

Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Veränderung der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie ihre Fortsetzung ist nur mit Bewilligung der Verlagsanstalt Genf.

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Zehnter Band

Tinte — Zündwaren

Mit 305 Textbildern

Vertrieben durch die Verlagsanstalt Genf, 1932

1932

der im zehnten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

- Tinte * Dr. *H. v. Haasy*, Bologna-Caseralta.
 Titan * Prof. Dr. *F. Wirth*, Berlin, Ing. *F. Munk* und Dr.-Ing. *J. Srbek*, Aussig a. d. Elbe.
 Toluol und Abkömmlinge * Dr. *A. Krebs*, Basel.
 Tonwaren * Reg.-Rat Priv.-Doz. Dr. *H. Hecht*, Berlin.
 Torf * Prof. Dr. *G. Keppeler*, Hannover.
 Triäthanolamin * Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
 Trinkbriantwein * Dr. *E. Duntze*, Hamburg.
 Tri(und Di-)phenylmethanfarbstoffe * Dr. *A. Krebs*, Basel.
 Trockenapparate * Obering. *B. Block*, Berlin.
 Tusche, schwarze * Dr. *M. Speter*, Berlin.
 Ultramarin - Uran * Dr. *W. Siegel*, Berlin.
 Vaccinen * Prof. Dr. *K. Laubenheimer*, Frankfurt a. M.
 Vanadin * Prof. Dr. *R. J. Meyer*, Berlin.
 Veratrin - Verbandstoffe * Prof. Dr. *H. Emde*, Königsberg i. Pr.
 Vinylverbindungen * Dr. *W. O. Herrmann*, München.
 Vitamine * Prof. Dr. *O. Gerngroß*, Berlin.
 Wachs * Dr. *C. Lüdecke*, Mailand.
 Wasser * Dr. *C. Massatsch*, Berlin.
 Wassergas * Dr.-Ing. *F. Schuster*, Berlin.
 Wasserstoff * Dr.-Ing. *A. Sander*, Berlin.
 Wasserstoffsperoxyd * Dr. *V. Makow*, Paris.
 Weinsäure * Dr.-Ing. *W. Klapproth*, Nieder-Ingelheim.
 Wiedergewinnung verdunsteter Lösungsmittel * Dr.-Ing. *W. Herbert*, Frankfurt a. M.
 Wismut * Dr.-Ing. *Peter Müller*, Frankenberg i. S.
 Besondere Verfahren zur Gewinnung * Dr. *Th. Geuther*, Oranienburg.
 Wismutverbindungen * Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
 Wolfram * Dr.-Ing. *F. Pokorny*, Leipzig, und Dr. *Th. Geuther*, Oranienburg.
 Wolle * Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.
 Wollfett * Dr. *C. Lüdecke*, Mailand.
 Xanthogenate * Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
 Xylol * Dr. *A. Krebs*, Basel.
 Yohimbin * Prof. Dr. *H. Emde*, Königsberg i. Pr.
 Zahnfüllungsmassen * Prof. Dr. *F. Schönbeck*, Berlin.
 Zentrifugen * Obering. *B. Block*, Berlin.
 Zerkleinerung * Obering. *C. Mittag*, Magdeburg.
 Zink * Prof. Dipl.-Ing. Dr. *R. Hoffmann* †, Clausthal.
 Die elektrolytische Zinkgewinnung * Dr.-Ing. *G. Eger*, Berlin.

Zinkfarben * Prof. Dipl.-Ing. Dr. *R. Hoffmann* †, Clausthal.
 Wirtschaftliches * Dr. *F. Schaub*, Berlin.
 Zinnverbindungen * Dr. *W. Siegel*, Berlin.
 Zinn * Dr.-Ing. *Peter Müller*, Frankenberg i. S.
 Elektrolytische Verfahren der Gewinnung * Prof. Dr. *J. Billiter*, Wien.
 Zinnverbindungen * Dr. *W. Siegel*, Berlin.

Zirkonium * Prof. Dr. *F. Wirth* und *L. Stuckert*, Berlin.
 Zucker * Ing. Dr. *O. Wohryzek*, Diosek (Tschechoslowakei).
 Zuckerwaren * Dr. *H. Fincke*, Köln.
 Zugmesser * Dr. *H. Rabe*, Berlin.
 Zündwaren * Dr.-Ing. *L. Metz*, Berlin.
 Wirtschaftliches * Dr. *F. Schaub*, Berlin.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

Wirtschaftliches * Dr. *F. Schaub*, Berlin.
 Wiedergewinnung verduusteter Lösungsmittel * Dr.-Ing. *W. Herber*, Frankfurt a. M.
 Wismut * Dr.-Ing. *Peter Müller*, Frankenberg i. S.
 Besondere Verfahren zur Gewinnung * Dr. *J. G. Müller*, Orléans.
 Wismutverbindungen * Prof. Dr. *F. Ullmann*, Gené.
 Wolfram * Dr.-Ing. *E. Pokorny*, Leipzig, und Dr. *J. G. Müller*, Orléans.
 Wolle * Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, Wollfett * Dr. *C. Lübeck*, Mailand.
 Xanthogenate * Prof. Dr. *F. Ullmann*, Gené.
 Xylol * Dr. *A. Köppler*, Basel.
 Yohimbin * Prof. Dr. *H. Ewald*, Königsberg i. Pr.
 Zahnfüllungsmassen * Prof. Dr. *F. Schönbeck*, Berlin.
 Zentrifugen * Obering. *B. Block*, Berlin.
 Zerkleinerung * Obering. *C. Müllers*, Magdeburg.
 Zink * Prof. Dipl.-Ing. Dr. *R. Hoffmann* †, Clausthal.
 Die elektrolytische Zinkgewinnung * Dr.-Ing. *O. Eger*, Berlin.

Toluol und Alkohollösungen * Dr. *A. Köppler*, Basel.
 Tonwaren * Reg.-Rat. Priv.-Doc. Dr. *H. Hecht*, Berlin.
 Tod * Prof. Dr. *O. Köppler*, Hannover.
 Trichloraethin * Prof. Dr. *F. Ullmann*, Gené.
 Triäthylamin * Dr. *E. Dautz*, Hamm.
 Triphenylmethylenfarbstoffe * Dr. *A. Köppler*, Basel.
 Trockensaparate * Obering. *B. Block*, Berlin.
 Trübsen * Dr. *M. Speyer*, Berlin.
 Ultramarin - Uran * Dr. *W. Siegel*, Berlin.
 Vaccinen * Prof. Dr. *K. Laubenheimer*, Frankfurt a. M.
 Vanadin * Prof. Dr. *R. J. Meyer*, Berlin.
 Varian - Verbindstoffe * Prof. Dr. *H. Ewald*, Königsberg i. Pr.
 Vinylverbindungen * Dr. *W. O. Hermann*, München.
 Vitamine * Prof. Dr. *O. Gernig*, Berlin.
 Wachs * Dr. *C. Lübeck*, Mailand.
 Wasser * Dr. *C. Massasch*, Berlin.
 Wassergas * Dr.-Ing. *F. Schuster*, Berlin.
 Wasserstoff * Dr.-Ing. *A. Sander*, Berlin.
 Wasserstoffperoxyd * Dr. *N. Makou*, Paris.

Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Nachdruck der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie ihre Übersetzung in fremde Sprachen ist nur mit Bewilligung der Verleger gestattet

Zweite völlig neubearbeitete Auflage

Zehnter Band

Tinte - Zündwaren

Mit 305 Textbildern

Copyright 1932 by Urban & Schwarzenberg, Berlin
Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V

1932

Im Mittelalter beschäftigten sich hauptsächlich Mönche mit Aufzeichnungen über die Herstellung von Tinten. Die zahlreichen Tintenrezepte des 15. Jahrhunderts lassen darauf schließen, daß die Gallustinten in jener Zeit schon allgemein bekannt und in Gebrauch waren, und es sei nur eine Vorschrift aus einem Altezelle „Codex“ erwähnt, wonach man Galläpfel, mit Regenwasser oder Bier übergossen, mit einer entsprechenden Menge Vitriol vermischen und die Flüssigkeit filtrieren soll. Das Filtrat sei als gute Tinte „incaustus bonus“ zu verwenden. Eine wahre Sammlung von Tintenrezepten bietet das um das Jahr 1500 in Tegernsee angelegte „Liber illuministarum“, das sowohl Galltinten wie auch farbige und Goldtinten beschreibt (vgl. L. ROCKINGER, „Zum bayrischen Schriftwesen“, in XII. Bd. d. Abh. d. kgl. bayr. Akad. d. Wiss.).

Im 16. Jahrhundert beschäftigten sich hauptsächlich italienische Ärzte mit Abhandlungen über Tinte. Aus den Werken des Mailänder Professors der Medizin und Mathematik, HIERONYMUS CARDANUS, sind besonders die Erörterungen über die für Tinten nötigsten Eigenschaften interessant. Es werden 4 genannt, u. zw.: 1. Die Leichtflüssigkeit, die vom Wasser herrührt. 2. Die Konsistenz (Corpulentia), die vom Gummi, teilweise auch von den Galläpfeln kommt. 3. Die Schwärze, die der Vitriol bewirkt. 4. Der Glanz, den die Schalen der Granatäpfel hervorbringen. Er schreibt daselbst auch über die Herstellung des Schreibrohrs und der Schreibfeder und erwähnt dabei solche aus Vogelfedern, auch solche aus Gold, Silber und Kupfer, welche letztere aber weniger praktisch seien.

