie entstehen aus dem blauen sukzessive durch die Einwirkung von Säuredämpfen und Luft bei 150—180°.

Das Violett ist nur als eine Mischung von Blau und Rot anzusehen. Das Rot aber ist ein neues Produkt der oben angegebenen Zusammensetzung, welches immerhin seine Benutzung hat.

Trockene Salzsäure und Luft wirken hierbei wie Schwefeldioxyd und Luft bei der Überführung von Grün in Blau; nur ist die Temperatur weniger hoch als bei dem Blaubrennen, und entsteht als lösliche Natriumverbindung Chlornatrium, welches nach dem Erhitzen auszuwaschen ist.

Anwendung findet hauptsächlich das blaue Ultramarin. Dieses ist die allgemein benutzte blaue Farbe in der Malerei mit Ölfarben, wie in Stereochromie. Es dient auch zum Färben des Papiers und der Tapeten, zum Drucken auf Leinwand usw.

Ferner dient Ultramarin als Komplementärfarbe, um den gelblichen Ton vieler Gebrauchsgegenstände aufzuheben. Darauf beruht das »Bläuen der Wäsche«; deshalb versetzt man Zucker, Stärke, Paraffin, Papier kurz Stoffe, die weiß erscheinen sollen, mit etwas Ultramarin, um den gelblichen Ton aufzuheben, den sie zufällig haben.

Da jedoch der Schwefelgehalt des Ultramarins zu unerwünschten Reaktionen Veranlassung geben kann, bleiben andere blaue Farbstoffe daneben wichtig; so außer dem bereits besprochenen Kobaltblau das Berlinerblau.

Dies ist eine Ferrocyanverbindung uud führt zurück auf die schon früher bei Soda erwähnte Bildung von Cyan. Das technisch wichtigste Salz in dieser Gruppe ist das Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6$ mit folgenden Eigenschaften.

Das sogenannte Blutlaugensalz kristallisiert mit drei Molekülen Wasser: $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$, und zwar in Quadratoktaëdern, auch häufig in Zwillingskristallen mit gelber Farbe. Es löst sich bei mittlerer Temperatur in vier Teilen Wassers und beim Sieden in etwa zwei Teilen.

Beim Trocknen verliert es bald über 100° sein Kristallwasser, und, wenn man weiter erhitzt bis zum Glühen, so bildet sich Cyankalium, indem Eisen abgeschieden, auch Cyan zum Teil zersetzt wird, freilich nicht vollständig nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K_4Fe(CN)_6} = \underset{\text{Cyankalium}}{4\,KCN} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2}$$

Mit Alkohol läßt sich dann Cyankalium ausziehen; übergießt man aber mit Wasser, so reagiert das Eisen und bildet sich wieder Ferrocyankalium. Nach vorher erfolgtem Glühen ist also die Bildung des Eisensalzes immer erst beim Auslaugen anzunehmen. Diese Bildung kann nur in unvollkommener Weise erfolgen.

Darstellung. Demgemäß kann man Ferrocyankalium herstellen, indem man Pottasche schmilzt und in die glühende Masse stickstoffhaltige, organische Stoffe einträgt, so daß sich Cyankalium bildet.

In die gelöste, Cyankalium enthaltende Masse wird ferner Eisen oder eine leicht reagierende Eisenverbindung eingetragen. Im einfachsten Falle tritt dann folgendes ein:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{6\,KCN} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Ferrocyankalium}}{K_4Fe(CN)_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KHO} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Das Ergebnis ist aber ein sehr unbefriedigendes, so daß man vorzieht, für den Bedarf an Cyanverbindungen die Nebenprodukte anderer Industrien heranzuziehen. In der Tat bilden sich meistens Cyanverbindungen, wenn alkalische Massen mit Kohle an der Luft geglüht werden. Als Beispiele mögen folgende gelten:

