

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 293—296

Aufsatzteil

11. Dezember 1917

## Über Verwendungsmöglichkeiten, Materialbegriffe, Echtheitsbegriffe und Echtheitseigenschaften der Pigmente, insbesondere solcher, die aus Teerfarbstoffen hergestellt sind.

Von Dr. PAUL KRAIS, Tübingen.

(Fortsetzung v. S. 291.)

Nach A. Eibner<sup>4)</sup> sind die Deck- und Lasurfähigkeit der Farbstoffe hauptsächlich: 1. Wirkungen ihrer stofflichen (physikalischen) Beschaffenheit, nebensächlich. 2. Wirkungen der Form, in die sie gebracht sind (Pulver). Aus seinen Ausführungen ergeben sich ungefähr folgende Leitsätze:

- a) Es gibt weder absolut durchsichtige, noch absolut undurchsichtige Stoffe.
- b) die Durchsichtigkeit eines Stoffes kann sehr verschieden sein, je nachdem er im ganzen Stück oder als Pulver betrachtet wird.
- c) die Ursachen des Deckvermögens sind bei weißen und hellen bunten Farben der Hauptsache nach andere als bei dunklen und schwarzen.
- d) Farbstoffpulver haben größere Deckfähigkeit als die aus ihnen hergestellten, mit Bindemittel verriebenen Farben. Die Größe dieser Verminderung ist abhängig von dem Lichtbrechungsvermögen des Bindemittels und seiner Menge.
- e) Ein Farbstoff kann deckend wirken 1. durch Zurückwerfen; 2. durch Verschlucken des Lichts; 3. durch beide Vorgänge zusammen.
- f) Schwarz ist naturgemäß die deckendste aller Farben, da es durch Vernichtung<sup>5)</sup> des Lichts entsteht.
- g) Die Ursache der Deckwirkung bei weißen und hellbunten Farben ist eine ganz andere, als bei Schwarz, sie ist eine Folge des spez. Gewichts, d. h. der Verschiedenheit der Dichte der Farbstoffe, wodurch sie dem Durchgang des Lichts einen verschiedenen starken Widerstand entgegenzusetzen.
- h) Zum hohen spez. Gewicht muß aber noch eine bestimmte Struktur des Farbstoffes hinzukommen, damit er deckt. Je feiner das Pulver, desto besser die Deckfähigkeit.
- i) Deckvermögen und Färbvermögen sind nur beim Weiß annähernd identische Begriffe.

Ziemlich kurz und unbestimmt drücken sich G. Zerr und R. Rübenkamp<sup>6)</sup> aus. Nach ihnen deckt eine Farbe um so kräftiger, je weniger krystallinisch ihre molekulare Beschaffenheit ist, d. h. je mehr sie sich dem amorphen Zustand nähert. Die spezifische Schwere kommt dabei nicht in Betracht.

(Beispiel: Ruß.)

E. Valenta<sup>7)</sup> äußert sich etwa wie folgt: Das spez. Gewicht, die Form und Größe der einzelnen Farbpartikel, ferner der Umstand, ob sie krystallinisch oder amorph sind, ob sie mehr oder weniger undurchsichtig sind, alle diese Faktoren spielen bei der Frage der Deckfähigkeit eine Rolle. Bei weißen und bunten Mineralfarben steht das Deckvermögen meistens im direkten Verhältnis zur Dichte.

In der Fachliteratur haben sich seit 1910 mehrere Autoren zur Frage geäußert, so F. Gademann<sup>8)</sup>, Hauser<sup>9)</sup>, ferner sehr eingehend von Hoek<sup>10)</sup>, auf dessen Arbeit hin eine lebhafte Debatte entstand, an der sich hauptsächlich Sacher<sup>11)</sup> beteiligte, wobei recht große Widersprüche zutage traten, ohne daß eine Klärung erfolgt wäre. Nach W. Thompson<sup>12)</sup> er-

klärte der Ausschuß der American Soc. of Testing Materials die Ausdrücke Deckvermögen und Undurchsichtigkeit wie folgt:

Deckvermögen ist das Vermögen eines Farbstoffes, beim Gebrauch eine damit überzogene Oberfläche optisch zu verdunkeln.

