

# Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 941—952

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 783

5. Dezember 1931, Nr. 49

## Die optische Prüfung der Weißpigmente; ein Vorschlag zu deren Standardisierung.

Von F. MUNK und A. WEIGL,

Zentrallaboratorium des „Vereins für chemische und metallurgische Produktion“, Aussig a. d. E.

Vorgetragen von F. Munk in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 44. Hauptversammlung des V. d. Ch. am 29. Mai 1931 zu Wien.

(Eingeg. 10. Juni 1931.)

Zur Prüfung von Pigmenten, speziell Weißpigmenten, wurden in den letzten Jahren eine große Anzahl neuer Begriffe, Bestimmungsgrößen und Untersuchungsmethoden geschaffen, so daß heute beinahe jeder an der optischen Prüfung von Pigmenten Interessierte nach eigenen Methoden die Güte der Pigmente untersucht und die Ergebnisse dieser Prüfung in eigenen Wertzahlen ausdrückt, die untereinander nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen sind. Die naturgemäße Folge dieses Zustandes sind Unstimmigkeiten in der Gütebewertung gleicher Pigmente mit allen ihren unliebsamen Begleiterscheinungen. Hier durch Standardisierung der Begriffe, der Maßeinheiten und Prüfungsverfahren Abhilfe zu schaffen, ist ein Gebot der Zweckmäßigkeit.

Die Voraussetzungen dazu sind durchaus gegeben. Die theoretischen Grundlagen der einschlägigen physikalischen Erscheinungen sind hinreichend gesichert. Zuverlässige und schnelle Prüfungsmethoden stehen in genügender Zahl zur Verfügung, so daß es heute nur noch eine Frage des Übereinkommens sein kann, die zweckmäßigsten unter ihnen als Standardmethoden festzulegen.

Die folgenden Ausführungen sollen eine Anregung in diesem Sinne sein, indem seit Jahren angewandte und als brauchbar erwiesene Methoden beschrieben und zur Diskussion gestellt werden. Grundsätzlich soll im folgenden nur Methodisches gebracht werden; hinsichtlich der theoretischen und wissenschaftlichen Grundlagen sei auf die einschlägigen Arbeiten von Pfund<sup>1)</sup>, Gamble<sup>1)</sup>, Haslam<sup>2)</sup>, D'Ans<sup>3)</sup>, Schmid<sup>4)</sup> u. a. verwiesen.

Die Eigenschaften eines Weißpigmentes, welche eine optische Prüfung möglichst zahlenmäßig zu erfassen hat, sind: Helligkeit, Farbigkeit, Farbtön, Deckkraft und Färbeleistung.

Unter Helligkeit sei hier, da deren Bestimmung unter Einhaltung gleicher Beleuchtungsbedingungen und gleicher Oberflächenbeschaffenheit der Proben im Vergleich zu dem Standardpigment erfolgt, jener Bruchteil der einfallenden Lichtenergie verstanden, welcher von dem zu untersuchenden Körper reflektiert wird. Ein ideal weißer Körper reflektiert alles einfallende Licht; seine Helligkeit beträgt daher 100%.

Mit Rücksicht auf das Weber-Fechner'sche Gesetz, nach welchem logarithmisch gleichstufig sich ändernde Reize als physiologisch gleich abständig empfunden werden, erscheint es zweckmäßig, den Logarithmus jenes Bruchteiles:  $\log H$  als Helligkeits-Wertzahl einzuführen. Die logarithmische Helligkeit eines ideal weißen Pigmentes ist dann = 2. Diese Ausdrucksweise hat den großen Vorteil, daß sie unmittelbar den Eindruck wiedergibt, den der Beobachter hat, wenn er mehrere Pigmente hinsichtlich Helligkeit miteinander vergleicht.