Sehr interessante Aufschlüsse über die Kenntnisse jener Zeit in bezug auf Tinte, ihre Herstellung und die verwendeten Materialien geben uns die Schriften des ALEXIUS PEDEMONTANUS 1557, des Neapolitaner JOHANN BAPTISTA PORTA 1567. Besonders aber das Werk des venezianischen Prof. und Dr. med. PETRUS MARIA CANEPARIUS, „De amentis cuiuscunque generis“, welches zuerst 1619 und 1620 in Venedig erschien, galt jahrhundertlang als das gründlichste Buch auf diesem Gebiet. Erlebte es doch Neuauflagen 1660 in London und 1718 in Amsterdam. Einen weiteren Beitrag zur Vervollkommnung der damaligen Kenntnisse über die bei der Tintenbildung sich vollziehenden Prozesse lieferte zu jener Zeit der große englische Naturforscher ROBERT BOYLE, und in seinen Werken: „Some Considerations touching the Usefulness of experimental Natural Philosophy“, Oxford 1663, und „Experiments and Considerations touching Tints“, London 1663, finden sich verschiedene Abschnitte, in denen er Mitteilungen über Tinte macht. Es sind daselbst Studien über Tinte niedergelegt und Farbenreaktionen beschrieben, die teilweise noch auf unsere modernen Tinten zutreffen. Ende des 16. und Anfang des 17. Jahrhunderts beschäftigten sich neben OTTO TACHENIUS 1666 besonders 2 französische Chemiker, NICOLAUS LEMERY 1645–1715 und sein Sohn LOUIS LEMERY 1677–1743, mit der Aufklärung der Reaktionen bei der Bildung der Galläpfeltinten. Von besonderem Einfluß auf die Chemie der Tinten im 17. und 18. Jahrhundert waren die Schriften des Londoner Arztes und Chemikers Dr. WILLIAM LEVIG; war er doch der erste, der im Gegensatz zu der bis dahin geltenden Ansicht feststellte, daß bei den Eisengallustinten nicht dem metallischen Eisen allein die Rolle der farbiggebenden Substanz zufalle, sondern daß die Schwärze der Tinte auf einer Verbindung des Eisens mit einer adstringierende Vegetabilien enthaltenden Substanz zu suchen sei. Ausgebaut wurde diese Erkenntnis von RIBAUCOURT in seiner „Dissertation sur l'Encre ordinaire à écrire“ 1792. Von maßgeblichem Einfluß auf die Untersuchungen über Tinte waren Ende des 18., Anfang des 19. Jahrhunderts die Entdeckung der Galläpfelsäure, unserer heutigen Gallussäure, durch SCHEELE in den Galläpfelauszügen. Die Existenz von Gerbsäure oder Tannin neben Gallussäure wurde dann 1793 durch DUYEUX bzw. 1795 von SÉGUIN nachgewiesen, und das Verhalten dieser Körper, gegen Eisensalze behandeln Arbeiten von PROUST, BERTHOLLET, DAVY, TROMMSDORF, BERZELIUS, CHEVREÜL, PERZOZ und PELOUZE.

Während der ersten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts beschäftigten sich eine große Anzahl Autoren mit der Ausarbeitung meist empirischer Rezepte; doch ist als wesentlich nur eine Beobachtung REIDS zu erwähnen, nämlich, daß die aus der Gerbsäure durch Schimmeln gewonnene Gallussäure mit Eisenvitriol einen schwärzeren Tintenfarbstoff zu bilden vermöge als erstere. Im übrigen beschäftigte man sich in dieser Zeit hauptsächlich damit, die Galläpfel durch billigere Ausgangsmaterialien für die Gerbstoffgewinnung zu ersetzen; doch mußte man einsehen, daß alle Ersatzmittel nicht Tinten von gleicher Güte wie Galläpfel liefern.

Im Jahre 1832 machte eine von BERZELIUS aus vanadinsäurem Ammon und Galläpfel-extrakt hergestellte Schreibtinte viel von sich reden; doch sah man die darauf gesetzten Hoffnungen getäuscht, da diese Tinte ihre Schwärze bei längerer Einwirkung der Luft leider verliert. Das Jahr 1847 brachte dann einen bedeutsamen Fortschritt für die Tintenfabrikation, u. zw. durch die von dem deutschen Prof. F. J. RUNGE durch Einwirkung minimaler Mengen von gelbem chromsaurem Kalium auf Blauholzextrakt hergestellten Blauholztinten, die neutral reagierten, also Stahlfedern nicht angriffen.

Von einschneidender Bedeutung für die gesamte Tintenindustrie war aber das Jahr 1856; es brachte die Patentierung der sog. Alizarintinte von AUD. LEONHARDI in Dresden (Hann. P. vom 4. Januar 1856; vgl. Mittlg. d. Hann. Gew.-Ver. 1856, 153; Dinglers polytechn. Journ. 1856, 142), deren Einführung eine vollkommene Umwälzung in der Fabrikation der Eisengallustinten zur Folge hatte. Die Gallustinten der zurückliegenden Zeiten waren alles mehr oder weniger Suspensionstinten, welche den farbenden Bestandteil dieser Tinten in Form von gerbsaurem und gallusaurem Eisen, ev. neben etwas Blauholzabkochung, fertig gebildet enthielten. Die Eisenoxysalze sind unlöslich und daher in der Tinte nur suspendiert und mußten durch Gummizusatz in der Schwebelösung gehalten werden. Die Tinten nach der LEONHARDISCHEN Erfindung sind aber klar filtrierbare Lösungen, welche die Gerb- und Gallussäure und Eisen nebeneinander enthalten; dieser fast farblosen Lösung ist ein sog. vorläufiger Farbstoff in Form von Indigosulfosäure zugesetzt, die einmal dazu dient, das Geschriebene sichtbar zu machen, andererseits die Tinte als klare Lösung zu erhalten, indem sie die Bildung der unlöslichen Eisenoxysalze verzögert. Die Bildung der Schwärze der Tinte, des endgültigen Farbstoffs, d. h. des gerb- und gallusauren Eisenoxys, erfolgt erst während des Eintrocknens der Schrift auf dem Papier infolge Neutralisation der freien Säure durch den Ammoniakgehalt der Luft unter

gleichzeitiger Oxydation. Da diese Tinten als Lösungen zum Teil in das Papier eindringen, halten sie nach erfolgter Oxydation weit besser auf bzw. in dem Papier als die alten Suspensionstinten, die hauptsächlich nur auf der Oberfläche des Papiers auflagen. Da LEONHARDT seiner Tinte anfänglich etwas Krapp zusetzte, der ja bekanntlich Alizarin enthält, so gab er ihr den Namen „Alizarintinte“. Später wurde die Indigosulfosäure, die der Tinte eine blaugrüne Farbe gab, durch wasserlösliche saure Anilinfarbstoffe ersetzt, und es ist heute, dank der Entwicklung der Teerfarbenindustrie, möglich, blau, violett, rot, braun und schwarz aus der Feder fließende Eisengallustinten herzustellen.

Die mit dem Jahre 1855 durch die Entdeckung des Mauveins durch PERKIN einsetzende Teerfarbenindustrie zeitigte aber die 3. Hauptklasse der modernen Tinten, nämlich die der bis dahin unbekannteren Anilinfarbstofftinten; es seien von ihnen besonders die Indulintinte von COUPIER und COLLIN 1873 und die heute allgemein beliebte rote Eosintinte erwähnt. Die außergewöhnliche Löslichkeit des Methyl- bzw. Krystallviolett's führte zur Herstellung der Hektographentinten mit ihrer ungeahnten Vervielfältigungsmöglichkeit.

C. H. VIEDR veröffentlichte 1874–1875 in *Dinglers polytechn. Journ.* 214 ff. mehrere Abhandlungen, worin eine große Anzahl recht brauchbarer Rezepte für Tinten verschiedenster Art, besonders aber manche interessante Beobachtung über den Chemismus der Tintenbildung enthalten ist. In eingehendster Weise, vom Standpunkt der modernen wissenschaftlichen Chemie aus, studierten dann SCHLUTTIG und NEUMANN in ihrem 1890 erschienenen Werk „Die Eisengallustinten“ die chemischen Vorgänge bei der Bildung dieser Tintensorten. Veranlassung zu dieser Schrift bot die einsetzende Konkurrenz zwischen den Eisengallustinten von dokumentarischem Wert und den wohl bei dem Publikum wegen mancher angenehmer Eigenschaften beliebten Blauholztinten, denen aber leider die Dauerhaftigkeit gegen Licht und Luft und somit ein bleibender Wert fehlt. Dem Vorgehen der Firma LEONHARDT ist es zu danken gewesen, daß 1898 seitens des deutschen Reichskanzleramtes Grundsätze für amtliche Tintenprüfungen erlassen wurden, die es ermöglichten, manchem unerlaubten Gebahren von Tintenfabrikanten und Händlerkreisen einen Riegel vorzuschieben; war es doch vorgekommen, daß für die Herstellung von Dokumenten ungeeignete Blauholztinten als Alizarintinten in den Handel gebracht wurden. Die erwähnten behördlichen Prüfungsvorschriften wurden von SCHLUTTIG und NEUMANN in ihrer schon genannten Schrift „Die Eisengallustinten“ kritisch beleuchtet. Den vom MATERIALPRÜFUNGSAMT ausgearbeiteten Grundsätzen über amtliche Tintenprüfungen liegen neben den durch SCHLUTTIG und NEUMANN gesammelten Erfahrungen Studien zugrunde, die von HINRICHSSEN in seinem Buch „Die Untersuchung der Eisengallustinten“, 1909, veröffentlicht worden sind. Ein kritischer Punkt bei den Eisengallustinten ist und bleibt immer der Säuregrad, da sich einerseits Leichtflüchtigkeit und Haltbarkeit, andererseits Angreifbarkeit der Stahlfedern diametral gegenüberstehen. Je saurer die Tinte ist, um so leichtflüssiger und haltbarer ist sie, aber umso mehr wird die Stahlfeder angegriffen und umgekehrt. Das richtige Maß zu finden, ist Sache des Fabrikanten.

Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, brachte die I. G. eine Farbstofftinte heraus, deren Schrift die chemischen Eigenschaften der Eisengallustintenschrift, besonders Lichtechtheit und Wasserfestigkeit, aufwies. Es waren Lösungen von Farbstoffen von der allgemeinen Formel 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfosäure + 2 p-Phenylendiamin + 2 m-Phenylendiamin, *D. R. P.* 430 582, 431 369, 458 803, denen entweder freies Alkali oder Formaldehyd bzw. formaldehydabspaltende Mittel beigegeben wurden. Schließlich wurden die Beimengungen vermieden, indem sofort von den Ammonium- oder Alkali ammoniumsalzen ausgegangen worden ist. Der allgemeine Charakter der Tinte war alkalisch. Diese Tinte war also eine Kampfansage der alten sauren Eisengallustinte, über die langjährige Erfahrung und Beobachtung vorliegen. Bei der einerseits vorhandenen konservativen Gesinnung, andererseits bei der großzügigen Nichtbeachtung der Gebrauchsanweisungen des Verbraucherpublikums bestand die Gefahr einer heillosen Verwirrung. Denn beim Mischen der beiden Tinten, sei es durch nichtgründliches Reinigen der Tintenfass oder Füllfederhalter u. s. w., entstehen Ausscheidungen, somit eine völlige Unbrauchbarkeit. Es hätte mit einem Schlag die alte Tinte verschwinden müssen, was praktisch nicht durchführbar ist. So blieb vorerhand die alte Eisengallustinte Sieger über die junge, noch nicht lange beobachtete Farbstofftinte der I. G.

Herstellung. Man teilt die verschiedenen Tintensorten zweckmäßig teils nach ihrer Zusammensetzung, teils nach ihrem Verwendungszweck in nachstehender Weise ein: 1. Eisengallus-Schreib- und Kopiertinten; 2. Blauholz-Schreib- und Kopiertinten; 3. Teerfarbstoff-, sog. Anilintinten und Hektographentinten; 4. Stempelfarben; 5. Zeichen- und Signiertinten; 6. Mineralfarben, Metalltinten, Glastinten; 7. Autographie- und Lithographietinten und -tuschen; 8. Sympathetische bzw. Geheimtinten; 9. Schreibmaschinenfarben der Schreibmaschinenfarbbänder. Die unter 6–8 angeführten Tintensorten sind für die heutige Tinten-Großindustrie von untergeordneter Bedeutung. In ihrer Herstellung eingehender sollen nur Eisengallus- und Blauholz- sowie Anilinfarbstofftinten behandelt werden; der Fabrikation der Schreibmaschinenbänder soll ein besonderer Abschnitt gewidmet sein. Das zu Sagende gilt in gleicher Weise für Schreib- und Kopiertinten; sind doch die Anforderungen, welche in bezug auf Güte gestellt werden, für beide die gleichen, und unterscheiden sich die einzelnen Sorten im wesentlichen eigentlich nur durch die Menge der in ihnen gelösten Rohstoffe, abgesehen von einigen die Kopierfähigkeit erhöhenden Zusätzen, weshalb von einer getrennten Behandlung abgesehen werden kann.

1. Eisengallustinten. Die wesentlichste Rolle bei ihrer Herstellung spielt die Gewinnung des Gerbstoffs, wobei an das Rohmaterial die Forderung gestellt werden muß, daß es in möglichst hohem Prozentsatz eisenbläuernde Gerbsäure liefert. Das für die heutige Tintenindustrie hochwertigste Material dürften die Aleppo Gallen mit etwa 58% und die chinesischen Zacken- sowie die Pflaumengallen mit bis über 77% Gerbstoffgehalt darstellen. Die von verschiedenen Seiten zur Tintenfabrikation empfohlenen Myrobalanen enthalten nur 32% gerbende Substanz.

Über Eisenvitriol s. Bd. IV, 311. Das Wasser soll möglichst weich, frei von H_2S , Nitraten und größeren Mengen Ca - und Mg -Salzen sein.

a) Man stellt sich aus dem durch Schrotmühlen gröblich zerkleinerten Gerbmaterialeinen wässrigen Extrakt her, der auch käuflich zu haben ist, bestimmt dessen Gehalt und nimmt davon soviel, wie nötig ist, für die Herstellung eines bestimmten Quantums Tinte.

b) Man geht von den trockenen pulverisierten Tanninen aus, die in den verschiedensten Graden der Reinheit im Handel sind.

Ausdrücklich sei hier noch besonders erwähnt, daß für die Weiterverarbeitung der Gerbmaterialexzugie nicht der Gehalt an Gerbsäure allein, sondern vielmehr der an Gerb- und Gallussäure maßgeblich ist, da die Mengen der Eisenverbindungen dieser beiden Substanzen ausschlaggebend für den Wert einer Tinte sind.

Um nunmehr die durch Vereinigung der Eisenoxydulsalzlösung mit der Lösung der Gallussubstanz gebildete, nur schwach gefärbte Tinte vor der vorzeitigen Bildung der schwarzen, lichtbeständigen, unlöslichen Eisengallusverbindung, eben jenem endgültigen Tintenfarbstoff, der erst durch Oxydation auf dem Papier entstehen soll, zu schützen, ist der Zusatz saurer reagierender Körper erforderlich. Hierzu diente früher die Indigosulfosäure.

Die in der vorstehend beschriebenen Weise bereitete Tinte wird zumeist Muttertinte oder auch Tintenkörper genannt. Durch Zusatz von geringen Mengen verschiedener saurer Anilinfarbstoffe werden die unterschiedlichen Tintensorten des Handels, wie: die blaugrün fließende Alizarintinte, die blau fließenden Reichstinten, Anthracentinten, Alepptinten, die blauschwarz fließenden Schultinten, Gallustinten u. s. w. bereitet. Die mit den vorläufigen Farbstoffen gefärbten Tinten werden dann noch mit geringen Mengen antiseptisch wirkender Stoffe, zumeist Phenol, Chlor-m-kresol u. s. w., versetzt und bedürfen dann noch einer längeren Lagerzeit bzw. einer Filtration, ehe sie verfüllt und in den Handel gebracht werden.

In den Grundsätzen für amtliche Tintenprüfungen vom 3. Juli 1888 finden sich nachstehende Vorschriften für Urkunden- und Schreibtinte:

Urkundentinte ist eine Eisengallustinte von etwa folgender Zusammensetzung: 23,4 g Tannin, 7,7 g Gallussäure (kryst.), 30 g Eisenvitriol, 10 g Gummi arabicum, 10 g Salzsäure von 25% und 1 g Carbonsäure je 1 l. Sie liefert nach stägigem Trocknen an der Luft tiefdunkle Schrift. Sie muß mindestens 27 g wasserfreie Gerb- und Gallussäure und 4 g Eisen (als Metall berechnet) in 1 l enthalten. Andererseits darf der Eisengehalt bei Gegenwart von 27 g wasserfreier Gerb- und Gallussäure 6 g in 1 l nicht übersteigen. Das Verhältnis von wasserfreier Gerb- und Gallussäure zu Eisen muß demnach zwischen 4,5:1 und 6,75:1 liegen. Die Tinte muß mindestens 14tägige Haltbarkeit im Glase besitzen; d. h. sie soll nach dieser Zeit weder Blätterbildung noch Wandbeschlag noch Bodensatz zeigen. Die 8 Tage alten Schriftzüge müssen nach Waschen mit Wasser und Alkohol (85 und 50%) tiefdunkel bleiben. Die Tinte muß leicht aus der Feder fließen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Schreibtinte soll die gleichen Eigenschaften wie Urkundentinte besitzen; jedoch sind die damit hergestellten Schriftstücke weniger dunkel gefärbt. Sie enthält etwa: 15,6 g Tannin, 5,1 g Gallussäure (kryst.), 20 g Eisenvitriol, 10 g Gummi arabicum, 10 g Salzsäure von 25% und 1 g Carbonsäure in 1 l. Der Gehalt an wasserfreier Gerb- und Gallussäure soll mindestens 18 g, an Eisen (als Metall berechnet) mindestens 2,6 g/l betragen. Andererseits darf der Eisengehalt bei Gegenwart von 18 g wasserfreier Gerb- und Gallussäure 4 g/l nicht übersteigen. Das Verhältnis von wasserfreier Gerb- und Gallussäure zu Eisen muß demnach zwischen 4,5:1 und 6,75:1 liegen.

Zum Nuancieren der Gallustinten und Herstellung der sog. Alizarintinten können nachstehende saure Anilinfarbstoffe in Mengen von 0,1–0,2% dienen: Cyanol extra, Säuregrün B, Naphtholschwarz L 115, Naphtholblauschwarz, Wasserblau RB, Nerazin G.

In den folgenden Vorschriften (B. WALTHER, *Chem.-Ztg.* 45, 431 [1921]) ist Eisenvitriol durch Eisenchlorür ersetzt und bedeutet Klasse 0 Urkundentinte, Klasse 1 beste Schreibtinte:

	Klasse				
	0	1	2	3	4
Tannin	23	19	15	12	10
Gallussäure (kryst.)	7	5	3	3	2
Eisenchlorürlösung etwa 15%	30	20	15	12	10
Salzsäure, 20–22° Bé	8	8	8	7	7
Anilinfarbstoff	3–6	3–6	3–6	3–6	3–6
Carbolsäure	1	1	1	1	1
Wasser	1000	1000	1000	1000	1000

Auch mit dem Ferrisulfatchlorid, $FeSO_4 \cdot Cl + 6 H_2O$ (Bd. IV, 332), lassen sich gute Eisengallustinten herstellen (B. WALTHER, *Chem.-Ztg.* 45, 844 [1921]):

	Klasse				
	0	1	2	3	4
Tannin 80%	27	17	14	12	10
Gallussäure (kryst.)	6	6	5	5	3
Ferrisulfatchlorid	30	18	16	14	10
Oxalsäure	3	3	—	—	—
Salzsäure, roh, 20° Bé	—	—	7	7	6
Anilinfarbstoff	3	3	3	2,5	2,5
Carbolsäure	1	1	1	1	1
Wasser	1000	1000	1000	1000	1000

Galluskopiertinten sind etwa doppelt so konzentriert wie die Schreibtinten und enthalten noch Zusätze von etwa 2,5% Glycerin oder Zucker u. s. w. Gute Tinten erhält man nach folgendem Rezept (B. WALTHER, a. a. O.): 1000 g Wasser, 40 g Tannin, 10 g Gallussäure, 35 g Eisensulfat oder 37 g Ferrisulfatchlorid, 3,3 g konz. Schwefelsäure, 10–15 g Anilinfarbstoff, 80 g Zuckersirup, 1 g Phenol.