Undurchsichtigkeit ist die Verhinderung direkter Übertragung sichtbaren Lichts durch einen Stoff, verglichen an Schichten gleicher Dicke. Thompson stellt als Undurchsichtigkeitskoeffizienten das Maß des Lichtes auf, das durch eine 0,01 mm dicke Schicht, auf eine Flächeneinheit bezogen, durchgelassen wird, und empfiehlt, bei Vergleichen nicht die Gewichts-, sondern die Volumverhältnisse zwischen Farbstoff und Bindemittel zugrunde zu legen. Da nach dem bereits Gesagten aber die Undurchsichtigkeit durchaus nicht der einzige Grund für das Deckvermögen ist, erscheint diese Anschauung nicht weitgreifend genug. Wilh. Ostwald hat nun neuerdings<sup>13)</sup> die Frage nochmals behandelt; er bezeichnet mit Deckkraft die Anzahl von Quadratzentimeter Fläche, die mit einem Gramm des Pigments derart gedeckt werden kann, daß die Unterlage nicht mehr durchscheint. Hierbei ist vorausgesetzt, daß man überhaupt nur bei solchen Pigmenten von Deckkraft reden kann, die zerstreuend auf das Licht wirken, wobei die Ursachen wesentlich in den Brechungskoeffizienten der betreffenden Pigmente liegen. (Dies kann also nur für weiße und hellbunte Pigmente gelten. Vgl.)

Ferner sagt Ostwald, daß diese Deckkraft wesentlich von der Korngröße abhängt, indem sie bei einer bestimmten Feinheit des Korns ihr Maximum erreicht, bei noch feinerer Verteilung, wenn die Korngröße in die Nähe der Dimensionen einer Lichtwellengröße gelangt, wieder abnimmt, um bei ultramikroskopischen Abmessungen schließlich fast vollständig zu verschwinden. — Man sieht aus dieser kurzen Übersicht, daß die Ansichten über den Begriff des Deckvermögens noch ziemlich weit auseinandergehen. Es sind eben sehr viele Faktoren zu berücksichtigen; vielleicht müßte man auch die natürliche Krystallform und den relativen Flächenreichtum der Krystalle noch mit in Betracht ziehen.

Die Bestimmung des Deckvermögens ist vorderhand auf den Vergleich und auf erfahrungsgemäße Prüfungsmethoden beschränkt.

Wie diese Bestimmung auszuführen ist, darüber finden sich in der Literatur verschiedene Angaben<sup>14)</sup>.

Wenn es sich um eine sorgfältige Vergleichung zweier Farbstoffe in bezug auf ihr Deckvermögen handeln soll, muß eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln und Möglichkeiten berücksichtigt werden, die wir kurz zusammenfassen wollen:

1. Beide Proben müssen im gleichen Gewichtsverhältnis<sup>15)</sup> mit dem gleichen Bindemittel gleich gut und jedesmal frisch verrieben werden.

2. Mit den so hergestellten Farben müssen gleich große Flächen gleich dick bedeckt werden; es muß entweder die ganze angeriebene Farbe verteilt werden, oder es muß von jeder Farbe gleichviel auf relativ gleich große Flächen verteilt werden. Ersteres ist leichter zu machen.

3. Die Auftragsfläche, also der Untergrund, muß klar durchsichtig sein (Glasplatte oder z. B. ein Film aus Celluloid oder Cellit).

4. Die Beurteilung muß nach mehreren übereinander aufgetragenen Aufstrichen erfolgen, und zwar so, daß z. B. beim ersten Aufstrich die ganze, beim zweiten  $\frac{2}{3}$ , beim dritten  $\frac{1}{3}$  der Fläche bestrichen wird. Um dies durchführen zu können, darf man die Anfangsfläche nicht zu klein wählen.

5. Die Beurteilung der Deckfähigkeit soll dann endlich nicht nur durch die Beobachtung im durchfallenden Licht, sondern auch durch Unterlegen von Streifen von reinem Weiß, Schwarz und einer stark spiegelnden Fläche (z. B. Weißblech oder Silbergelatine) und Beobachten des Grenzverlaufs zwischen diesen im zurückgeworfenen

<sup>13)</sup> Kolloid-Z. 1915, XVI, 1 u. XVII, 3/4.

