

Physikalische Prüfungen an Pigmenten.

Von Dr. F. SCHMID,

Wissenschaftliche Laboratorien der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft, Berlin.

(Eingeg. 25. Mai 1929.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. am 24. Mai 1929 zu Breslau.

Inhalt: Im Anschluß an die Erörterungen der wissenschaftlichen Grundlagen für die Bestimmung der Helligkeit, des Deckvermögens und des Färbevermögens werden Verbesserungen an den bisherigen Methoden bzw. neue Verfahren zur Bestimmung dieser drei wichtigen farbtechnischen Kennzahlen beschrieben.

Die Erkenntnis, daß bei Stoffen, die als Körperfarben in Betracht kommen, neben ihrem chemischen Charakter die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften eine große Rolle für deren Eignung als Pigmente spielen und auch ihren Handelswert bestimmen, hat in den letzten 30 Jahren die gebührende Verbreitung gefunden, und es sind demzufolge auch bereits viele Methoden zur Messung der physikalischen Kennzahlen an Pigmenten ausgearbeitet worden. Die Vielheit der Methoden und das fortgesetzte Suchen nach neuen kennzeichnet die Situation dahin, daß die Entwicklung noch nicht beendet ist und die Methoden noch nicht allen Anforderungen genügen. Ich muß mich bei der kurzen Übersicht über das bisher Erreichte darauf beschränken, einige wichtige allgemeine Gesichtspunkte hervorzuheben, und will im Anschluß daran kurz die Erfahrungen mitteilen, die in den Laboratorien der Auer-Gesellschaft mit einigen der bekannten Meßmethoden gesammelt worden sind. Die Auswahl, die wir unter den Methoden getroffen haben, war bestimmt durch die Einfachheit der Apparatur, Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der Messungen selbst.

Von physikalischen Kennzahlen der Pigmente interessieren besonders, wenn wir uns der Einfachheit halber auf weiße Pigmente beschränken wollen: die Helligkeit und Weiße, das Deckvermögen, das Färbevermögen und die Teilchengröße.

Eine zweite Gruppe von physikalischen Eigenschaften ist zu berücksichtigen, wenn man zu dem System Pigment-Bindemittel übergeht. Hier wären zu erwähnen: Ölbedarf, Streichvermögen, Ausgiebigkeit usw.

Es sei heute lediglich die erste sehr wichtige Gruppe berücksichtigt.

Alle Methoden zur Bestimmung des Deck- und Färbevermögens sind Helligkeitsmessungen. Es ist daher angebracht, zunächst den Begriff Helligkeit zu diskutieren.

Helligkeit und Weiße eines weißen Pigmentes sind weder identische Begriffe noch physikalisch dasselbe. Unter Helligkeit, wissenschaftlicher Reflexionsvermögen eines Körpers, versteht man den Bruchteil des auffallenden Lichtes, den der Körper zurückstrahlt. Ist die reflektierte Menge des Lichtes 100%, so hat der Körper eine Helligkeit 100 und eine absolute Weiße. Wenn die zurückgestrahlte Lichtmenge kleiner als 100%, die spektrale Intensitätsverteilung aber dieselbe ist wie die des auffallenden Lichtes, so ist der Körper rein grau; ist die spektrale Verteilung eine abweichende, so ist der Körper farbig, er kann aber auch zugleich farbig und grau sein. Wir haben also zu unterscheiden zwischen Körpern mit einer Helligkeit z. B. von 90%, von denen der eine rein grau, der andere farbig, z. B. hellorange ist.

Diese Unterscheidung von Helligkeit und Weiße ist für die folgenden Erörterungen und als Grundlage der Meßmethoden wichtig, da, wie schon erwähnt, alle Me-

thoden auf Helligkeitsmessungen beruhen und nicht auf Messungen der Weiße. Nur wäre noch zu berücksichtigen, inwieweit das Auge auf Weiße und Helligkeit verschieden reagiert.

Es ist zunächst vorzuschicken, daß das Auge leichter eine schwache Farbigkeit nicht nur bei einem Vergleich, sondern auch absolut sieht, dagegen kleine Helligkeitsunterschiede nur bei einem Vergleich bemerkt, da es je nach der Helle einer Fläche seine Iris, den Blendungsschutzapparat, einstellt. Das Auge hat daher ein schlechtes Erinnerungsvermögen für Unterschiede der Helligkeit. Ein weißes Blatt Papier ist am Tage wie auch in der Dämmerung weiß.

Wir haben also zu unterscheiden zwischen solchen Körpern, die auf das Auge einen weißen Eindruck machen, aber tatsächlich grau sind, und solchen, die farbig erscheinen, aber trotzdem evtl. mehr Licht reflektieren als jene.

Die wissenschaftlichen Zusammenhänge ergeben sich aus Abb. 1¹⁾.

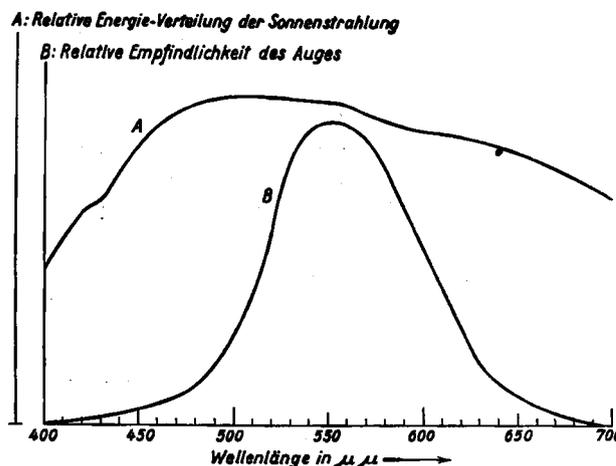


Abb. 1.
Helligkeitsprüfung.

Die Kurve A zeigt die Intensitätsverteilung im Spektrum des reinen Sonnenlichtes mit dem sehr hohen Maximum im Gelb. Die zweite Kurve B stellt die Empfindlichkeit des Auges in den verschiedenen Spektralgebieten dar, gleichfalls mit dem Maximum im Gelb.