Da bei der Helligkeitsbestimmung im Photometer naturgemäß zunächst Relativwerte im Vergleich zu einem Standard (Blanc fixe) erhalten werden, ist es jedoch zweckmäßig, nament-

lich für theoretische Betrachtungen, z. B. über die Beziehung zwischen Helligkeit und Deckfähigkeit, die Helligkeit in absoluten Zahlen, d. h. im Vergleich zu Idealweiß anzugeben. Zu diesem Zwecke muß die absolute Helligkeit des als Standard verwendeten Blanc fixe durch Vergleich desselben mit frisch hergestelltem Magnesiumoxyd, dessen absolute Helligkeit bekannt ist<sup>5)</sup>, bestimmt werden. Alle im folgenden mitgeteilten Helligkeiten sind absolute Werte.

Die zahlenmäßige Angabe der Farbigkeit, d. h. der Intensität des physiologischen Farbbeindrucks, erfolgt zweckmäßig auf Grundlage der Ostwald'schen Farbenlehre<sup>7)</sup>, deren Bezeichnungen für die bei den Weißpigmenten in Betracht kommenden Farbigkeiten hinreichend exakt sind. Bekanntlich erscheint im Ostwald'schen Farbensystem die Farbigkeit ausgedrückt durch den alphabetischen Abstand der als Farbzeichen verwendeten Buchstaben. Es erscheint also eine Farbe aus den wertgleichen Kreisen ca, db, ec usw. doppelt so farbig als die entsprechende Farbe aus den Kreisen ba, cb, dc usw. Da nun aber die bei Weißfarben praktisch vorkommenden Farbigkeiten in der Nähe des Weißpunktes, jedenfalls innerhalb des ba-Kreises, liegen, die Bezeichnung mittels Buchstaben jedoch keine Unterteilung zuläßt, war es notwendig, die durch den alphabetischen Abstand der Ostwald'schen Farbzeichen gegebene Farbigkeit zahlenmäßig ausdrückbar zu machen; dies ist durch die wie folgt definierte logarithmische Farbigkeit möglich:

$$\log F = \log \frac{w+f}{w},$$

worin w den Weißgehalt und f den Farbgehalt im Sinne Ostwald's bedeutet. In dieser Ausdrucksweise ist die Farbigkeit aus dem ba-, cb-, de- usw. Kreise = 0,1, aus dem ca-, db-, ec- usw. Kreise = 0,2 usw. Wiederum hat diese Bezeichnungsweise den Vorteil, daß die in ihr wiedergegebenen Prüfungsergebnisse unmittelbar den physiologischen Eindruck wiedergeben.

Die Angabe des Farbtöns erfolgt in den Ziffern des 24teiligen Ostwald'schen Farbtonkreises, welche sich im vorliegenden Falle als durchaus hinreichend erwiesen hat.

Unter Deckfähigkeit verstehen wir die Eigenschaft eines Pigmentes, in Form einer streichfertigen Farbe auf einem schwarz-weißen Untergrund aufgestrichen, diesem ein gerade einheitlich weißes Aussehen zu verleihen.

So definiert kann Deckfähigkeit im Sinne von Haslam<sup>8)</sup> auch als Kontrastverlöschungsvermögen (Contrast obliterating power) bezeichnet werden. Zu ihrer eindeutigen Bestimmung ist die Helligkeit des schwarzen und weißen Untergrundes, sowie der zu erreichende, geringe, dem Auge gerade noch gut wahrnehmbare Helligkeitsunterschied konventionell festzulegen. Praktische Vorschläge in dieser Hinsicht sind z. B. in Amerika von der „American Society for Testing Materials“ bereits gemacht worden<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> Ind. Engin. Chem., Anal. Edit. 2, Nr. 1, S. 63 [1930].

<sup>2)</sup> Ebenda Nr. 1, S. 69 [1930]. <sup>3)</sup> Ebenda Nr. 3, S. 319 [1930].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 43, Nr. 8, S. 180 [1930].

<sup>5)</sup> Ebenda 42, Nr. 48, S. 1101 [1929].

<sup>6)</sup> F. Henning u. W. Heuse, Ztschr. Physik 10, Nr. 2, S. 111 [1922]. <sup>7)</sup> W. Ostwald, Physikalische Farbenlehre.