<sup>14)</sup> Z. B.: A. Eibner, Über technische Prüfungsmethoden, Berlin 1911, S. 22; F. Rose, Die Mineralfarben, Leipzig 1916, S. 4.

<sup>15)</sup> Da die Farben nicht nach dem Volumen, sondern nach dem Gewicht gehandelt werden, ist dies eigentlich selbstverständlich.

<sup>4)</sup> Malmaterialienkunde, Berlin 1909, S. 41 ff.

<sup>5)</sup> Dies ist natürlich cum grano salis zu verstehen. Vgl.

<sup>6)</sup> Handbuch der Farbenfabrikation, Berlin 1909, S. 818.

<sup>7)</sup> Die bunten Druckfarben, Halle 1914, S. 148.

<sup>8)</sup> Farben-Ztg. 16, 765 [1911].

<sup>9)</sup> Farben-Ztg. 16, 1168 [1911].

<sup>10)</sup> Farben-Ztg. 16, 2360, 2420, 2460 [1911].

<sup>11)</sup> Farben-Ztg. 17, 2420; 18, 26 [1912].

<sup>12)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, S. 120; Ref. darüber: Farben-Ztg. 18, 1454 [1913].

Licht erfolgen. Auf diese Art kann man die Beobachtungen abstimmen, indem man die Grenzen verfolgt, soweit sie zwischen Weiß und Schwarz, Weiß und Spiegel, Spiegel und Schwarz sichtbar sind.

Es ist wichtig, alle diese Punkte zu beachten, insbesondere wenn es sich um die Deckfähigkeit von bunten Farben handelt. Ein Beispiel wird die Einfachheit des Versuchs dartun, während die obige Beschreibung etwas verwickelt erscheinen mag:

Auf eine wagerecht gelegte Glasplatte von  $40 \times 30$  cm Oberfläche verteilt man die Farbe, die z. B. aus 6 g Farbstoff und 6 g Leinölfirnis hergestellt ist, vollständig und gleichmäßig mit einem Pinsel, den man vorher mit Firnis getränkt und dann wieder ausgerieben hat (so daß er zu Beginn des Versuchs immer gleichviel Bindemittel enthält), zuerst durch Tupfen, dann durch Streichen, am besten auf einer weißen Unterlage, damit man die Verteilung recht gleichmäßig fertig bringt. Wenn der Aufstrich nicht mehr klebt, trägt man den zweiten auf, aber nur auf die Fläche  $40 \times 20$ , also zu  $\frac{2}{3}$ , mit 4 g Farbstoff und 4 g Firnis, ebenso den dritten zu  $\frac{1}{3}$ , also  $40 \times 20$  cm, mit 2 g Farbstoff und 2 g Firnis. Die Unterlage kann man sich ein für allemal fertigstellen, indem man auf ein Stück Pappe einen Streifen

weißen Karton, dann einen Streifen Weißblech, dann einen Streifen schwarzen Karton und endlich wieder einen weißen, alle von gleicher Dicke, dicht nebeneinander aufleimt. Ich habe diesen Gegenstand absichtlich etwas ausführlich besprochen, weil mangelhafte Deckkraft noch vielen Teerfarbpigmenten bei der allgemeineren Anwendung hinderlich ist. Ich glaube aber bestimmt, daß sich diesen Mängeln noch abhelfen lassen wird, und daß dies um so leichter geschehen kann, je klarer wir uns über das werden, was in Frage kommt.

Ein neues Licht wurde auf die Frage des Deckvermögens durch die Arbeit von C. Kühn „Über den Wert der Zählung feinkörniger Substanzen“<sup>16)</sup> geworfen. Mittels der Zeisschen-Thomakammer<sup>17)</sup>, die sonst für die Zählung von Blutkörperchen benutzt wird, hat Kühn sehr interessante Feststellungen über Mahl-, Schlamm- und Fällungsprodukte gemacht. Dabei hat er nicht nur die Feinheit des Korns, sondern auch bei gemischten Farben den Grad der Verunreinigung, des Verschnitts und das Mischungsverhältnis überhaupt

<sup>16)</sup> Angew. Chem. **28**, I, 126 [1915]; **30**, I, 145 [1917].