Aus den beiden Kurven ist zu ersehen, daß ein Körper, der z. B. im blauen Gebiet bei einer Wellenlänge von 450 μm Licht absorbiert, also gelblich wird, für das Auge an Helligkeit nur wenig verliert, obwohl er deutlich farbig ist, daß er dagegen viel an Helligkeit einbüßt, wenn er gelbes Licht absorbiert, wodurch er aber kaum farbig wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß wir lediglich aus einer Helligkeitsmessung in der üblichen Weise

¹⁾ Geiger-Scheel, Hdbch. d. Phys., Bd. 19, Abschnitt Lax-Pirani, S. 26 u. S. 422.

bei Tageslicht oder künstlichem Licht nichts über die Weiße eines Pigmentes aussagen können, denn es kann bei gleicher Helligkeit sowohl eine merkliche Farbigkeit nach Rot wie nach Blau bestehen. Um die Farbigkeit selbst zu bestimmen, muß man sich komplizierter Methoden der Spektralphotometrie bedienen, deren Erörterung über den Rahmen der gesteckten Aufgabe hinausgeht.

Über die Bestimmung der Helligkeit der Pigmente ist kurz folgendes zu sagen: Man kann diese entweder an den trockenen Pulvern vornehmen oder an Pasten bzw. Suspensionen der Pigmente, die mit einem beliebigen farblosen Bindemittel hergestellt sind. Die beiden Methoden ergeben nicht identische Resultate. Ich erinnere nur an Blanc fixe und seine starke Helligkeitsabnahme beim Benetzen mit Terpentinöl²⁾. Für die Praxis ausschlaggebend ist das Prüfungsergebnis, das unter Anpassung an die Verhältnisse, unter denen das Pigment Verwendung finden soll, ermittelt ist. Im allgemeinen wird es für technische Zwecke zur Überwachung der Fabrikation eines bestimmten Pigmentes und für den Vergleich gleichartiger Produkte genügen, die Helligkeit der pulverförmigen Pigmente zugrunde zu legen. Es sei aber hier schon hervorgehoben, daß bei Pigmenten mit schlechtem Deckvermögen und niedrigem Brechungsindex die Unterschiede in der Helligkeit von Pulver und Anreicherung größer sind als bei den hochdeckenden Pigmenten mit hohem Brechungsindex.

Die wissenschaftliche Grundlage für die Abnahme der Helligkeit beim Benetzen eines Pulvers geht aus den folgenden Erörterungen hervor.

Das Reflexionsvermögen, also das Verhältnis der Intensitäten von zurückgestrahltem und aufgestrahltem Licht einer Fläche ist abhängig vom Brechungsexponenten des Pigmentes und wird beherrscht durch das Gesetz von Fresnel³⁾.

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 = \left(\frac{n_2 - 1}{n_1 + 1} \right)^2$$

Die Gleichung zeigt, daß das Quadrat des Verhältnisses der Brechungsexponenten oder ihrer Differenz den Bruchteil an reflektiertem Licht bestimmt. Ist die Differenz der Brechungsexponenten 0, so tritt keine Reflexion ein. Körper, die nur eine geringe Differenz aufweisen, lassen viel Licht durch, womit die wissenschaftliche Deutung der obengenannten Terpentinölprobe gegeben ist.

Aus der Fresnelschen Gleichung folgt, daß die Menge an reflektiertem Licht abhängig ist von dem Quadrat der Verhältnisse der Brechungsexponenten, also unabhängig ist von der Reihenfolge, in der das Licht Substanzen von verschiedenem Brechungsindex durchstrahlt. Jedes Teilchen reflektiert zweimal denselben Bruchteil des eintretenden Lichtes, und zwar sowohl an der Eintritts- wie an der Austrittsfläche.

Durch obiges Gesetz ist nur die Lichtmenge, die an einer Fläche reflektiert wird, bestimmt. Liegt ein Pulver vor, so wird die Menge an reflektiertem Licht bestimmt durch die Größe oder Zahl der Flächen, die von dem Licht getroffen werden. Für ein pulverförmiges Pigment ist die reflektierte Lichtmenge von seiner Oberflächenentfaltung, also von seiner Teilchengröße, abhängig. Wir wollen dies an einem Beispiel erläutern. Wir denken uns 1 g Pigment in relativ großen Würfeln dicht aneinander angeordnet, sie bedecken eine relativ kleine Fläche, die nur eine verhält-

nismäßig kleine Lichtmenge zurückwirft. Verkleinern wir die Kantenlänge der Würfel auf die Hälfte, so erhalten wir die achtfache Teilchenzahl, mit der eine Fläche von doppeltem Ausmaß bedeckt werden kann. Die reflektierte Lichtmenge muß dann doppelt so groß sein. Komplizierter sind natürlich die Verhältnisse, wenn die Teilchen hintereinander angeordnet sind. Auch dieser Fall ist rechnerisch nicht allzu schwierig zu beherrschen.

Als Beispiel für den Einfluß des Brechungsexponenten auf das Reflexionsvermögen wollen wir dies zahlenmäßig für Zinkoxyd (Brechungsindex 2,01) und Titandioxyd bzw. Rutil mit dem Brechungsindex 2,71 berechnen, und zwar für den Fall, daß beide Stoffe in Leinöl mit einem Brechungsindex von 1,48 eingelagert sind.

Es gilt für eine Zinkoxydfläche:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{2,01 - 1,48}{2,01 + 1,48} \right)^2 = \left(\frac{0,53}{3,49} \right)^2 = 0,02306$$

Analog für eine Rutilfläche:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{2,71 - 1,48}{2,71 + 1,48} \right)^2 = \left(\frac{1,23}{4,19} \right)^2 = 0,08618$$

Aus dieser Ausrechnung ersieht man, daß die Reflexion an einer Rutilfläche beinahe viermal so groß wie an einer Zinkoxydfläche ist, wenn sich beide in Leinöl befinden.

Für Mischpigmente ergibt sich aus der Fresnelschen Gleichung, daß ein Maximum an Lichtreflexion dann vorliegt, wenn jedes Teilchen frei im Bindemittel schwebt, denn dann wird sowohl die Zahl der reflektierenden Flächen wie auch der Sprung der Brechungsexponenten den größtmöglichen Wert haben. Beim Zusammenwachsen oder Zusammenkleben gleichartiger Teilchen haben wir einen Verlust an reflektiertem Licht durch Verminderung der Zahl der reflektierenden Flächen, beim Zusammenwachsen von Teilchen mit verschiedenem Brechungsindex haben wir einen Verlust an reflektiertem Licht, dadurch, daß die Differenz der Brechungsexponenten an den Berührungsf lächen im allgemeinen eine kleinere geworden ist. Dies gilt nicht für den praktisch bei Anstrichfarben nicht vorkommenden Fall, daß eines der Pigmente einen niedrigeren Brechungsindex als das Bindemittel hat.