<sup>8)</sup> Ind. Engin. Chem., Anal. Edit. 2, Nr. 1, S. 69 [1930].

<sup>9)</sup> Farbe u. Lack 41, 481 [1930].

Eine weitere Definition der Deckfähigkeit bezeichnet sie als das Vermögen eines Pigmentes, einen gleichmäßig dunklen Untergrund auf eine bestimmte Helligkeit zu bringen — Haslam bezeichnet sie dann als Aufhellungsvermögen (Brightening power) —.

Bei beiden Methoden darf man sich nicht zu weit von den praktischen Anforderungen entfernen. In der Praxis ist nun offenbar mit Ausnahme ganz seltener Einzelfälle kein anderer Weg gangbar, als mit einer Weißfarbe so dick zu streichen, daß die Oberfläche des Anstriches die Eigenhelligkeit der Pigmentpaste in unendlich dicker Schicht praktisch erreicht.

Wie weit dieser Forderung der Praxis genügt wird, hängt davon ab, wie weit bei dem Kontrastverlöschnungsvermögen der schwarze und in erster Linie der weiße Untergrund und wie der zulässige Unterschied nach Deckung festgesetzt wird. Das Kontrastverlöschnungsvermögen kommt den Verhältnissen der Praxis hinreichend nahe, wenn die Helligkeit des weißen Untergrundes zwischen 80% und 90% und der Kontrast möglichst groß gewählt wird, da dann beim Verlöschen des Kontrastes die Eigenhelligkeit des Pigments annähernd erreicht ist.

Das „Aufhellungsvermögen“ setzt das Vorhandensein eines gleichmäßigen Untergrundes voraus, der nur in seltenen Fällen gegeben ist. Bereits durch Anstreichen mit dem Pinsel wird eine für diese Definition unzulässige Kontrastwirkung hervorgerufen. Aus diesen und anderen Gründen (hier sei auf die unten zitierte Arbeit von Haslam verwiesen, besonders auf die Betrachtung über den Einfluß der Helligkeits-Schichtdicken-Kurve auf das Aufhellungsvermögen) folgt, daß das Urteil der Praxis durch das Aufhellungsvermögen kaum reproduziert werden kann, während dies bei dem Kontrastverlöschnungsvermögen bei zweckmäßiger Festsetzung der Untersuchungsmethode möglich ist.

Zahlenmäßig angegeben wird die Deckfähigkeit in  $\text{cm}^2$ -Fläche, die mit 1 g Pigment deckend gestrichen werden kann.

Eine streng wissenschaftliche Definition des Färbervermögens im physikalischen Sinn ist bisher infolge theoretischer Schwierigkeiten nicht erreicht. Brauchbare Untersuchungsmethoden, welche absolute Zahlenangaben für das Färbevermögen eines Pigments liefern, sind nicht bekannt. Unter diesen Umständen begnügt man sich damit, als Färbevermögen diejenige Menge eines Buntpigments zu bezeichnen, die dem zu untersuchenden Weißpigment zugemischt werden muß, um einen Standard-Fabton zu erzeugen. Es sind daher die das Färbevermögen ausdrückenden Wertzahlen als Relativangaben zu betrachten, welche besagen, um wieviel besser bzw. schlechter das untersuchte Pigment im Vergleich zu einem Standard ist. Dieses Färbevermögen ist, abgesehen von den Einzelheiten der Bestimmungsmethode, von der Wahl der Buntfarbe wie auch von dem Mengenverhältnis, in dem Weiß- und Buntfarbe zur Mischung gelangen, abhängig<sup>10)</sup>.

Im folgenden werden nun die Methoden beschrieben, nach welchen die angeführten optischen Eigenschaften genau, zuverlässig, d. h. reproduzierbar und praktisch hinreichend schnell bestimmt werden können.

