

Optische und röntgenographische Untersuchungen an Pigmenten.

Von Prof. Dr. HANS WAGNER,

Forschungsinstitut für Farbtechnik, Stuttgart.

Vorgetragen in der Fachgruppe f. Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien am 29. Mai 1931.

(Eingeg. 12. Mai 1931.)

Die von mir mehrfach vorgeschlagene und bezüglich mancher Gebiete auch schon durchgeführte mikroskopische Prüfung der Pigmente ist nur ein Anfang in dem weiten und interessanten Gebiet der Pigmentforschung. Es wurde schon an anderer Stelle darauf hingewiesen, daß sie erst durch die Hinzunahme der röntgenographischen Strukturanalyse wirklich bedeutungsvoll wird¹⁾. Aus dem übrigen Gebiet habe ich unlängst eine optische Methode vorgeschlagen, die, auf der Bestimmung des Brechungsindex fußend, qualitative Auswertung bei der Substratanalyse gestattet. Da beide Forschungsmethoden inzwischen beachtenswerte Neuergebnisse gebracht haben, möge hier darüber berichtet sein.

Die unlängst beschriebene optische Methode beruht darauf, daß farblose Kristalle Beugungsfärbungen zeigen, wenn man sie in Medien einbettet, deren Lichtbrechungsvermögen mit dem des Kristalls nahezu zusammenfällt. Die Erscheinung ist so deutlich, daß sie sich farbenphotographisch mühelos festhalten läßt. Es hat sich nun gezeigt, daß derartige Farberscheinungen auch bei Buntfarben auftreten. Wird beispielsweise Ultramarin in ein Medium eingebettet, dessen Lichtbrechungsvermögen geringer ist als das des Ultramarins, so treten bei bestimmter, halbreflektierender Beleuchtung rote Töne auf. Bettet man dasselbe Pigment in ein Medium höheren Lichtbrechungsvermögens ein, so sind grüne Töne zu beobachten. Fallen aber die Brechungsindizes von Pigment und Medium zusammen, tritt also an den Grenzflächen keine Verlangsamung der Lichtgeschwindigkeit ein, so sind diese Farberscheinungen nicht zu beobachten. Das Auftreten der Erscheinung sowie deren Farbwirkung ist also vom Brechungsverhältnis abhängig. Außerdem aber ist es an die Eigenschaft kolloider Löslichkeit gebunden. Sobald sich die Teilchen im Medium agglomerieren, verschwindet der Farbeffekt. Darum ist er auch nur bei kolloidlöslichen Pigmenten, einigen Ultramarinsorten, Berlinerblau, Alkaliblausulfosäuren, Indanthrenblau, verschiedenen Azofarbstoffen zu beobachten.

Mit Ausnahme des Ultramarins fällt die Erscheinung mit derjenigen zusammen, die wir als Bronzeglanz bezeichnen. Dieser Bronzeglanz hat aber mit dem der Eosine nichts zu tun. Der Eosinbronzeglanz ist Fluoreszenz, d. h. Umwandlung kurzweiliger Strahlen in langweilige, weshalb wir ihn auch in der Analysenquarzlampe feststellen können. Vermutlich handelt es sich auch bei dem Bronzeglanz der Azofarbstoff-sulfosäuren um Fluoreszenz, denn auch diese leuchten in der Analysenlampe. Dagegen ist der Braunstich, der zuweilen bei Paratonern, Litholrot usw. bei zu kolloider Fällung auftritt, ebenfalls eine Lichtbrechungserscheinung. Die Tatsache, daß die Erscheinung an Kolloidteilchen gebunden ist, zeigt, daß es sich hier um eine Art farbigen Tyndalleffekts, also eine Polarisation an kleinen Teilchen, handelt, die aber nur eintreten kann, wenn das Lichtbrechungsverhältnis diffuse Zerstreung gestattet.