Diese einfachen und eindeutigen Verhältnisse gelten nur, solange die Teilchen einen Durchmesser haben, der größer ist als die kleinste Wellenlänge sichtbaren Lichts, also mehr als etwa 0,4 μ beträgt. Werden die Teilchen kleiner, so treten Beugungserscheinungen auf, die die Teilchen für Licht scheinbar durchlässiger machen. Das Deckvermögen muß demnach bei einer bestimmten Teilchengröße ein Optimum haben⁴⁾.

Die reflektierte Lichtmenge ist also bei Weißpigmenten vorwiegend von der Differenz der Brechungsexponenten von Pigment und Bindemittel und von der Teilchengröße des Pigmentes abhängig, während die Einflüsse auf die Lichtreflexion durch die Gestalt, Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen sehr kompliziert sind und an Bedeutung gegenüber den beiden erstgenannten Faktoren zurücktreten. Diese kurzen theoretischen Auseinandersetzungen genügen als wissenschaftliche Grundlage für die Erörterung von Färbemögen und Deckvermögen der Pigmente.

Unter Färbemögen verstehen wir die mehr oder minder große Fähigkeit eines Pigmentes, seine eigene

²⁾ Eibner, Malmaterialienkunde 1909, 47.

³⁾ Goldschmidt, Die Farbe, Nr. 4, S. 6 [1921].

⁴⁾ W. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 14, 1 [1915]; Die Farbe, Nr. 11 [1921]. Siehe auch Goldschmidt, Die Farbe, Nr. 4, S. 7 [1921].

Farbe zur Wirkung zu bringen. Diese Eigenschaft wird in der Weise geprüft, daß das zu begutachtende Pigment mit einem in der Helligkeit sehr verschiedenen gemischt wird. Man wählt hierzu bei weißen Pigmenten ein schwarzes oder dunkles Pigment und sagt, ein Pigment A hat ein besseres Färbevermögen als ein Pigment B, wenn beim Mischen gleicher Gewichtsteile A bzw. B mit gleichen Gewichtsteilen des als Indikator dienenden Schwarz- oder Buntpigments die Mischfarbe aus A heller ist als die aus B. Die zur Erzielung gleicher Farbtiefe bzw. gleicher Helligkeit notwendige Menge Bunt oder Schwarz ist der Maßstab für die zahlenmäßige Beurteilung des Färbevermögens.

Das Färbevermögen ist an trockenen Pulvern und an Ölanreibungen zu bestimmen. Die relativen Werte für das Färbevermögen sind in beiden Fällen verschieden groß. Für verschiedene Pigmente verschieben sie sich, aber gleichsinnig. Sie sind bei nicht allzuhellen Mischungen weitgehend unabhängig von dem Verhältnis Pigment zu Bindemittel, dies gibt die Berechtigung, die Bestimmungen des Färbevermögens in dünnen Suspensionen auszuführen.

Wichtig für die Ausführung praktischer Messung ist die auch theoretisch leicht zu begründende Erfahrung, daß die Korngröße der beiden Pigmente von derselben Größenordnung sein muß. Starke Abweichungen der Korngrößen führen zur Ungleichmäßigkeit in der Farbänderung bei verschiedenen Mengenverhältnissen der beiden Pigmente.

Bisher sind bekannt zur quantitativen Bestimmung des Färbevermögens das Verfahren von Ostwald⁵⁾, Bestimmung der Helligkeit trockener Pulvergemische bekannter Zusammensetzung im Chrometer und Auswertung nach einem graphischen Verfahren, das Verfahren von Wolski⁶⁾, Bestimmung der Menge Schwarz (in $\frac{1}{10}\%$), die die Helligkeit pastenartiger Anreibungen der Weißpigmente auf 50% herabsetzt. Die Messungen erfolgen mit dem Halbschattenphotometer nach Ostwald. Kürzlich bekanntgeworden ist noch das Verfahren von Bruce⁷⁾. Ermittlung der Helligkeit verschiedener pastenartiger Anreibungen bekannter Zusammensetzung mit dem Polarisationsphotometer und Auswertung der Messungen auf Grund einer empirischen Formel.

Unter Deckvermögen verstehen wir bei einem weißen Pigment die Fähigkeit, einen dunklen Untergrund vollständig zu verdecken, so daß die Fläche scheinbar weiß erscheint, scheinbar nur deshalb, weil es praktisch wie auch theoretisch genügt, den Untergrund soweit zu decken, daß wir unter die Sichtbarkeitsempfindlichkeit des Auges kommen, die nach dem Weber-Föchner'schen Gesetz bei etwa 1% Helligkeitsdifferenz liegt.

Wir wählen als Maß für das Deckvermögen die Anzahl Quadratmeter, die wir mit 1 kg Pigment und mit Firnis als Bindemittel auf mattschwarzem Grund vollständig decken können. Das Deckvermögen hängt ab vom Reflexionsvermögen des Pigmentes und wird daher bestimmt durch Brechungsexponent und Teilchengröße, wie wir dies schon auseinandergesetzt haben. Die handwerksmäßige Bestimmung erfolgt auf schwarz-weiß gestreiftem Grund⁸⁾. Eindeutig sind die Bestimmungen auf

⁵⁾ Wilh. Ostwald, Die Farbe, Nr. 12 [1921], Verlag Unesma.

⁶⁾ Wolski, Ztschr. angew. Chem. 38, 834 (Referat) [1925]; s. auch Wagner, Die Körperfarben, S. 46 [1928].

⁷⁾ Bruce, Research Papers of Standards 1928, Nr. 7, S. 125–150.

diese Weise nur dann, wenn der schwarze Untergrund absolut schwarz und matt ist. Bei der Ausführung muß man eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen innehalten, die für die Genauigkeit der Messungen von Bedeutung sind. So dürfen die Striche nicht zu schmal und die Zwischenräume nicht zu eng gewählt werden, da durch die Streuung des reflektierten Lichtes in den durchstrahlten Farbschichten die scharfe Begrenzung der Linien leidet und die Helligkeitskontraste gemindert werden.

Diese Methode, die den Bedingungen der Praxis nachgebildet ist, gibt keine sehr genauen Zahlen für das Deckvermögen und ermöglicht auch nicht, derartige Bestimmungen mit wenig Substanz in kurzer Zeit auszuführen. Es sind daher eine ganze Reihe von Apparaten und physikalischer Methoden beschrieben worden, um das Deckvermögen zu bestimmen.

Dem Prinzip der Anstrichmethode am nächsten stehen die einfachen Keilverfahren von Wolff⁹⁾ oder Ostwald¹⁰⁾ oder das Pfundsche Kryptometer¹¹⁾. Diese Methoden und Apparate dürfen als bekannt vorausgesetzt werden.