Prüfung: Die Ermittlung des Gehaltes der Tinten an Gerb- und Gallussäure hat nach dem vom MATERIALPRÜFUNGSAMT in Dahlem ausgearbeiteten Verfahren durch Ausschüttlung der Tinte mit Essigäther und Wägung des nach Verdunsten des Essigäthers verbleibenden Rückstandes zu erfolgen. Der Rückstand wird als Gerb- und Gallussäure angesprochen, wenn der Jodverbrauch von 0,1 g des Rückstandes bei Gegenwart von 2 g Natriumbicarbonat mindestens 0,5 g Jod beträgt. Liegt der Jodverbrauch unter 0,5 g, so gilt die Probe als nicht bedingungsgemäß. (Über die innezuhaltenden Versuchsbedingungen s. HINRICHSSEN, D. Untersuchung der Eisengallustinten, S. 85 ff., 100–101.) Die Prüfung auf Haltbarkeit der Tinte im Glas ist nach SCHLUTTIG und NEUMANN (Eisengallustinten, S. 79, 1899; HINRICHSSEN a. a. O., S. 126) vorzunehmen.

Die Prüfung auf Auswaschbarkeit erfolgt nach dem von SCHLUTTIG und NEUMANN vorgeschlagenen Streifenverfahren mit Wasser, 85- und 50%igem Alkohol (HINRICHSSEN a. a. O., S. 125). Der Säuregrad wird am einfachsten mit dem Foliencolorimeter nach WULFF bestimmt.

2. Blauholztinten. Diese werden fast ausschließlich aus Blauholzextrakt (Bd. V, 122) und Kaliumchromat sowie dem Desinficiens hergestellt. Zum Unterschied von den Eisengallustinten lassen sich die mit Blauholztinten hergestellten Schriftzüge leicht vom Papier entfernen. Sie besitzen aber infolge ihres hohen Farbstoffgehalts meist eine große Kopierfähigkeit, zeichnen sich durch große Billigkeit aus und greifen, da sie meist keine freie Mineralsäure enthalten, die Stahlfedern nicht an.

Bei der Fabrikation der Blauholztinten finden neben den einfach chromsauren Salzen, die den Vorzug besitzen, daß die damit hergestellten Schriften unverändert schwarz bleiben, noch andere chromsaure Salze, wie Kaliumbichromat, Chromalaun u. s. w., Verwendung.

Blauholztinte nach C. H. VIEDT (*Dinglers polytechn. Journ.* 217, 73): 15 Tl. Blauholzextrakt werden in 900 Tl. Wasser gelöst, vom Satz dekantiert und aufgekocht; hierin löst man dann 4 Tl. kristallisierte Soda und fügt tropfenweise unter Umrühren eine Lösung von 1 Tl. Kaliumchromat in 100 Tl. Wasser hinzu.

Rote Blauholzkopiertinte nach E. DIETERICH (Manual 1913, 622): 600 cm³ Blauholzextraktlösung (1 Tl. Extrakt auf 5 Tl. Wasser) werden mit 1,5 g konz. Schwefelsäure 15' erwärmt. Unerdessens löst man 40 g Aluminiumsulfat in 400 cm³ Wasser, fügt unter Rühren 40 g Kaliumcarbonat, hierauf 40 g Oxalsäure hinzu und erwärmt bis zur völligen Lösung. Nach Hinzugabe von 3 g Kaliumchromat

gießt man diese Lösung in dünnem Strahl in die Blauholzextraktlösung, erwärmt 15° im Dampfbad und verdünnt auf 1 l. Hierauf werden noch 10 g Gummi arabicum und 1 g Phenol zugesetzt und die Tinte nach 14tägigem Stehen auf Flaschen abgefüllt. Die Tinte fließt rötlich aus der Feder, wird bald schwarz und besitzt vortreffliche Kopierfähigkeit. Ein anderes Rezept s. B. WALTER, a. a. O.

Blauholzschreibtinte, sog. Kaisertinte, nach E. DIETERICH (Manual 1913, 623): 200 Tl. Blauholzextraktlösung werden mit 500 Tl. Wasser erhitzt, bei 90° tropfenweise mit einer Lösung von 2 Tl. Kaliumbichromat, 50 Tl. Chromalaun und 10 Tl. Oxalsäure in 150 Tl. Wasser versetzt, 1/2 h auf 90° erwärmt mit Wasser auf 1000 Tl. ergänzt und dann noch 15 Tl. Gummi arabicum und 1 Tl. Phenol hinzugefügt.

Nach einem neueren Rezept (B. WALTHER, a. a. O.) löst man 24 (20) kg Blauholzextrakt in 900 l heißem Wasser, gibt eine Lösung von 3 (2,5) kg Kaliumbichromat in 100 l warmem Wasser hinzu, kocht 1/2 h und versetzt schließlich mit 15 kg Salzsäure (20–22° B \acute{e}) und 1 kg Carbonsäure. Man läßt die Tinte etwa 8 Tage lagern.

Blauholztintenpulver nach PLATZER (*Dinglers polytechn. Journ.* 154, 158): 100 Tl. Blauholzextrakt, 1 Tl. Kaliumbichromat, 10 Tl. Indigocarmin, alles feinst gepulvert, werden gemischt. Um daraus Tinte zu bereiten, soll 1 Tl. dieses Pulvers in 24 Tl. Wasser gelöst werden.

3. Anilin- oder Teerfarbstofftinten. Die enorme Zahl von Farbstoffen, welche die Teerfarbenindustrie heute bietet, ermöglicht es der Tintenfabrikation, Tinten jedes beliebigen Farbtons herzustellen. Bei der Auswahl der entsprechenden Farbstoffe ist aber vor allem auf möglichste Lichtechtheit zu sehen, und in dieser Beziehung vermögen die in Betracht kommenden Farbstofftinten heute noch nicht genügend Gewähr für Dauerhaftigkeit zu bieten, weshalb diese keinesfalls zur Anfertigung von Schriftstücken verwendet werden dürfen, welchen dokumentarischer Wert zukommen soll. Durch die zahlreichen und zumeist schönen und leuchtenden Farbtöne erfreuen sich die Farbstofftinten bei einem gewissen Teil des schreibenden Publikums großer Beliebtheit. Auch ihre Leichtflüssigkeit, die ein angenehmes Schreiben bedingt, sowie ihre meist gute Haltbarkeit im Glase tragen hierzu bei. Da die meisten Farbstofftinten neutral reagieren, werden die Stahlfedern nicht angegriffen, was ebenfalls zu ihren Vorzügen zählt. Da die zur Tintenfabrikation geeigneten Teerfarbstoffe auch vielfach eine außerordentlich große Löslichkeit besitzen, so ist es möglich, damit Kopiertinten von sehr großer Kopierfähigkeit herzustellen, die dennoch ein angenehmes Schreiben gestatten. Mit einem Wort, die Teerfarbstofftinten würden als ideale Tinten zu bezeichnen sein, wenn ihre Vergänglichkeit weniger groß wäre; kommen doch Teerfarbstoffschriften vor, die dem direkten Sonnenlicht nur wenige Tage, ja wenige Stunden widerstehen. Ein weiteres Moment, welches die beliebige Verwendung der Teerfarbstoffe stark beschränkt, ist das eigentümliche Verhalten der Farbstoffe gegen die Papierfaser. Gelingt es doch mitunter nicht, mit Farbstoffen gleichen Farbtons auf dem gleichen zum Schreiben geeigneten Papier scharf begrenzte Schriftzüge zu erzeugen; dieses sog. Ausstrahlen ist als eine individuelle Eigenschaft der einzelnen Farbstoffe zu betrachten.

Die Herstellung der Teerfarbstofftinten ist im allgemeinen außerordentlich einfach, da sie nur in einem Auflösen der geeigneten Farbstoffe in entsprechender Konzentration in destilliertem Wasser besteht, wozu am besten Glas- oder emaillierte Gefäße, weniger Metallgefäße geeignet sind. Zur Verbesserung der Schreibfähigkeit dienen in einigen Fällen Zusätze von etwas Gummilösung, zur Vergrößerung der Haltbarkeit geringe Mengen Antiseptica. Bei Kopiertinten werden, um erhöhte Kopierfähigkeit zu erreichen, Zucker, Dextrin, Glycerin u. s. w. zugegeben. Bei der Bereitung von Tintenfarbtönen durch Mischung verschiedener Farbstofflösungen ist natürlich zu beachten, daß nicht basische und saure Farbstoffe vereinigt werden, da dann Ausfällungen, welche mitunter erst nach einiger Zeit erfolgen, vorkommen können.

Zur Darstellung von Anilintinte werden 15–20 g nachstehender Farbstoffe nebst 4–5 g Gummi arabicum in 1 l Wasser gelöst und die Lösung mit 5 cm³ alkoholischer Salicylsäurelösung (1:10) versetzt. Soll die Tinte kopierfähig sein, so gibt man noch 10 g Gummi und 50 g Glycerin hinzu.

Für rote Tinte: Diamantfuchsin, Neufuchsin O, Rhodamin B extra, Pyronin, Erythrosin bläulich, Eosin, Cyanosin, Phloxin.

Für dunkelblaue Tinte: Wasserlösliche Induline, Neublau, Cyanol extra, Paraphenylenblau, Metaphenylenblau. Für blaue Tinten: Methylenblau, Neumethylenblau, Patentblau. Für violette Tinte: Mischungen von Methylenblau und Safranin, Methylviolett, Krystallviolett.

Für grüne Tinten: Malachitgrün ev. mit Zusatz von Auramin, Brillantgrün.

Für orange Tinten: Acridinorange oder Mischungen von Sauramin und Auramin. Für gelbe Tinten: Diamingoldgelb.