Die Bestimmung von Helligkeit, Farbigkeit und Farbton geschieht in einem Gange durch trichromatische Photometrie der Probe im Vergleich zu Standardweiß. Als Photometer dient das Zeissche Stufen-Photometer, das sich ausgezeichnet bewährt hat. Seine Wirkungsweise und Handhabung darf als bekannt vorausgesetzt werden. Als Farbfilter wurden die dem Instrument beigegebenen 3-Lifa-Filter:  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  verwendet.

Die Bestimmung der Helligkeit kann bei den hier in Betracht kommenden geringen Farbigkeiten entweder durch direkte Photometrierung im weißen Licht durchgeführt werden, oder es wird nach der Ostwaldschen

Sperr-Paß-Filtermethode aus den erhaltenen 3 Ablesungen Weiß- und Farbgehalt bestimmt, aus welchen die logarithmische Helligkeit wie folgt berechnet werden kann:

$$\log H_{\text{abs.}} = \log (w + \epsilon f) + \log 0,957,$$

worin  $w$  den Weißgehalt,  $f$  den Farbgehalt und  $\epsilon$  die Eigenhelligkeit der betreffenden Vollfarbe bedeutet; das additive Zusatzglied ist der Logarithmus der absoluten Helligkeit des als Standard verwendeten Blanc fixe und verwandelt die gefundenen relativen Helligkeiten in die absoluten.

Zur Bestimmung der Farbigkeit ist in die oben angeführte Formel der Weiß- und Farbgehalt der Probe einzusetzen.

Die Bestimmung des Farbtones erfolgt einfach auf Grund einer empirischen Beziehung zwischen Ostwaldschen Farbtonnummern und dem Ausdruck:  $\tau = \frac{a-b}{a-c}$ , worin  $a$ ,  $b$ ,  $c$  die nach abnehmenden Zahlenwerten geordneten 3 Photometerablesungen mit den 3 Farbfiltern bedeuten. Diese Beziehung wird durch folgende durch Ausmessung mehrerer Ostwaldscher Farbtonkreise erhaltenen Kurven veranschaulicht.

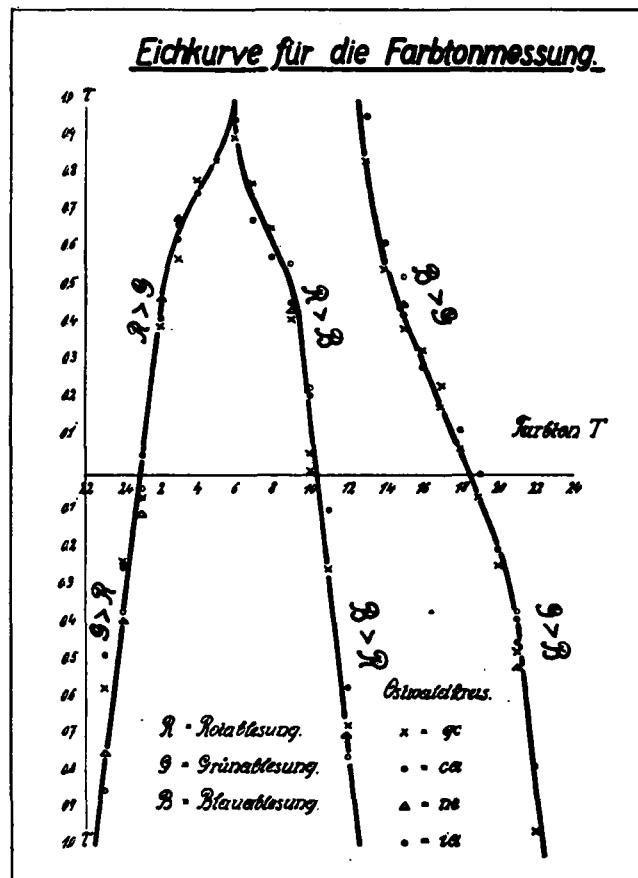


Diagramm 1.

Je nachdem, ob die Bestimmung dieser optischen Konstanten am Pigmentpulver oder an einem Pigmentaufstrich (z. B. Ölaufstrich) durchzuführen sind, hat sich die Ausarbeitung besonderer Methoden als notwendig herausgestellt.