Etwas abweichend ist die Methode von Abye¹²⁾, der in einer Küvette bestimmt, welche Schichthöhe einer 1%igen Suspension des Pigmentes genügt, um die Helligkeitsunterschiede eines halbschwarzen und halbweißen Untergrundes zum Verschwinden zu bringen. Sie steht der Anstrichmethode besonders nahe. Die Empfindlichkeit der Methode leidet durch die Streuung des Lichtes in den relativ dicken Schichten, die in Frage kommen.

Bruce¹³⁾ bringt einen Anstrich auf eine halb schwarz halb weiße Fläche und bestimmt mit dem Polarisationsphotometer die Helligkeitsdifferenz der beiden Hälften, die er in Abhängigkeit von der Schichtdicke auswertet. Bei Hallett¹⁴⁾ wird die Zerstreuung des Lichtes innerhalb eines Anstrichs, die proportional der Deckung ist, ausgenutzt. Wolski¹⁵⁾ bestimmt im Hasch an 1%igen Suspensionen die Schichthöhe, die eben halbe Deckung gibt.

Während bei diesen Methoden mit auffallendem Licht gearbeitet wird, erfolgt bei dem Verfahren nach Laurie, Beck, Stutz und Pfund die Prüfung im durchfallenden Licht. Laurie¹⁶⁾ prüft die Lichtdurchlässigkeit von Suspensionen mit dem Tintometer. Beck¹⁷⁾ bestimmt an Pasten die Schichtdicke, die eben Licht durchtreten läßt. Stutz und Pfund¹⁸⁾ bestimmen an sehr dünnen Suspensionen die durchtretende Lichtmenge bei konstanter Schichtdicke.

Die Auswertung der gefundenen Zahlen ist nicht einheitlich. Auch der zahlenmäßige Ausdruck für das Deckvermögen ist verschieden. Teils wird dieses angegeben als Verhältniszahl von Gewichtsmengen, die gleiche Deckung auf gleichen Flächen zu erzielen erlauben. Ganz ungeeignet ist der Ausdruck: Fläche

⁸⁾ Siehe z. B. Tätigkeitsbericht des Materialprüfungsamtes 1909 (Ref. Chem.-Ztg. 1910, S. 1344), Vorschläge RAL, Farbe und Lack 1928, 238. Eibner, Malmaterialienkunde 1909, S. 50, u. Lunge-Berl, 1924, Bd. IV, S. 736.

⁹⁾ Wolff, Farben-Ztg. XVI, 2577 [1911].

¹⁰⁾ Ostwald, Die Farbe, Nr. 19, S. 6, u. Nr. 31, S. 3.

¹¹⁾ Gardner-Scheifele, Untersuchungsmethoden 1928, 13.

¹²⁾ Eibner, Lunge-Berl, Bd. IV, S. 739 [1924].

¹³⁾ Gardner-Scheifele, S. 22, und Technologic Papers of the Bureau of Standards, Nr. 306.

¹⁴⁾ Gardner-Scheifele, 1928, 20.

¹⁵⁾ Ztschr. angew. Chem., I. c.

¹⁶⁾ Oil and Colour Trade Journal 1907, 1758 u. 1973.

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. 1908, 958.

¹⁸⁾ Ind. Engin. Chem. 19, 51 [1927].

in Quadratmeter, die man mit 1 l oder 1 kg streichfertiger Ölfarbe zu decken vermag. Besser ist das Deckvermögen zahlenmäßig ausgedrückt durch die Fläche in Quadratmeter, die mit 1 kg Pigment vollständig deckend gestrichen werden kann, was als Deckzahl des Pigmentes häufig bezeichnet wird. Dieser zahlenmäßige Ausdruck kommt wohl den Bedürfnissen der Anstrichtechnik nach. Für wissenschaftliche Zwecke wird er aber durch eine Zahl zu ersetzen sein, die man auf Grund normierter Bestimmungsmethoden ermittelt.

Vielfach ist, insbesondere von Sacher¹⁹⁾, darauf hingewiesen worden, daß eine Parallelität zwischen Deckvermögen und Färbevermögen besteht. Auf Grund unserer Erfahrungen können wir sagen, daß dies recht häufig bei Weißpigmenten der Fall ist, aber durchaus nicht verallgemeinert werden darf. Die Ursachen für die Abweichungen sind noch nicht ganz geklärt, dürften aber mit der Teilchengröße, der Struktur, Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Einzelteilchen im Zusammenhang stehen. Es ist anzunehmen, daß die optimale Teilchengröße für das Färbevermögen etwas niedriger ist als die für das Deckvermögen.

Es muß noch kurz auf den Einfluß eingegangen werden, den eine Änderung der Helligkeit der Pigmente auf das Deckvermögen und Färbevermögen ausübt.

Denken wir uns eine Kuvette, in der sich eine dicke Suspension eines Pigmentes in Öl befindet und deren Schichtdicke so groß ist, daß durch diese Suspension nur noch eine ganz kleine, aber bestimmte Menge Licht hindurchtritt, die wir durch irgendeine photometrische Vorrichtung bestimmen. Füllen wir nun eine gleich konzentrierte Suspension desselben Pigmentes, nachdem wir es schwach grau gefärbt haben, in die Kuvette, so wird dieselbe Schwächung des Lichtes bei einer kleineren Schichtdicke erreicht werden als im ersten Fall, weil neben der Reflexion noch eine Absorption des Lichtes auftritt.

Um nun auf die praktischen Fälle überzugehen, brauchen wir nur die Schichtdicke so groß zu wählen, daß das hindurchgelassene Licht unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Auges bei der in Frage kommenden Tagesbeleuchtung sinkt. Es ergibt sich hieraus z. B., daß bei Anstrichen die Schichtdicke bzw. Anstrichzahl zur Erzielung von Deckung bei rein weißen Pigmenten eine größere ist als bei schwachgrauen.

Praktische Messungen haben ergeben, daß bei den wichtigsten in Frage kommenden Weißpigmenten eine Abnahme der Helligkeit des Pigmentes um eine Einheit im Bereich einer absoluten Helligkeit von 90 bis 100 die Deckzahl des Pigments, etwa um 4 bis 5% gesteigert wird. Während also bei der Deckfähigkeitsmessung minder helle Pigmente scheinbar eine bessere Deckung ergeben, ist dies beim Färbevermögen gerade entgegengesetzt. Es wird die Menge Schwarz, die für eine bestimmte Helligkeit notwendig ist, verkleinert. Die Abnahme des Färbevermögens scheint nach unseren Versuchen proportional der Helligkeitsabnahme des Pigmentes zu sein. Auf Grund dieser Feststellungen sind daher die Zahlenwerte für das Deckvermögen und Färbevermögen nur dann einwandfrei zu vergleichen, wenn sie auf Pigmente gleicher Helligkeit bezogen sind. Auch dieses Moment trägt mit dazu bei, daß Deck- und Färbevermögen nicht parallel gehen.