<sup>17)</sup> Carl Zeiss, Thomakammer Mikro Nr. 111.

Lichteinheit:	III	II	III	III	III-II	III	II	III	II	II	II	II	III-II	III	II	III	II	II	I	I	III	II	II	III
I: unbeständig	Natürliche Erden	Gebrannte Erden	Englischrot	Caput mortuum	Bleiweiß	Zinkweiß	Lithopon	Kadmiumgelb	Chromgelb	Chromorange	Neapelgelb	Zinnober	Krapplack	Permanentgrün	Preußischblau	Ultramarin	Schweinfurtergrün	Bremerblau	Schüttgelb	Karmin	Kobaltblau	Viktoriagrün	Zinkgrün	Schwarzen
II: mäßig																								
III: beständig																								
Natürliche Erden																								
Gebrannte Erden																								
Englischrot																								
Caput mortuum																								
Bleiweiß																								
Zinkweiß																								
Lithopon																								
Kadmiumgelb																								
Chromgelb																								
Chromorange																								
Neapelgelb																								
Zinnober																								
Krapplack																								
Permanentgrün																								
Preußischblau																								
Ultramarin																								
Schweinfurtergrün																								
Bremerblau																								
Schüttgelb																								
Karmin																								
Kobaltblau																								
Viktoriagrün																								
Zinkgrün																								
Schwarzen																								

verträglich

nicht immer verträglich

unverträglich

feststellen können. Ginge man einen Schritt weiter und berücksichtigte auch noch die Gestalt der Körner, so könnte man wohl zu endgültigen Schlüssen über das Wesen der Deckkraft gelangen. Die Genauigkeit, mit der man nach Kühn mit dem Zählverfahren arbeiten kann, ist überraschend, sie geht in die milliardstel Teile eines Kubikmillimeters und eines Milligramms. Die Thomakammer ist, wie mir von Sachverständigen der Blutkörperchenzählung gesagt wurde, mit Ungenauigkeiten behaftet, die bei Körpern von sehr verschiedenen Eigengewichten, wie die Pigmente es sind, voraussichtlich in gesteigertem Maß auftreten. Man wird meines Erachtens rascher und sicherer mit dem Apparat von K. Bürker<sup>18)</sup> (Zeiss) arbeiten können.

#### Die Verträglichkeit.

Eine wichtige Frage bei der Anwendung aller Farben ist ihr Verhalten zueinander. Während nun bei den Erd- und Mineralfarben die Verträglichkeit oder vielmehr die vielfach beobachtete Unverträglichkeit untereinander eine große Rolle spielt, wie man aus nebenstehender Zusammenstellung ohne weiteres sieht, fallen solche Bedenken bei den Teerfarbpigmenten ganz weg. Solange sie nur einigermaßen derselben Klasse angehören, also wenn sie z. B. alle ö unlöslich oder alle spritlöslich usw. sind, sind sie auch in jedem Verhältnis mischbar und es treten keine nachträglichen Veränderungen durch chemische Wirkungen aufeinander ein.