Für schwarze Tinten: Eine Mischung von viel Krytallviolett, Viktoriagrün und wenig Bismarckbraun, ferner Indophenin B, Echtschwarz, Azingrün u. dgl. in Essigsäure, schließlich Diamin-schwarz und Benzschwarz; beide Farben in einer Mischung von Soda- und Glaubersalzlösung.

Zur Untersuchung der verschiedenen Teerfarbstoffmarken auf Lichtechtheit, Reinheit und Konzentration der verschiedenen Marken untereinander sowie der Feststellung des für die Tintenfabrikation günstigsten Lösungsprozentsatzes bedient man sich mit Vorteil der von SCHLUTTIG und NEUMANN für die Untersuchung der Eisengallustinten angegebenen sog. Streifenmethode. Des Näheren hierüber vgl. SCHLUTTIG und NEUMANN, Eisengallustinten 1890, Dresden. Für den vorerwähnten Zweck sei nur noch bemerkt, daß man auf gutes Schreibpapier, das in Spannrahmen eingeklemmt ist, am besten von 1%igen Lösungen der verschiedenen zu untersuchenden Farbstoffe Streifen laufen läßt. Aus der Form der Streifen selbst kann man bei einiger Übung und Erfahrung vielfach schon auf entsprechende Eignung der Farbstoffe für die Tintenfabrikation wichtige Schlüsse ziehen. Schneidet man aus den erhaltenen Streifenbogen, quer zur Laufrichtung, etwa 2–3 cm breite Streifen heraus, so hat man ein wertvolles Vergleichsmaterial, da die verschiedenen Farbstofflösungen sich in dem entsprechenden Querstreifen, also in gleicher Höhe, immer unter gleichen Bedingungen befunden haben. Diese Querstreifen benutzt man dann, zur Hälfte mit einem lichtundurchlässigen Material bedeckt, mit oder ohne Glasbedeckung, zur Bestimmung der Lichtechtheit bzw. Wetterbeständigkeit. An einem anderen Teil der Querstreifen kann man die Kopierfähigkeit und das Ausstrahlen studieren. Durch Einlegen der Querstreifen in destilliertes Wasser, unter Einhaltung gleicher Zeiten, läßt sich auch die sog. Wasserfestigkeit oder Auswaschbarkeit, die in der substantiven Anfärbung der Papierfaser bedingt ist, leicht feststellen.

Hektographentinten. Schon das Wort „Hektograph“ (100-Schreiber) läßt auf die Hauptanforderung schließen, welche man an diese Tintensorte stellt. Da es sich um Tinten handelt, welche man zu Vervielfältigungszwecken vermittels der bekannten Hektographenblätter oder -massen verwendet, von denen man die Herstellungsmöglichkeit bis zu 100 Abzügen und mehr fordert, so ist es leicht zu verstehen, daß diese Tinten eine außerordentlich hohe Farbstoffkonzentration besitzen müssen. Bei der Auswahl der zur Herstellung dieser Tintensorten dienenden Farbstoffe hat man deshalb das Hauptaugenmerk auf eine außerordentlich hohe Löslichkeit der betreffenden Farbstoffe zu richten, während die Lichtbeständigkeit etwas in den Hintergrund treten kann; handelt es sich doch zumeist um Massenvervielfältigungen minder bedeutungsvoller Schriftstücke. Es ist einleuchtend, daß die Schreibfähigkeit der Hektographentinten, bei der großen Menge der in ihnen enthaltenen Stoffe, meist nicht gut sein kann. Besonders der früher viel empfohlene und angewendete Zusatz von Alkohol und Glycerin, durch den man eine größere Menge Farbstoff in Lösung bringen kann, führte zu Tinten, mit denen zu schreiben wenig angenehm war. Durch Verdunsten des Alkohols in der Feder trat schon während des Schreibens eine Verdickung der Tinte ein, was eine stockende, meist unsaubere Schrift bedingte. Heute verwendet man Zusätze, wie z. B. Acetin, welche dem gleichen Zwecke dienen, ohne jedoch die genannten unangenehmen Begleiterscheinungen zu zeitigen. Außerdem besitzen wir jetzt wasserlösliche Farbstoffe von ganz außergewöhnlicher Löslichkeit, von denen ganz besonders das Krystallviolett hervorgehoben sei. Zweifellos sind die mit diesem Farbstoff hergestellten Hektographentinten diejenigen von größter Abzugsfähigkeit bei gleichzeitig angenehmster Schreibfähigkeit. Außerdem werden für die Herstellung von Hektographentinten besonders empfohlen: für Grün Brillant- und Malachitgrün, für Rot Fuchsin, für Gelb Auramin.

Schwarze Tinte: 15 Tl. Nigrosin, wasserlöslich, 40 Tl. Spiritus, 100 Tl. Glycerin, 5 Tl. Essigsäure, 500 Tl. Wasser.

Rote Tinte: 100 Tl. Diamantfuchsin, 100 Tl. Glycerin, 100 Tl. Spiritus, 700 Tl. Wasser.

Violette Tinte: 100 Tl. Methylviolett, 80 Tl. Essigsäure, 20% ig, 820 Tl. Wasser.

Blaue Tinte: 100 Tl. Anilinblau, 100 Tl. Glycerin, 800 Tl. Wasser.

4. Stempelkissentinten und Stempelfarben (s. auch Bd. VI, 74). Je nach dem Material, aus welchem die zur Übertragung dienenden Stempel gefertigt sind, je nachdem Stempel aus Gummi oder Metall verwendet werden, muß die Zusammensetzung der Stempelfarben eine andere sein.

Man verwendet zur Bereitung der für Gummistempel bestimmten Farben hauptsächlich hochkonzentrierte Auflösungen von Teerfarbstoffen der schon bei den Hektographen- sowie Anilinschreibtinten genannten Marken in verdünntem Glycerin, ev. Äthylenglykol. Die richtige Wahl der

Konzentration der Farbstofflösungen sowie deren Verhältnis zur angewendeten Glycerinmenge ist bestimmend für das genügend schnelle Eintrocknen der gemachten Abdrücke auf den verschiedenen Materialien.

Für Stempel, welche in Metall graviert sind, müssen hier Kompositionen gewählt werden, welche sog. nichttrocknende Öle enthalten, und Fettfarbstoffe (Bd. V, 256), die ev. in Ölsäure löslich sind. Sämtliche Stempelfarben werden zum Gebrauch auf Stempelkissen übertragen, von denen sie durch den Stempel entnommen werden. Diese Stempelkissen bestehen aus einer imprägnierten, d. h. nicht mehr saugfähigen Holz- oder Pappunterlage, worauf als Farbträger eine Filzaufgabe durch ein darüber gespanntes Baumwollgewebe festgehalten wird. Um die Stempelkissen vor dem Verstauben zu schützen, werden die Kissen in ein entsprechend großes Blechkästchen eingesetzt. Bei der Zusammenstellung von ölhaltigen Stempelkissenfarben ist die richtige Wahl der Ölmenge eine Hauptbedingung, da andernfalls die Stempelabdrücke leicht einen unangenehmen Fettrand erhalten.

Für Gummistempel. Nach DIETZ (Manual 1913, 524, 550): 2 Tl. Methylviolett und 15 Tl. gelbes Dextrin werden warm in 15 Tl. destilliertem Wasser gelöst; man fügt 70 Tl. Glycerin hinzu und ergänzt das verdunstende Wasser wieder. Nach BUCHHEISTER (Vorschr.-Buch 1898, 312): 45 Tl. Lampenruß, 20 Tl. Gummi arabicum, 20 Tl. Glycerin und 15 Tl. Wasser werden durch anhaltendes Reiben auf das innigste vermischt.

Für Metallstempel: 3 Tl. fettlösliches Anilinblau werden mit 5 Tl. roher Ölsäure innig verrieben und unter Erwärmen auf 40° mit 95 Tl. Ricinusöl versetzt. An Stelle des Anilinblaus können andere fettsäure Salze von basischen Farbstoffen benutzt werden.

Nach W. REISSIG soll besonders zum Abstempeln von Brief- und Stempelmarken (ELSNERS Chem.-techn. Mittl. 32, 115) ein Gemisch von 20 Tl. gekochtem Leinölfirnis, 6 Tl. feinstem Lampenruß und 2-5 Tl. Eisenchlorid dienen.

Die sog. dauernden Stempelkissen enthalten nach HELFERICH (Manual 1913, 525) eine mit Anilinfarben gefärbte Stempelkissenmasse, die aus Pflanzenleim und Glycerin besteht.

Stempelkissenmasse: 35 g Agar-Agar werden mit 300 g Wasser aufgekocht, die durch Tuch filtrierte Lösung mit 600 g Glycerin (spez. Gew. 1,23) versetzt und mit Wasser auf 1000 g verdünnt. Die Masse erstarrt beim Erkalten.

Violettes Stempelkissen: 1000 g Stempelkissenmasse werden in kleine Stücke zerschnitten, in einer Schale durch Erhitzen auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 60 g Methylviolett unter Rühren bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die Lösung gießt man in Blechkästen, in denen sie erstarrt, überzieht die Kästen mit Mull oder Schirting und leimt sie in den Stempelkästen fest.

Als einer besonderen Art Stempelfarben sei der Fleischstempelfarben gedacht, welche unter Verwendung ungiftiger Farben hergestellt sein müssen. Näheres s. EDELMANN, Über Fleischstempelfarben, *Deutsche Tierärztl. Wochenschau* 1898, Nr. 10. Zu ihrer Herstellung kann das *D. R. P.* 105 107 (1897) von A. LEONHARDI, Dresden, dienen, nach welchem als Farbstoffe sog. Fettfarben, als Lösungsmittel flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol u. s. w., und als Verdünnungsmittel Heres, Terpene, feste Kohlenwasserstoffe, feste Fette, Fettsäuren, feste Alkohole, Ester u. s. w. verwendet werden.

Rote Fleischstempelfarbe: 5-20% rote Fettfarbe, 5% Kolophonium, 75-90% Benzin. Es können auch blaue, gelbe, braune, schwarze, violette Farben verwendet werden.