Ich will zum Schluß noch kurz die Verfahren skizzieren, die wir zur Bestimmung der Helligkeit, des Deckvermögens und des Färbevermögens verwenden.

Für die Helligkeitsbestimmung von Pigmentpulvern verwenden wir das Halbschattenphotometer nach Ostwald²⁰⁾ und beziehen die Helligkeit auf Normalweiß-

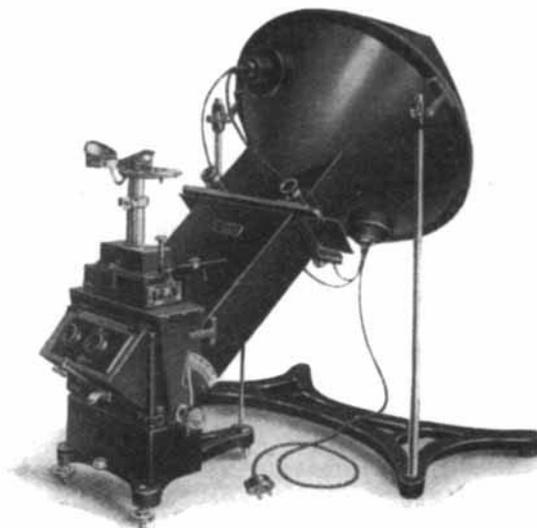


Abb. 2.

Halbschattenphotometer nach Ostwald (Janke u. Kunkel).

plättchen des Handels, deren Reflexionsvermögen wir willkürlich gleich 100 setzen.

Die Helligkeitsmessungen sind nur dann untereinander vergleichbar und stets reproduzierbar, wenn der Bezugskörper konstant ist und die Meßbedingungen stets gleichartig gewählt werden. Die Konstanz der Normalweißplatte, die gegen chemisch reines Magnesiumoxyd nur eine Helligkeit von 96 hat, wird erreicht durch Bedecken mit einer Glasplatte, die sie vor Verschmutzung und mechanische Beschädigung schützt. Da die reflektierte Lichtmenge von der Neigung der Oberfläche der Platten in Richtung des einfallenden Lichtes abhängig ist, muß stets auf genaue Horizontallage der Oberfläche der Platte geachtet werden.

Die zu messenden Pigmentpulver werden mit einer Glasplatte eben gedrückt. Die Ausrichtung ihrer Lage zum einfallenden Licht muß analog wie bei der Normalweißplatte z. B. mit einer kleinen Röhrenlibelle vorgenommen werden. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 1%, wenn die Messungen im halbdunklen Raum unter Verwendung einer künstlichen konstanten Lichtquelle durchgeführt werden.

Helligkeiten einiger Weißpigmente.

Pigment	Magnesia usta = 100	Normalweißplatte = 100
Magnesia usta	100	104
Blanc fixe, reinst	97—99	101—103
Zinksulfid (Sachtolith) Titandioxyd Lithopone Zinkweiß Bleiweiß	94—97	98—101
Schwerspat, gereinigt	92—94	96—98

Abb. 3.

Die in der Tabelle aufgeführten Werte sind Durchschnittswerte aus einer großen Anzahl Messungen von Material verschiedenster Herkunft, wobei einzelne herausfallende Werte fortgelassen sind. Die Helligkeiten

¹⁹⁾ Farben-Ztg. XIII [1907/08]; Ztschr. angew. Chem. 19, 44.

²⁰⁾ Ostwald, Phys. Farbenlehre 1923, 80.

sind in der ersten Kolumne bezogen auf Magnesia usta = 100, in der zweiten Kolumne auf Normalweißplatte = 100.

Die Messungen können in gleicher Weise unter Beachtung der genannten Vorsichtsmaßregeln auch mit dem Stufenphotometer nach Pulfrich von Zeiss ausgeführt werden oder auch mit dem Unimeter nach Bloch²¹⁾ von der Firma Schmidt & Haensch, die in den Abb. 4 und 5 gezeigt sind. Die Meßgenauigkeit dieser sehr bequemen, sorgfältig durchkonstruierten Apparate ist sehr befriedigend.

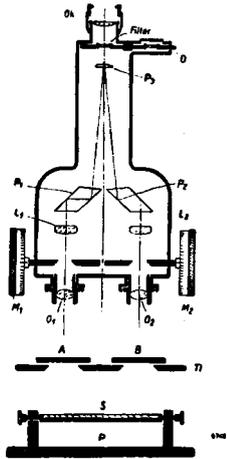


Abb. 4.

Stufenphotometer nach Pulfrich (Zeiss).

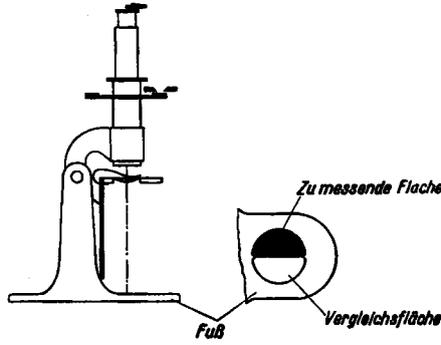


Abb. 5.

Unimeter nach Bloch (Schmidt u. Haensch).

Für die Bestimmung des Färbevermögens verwenden wir gleichfalls das Halbschattenphotometer, auch für diese Methoden sind Stupho und Unimeter geeignet.

Wir ermitteln die Helligkeit von Leinölsuspensionen, die konstant 2% Weißpigment und wechselnde Mengen eines Beinschwarzes enthalten. Eine Beurteilung des Färbevermögens ist bereits möglich auf Grund der Helligkeitsmessung einer einzigen Suspension, wofür wir die mit 10% Schwarz, auf Weiß berechnet, bevorzugen. Sind bei einem oder zweckmäßiger zwei Pigmenten stark verschiedenen Färbevermögens die Änderungen der Helligkeit von dem Gehalt an Schwarz ermittelt und graphisch aufgetragen, so kann mit Hilfe dieser Kurven aus der einen Messung in einfacher Weise die Menge Schwarz errechnet werden, die nötig ist, um eine bestimmte Helligkeit zu erzielen.