Dies ist ein unschätzbare Vorteil. Mit großer Mühe und Sorgfalt, in jahrelangen Arbeiten und Kämpfen haben A. W. Keim und seine Freunde — zu denen auch der Verfasser sich rechnen darf — versucht und gestrebt, aus den vorhandenen Malerfarben eine Skala von Normalfarben<sup>19)</sup> auszuwählen, deren Qualitäten allen Ansprüchen der Maltechnik genügen sollten, oder die wenigstens als die „Besten unter den Guten“ ausgewählt sein sollten, hauptsächlich was die Echtheitseigenschaften, aber auch was die sonstigen maltechnischen Eigenschaften angeht. Es war aber nicht durchzuführen<sup>20)</sup>. Eine Normalfarbenskala wird sich meines Erachtens viel eher einmal aus den echten Teerfarbpigmenten zusammenstellen lassen, als aus Mineralfarben und Pflanzenfarblacken. Nur eins dürfte fehlen: das Teerfarbweiß. Zunächst scheint es ja gar nicht ausgeschlossen, daß auch eines Tages ein synthetisches Weiß auf der Bildfläche der Teerfarben erscheint, haben die Fabriken doch schon Anlaß gehabt, für bestimmte Zwecke ein Schwarz zu konstruieren. Aber das dürfte nicht nötig sein. Für Wasserfarben haben wir das vorzügliche und gutdeckende Barytweiß, (das leider immer noch Blanc Fixe genannt wird, obwohl es niemand einfällt, [gefälltes] Bariumsulfat mit dem [mineralischen] Schwerspat zu verwechseln). Statt des giftigen und in vieler Beziehung empfindlichen Bleiweiß haben wir für Ölfarben das (ebensogut für Wasserfarben anwendbare) Lithopon, dessen Deckvermögen nach Wilh. Ostwald<sup>21)</sup> dem des Bleiweißes sogar überlegen ist und wegen dessen Verträglichkeit man sich keine Sorgen zu machen braucht, sobald eine gute Qualität zur Verwendung kommt (Grünsiegel). Offenbar ist die Fabrikation dieses wertvollen Farbstoffes in den letzten Jahren ganz wesentlich verbessert worden<sup>22)</sup>. Vielleicht gelingt es auch noch, für diesen nützlichen Körper einen vernünftigen deutschen Namen zu finden und einzuführen.

In einer Beziehung scheinen allerdings die Teerfarbpigmente, ebenso wie die Mineralfarben, ihre Tücken und Nücken zu haben, nämlich bei der Herstellung von fertigen Farben für den Buch- und Steindruck. Die hierbei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln und die sorgfältige Auswahl der geeignetsten Farbstoffe sind natürlich ein streng gewahrtes Geheimnis, dessen Schleier höchstens einmal im Verkehr der Druckfarbenfabriken mit den Teerfarbenfabriken teilweise gelüftet wird. Hier spielt wohl in erster Linie die mehr oder weniger kolloidale Natur dieser Körper eine Rolle, so daß unter ungünstigen Bedingungen Agglomerate entstehen, die zum Gerinnen der Mischung führen können. Gewiß sind dabei auch die Feuchtigkeitsverhältnisse von großer Bedeutung.

<sup>18)</sup> Vgl. auch die Arbeit von K. Bürker in R. Tigerstedts Handbuch der physiologischen Methodik II, S. 2. Leipzig 1913, wo 18 Methoden beschrieben sind.

<sup>19)</sup> Der Ausdruck wird jetzt allgemein für die Farben des polychromen Drucks, also für den Drei- und Vierfarbendruck gebraucht, wo er natürlich eine ganz andere Bedeutung hat.

<sup>20)</sup> Vgl. A. Eibner, Techn. Mitt. f. Malerei 30, H. 25; 31, H. 1, 3, 4, 5; und Kraus, ebda. 31, H. 14.

<sup>21)</sup> Kolloid-Z. 17, 741 [1915].

<sup>22)</sup> Vgl. F. Rose, Die Mineralfarben, Leipzig 1916.

#### III. Echtheitsbegriffe und Echtheitseigenschaften.

Mit dem Wort „echt“ bezeichnen wir zwei verschiedene Qualitäten, die man kurz als Materialechtheit und Gebrauchsechtheit unterscheiden kann<sup>23)</sup>.

1. Die Materialechtheit kommt auf unserem Gebiet bei Fragen der chemischen Identität und des Grades der Reinheit in Betracht, im letzteren Fall ist auch die Konzentration, d. h. der Gehalt an reinem Farbstoff wichtig.

Der Zwischenfabrikant, der aus den von den Teerfarbenfabriken bezogenen Farbstoffen die Öl-, Lack-, Teig- usw. Farben herstellt, hat seine zuverlässigen und feststehenden Prüfungsverfahren der Trockenbestimmung, der Ausfärbung (Prüfung auf Ausgiebigkeit) usw., die meist mit den Teerfarbenfabriken vereinbart sind. Daher und angesichts der bekannten großen Gleichmäßigkeit, durch die sich die Lieferungen der großen Teerfarbenfabriken auszeichnen, kommt es auf diesem Gebiet nur in seltenen Ausnahmefällen zu Beanstandungen oder gar zu Streitigkeiten. In einer ähnlich guten Lage sind auch die Tapeten- und Buntpapierfabrikanten, die ihre Farbenmaterialien direkt von den Teerfarbenfabrikanten beziehen.