Diese Erkenntnis gibt uns die Mittel an die Hand, etwaigen Bronzeglanz willkürlich zu beeinflussen, zu verstärken, zum Verschwinden zu bringen oder im Farb-

ton zu verändern. Zunächst kann man das Verschwinden durch Kornvergrößerung hervorrufen. Dieser an sich einfachste Weg wird aber dann illusorisch, wenn die Kornvergrößerung nur als Agglomeration gelingt, denn dann besteht die Gefahr, daß beim Dispergieren des Pigments der ursprüngliche, feindisperse Zustand wiederhergestellt wird. Dann tritt natürlich sofort auch der Bronzeglanz wieder auf.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, ein Bindemittel entsprechenden Lichtbrechungsvermögens zu wählen. Das ist natürlich nur innerhalb ziemlich enger Grenzen möglich, gelingt aber bei vielen Pigmenten sehr leicht. Insbesondere bei Miloriblau läßt sich auf diesem Weg grünbronzierende, rotbronzierende oder bronzelose Anreibung erzielen. Der stärkste Rotglanz, den Verf. erzielte, hatte den Farbton 30,3, der stärkste Grün-glanz 65. Bemerkenswert ist noch, daß beim Trocknen der Miloriblau-Leinölanreibung der ursprünglich rote Bronzeglanz in grünen überging, sich aber dann in der zweiten Hälfte der Trockenperiode wieder nach Rot zurückverwandelte. Das kann nur so erklärt werden, daß während des Öltrocknens zunächst Produkte höheren Lichtbrechungsvermögens entstehen, die sich dann wieder in solche niedrigeren Lichtbrechungsvermögens verwandeln.

Die dritte, schwierigste aber sicherste Möglichkeit ist die der willkürlichen Veränderung des Brechungsindex des Pigments. Das ist, soviel dem Verf. bekannt, bisher nur bei Farblacken gelungen, wo man eine Erhöhung des Brechungsindex durch die Fällungsart, durch Mitfällen von Bleisalzen usw. erreicht. So gelingt es auch, den Braunstich von Tonern zu vermeiden. Bei abgemischten Farben ist durch die Wahl eines entsprechenden Substrats ebenfalls eine Beeinflussung möglich. Will man z. B. den Bronzeglanz von Miloriblau auch in der Abmischung beibehalten, so mischt man es mit einem Substrat desselben Lichtbrechungsvermögens, will man ihn zum Verschwinden bringen, so wählt man ein solches höheren Lichtbrechungsvermögens.

Was nun die röntgenographische Strukturanalyse betrifft, so ist bemerkenswert, daß bisher von zwei Pigmenten mit Sicherheit bekanntgeworden ist, daß sie kein Kristallgitter zeigen, also zum mindesten praktisch als amorph betrachtet werden dürfen. Die Amorphie des Guignetgrüns wurde durch Wöhler, diejenige des Marsgelbs durch Wagner festgestellt. Die Untersuchungen des letzteren an Chromgelb sind noch nicht abgeschlossen, doch hat sich bis jetzt gezeigt, daß wir in den technisch herstellbaren Sorten eine rhombische und eine monokline Modifikation finden.

Dadurch erhalten die bekannten Bock'schen Hypothesen und auch die älteren Arbeiten des Verf. zusammen mit Sauer und Keidel eine neue Deutung. Bock²⁾ war der erste, der kolloidchemische Erkenntnisse für die Chromgelbfabrikation nutzbar machte und damit dieses Gebiet den Händen der Empiriker entriß. Er studierte vor allem die Nachrötung des Chromgelbs und sah in ihr die Folge von Kornvergrößerung. Milbauer und Kohn³⁾ haben gezeigt, daß zwischen

²⁾ Herstellung von Buntfarben, Halle 1927.

³⁾ Chem.-Ztg. 46, 1145 [1921].

¹⁾ H. Wagner, Ztschr. angew. Chem. 43, 861 [1930].

PbSO_4 und PbCrO_4 Mischkristallisation stattfindet, und Wagner, Sauer und Keidel⁴⁾ haben dargelegt, unter welchen Bedingungen diese Mischkristallisation bei der technischen Fällung eintritt. Sie haben gezeigt, daß zur größtmöglichen Stabilisierung eine möglichst vollkommene Mischkristallbildung mit ausgeprägten Nadeln nötig ist, daß aber gewisse technisch unerläßliche Eigenschaften eine möglichst feindisperse Fällung verlangen. Es darf an dieser Stelle daran erinnert werden, daß H. G. Grimm die Stabilisierung anderer Pigmente durch Mischkristallbildung in seinem D. R. P. 419 664 praktisch nutzbar gemacht hat.