Wir beziehen alle Messungen auf ein bestimmtes Titandioxyd und setzen die Helligkeit der Suspension dieses Pigmentes mit 10% unseres Beinschwarz gleich 100. Die Testsuspension hat gegenüber der Normalweißplatte = 100 eine Helligkeit von 30.

Für die Messungen selbst verwenden wir statt dieser Graususpension die Normalweißplatte, deren Helligkeit durch Vorschalten einer Mattglasscheibe in das in den Apparat einfallende Licht auf etwa 30 heruntergesetzt ist. Die Helligkeit der Testplatte wird durch Vergleich mit der Testsuspension ermittelt. Wichtig ist, daß die auf Färbevermögen zu messenden Suspensionen in der Küvette in einer solchen Schichtdicke eingefüllt sind, daß der Küvettenboden einen Einfluß auf die Messung nicht mehr ausübt. Diese Schichtdicke ist zum Teil von der Beleuchtungsintensität abhängig.

Die mit dem Hasch für einige Weißpigmente gefundenen Werte für die Helligkeit in Abhängigkeit von der Schwarzkonzentration sind in nachfolgender Abb. 6 graphisch dargestellt.

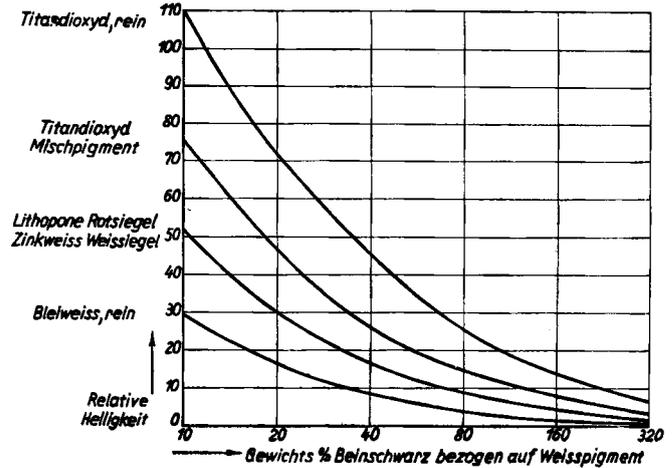


Abb. 6.

Abhängigkeit der Helligkeit vom Schwarzgehalt (Färbevermögen)

Die Kurven haben voneinander gleichbleibenden horizontalen Abstand.

An Hand der Kurven ist die Möglichkeit gegeben, den Mehr- oder Minderbedarf an Schwarz (oder Bunt) (numerisch oder in Prozenten ausgedrückt) bei einem begutachtenden Pigment gegenüber einem Testpräparat aus einer einzigen Bestimmung z. B. bei einem Verhältnis Weiß zu Schwarz wie 10 : 1 anzugeben, wobei aber das als Indikator verwendete Pigment stets mit zu nennen ist. Es ist lediglich der Quotient aus dem Schwarzgehalt gleich heller Suspensionen des zu prüfenden und des Testpigments zu bilden. Der Faktor ist kleiner als 1, wenn das Testmuster besser färbt als das Gegenmuster, im umgekehrten Fall ist er größer als 1. Im letzteren Fall ist zu der Testpigmentkurve eine gleichsinnige zu zeichnen (was sehr einfach ist, da nur auf gleichen horizontalen Abstand zu achten ist) und der Schwarzgehalt aus dem Diagramm aufzusuchen, der zu dem Helligkeitswert der Testprobe mit 10% Schwarz gehört.

Die relativen Beinschwarz mengen, die mit konstanten Weißpigmentmengen gleiche Helligkeit beim Anreiben in Öl ergeben, sind in der Tabelle 2 (Abb. 7) zusammengestellt.

Verhältniszahlen für die Beinschwarz mengen, die mit konstanter Weißpigmentmenge gleiche Helligkeit ergeben (Ölanreibungen).

Pigment	Verhältniszahlen
Titandioxyd, rein	673
Titandioxyd Mischpigment	348
Lithopone Rotsiegel Zinkweiß	200
Bleiweiß, rein	100

Abb. 7.

Färbevermögen.

Für die Bestimmung des Deckvermögens verwenden wir ein Eintauchkolorimeter nach Dubosq, wie es die Abb. 8 zeigt. Das Prinzip unseres Verfahrens ist die Bestimmung der Schichtdicke, bei der eine bestimmte, stets konstante Lichtschwächung, die zwischen $1/500$ bis $1/1000$ des einfallenden Lichtes liegt, erreicht ist, und zwar prüfen wir dünne Leinölsuspensionen verschiedener Konzentration im durchfallenden Licht. Der Bezugskörper ist eine Kombination von Rauchgläsern mit einer Pappscheibe, der im

²¹⁾ Licht u. Lampe 1928, 207, 244; Chem.-Ztg. 1928, 488.

durchfallenden Licht fast farbtongleich den zu prüfenden Suspensionen ist. Die Verwendung des Bezugskörpers hat den Vorteil, daß wir von der Leuchtintensität der

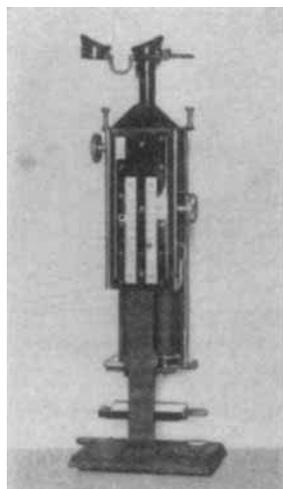


Abb. 8.
Dubosq-Kolorimeter
(Janke und Kunkel.)

Lampe unabhängig werden. Wir erhalten bei diesem Arbeitsverfahren relative Werte für das Deckvermögen, und zwar in Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration. Aus der graphischen Darstellung dieser Beziehung können wir Angaben machen über die Gewichtsmengen Pigment, die gleiche Deckung bei gleicher Schichthöhe ergeben, und weiter, da das Produkt aus Konzentration und Höhe nach dem Beer-Lambert'schen Gesetz konstant ist, Verhältniszahlen für die Flächen ermitteln, die mit der Gewichtseinheit Pigment bei gleicher Schichthöhe zu decken sind.

Auf Grund der Verhältniszahlen für die Gewichtsmengen Pigment bei gleicher Deckung kann schließlich einiges über die zur Erzielung von Deckung nötigen Anstrichhöhen und Anzahl der Aufstriche ausgesagt werden.