5. Wäschezeichentinten und -stempelfarben. Sie sollen dazu dienen, Gewebe, welche dem Wasch- und Bleichprozeß unterworfen werden, dauerhaft zu markieren; sie müssen möglichst allen üblichen Wasch- und Bleichmitteln widerstehen. Das einzige Material, welches dieser Forderung als färbendes Mittel eigentlich vollkommen entspricht, ist die Kohle, d. h. der Ruß. Deshalb sind die bereits erwähnten, mit Ruß bereiteten Stempelfarben bei entsprechender Zusammensetzung meist auch als gute Wäschestempelfarben zu verwenden. Im übrigen basieren die meisten Vorschriften zur Herstellung von Wäschezeichentinten entweder auf der Verwendung von Silbernitrat oder auf der Bildung von Anilinschwarz durch Wechselwirkung von Kupfersalzen und salzsaurem Anilin. Bei Anwendung der Anilinschwarz-tinte wird die Faser leicht brüchig (Salzsäurewirkung), weshalb fast nur die Silber-tinte, ev. unter Zusatz von etwa Ruß, benutzt wird.

Silber-Wäschestempelfarbe: 5 Tl. Silbernitrat, 10 Tl. Ammoniakflüssigkeit (10%), 5 Tl. arabisches Gummi, 7 Tl. Natriumcarbonat und 12 Tl. destilliertes Wasser werden gemischt und erwärmt, bis die Flüssigkeit schwarz wird. Die Tinte kann sowohl als Wäschestempelfarbe als auch zum Schreiben mit einer Kieffeder benutzt werden. Die Wäschestücke müssen entweder geplättet werden oder 1 Monat vor der Benutzung liegen bleiben, damit die Silberabscheidung vollständig wird (GUILLER, *Dinglers polytechn. Journ.* 1851, 70; *Pharmaz. Ztg.* 1902, Nr. 51; 1910, Nr. 45).

Anilinschwarz-Wäschestempelfarbe: 20 Tl. Kupfersulfat und 30 Tl. salzsaures Anilin werden, jedes für sich, fein gerieben und sorgfältig mit 10 Tl. Dextrin vermischt. Diese Mischung wird mit 5 Tl. Glycerin und der nötigen Menge Wasser vermischt.

6. Mineraltinten, Metalltinten, Glastinten. Sie besitzen nur geringes Interesse und bestehen aus unlöslichen Pigmenten, wie Zinkweiß u. s. w., die in einer Auflösung von Gummi arabicum in Wasser oder Schellack in Boraxlösung suspendiert sind. Auch Lösungen von Kupferoxydammoniak, erhalten durch Behandlung von Kupferacetat mit Ammoniak, sind als Tinte empfohlen worden. Ebenso eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure.

Metalltinten, Bronzetinten, sind Tinten, die aus einer Suspension von Bronze-farben (s. Bd. II, 542) in einer Lösung von Gummi arabicum bestehen.

Glastinten dienen dazu, Schriftzüge auf Glas durch Mattätzung sichtbar zu machen. Sie enthalten als wirksamen Bestandteil Flußsäure bzw. deren saure Salze. Brauchbar ist ein Gemisch von saurem Ammoniumfluorid, gefälltem Bariumsulfat und Flußsäure. Vgl. auch die in Bd. V, 772, gegebenen Vorschriften, ferner *D. R. P.* 148 724, 247 681 sowie *Sprengsaal* 1912, 542.

7. Autographie- und Lithographietinten. Siehe Graphische Farben, Bd. V, 61; s. auch B. WALTHER, a. a. O.

8. Geheimtinten. Diese, auch sympathetische Tinten genannt, sind Schreibflüssigkeiten, deren Schriftzüge nicht sichtbar sind, sondern erst durch Erwärmen oder Anwendung chemischer oder physikalischer Hilfsmittel zum Vorschein kommen.

Eines der ältesten für diesen Zweck angewendeten Mittel ist entrahnte Milch. Die damit hergestellten, auf weißem Papier unsichtbaren Schriftzüge können durch Platten mit einem Bügeleisen sichtbar gemacht werden, wobei die in der Milch enthaltenen organischen Substanzen sich unter Dunkelfärbung rascher zersetzen als die Cellulose des Papiers. Für den gleichen Zweck wurde, besonders während des Krieges, um aus Gefangenenlagern oder zu Spionagezwecken Nachrichten zu übermitteln, Speichel und stark mit Wasser verdünnter Urin benutzt. Die damit hergestellten Schriftzüge können sehr leicht durch Platten oder zweckmäßiger durch Überstreichen mit Silbernitratlösung und darauffolgende Belichtung des entstandenen Silberchlorids geschwärzt und sichtbar gemacht werden. Es gelingt aber auch, die mit Wasser geschriebenen Schriftzüge zu entwickeln und lesbar zu machen, indem man den betreffenden Brief mit Tinte bestreicht und rasch mit Filtrierpapier abtrocknet, wobei die Wasserschicht stärker als das Papier angefärbt und dadurch leserlich wird. Ein außerordentlich empfindliches Mittel, um jede auf gewöhnliche Art hergestellte Geheimschrift sichtbar zu machen, besteht darin, das betreffende Schriftstück unter eine Glasdecke oder in einen gut schließenden Kasten einzulegen, in dem sich einige Gramm Jod befinden. Das Jod verdampft und setzt sich an den mit Wasser oder irgend welchen wasserigen Flüssigkeiten beschriebenen Stellen in erster Linie an. Diese Jodmethode ist sehr scharf und gestattet auch, Fingerabdrücke sichtbar zu machen.

Es ist selbstverständlich, daß all die Reaktionen, welche auf der Bildung von gefärbten Verbindungen beruhen, für Geheimtinten benutzt werden können. Schreiben mit Ferrichlorid, Entwickeln mit Ferrocyanium, Schreiben mit Pleiacetat, Entwickeln mit Schwefelammonium, Schreiben mit einem Phenol, Naphtholsulfosäure u. s. w., Entwickeln mit diazotiertem p-Nitroanilin. Jedoch sind derartige Substanzen natürlich sehr leicht auf dem Papier nachzuweisen. Man kann auch mit einer sehr verdünnten Lösung von Ammoniumvanadat schreiben und die Schriftzüge als Anilinschwarz entwickeln. Auch kolloidale Silberlösungen in außerordentlich starker Verdünnung können zum Schreiben benutzt und auf photographischem Wege entwickelt werden.

9. Schreibmaschinenfarben. Diese dienen zum Imprägnieren des Farbfilzes der Schreibmaschine oder des Farbbandes bzw. Farbtuches¹. Die hierfür in Betracht kommenden Farben dürfen die Metalltypen weder angreifen noch verstopfen. Die zum Tränken der Farbbänder bzw. Farbfilze dienenden Farben muß man einteilen in nichtkopierende (record) und kopierende. Daneben kommen noch hektographische, lithographische Farben und solche zum Anfertigen von dokumentarischen Schriftstücken vor. In der Hauptsache bestehen diese Farben aus Anreibungen von Anilinfarbstoffen und Anilinfarblacken, bei Urkundenfarben auch Ruß, mit Ölen, Fetten und Fettsäuren. Von dem früher verwendeten Zusatz von Glycerin ist man wohl meist abgekommen, da durch die wasseranziehende Kraft des Glycerins die mit derartigen Farben hergestellten Farbbänder zu sehr den atmosphärischen Einflüssen der Luft unterworfen sind und ein gutes Farbband doch unter allen klimatischen Verhältnissen gleich gut verwendbar sein soll. Ein Hauptfordernis für die Schreibmaschinenfarben ist die möglichst feine und innige Verreibung des Farbstoffs mit den Ölen, am besten kolloidale Lösungen. Der Verreibungsprozeß unterliegt deshalb in der

¹ Über die Herstellung der ähnlich zusammengesetzten Durchschlagepapiere für Schreibmaschinen macht B. WALTHER, *Chem.-Ztg.* 1921, 287, einige Angaben, auf die verwiesen wird.

Praxis der mikroskopischen Kontrolle, da die Feinheit der Farben bestimmend ist für das so lästige Verstopfen der Schreibmaschinentypen, was unsaubere Schrift, zumindest häufigeres Reinigen der Typen bedingt. Zur Verreibung der Farbbandfarben bedient man sich der in der gesamten Farbenindustrie gebräuchlichen Walzwerke, welche aus einem System von 3 Granitwalzen oder Stahlwalzen mit oder ohne Wasserkühlung bestehen.

Nach B. WALTHER (*Chem.-Ztg.* 1920, 170) wird zur Herstellung einer schwarzen Schreibmaschinenfarbe wie folgt verfahren: 10 Tl. feinsten Ruß und 10 Tl. völlig geruchfreies Vaseline (oder weniger gut dickflüssiges Mineralöl mit einem Zusatz von 5–10% Ceresin) werden auf der Walzenmühle aufs beste verrieben, 5 Tl. einer Lösung von Nigrosinbase in Ölsäure 1:2 zugesetzt und nochmals auf der Mühle durchgearbeitet.

Bunte, kopierfähige Schreibmaschinenfarben werden durch inniges Verreiben von basischen Farbstoffen, wie Methylviolett, Methylenblau oder Safranin mit Vaseline, hergestellt. Die damit erhaltene Schrift ist stumpf, erlangt aber nach dem Kopieren den richtigen Ton, da hierbei die Farbstoffkryställchen sich lösen und die wässrige Lösung das Papier anfärbt. Mit den so hergestellten Schreibmaschinenfarben werden nun Filz oder Bänder aus Baumwolle getränkt.