Die Erkenntnisse von Bock und den anderen Autoren sind richtig, aber unvollständig. Die völlig befriedigende Erklärung ergibt sich erst aus der erwähnten röntgenographischen Feststellung der Dimorphie des Chromgelbs. Es ist dabei der Arbeiten von F. M. Jaeger und H. C. Germs⁵⁾ zu gedenken, die im Schmelzprozeß drei Modifikationen von Bleichromat festgestellt haben, eine rhombische, eine monokline und eine nur bei höherer Temperatur beständige tetragonale. Die beiden ersten Modifikationen konnten nun vom Verf. auch im Bereich technischer Chromate ge-

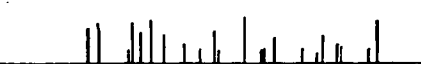
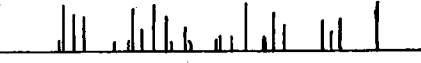
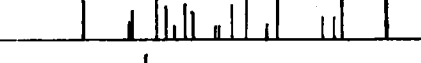
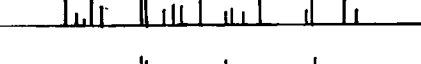
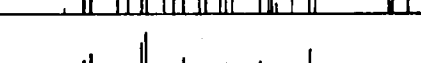

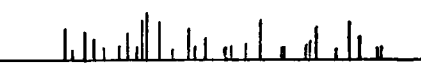
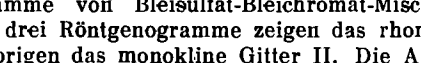
Vers.Nr.	Formel	Röntgenogramm
5	PbCrO_4	
22	$2\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	
25	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	
107	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	
30	$\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$	
Handelsware	$\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$	
33	$\text{PbCrO}_4 \cdot 3\text{PbSO}_4$	
	PbSO_4	

Abb. 1. Röntgenogramme von Bleisulfat-Bleichromat-Mischkristallen. Die ersten drei Röntgenogramme zeigen das rhombische Gitter I, die übrigen das monokline Gitter II. Die Abweichungen sind durch Mischkristallisation bedingt.

funden werden, während es bis jetzt nicht gelungen ist, eine tetragonale aufzufinden. Das rhombische Chromgelb ist grünstichiger als das monokline, die tetragonale Form ist nach den genannten Autoren rot. Das Chromrot des Handels kristallisiert in ziemlich grobdispersen Tafeln, die nach dem mikroskopischen Bild wohl dem quadratischen System zugehören könnten. Das Röntgenogramm, das hierüber entscheiden wird, steht noch aus. Im Gegensatz zu diesem Körper zeigt Chromorange keine deutlich ausgeprägte Kristallform und ist höchstwahrscheinlich nicht als chemisch wohldefinierter Körper anzusprechen (Abb. 2).

Die Röntgenogramme einer Mischkristallreihe von PbSO_4 bis PbCrO_4 sind in Abb. 1 dargestellt. Die Aufnahmen sind im Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart gemacht. Reines Bleisulfat kristallisiert rhombisch (Gitter I), reines Bleichromat fällt

⁴⁾ Farben-Ztg. 31, 1567 [1926].

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 119, 162 [1921].

wohl zumeist primär auch in rhombischer Form, wandelt sich aber im Fällgeschirr sofort in die monokline Form um (Gitter II). Die Mischkristalle zeigen bis zu dem nahezu dem äquimolekularen Verhältnis entsprechenden prozentualen Gleichgewicht der beiden Komponenten jeweils das Gitter des vorherrschenden Salzes, wobei die durch Mischkristallisation bedingte Verschiebung zu be-

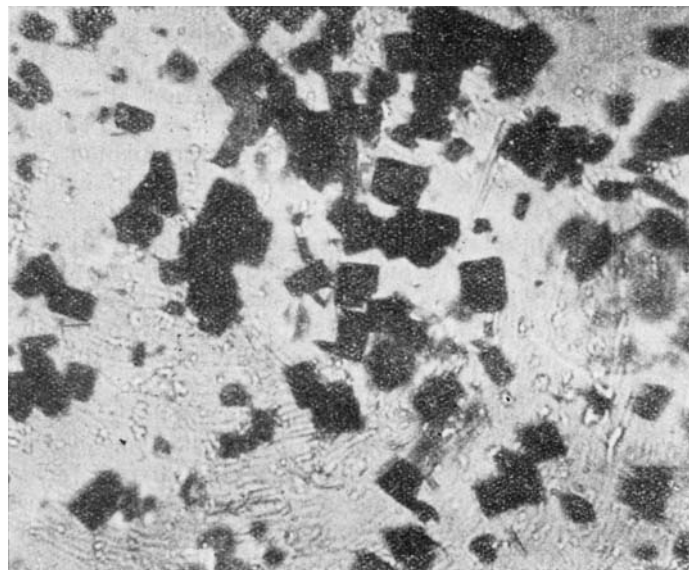


Abb. 2. Chromrot, Handelsware.