Bei sehr verdünnten Suspensionen der Pigmente erhält man relativ recht große Schichthöhen. Hierbei tritt ein Fehler des Meßverfahrens in Erscheinung, der bedingt ist durch den endlichen Durchmesser der verwendeten Küvetten. Diese lassen Licht zur Seite austreten, das verlorengeht, wodurch bei sehr verdünnten Suspensionen eine kleinere Schichtdicke gemessen wird, als der Konzentration eigentlich entspricht. Dieser Fehler wird merklich erst bei Schichtdicken über 40 mm, wenn die Küvetten einen lichten Durchmesser von 28 mm haben.

Die interessanten Beziehungen zwischen Konzentration und Schichthöhe sind aus der Abb. 9 zu ersehen. Auf der Ordinate sind linear die Schichthöhen, auf der Abszisse die Konzentrationen der Pigmente in den Leinölsuspensionen in logarithmischen Werten eingetragen.

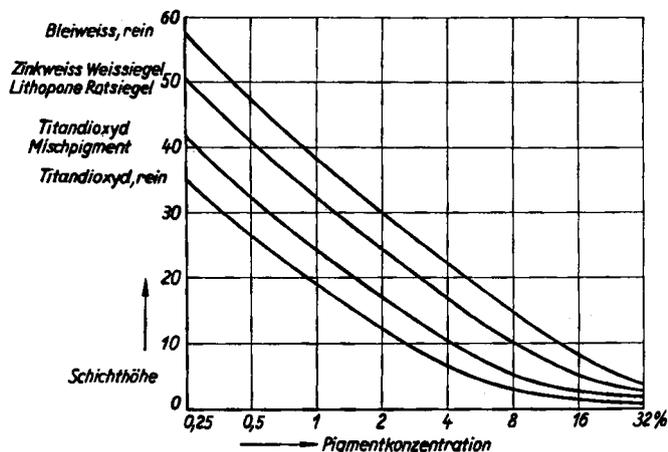


Abb. 9.
Deckvermögen.
Abhängigkeit der Schichthöhe von der Konzentration.

Die Kurven verlaufen sämtlich gleichsinnig, ihr horizontaler Abstand ist konstant. Es liegen senkrecht übereinander die zu einer bestimmten Konzentration gehörigen Werte für die Schichthöhen, die gleiche Deckung ergeben. Das Deckvermögen des Pigmentes ist

um so größer, je kleiner der Wert für die Schichthöhe bei einer bestimmten Konzentration ist. Um also ein qualitatives Urteil über das Deckvermögen eines Pigmentes fällen zu können, genügt es, eine einzige Konzentration der Suspension zu messen; wir wählen hierfür die 8%igen Suspensionen.

Horizontal nebeneinander liegen in den Kurven die Werte für die bei gleicher Schichthöhe zur gleichwertigen Deckung erforderlichen Pigmentmengen. Die Verhältniszahlen dieser Werte, bezogen auf das bestdeckende Pigment, das Titandioxyd, sind außerordentlich wichtig; sie sagen uns, wieviel mal mehr im Vergleich zu Titandioxyd von jedem anderen Weißpigment zu verwenden ist, um gleiche Deckung bei gleicher Schichthöhe auf gleicher Fläche zu erzielen. Diese Verhältniszahl ist für jedes beliebige Weißpigment bereits aus einer einzigen Bestimmung zu ermitteln. Voraussetzung ist, daß für das Testpigment die Kurve festgelegt ist. Es braucht dann nur der Quotient der zu gleicher Schichthöhe gehörigen Konzentrationswerte des zu untersuchenden und des Testpigments errechnet zu werden, um den Unterschied im Deckvermögen der Pigmente zahlenmäßig angeben zu können. Diese Verhältniszahlen lassen sich ohne weiteres auch in absolute Zahlen umwandeln, wenn für irgendein Pigment durch sehr sorgfältig ausgeführten Anstrichversuch die Fläche bestimmt ist, die mit 1 kg Pigment deckend zu streichen ist. Derartige Anstrichversuche sind von uns mit reinen Ölfarben ohne Verdünnungsmittel auf schwarz-weiß gestreiftem, nicht saugendem Grund handwerklich richtig ausgeführt worden.

Weil Titandioxyd bereits in einem Anstrich volle Deckung ergibt, sind die möglichen Fehler durch Ungleichmäßigkeiten im Anstrich in diesem Fall am größten und daher leicht zu erkennen. Wir beziehen daher die Deckzahlen, das sind die Flächen, die mit 1 kg Pigment vollständig deckend zu streichen sind, auf den für Titandioxyd ermittelten Wert von 17,5 qm/kg Pigment. Der Quotient aus diesem Wert und der Verhältniszahl des Deckvermögens ergibt zahlenmäßig die Deckzahl für die anderen Pigmente. In der Tabelle 3 (Abb. 10) sind die für die gleichen Pigmente errechneten und durch Anstrichversuche ermittelten Deckzahlen einander gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung ist offensichtlich.

Vergleich errechneter u. durch Anstrichversuche gefundener Deckzahlen für verschiedene Weißpigmente

Pigment	Verhältniszahlen für die Gewichtsmengen Pigment, die gleiche Deckung ergeben	Deckzahl (Pigment) aus Verhältniszahl errechnet	Deckzahl (Pigment) durch Anstrichversuche gefunden
Titandioxyd, rein	100	17,5	17,5
Titandioxyd Mischpigment	170	10,3	10,0
Lithopone Rotsiegel Zinkweiß	330	5,3	5,5
Bleiweiß, rein	545	3,2	3,3

Abb. 10.
Deckvermögen.

Von besonderem Interesse ist besonders für die Anstrichtechnik noch zu wissen, wieviel Anstriche erforderlich sind, um vollständige Deckung zu erreichen. Im Malerhandwerk ist es üblich, die Malfarbe als die besserdeckende zu bezeichnen, die eine geringere Anstrichzahl benötigt.

Bekanntlich läßt sich beim praktischen Anstrich die Schichtdicke nicht beliebig steigern wegen des Auftretens von Runzeln beim Trocknen. Der einmalige Auftrag darf bei reiner Ölfarbe eine Dicke von etwa 55 bis 60 μ nicht überschreiten. Die für die verschiedenen Weißpigmente nötige Schichtzahl ergibt sich aus dem Quotienten der für vollständige Deckung auf schwarzem Grund berechneten Gesamtdicke des Anstrichs durch die Höhe der Einzelschicht (55 μ).