Das am meisten und mit bestem Erfolg für die Herstellung von Farbbändern verwendete Rohmaterial ist und bleibt die Baumwolle; doch sind auch Farbbänder aus Seide, Halbseide u. s. w. im Handel aufgetaucht. Die ungefärbten Rohbänder kann man in 2 Hauptgruppen einteilen, u. zw.: 1. in solche, welche von Haus aus in den für die verschiedenen Maschinensysteme erforderlichen Breiten, 6–38 mm, gewebt werden, sog. Webkantenbänder, und 2. in solche, welche aus breiten Stoffbahnen durch Spezialrollenschneidmaschinen in der nötigen Breite herausgeschnitten werden und deren Kanten während des Schneidprozesses gleichzeitig durch geeignete Leimung befestigt werden, die sog. Schnittkantenbänder.

Darüber, welcher Art der Rohbänder der Vorzug zu geben ist, bestehen sowohl in Fabrikanten- wie in Verbraucherkreisen geteilte Meinungen. Als feststehend dürfte jedoch zu bezeichnen sein, daß ein sachgemäß geleimtes Schnittkantenband in der Gebrauchsfähigkeit einem Webband nicht nachsteht. Andererseits können Schnittkantenbänder begrifflicherweise in viel exakterer Breite hergestellt werden als Webkantenbänder, wo dieses Moment von der Zuverlässigkeit des betreffenden Webers abhängt. Auch ist die Gleichmäßigkeit der Gewebestruktur in breiteren Bahnen meist eine größere als in Breiten von wenigen Millimetern, welche in größerer Zahl nebeneinander gleichzeitig hergestellt werden, wobei Unregelmäßigkeiten in der Webung leichter übersehen werden als in einer breiten Stoffbahn. Jedenfalls stellt man an ein gutes Farbband die Forderung, daß es auf seiner ganzen Länge von genau gleicher Breite sei, da sonst Störungen in der Schreibmaschine entstehen, und ferner muß das Gewebe von gleichmäßigster, dichter Struktur sein, wenn damit ein sauberer, klarer Typenabdruck erzielt werden soll. Vor der Weiterverarbeitung der Rohbänder werden sie, die Schnittkantenbänder natürlich vor dem Schneiden, einem Wasch- bzw. Entschlichtungsprozeß unterworfen, da es für die Farbeaufnahmefähigkeit der Rohbänder von großer Bedeutung ist, daß die Gewebe möglichst vollkommen von den Spinnölen und den oft beträchtlichen Mengen von Appreturstoffen befreit werden. Nach dem Trocknen ist es ratsam, die Rohbänder längere Zeit in einem Trockenraum zu lagern, da ja bekanntlich Baumwolle stark hygroskopisch ist und selbst Spuren von Feuchtigkeit die Farbeaufnahmefähigkeit der Farbbänder ungünstig beeinflussen, wodurch wieder die Gebrauchsfähigkeit des fertigen Farbbandes, welches ja gewissermaßen das Farbreservoir für die Schreibmaschine darstellt, herabgesetzt wird.

Der wesentlichste Teil der Farbbandfabrikation ist hiernach die Tränkung oder Einfärbung der Farbbänder. Die zahlreichen hierzu dienenden im Handel befindlichen Konstruktionen lassen sich nach 2 Gesichtspunkten einteilen, u. zw. hat man zu unterscheiden: das sog. Tauchsyst., nach welchem die älteren Maschinen gebaut sind, und das Drucksyst., welches bei fast allen moderneren Maschinen angewendet ist.

Nach dem Tauchsystem wird das Rohband von der Abwicklung in einen Farbbehälter geführt, wo es sich mit Farbe belädt. Darauf wird es zwischen zwei zumeist Stahlwalzen, von der überschüssigen Farbe wieder befreit. Diesem System haftet der Nachteil an, daß das Gewebe der Farbbänder und besonders die Kanten der Webänder durch die starke Pressung der Abquetschwalzen leicht zermalmt, zum mindesten zermüht wird, was die Lebensdauer der Farbbänder beeinträchtigt.

Diesen Übelstand vermeiden die modernen Universal-Farb-Band-Imprägniermaschinen nach dem Druckverfahren. Hier erhält wie aus Abb. 1 ersichtlich, das von der Abwicklung kommende, auf einem Stahlzylinder festgelagerte Farbband durch Gummidruckringe von einem oder nacheinander von mehreren Zweiwalzenfarbwerken eine genau zu bemessende Farbmenge. Darauf läuft das Band über einen genau gleichen zweiten Zylinder und wird in derselben Weise von der Rückseite gefärbt. Durch entsprechende Regulierung der Farbmenge, des Druckes des auftragenden Gummiringes bzw. durch mehrmaliges Einfärben des Farbbandes läßt sich jede der für die verschiedenen Schreibmaschinensysteme erforderlichen Tränkungen leicht ohne Schädigung des Bandgewebes erzielen. Außerdem ist es allein nach dem Druckverfahren möglich, die in den verschiedensten Zusammenstellungen vorkommenden zwei- und mehrfarbigen Farbbänder herzustellen.

Die zumeist in Längen von 250–500 m eingefärbten Farbbänder werden zuletzt durch Hand- oder auch durch maschinell angetriebene Spulmaschinen mit Meßeinrichtung auf die Spulen der zahlreichen unterschiedlichen Schreibmaschinen aufgewickelt. Für die sog. Kleinschreibmaschinen kommen die Farbbänder in Längen von etwa 4 m, für die Vollschriftmaschinen in Längen von meist 10 m, in Stanniol verpackt, in Blechdosen in den Handel.

Literatur: E. ANDÉS, Schreib-, Kopier- und andere Tinten. Wien und Leipzig. — HINRICHSSEN, Die Untersuchung der Eisengallustinten. Stuttgart. — S. LEHNER, Die Tintenfabrikation. Wien und Leipzig. — SCHLUTTIQ und NEUMANN, Die Eisengallustinten. Dresden. H. v. Haasy.

Tintenblau H (Geigy) ist ein gut löslicher, ausgiebiger, nicht absetzender Tintenfarbstoff aus der Klasse der Wasserblau; ähnlich ist Tintenblau BJTBN 80 (I. G.); ferner Tintenechschwarz A extra (I. G.). Ristenpart.

Titan, Ti, Atomgewicht 47,90, ist im reinen Zustande ein weißes, silberglänzendes, hexagonal kristallisierendes Metall, Schmelzp. 1795°, sehr hart und brüchig, bei Rotglut schmiedbar, D 4,51. In feiner Verteilung bildet Titan ein amorphes, dunkelgrau bis schwarz gefärbtes Pulver. D 4,5. Es ist paramagnetisch. An der Luft ist das Metall ziemlich beständig. Mit Sauerstoff reagiert es bei 610° unter Erglühen, zu Titandioxyd verbrennend. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu nitridhaltigem Dioxyd. Mit reinem Stickstoff reagiert es schon bei 800° unter starker Wärmeentwicklung zu Titanitrid. Es absorbiert, fein verteilt, Wasserstoff. Mit Chlor liefert es bei etwa 350° Titantrichlorid, mit Kohlenstoff bildet es ein Carbid. Das Metall zersetzt schon bei 100° Wasser in geringem Umfang, heftig bei Rotglut. Es löst sich in heißer Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Titantrichlorid, in Schwefelsäure unter Entbindung von Schwefeldioxyd. Von Salpetersäure wird es zu Metatitansäure oxydiert.

Die Darstellung von reinem Titan ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Nach W. BORCHERS und W. HUPPERTZ (D. R. P. 150 557; vgl. Metallurgie 1904, 362 ff.) erhält man pulveriges Metall, wenn man Titandioxyd in einem Calciumchloridbade der Schmelzelektrolyse unterwirft. J. KÖNIGSBERGER und K. SCHILLING (Physikal. Ztschr. 9, 347 [1908]) stellten durch Elektrolyse von geschmolzenem Rutil zwischen Kohlenelektroden ziemlich reines, kompaktes Metall her. H. MOISSAN erhielt im elektrischen Ofen ein mit nur wenig Kohlenstoff verunreinigtes Titan (B. 28, Ref. 813 [1895]). NILSON und PETTERSSON (Ztschr. physikal. Chem. 1, 28 [1887]) erhielten Titan von 95% durch Erhitzen von 500 Tl. Titantrichlorid mit 245 Tl. Natrium in einer Eisenbombe. Die bei Rotglut einsetzende Reaktion entwickelt so viel Wärme, daß das Metall größtenteils schmilzt. Reines Metall wird durch thermische Zersetzung der Jodide durch Abscheidung aus der Gasphase in einer Wasserstoffatmosphäre an einem dünnen Wolframdraht erhalten (ARKEI und BOER, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 345).

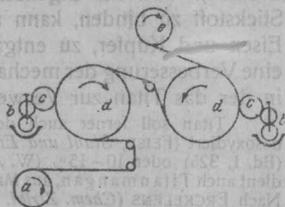


Abb. 1. Farbband-Imprägniermaschine nach dem Druckverfahren. a Rohbandabwicklung; b Zweiwalzenfarbwerk; c Druckring; d Druckzylinder; e Farbbandaufwicklung.

Die Verwendung des reinen Metalls ist geringfügig. Die WOLFRAMLAMPEN AKT. GES. verwendet es, um letzte Gasreste (Stickstoff und Sauerstoff) aus evakuierten Gefäßen (Glühlampen, RÖNTGEN-Röhren, DEWAR-Gefäße) zu entfernen (D. R. P. 246 264). Von der Eigenschaft des Titans, bei erhöhter Temperatur Sauerstoff und Stickstoff zu binden, kann man Gebrauch machen, um gewisse Metalle, namentlich Eisen und Kupfer, zu entgasen und von Oxyden zu befreien, wodurch gleichzeitig eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht wird. Die geeignetste Form, in der das Titan zur Verwendung gelangt, ist die des Ferrotitans (s. Bd. IV, 316).