rücksichtigen ist. Beim Gleichgewicht kann je nach Fällungsbedingungen die eine oder andere Kristallform entstehen. Bei Gegenwart von Kristallkeimen kann man aber beispielsweise auch noch bei mehr als 50% Bleisulfat monokline Kristalle erhalten, wie sie z. B. für die Formel $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$ in der erwähnten Keidelschen Arbeit, Abb. 6, dargestellt sind. Die rhombische Form fällt im allgemeinen sehr feindispers aus, so daß auch bei starker Vergrößerung deutliche Kristallformen

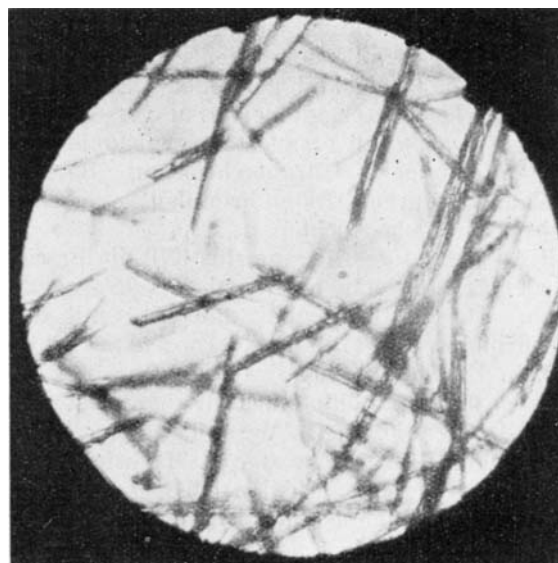


Abb. 3. Chromgelb $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbCrO}_4$ (Gitter II), monokline Nadeln.

nicht erkennbar sind. Es gelingt aber auch, sie in größeren Kristallen zu züchten, die durch Aggregation entstehen und sich ihrerseits wieder zu seltsamen Gebilden zusammenlagern, aus denen schließlich monokline Nadeln werden (Abb. 4). Die monokline Form ist auch bei feindisperssem Ausfall stets deutlich erkennbar. Bei bestimmten Versuchsbedingungen fallen die Nadeln in beträchtlicher Größe aus (Abb. 3).

Anstrichtechnisch bestehen zwischen der rhombischen und monoklinen Modifikation beträchtliche Unterschiede. Die rhombische Form hat geringeres Sedimentvolumen, die getrocknete Farbe ist härter, leichter dispergierbar, braucht weniger Öl, trocknet rascher, Deckfähigkeit und Färbevermögen sind höher. Im allgemeinen ist sie also die anstrichtechnisch wertvollere. Dagegen ist ihre Unbeständigkeit nachteilig. Ist nicht schon bei der Fällung und im Trockenschrank Nachröten, also mit Kornvergrößerung verbundener Übergang in die monokline Modifikation eingetreten, so tritt er sicher im Bindemittel bei Einfluß von Licht



Abb. 4. Chromgelb. Versuch 30, $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$, (Gitter I), rhombische Aggregate, teilweise schon zu monoklinen Nadeln umgewandelt.

und Wärme ein. Die von mancher Seite vertretene Annahme einer chemischen Verbindung der Formel $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$, die besonders stabil sei, kann ich nicht bestätigen.

Reaktionen mit Leinölsäure konnte ich bisher bei keinem Chromgelb, Chromorange oder Chromrot beobachten, dagegen vermag Zinkgelb, nach bestimmter Vorschrift hergestellt, mit Leinölsäure in Reaktion zu treten. Hierüber werden aber erst die noch in Gang befindlichen Untersuchungen Aufschluß geben können. Erwähnt sei nur noch, daß bei der Bildung von Chrom-

orange durch Einwirkung von Kalk auf Sulfat-Chromat-Mischkristalle diese aufgespalten werden, was an der Bildung großer Calciumsulfatnadeln erkennbar ist (Abb. 5).

[A. 71.]

Nachtrag.