1. Bildung von Cyanverbindungen bei der Herstellung kaustischen Natrons;
2. Vorkommen von Cyanverbindungen unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle;
3. Bildung von Cyanverbindungen im Eisenhochofen, Übergehen derselben in die Schlacken, als Cyantitan;
4. Bildung von Cyanwasserstoff, wenn die Rückstände von Melasse, nachdem sie vergoren ist, überhitzt werden. Dazu dienen besondere Überhitzer, die auf etwa 700° erhitzt werden und die gas- und dampfförmigen Produkte aus der Schlempe aufnehmen. Der Gasstrom, welcher dann auch Ammoniak enthält, wird in kaustisches Kali geleitet und bildet große Mengen von Cyankalium, während Ammoniak weiter geht.

Auch der zweite Betrieb steht im Zusammenhange mit Ammoniak. Es ist die Bildung von Cyanverbindungen bei der trockenen Destillation der Steinkohle.

Von den das rohe Leuchtgas verunreinigenden Bestandteilen werden die Cyanverbindungen besonders durch die Reinigungsmasse, die als Hauptbestandteil Eisenoxyd enthält, gebunden, so daß diese Masse den von Diesbach und Dippel[1]) in Berlin erfundenen Farbstoff fertig gebildet enthält, freilich nicht in brauchbarer Form.

[1]) Vgl. A. Kekulé, Bd. I S. 309; L. Medicus Einleitung i. d. chem. Analyse S. 598.

Für die Darstellung muß man die Ferrocyanverbindungen der Gasreinigungsmasse erst wieder zerlegen; dies geschieht durch Erhitzen mit Kalkmilch in geschlossenen Kästen, so daß zunächst lösliches Ferrocyancalcium unter Abscheidung von Eisenoxyd entsteht.

Die Lösung bildet, mit Chlorkalium bei Siedehitze behandelt, ein schwer lösliches Doppelsalz: $K_2CaFe(CN)_6$; daraus erhält man beim Erhitzen mit Pottasche gemäß der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumcalciumferrocyanid}}{K_2CaFe(CN)_6} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{K_4Fe(CN)_6} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

Ferrocyankalium, welches mit drei Molekülen Wasser gut kristallisiert und leicht zu reinigen ist.

Das Ferrocyankalium bildet dann mit Eisensalzen Berlinerblau; dafür gibt es besonders ausgebildete Fällungsverfahren. In der Regel wendet man Eisenoxydulsalz an und erhält zunächst einen weißen Niederschlag, welcher durch Salpetersäure oder Chlor zu oxydieren ist.

Das Berlinerblau ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. In Oxalsäure lößt es sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Durch Alkalien wird es zerlegt.

Daneben entstehen aber auch wasserlösliche, blaue Verbindungen.

Man bezieht gewöhnlich auf die Formel: $Fe_7C_{18}N_{18}$. Sie bezeichnet das hypothetische, wasserfreie Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs.

In Wirklichkeit enthalten die meisten Fällungen Wasser, welches durch Trocknen nicht entfernt werden kann, sondern zur Konstitution gehört.[1]) Die letztere ist aber je nach der Darstellung verschieden und nicht genügend klar.

Das zunächst tiefe Blau wird in alle Abstufungen von Hellblau durch Zumischung weißer Farbstoffe verwandelt, und zwar ohne Schädigung.

Danach bleibt nur noch zu bemerken, daß

VII. Schwarz

durch Kohlenstoff in seinen verschiedenen Formen geliefert wird, sowohl durch natürlich vorkommenden Graphit als durch die Rußarten, welche bei unvollständiger Verbrennung kohlenstoffreicher Verbindungen mit den Verbrennungsprodukten abgehen und aus diesen als feinverteilte, für jede Färbung sehr geeignete Masse, in passend hergerichteten Rußkammern zurückgehalten werden.

Es folgen nun die Verbindungen eines schon mehrfach erwähnten Elements, nämlich des Kohlenstoffs.

[1]) Vgl. Annalen der Chemie, 337 S. 1 ff,