Schichthöhe der Malfarbe und Zahl der Anstriche bei vollständiger Deckung auf schwarzem Grund

$$\text{Schichthöhe in cm} = \frac{a \cdot Vz}{s_M \cdot 17500 \cdot 100}$$

Pigment	Verhältnis- zahlen	Firn- menge für 100 g Pigment	Spezif. Gewicht		Schichthöhe der Malfarbe bei Deckung v. je 55 μ	Zahl der An- striche Dicke
			Pigment	Mal- farbe		
Titanoxyd, rein	100	75,5 g	3,8	1,63	61,5 μ	1,12
Titanoxyd Mischpigment	170	75,5 g	4,5	1,70	100 μ	1,82
Lithopone Rotsiegel	330	54 g	4,3	1,89	153 μ	2,78
Zinkweiß	330	92 g	5,6	1,64	220 μ	4,00
Bleiweiß	545	30 g	6,8	2,77	146 μ	2,66

Abb. 11.
Deckvermögen.

Die Schichthöhe h des Anstrichs bei vollständiger Deckung ergibt sich aus der Formel

$$h = \frac{a \cdot Vz}{s_M \cdot 17500 \cdot 100}$$

Es bedeutet a das Gewicht der aus 100 g Pigment mit Leinöl oder Firnis hergestellten streichfertigen Farbe, s_M ihr spezifisches Gewicht, Vz das Gewichtsverhältnis der Pigmentmengen, die bei gleicher Schichthöhe gleiche Deckung geben. Die Werte, die sich mit dieser Formel für schwarzen Grund errechnen, sind in der Tabelle 4 (Abb. 11) zusammengestellt. Sie zeigen, daß Zinkweiß, trotzdem es eine bessere Deckzahl als Bleiweiß hat, anstrichtechnisch eine größere Anstrichzahl bis zur Deckung als dieses erfordert. Die Ursache liegt in dem sehr unterschiedlichen Ölbedarf der beiden Pigmente.

Die genannten Verfahren zur Bestimmung der Helligkeit, des Deckvermögens und Färbvermögens sind in den Laboratorien der Degea seit längerer Zeit im Gebrauch und haben sich recht bewährt zur Beurteilung dieser wertbestimmenden Eigenschaften der Pigmente. Wir hoffen mit der Bekanntgabe unserer Erfahrungen auf diesem Gebiet zu einer Förderung einiger wichtiger Untersuchungsmethoden der Pigmentindustrie und Anstrichtechnik beigetragen zu haben. [A. 146.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über den Nachweis und die Bestimmung des Bleies im Äthylbleibenzin (Ethyl Gasoline, Ethyl Petrol.)

Von Dr. H. KIEMSTEDT, Essen.

(Eingeg. 27. August 1929.)

Über die allgemeinen Eigenschaften, besonders über die Giftigkeit des Blei-tetraäthyls und des damit präparierten Benzins, sowie über die Gefährlichkeit der bleihaltigen Auspuffgase wurde bereits berichtet (1). Nachstehend sollen nach einer kurzen Kritik der bislang vorgeschlagenen Verfahren einige neue Methoden zum raschen Nachweis und zur mengenmäßigen Bestimmung des Bleiäthyls im Benzin gebracht werden.

Angeblich läßt sich Blei-tetraäthyl leicht nachweisen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das schwach mit Salzsäure angesäuerte Benzin (2), indes gelingt der Nachweis in dieser Weise nicht (2). Salzsäure reagiert mit Tetraäthylblei unter Bildung von Blei-triäthylchlorid und gleichzeitiger Abspaltung einer Äthylgruppe (3). Das Trichlorid reagiert aber keineswegs ohne weiteres mit Schwefelwasserstoff. Ferner wird empfohlen, das Bleiäthyl aus der benzinischen Lösung durch mehrtägige Einwirkung von schwefliger Säure abzuscheiden (4). Schwefeldioxyd wird von $Pb(C_2H_5)_4$ rasch absorbiert und bildet hiermit Diäthylsulfon und äthansulfinsaures Blei (5). Man kann auf diese Art das Blei zwar bestimmen, indes benötigt dieses Verfahren zu lange Zeit, was einer praktischen Anwendung im Wege steht. In letzter Zeit ist eine Bestimmungsmethode unter Verwendung von Röntgenstrahlen bekanntgeworden (6). Hierbei treten die Strahlen nach Passieren der Flüssigkeit in einen Ionsationsraum, in dem die Luft je nach der Stärke der Absorption mehr oder weniger leitend wird. Der Ionsationsgrad wird in bekannter Weise mittels Galvanometer gemessen. Der Apparat wird zuvor geeicht. Bei diesem an sich interessanten Verfahren ist es jedoch fraglich, ob sich der in der Praxis wechselnde Gehalt an

sonstigen Zusatzstoffen im Äthylbenzin nicht etwa störend bemerkbar macht (7). Die meisten Laboratorien dürften allerdings nicht in der Lage sein, nach diesem Verfahren zu arbeiten.

Eine einfache Möglichkeit zum raschen Nachweis des Bleies bietet den bisherigen Vorschlägen gegenüber die leichte Zersetzlichkeit des Bleiäthyls im Licht. Setzt man Äthylbenzin dem Sonnenlicht oder besser der Bestrahlung einer gut wirkenden Quecksilberdampflampe aus, so beginnt es sich alsbald zu trüben und kleine Flöckchen auszuscheiden. Diese Abscheidungen — überwiegend aus Bleioxyd bestehend — sind leicht löslich in verdünnter Essigsäure, worin sich das Blei in bekannter Weise identifizieren läßt. Auf den Verlauf der verschiedenen, durch die Bestrahlung verursachten Reaktionen kann hier nicht näher eingegangen werden. Zwecks praktisch vollkommener Ausfällung des Bleies ist es notwendig, das Benzin einigemal von den Ausscheidungen abzufiltrieren. Als Reaktionsgefäß für diesen Versuch diente Uviolglas.

Vorteilhaft läßt sich die Bestrahlungsmethode in folgender Weise modifizieren. Man tränkt ein Stück Filtrierpapier mit Äthylbenzin und läßt dieses an der Lampe trocknen. Die Zersetzung des Bleiäthyls geht in diesem Falle sehr rasch vonstatten. Um das ausgeschiedene Blei sichtbar zu machen, „entwickelt“ man das Papier durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammon, wobei die geringen Mengen Schwefelblei infolge Bräunung bzw. Schwärzung des Papiers einwandfrei in Erscheinung treten. Nicht minder deutlich läßt sich das Blei nachweisen, wenn man das Papier mit verdünnter Jodkaliumlösung befeuchtet