Die röntgenographische Untersuchung hat inzwischen ergeben, daß Chromorange und Chromrot dasselbe Gitter zeigen. Dieses ist nicht, wie nach oberflächlicher Betrachtung des mikroskopischen Bildes

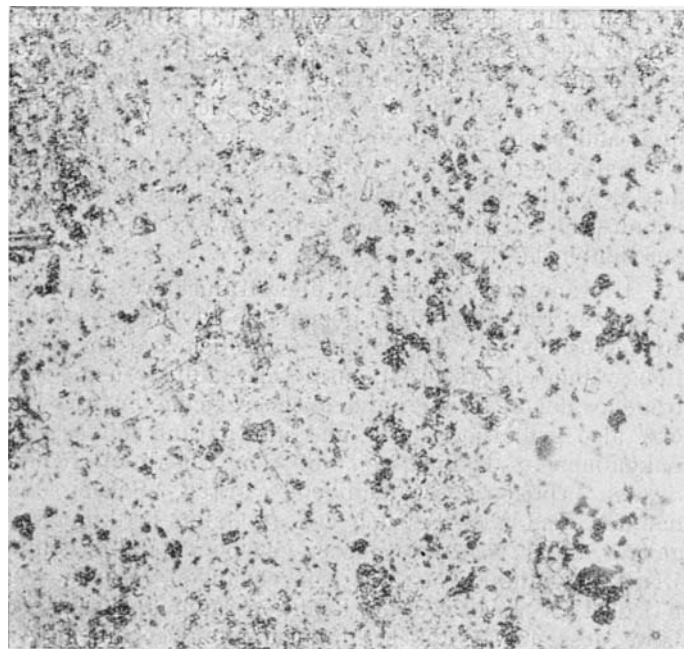


Abb. 5. Chromorange aus Chromgelb $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$ und Kalkhydrat. Aufspaltung der Mischkristalle an der Bildung langer Calciumsulfatnadeln kenntlich.

erscheint, tetragonal, sondern, soweit das Röntgenogramm bei der doch ziemlichen Kleinheit der Kristalle an Auswertung zuläßt, vermutlich monoklin. Wenn die bisher angegebenen Formeln für die beiden Produkte richtig sind, so läßt sich vermuten, daß zunächst ein Produkt $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO} + x\text{H}_2\text{O}$ entsteht, das vermutlich zum Teil amorph ist, dessen feinkristalliner Teil aber bereits das Chromrotgitter zeigt. Durch Altern geht dieses chemisch nicht einheitlich definierte Produkt unter starker Kornvergrößerung in das einheitliche, wohldefinierte Chromrot über.

Über eine technisch interessante Folgerung aus der Kinetik der salpetrigen Säure.

Von Prof. Dr. E. ABEL,

Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien.

(Eingeg. 8. Juni 1931.)

Bei einer Vielheit, vielleicht sogar bei der Mehrheit von Reaktionen, an denen in Gegenwart von Wasser Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen beteiligt sind, tritt als Zwischenverbindung salpetrige Säure auf. Zwei der Wege, auf denen diese weiterzureagieren vermag, sind jene, auf denen sie oxydiert, bzw. diazotiert. Hierdurch allein wird eine solche Fülle von Reaktionen umfaßt, daß die Frage nach allgemeinen Gesichtspunkten für die Bildungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes nicht ohne Bedeutung sein mag. In der Tat lassen sich solche Gesichtspunkte gewinnen, und zwar dank des Umstandes, daß die salpetrige Säure der Selbstzersetzung unterliegt, also einer Reaktion, die keiner Partner bedarf. In diesem Sinne kann schlechthin von einer Kinetik der salpetrigen Säure gesprochen werden, und

es ist diese von mir und meinen Mitarbeitern — ich nenne vor allem Dr. H. Schmid — klargelegte Kinetik, die nun auch zu einer aus der Theorie herleitbaren Schlußfolgerung von vielleicht technischer Auswirkung führt.

Dem Gesagten zufolge muß sich die Selbstzersetzung der salpetrigen Säure unabhängig vom Substrat stets — wenn auch selbstverständlich in wechselndem Ausmaße des relativen Umfanges¹⁾ — unter den Reaktionen finden,

¹⁾ Diese Bemerkung läßt die Richtung erkennen, in welcher die obigen allgemeinen Gesichtspunkte mit abnehmendem Gewichte zur Geltung kommen werden. Der Fall, daß die zum Reaktionsprodukt führende spezielle HNO_2 -Reaktion auch ihrerseits NO -abhängig wäre (vgl. die Ausführungen weiter unten), ist hierbei nicht berücksichtigt.