Titan soll ferner auch den Kupferguß verbessern, indem es das vorhandene Kupferoxydul desoxydiert (FEISE, *Stahl und Eisen* 28, 697), und wird zu diesem Zwecke als Legierung mit 6–7% (Bd. I, 325) oder 10–15% (W. A. DYES, *Chem.-Ztg.* 42, 356 [1918]) gebraucht. Ähnlichen Zwecken dient auch Titanmangan, aus Mangan-dioxyd und Titan-dioxyd aluminogenetisch gewonnen (Bd. I, 320). Nach ERCKELENS (*Chem. Ztbl.* 1923, IV, 203, 797) ergibt sich aus dem Zustandsdiagramm $Al-Ti$ bei 30,7% Ti eine Verbindung Al_4Ti . Infolge schlechter Festigkeitseigenschaften und Bearbeitungs-
r
öglichkeiten sind Legierungen zwischen 0,5 und 1% Titan für technische Zwecke ungeeignet. Titan-zusatz als Raffinationsmittel verursacht eine erhebliche Festigkeit, Dehnung, Härte, bessere Walzbarkeit und höhere Säurebeständigkeit. Der günstige Einfluß des Titans auf Aluminium scheint auf Vertreibung des im Aluminium vorhandenen N und O zu beruhen. Auch MANCHOT und LEBER (*Ztschr. anorgan. Chem.* 150, 26) untersuchten die Verbindungen von Titan mit Aluminium. Sie fanden die Legierung Al_4Ti . Über Legierungen des Titans mit Magnesium s. D. R. P. 361 086. Eine zusammenfassende Arbeit über Ferrotitan, Cuprotitan und Mangan-titan bringt ZEPF (*Metallbörse* 13, 1180).

Mit Silicium zusammengeschmolzenes Titan wird als elektrischer Heizkörper empfohlen (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEM. IND. und W. NERNST, D. R. P. 164 802).

Titan findet mit Zirkon, Hafnium und Thor zusammen seinen Platz im periodischen System in der 4. Gruppe, im Anschluß an Silicium, Germanium und Zinn. Während Zr , Hf und Th nur 4wertig auftreten können, fungiert Titan in einer Anzahl von Verbindungen auch 2- und 3wertig. Die sauren Eigenschaften des 4wertigen Titans sind nur schwach ausgeprägt. Alkalititanate werden durch Wasser völlig hydrolysiert, sind daher auch in konz. Laugen nur wenig löslich. In kalter Soda- und Kaliumcarbonatlösung sind sie ebenfalls nur wenig löslich, dagegen wirken Bicarbonate vorübergehend etwas lösend. Krystallisierte Alkalititanate können aus Lösungen nicht erhalten werden (AUGER, *Compt. rend. Acad. Sciences* 177, 1302). Die basische Natur des Titan-dioxyds ist etwas ausgeprägter. Es bildet z. B. gut definierte Salze mit starken Säuren, z. B. Titanylsulfat, $TiO \cdot SO_4$; doch auch diese scheiden schon beim Kochen ihrer wässrigen Lösung alles Titan als TiO_2 ab. Im Titan-tetrachlorid zeigt das Titan völlig metalloiden Charakter. Stärker treten die positiven Eigenschaften des 3wertigen Titans hervor. Die Salze vom Typus TiX_3 ähneln im allgemeinen den entsprechenden Vanadm- und Chromverbindungen. Das 3wertige Titan bildet Sulfate, komplexe Schwefelsäuren und wohldefinierte Alaune.

Geschichtliches. Die 1791 von GREGOR im Menazanit aufgefunden und als neu erkannte Titansäure wurde 1794 von KLAPROTH im Rutil nachgewiesen. Letzterer erforschte auch die chemischen Umsetzungen des Titans genauer; H. ROSE erweiterte sie 1821. F. WÖHLER fand 1849, daß die für Titanmetall gehaltenen kupferroten und bronzefarbenen „Hochofenwürfel“ teils Titanitrid, teils Kohlenstoffsticktitan sind. Das Metall wurde 1895 von H. MOISSAN im elektrischen Ofen annähernd rein erschmolzen.

Vorkommen. Titan ist in Form von Verbindungen auf der Erde weit verbreitet. Sie bilden 0,4% der Erdkruste. Nilschlamm (bei 100° getrocknet) enthält z. B. 1,3–2,5% TiO_2 . Als Titan-dioxyd, TiO_2 , wohl besser als Titan-titanat, TiO_4Ti , aufgefaßt, bildet es die kristallographisch verschiedenen Formen des Rutils, Brookits und Anatas, die sich oft begleiten. Rutil kristallisiert ditetragonal-bipyramidal. Er ist meist rötlichbraun bis rot, aber manchmal auch gelblich sowie bläulichschwarz gefärbt, metallglänzend. D 4,18–4,25; Härte 6–6,5. Vorkommen namentlich in Glimmerschiefen, ferner in Phylliten und Tonschiefen, oft in Verwachsung mit Quarz. Hauptfundorte sind Schweden, Norwegen, Tirol, Schweiz und Nordamerika. Der Gehalt an TiO_2 beträgt gewöhnlich 70–95%. Technisch verwertbare Vorkommen dieser Art sind aber selten. Brookit kristallisiert rhombisch-bipyramidal. Farbe gelbbraun bis rötlich. D 4,12–4,23; Härte 5,5–6. Vorkommen in Tirol, Schweiz, Siebenbürgen, Frankreich, Ural, Nord- und Südamerika, besonders Brasilien.

Anatas, braun bis blau und schwarz gefärbt, *D* 3,82–3,95, nach dem Erhitzen (Umwandlung in Rutil) 4,16–4,25. Vorkommen selten, in den Alpen, Frankreich und England.

Weiter findet sich Titan sehr oft in Eisenerzen, besonders im Titaneisen, FeTiO_3 (52,6% TiO_2), das in Norwegen, Madagaskar, Canada und den Vereinigten Staaten vorkommt. Das technisch wichtigste Titanmaterial ist der Ilmenit, ebenfalls ein Titaneisen mit etwa 35% TiO_2 , *D* 4,56–5,21, Härte 5–6. Die Hauptmenge kommt z. Z. aus Britisch-Indien, aus dem Staate Travancore, wo er zusammen mit Monazit vorkommt. Der zweitbedeutendste Produzent ist Norwegen mit 7948 *t* im Jahre 1928. Canada im Jahre 1929 2493 *t* Ilmenit produziert. Weitere Produzenten sind Senegal, Brasilien, die Vereinigten Staaten und die Tschechoslowakei, die 1928 1805 *t* Titanerze ausführen (*Chem.-Ztg.* 44, 995; *Chemische Ind.* 1931, 32).

Titanit, Calciumsilicotitanat, CaTiSiO_5 (41,5% TiO_2), ist in der Schweiz und in Norwegen ziemlich häufig. Schließlich ist noch Euxenit (Bd. IV, 441) zu erwähnen, ein Niobat-Tantalat-Titanat seltener Erden. Auch Bauxit (Bd. I, 297) enthält häufig erhebliche Mengen Titan, die bei der Verarbeitung auf Aluminiumhydroxyd (Bd. I, 304) Verluste an Ätznatron verursachen.

Verarbeitung der Rohstoffe. Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Titanverbindungen ist heutzutage Ilmenit; der Weltverbrauch an Ilmenit dürfte 1931 etwa 100 000 *t* betragen haben. Der früher verwendete Rutil kommt wegen seines zu hohen Preises kaum mehr in Betracht. Man verarbeitet die Erze meist auf Titandioxyd, das sowohl als solches gebraucht wird, als auch den Rohstoff für andere Titanverbindungen darstellt. Bei der Verarbeitung von Ilmenit wird eine möglichst weitgehende und wohl auch wirtschaftliche Trennung des Titans vom Eisen und der Gangart zu erzielen gesucht. Übrigens trachtet man, die Erze durch mechanische bzw. magnetische Aufbereitung — noch vor dem chemischen Angriff — an *Ti* möglichst anzureichern. Von den wichtigsten Aufschlußverfahren sind je nach Wahl des aufschließenden Mittels folgende zu erwähnen:

1. Saurer Aufschluß (Schwefelsäureverfahren). Von allen Verfahren besitzt dieses wohl die größte Bedeutung und wird auch von den wichtigsten Erzeugern angewendet. Es wurde zunächst in Norwegen ausgearbeitet und wird auch deswegen norwegisches Verfahren genannt. Prinzipiell arbeitet man derart, daß man durch Behandlung des möglichst feinkörnigen Ilmenits mit konz. Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur sowohl das gesamte Eisen als auch den größten Teil des Titans in Form von wasserlöslichen, schwefelsauren Salzen erhält; die Trennung des Titans vom Eisen besteht dann in der Abscheidung der Titansäure aus der Lösung durch hydrolytische Spaltung (s. weiter unten).

Die Arbeitsbedingungen (Konzentration der Säure und deren Menge, Temperatur u. s. w.) können stark variieren, wobei unter anderem zu berücksichtigen ist, daß nicht alle Ilmenitsorten sich für ein bestimmtes Verfahren eignen. Die Menge der angewandten Schwefelsäure beträgt im allgemeinen 2 *Mol.* H_2SO_4 auf 1 *Mol.* TiO_2 . Die Temperatur ist bis zu einem gewissen Maße von der Konzentration der angewandten Säure abhängig; normalerweise verwendet man 80 bis 100% ige H_2SO_4 und Temperaturen zwischen 160 und 190°. Nach *A. P.* 1504 669 (BLUMENFELD) erfolgt der Aufschluß zunächst bei mindestens 130°, dann bei höchstens 220°; nach Zusatz von so viel Wasser, daß eine 15–20% TiO_2 enthaltende Lösung entsteht, wird diese der Hydrolyse unterworfen. Im *A. P.* 1 655 940 (J. D'ANS und F. SOMMER) ist die Verwendung konz. Schwefelsäure, im *D. R. P.* 478 136 der NATIONAL METAL AND CHEMICAL BANK, LTD., im *E. P.* 256 734 v. P. A. MACKAY die Verwendung von Oleum beschrieben, wobei im letzteren Falle keine Wärmezufuhr notwendig ist. Nach *E. P.* 288 569 (TITAN PIGMENT CORP.) erfolgt der Aufschluß mit konz. Schwefelsäure ebenfalls ohne äußere Anwärmung, wobei die Reaktion durch Zuführen von Wasser oder Wasserdampf eingeleitet wird und die