Der eigentliche Verbraucher aber, also der Maler, der Buch- und Steindruck usw., sie sind mit ihren etwaigen Zweifeln auf die Zwischenfabrikanten angewiesen; sie wissen in den wenigsten Fällen, welche Mineral- oder Teerfarbstoffe sie verwenden, denn ihnen werden die Farben meist unter Namen verkauft, die ganz andere sind, als die Handelsnamen der verwendeten Farbstoffe. Da heißt es: Normalgelb 2040 oder Signalrot 10 usw., nicht aber Lack aus Auramin O (Badische) oder Helioechtrot R (Höchst). Valenta hat in seinem Buch über die bunten Druckfarben (l. c. S. 9) gewünscht, die Fabrikanten möchten die Farben „richtig deklarieren“, d. h. angeben, welche Farbstoffe sie enthalten. Ein solches Verfahren, das ja freilich sehr nützlich sein könnte, wird sich aber in der Praxis nicht durchführen lassen. Meines Wissens werden die Teerfarbstoffe nur in vereinzelten Fällen deklariert, wo es sich um patentierte Marken handelt. Dazu kommt, daß der Fabrikant von Maler- oder Buchdruckfarben die Teerfarbstoffe durchaus nicht immer aus erster Hand von den Teerfarbenfabriken erhält, so z. B. wenn er eine mit Teerfarbstoffen geschönte Mineralfarbe bezieht.

Es erübrigt sich, hier alle die Methoden zusammenzustellen, die für die Identifizierung und Gehaltsbestimmung der Teerfarbstoffe dienen. Sie sind zum Teil in den bekannten Büchern von Zerr, Eibner, Valenta enthalten; wer sich auf diesem Gebiet aber eingehend unterrichten will, dem sei dringend empfohlen, die färbereitechnische Literatur ebenfalls zu berücksichtigen.

2. Die Gebrauchsechtheit ist in zwei Hauptrichtungen teilbar (auf unserem Gebiet allerdings nicht so genau, wie z. B. bei der Textilfärberei), nämlich a) in die Echtheitseigenschaften, die bei der Herstellung der Aufstriche, Drucke usw. für eine ungestörte Anwendung im Fabrik- und Gewerbebetrieb nötig sind, und b) in die Eigenschaften, deren Summe eigentlich als Dauerhaftigkeit zu bezeichnen ist. Die beiden Kategorien spielen aber oftmals durcheinander. Eins ist sicher: der Maler, der Drucker, sie müssen allen Fragen der Gebrauchsechtheit gebührend Rechnung tragen, wenn sie gute Arbeit liefern wollen. Der Laie aber, der die fertige Arbeit kauft und bezahlt, fragt, wenn überhaupt, nur nach der Dauerhaftigkeit, von der er meist sehr unbestimmte Begriffe hat.

(Forts. folgt.)

#### Neue Ölquellen.

Der Kriegsausschuß für pflanzliche und tierische Öle und Fette teilt uns mit:

In dem in Ihrer geschätzten Zeitschrift erschienenen Artikel: „Neue Ölquellen“<sup>24)</sup> teilen die Verfasser ihre Untersuchungsergebnisse einer Reihe pflanzlicher Samen mit, deren Heranziehung im Interesse der Ölgewinnung in heutiger Zeit, teilweise sogar für die künftige Friedenswirtschaft, ihrer Ansicht nach von Bedeutung zu sein scheine. Alle diese Samen haben seit langem die Aufmerksamkeit des Kriegsausschusses für pflanzliche und tierische Öle und Fette gefunden, der eine seiner wichtigsten Aufgaben darin erblickt, nichts an heimischen Rohstoffen, was unserer Volkswirtschaft auf dem Gebiete der Öle und

<sup>23)</sup> Vgl. das englische „genuine“ (materialecht) und „fast“ (widerstandsfähig). Wir könnten natürlich geradesogut „lichtfest“, „waschfest“, „reibfest“ sagen.

<sup>24)</sup> Angew. Chem. 30, I, 221 [1917].