Die photometrische Ausmessung flachgedrückter Pulver im Vergleich zu einem ebensolchen Standard ist für Weißpigmente durchaus ungenügend. Die Ursache ist darin zu sehen, daß das auf die mehr oder weniger unebene Oberfläche eines lose aufgeschütteten Pulvers einfallende Licht an dieser mehrfache Reflexion erfährt, was Steigerung der Absorption, Abnahme der Helligkeit und Zunahme der Farbigkeit des Pulvers zur Folge hat. Dieser Multiplikationseffekt wurde durch die Konstruktion des „Hohlkegelmultiplikators“ für die

<sup>10)</sup> Siehe H. D. Bruce, Bureau of Standards, Journ. of Research Bd. 1, Nr. 2, S. 125 [1928].

quantitative Bestimmung von Helligkeit und Farbigkeit eines Weißfarbenpulvers nutzbar gemacht.

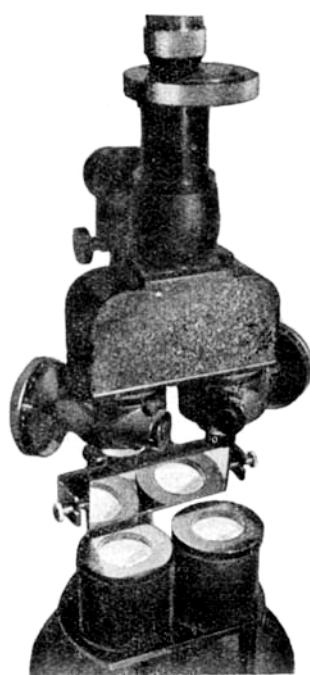


Abb. 1.

Der Multiplikator\*) besteht aus einem aus Messing gedrehten Hohlkegel, in den das Farbpulver eingeschüttet und mit einem kegelförmigen Stempel an die Wand festgepreßt wird. Der so entstandene Pigmenthohlkegel ist in seiner Form und seinen Dimensionen durch die Form des sehr präzise gearbeiteten Stempels genau festgelegt. Um die Tiefe des Hohlkegels genau reproduzieren zu können, ist der Stempel mit einem ringförmigen Anschlag versehen, der in eine entsprechende Ausnehmung des Gefäßes paßt. Die Herstellung des Pigmenthohlkegels ist bei einiger Übung leicht und rasch durchzuführen; es gelingt leicht, eine vollkommen glatte Oberfläche zu erzielen; höchstens am oberen Rand zeigen sich leichte Unregelmäßigkeiten, die durch einen ebenfalls sehr genau gearbeiteten und geschwärzten Metallring, der oben aufgesetzt wird, verdeckt werden können.

Zur Messung wird ein mit dem zu untersuchenden Pulver und ein mit Standardweiß beschickter Multiplikator unter die beiden Objektive des Stufenphotometers gebracht. Die richtige Stellung des Multiplikators wird

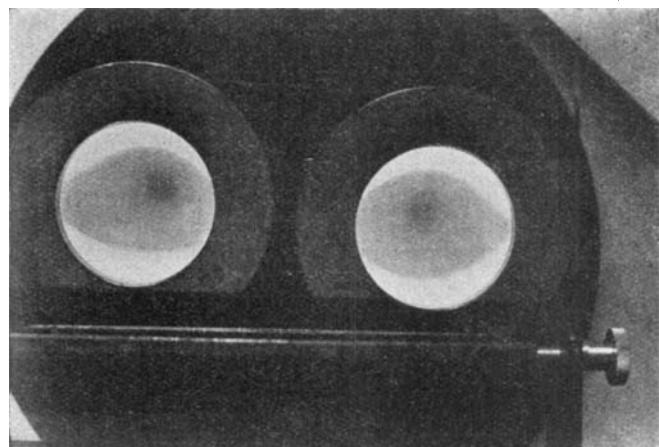


Abb. 2.

durch einen ringförmigen Absatz, der in eine entsprechende Ausnehmung des Photometertisches paßt, gewährleistet. Als Lichtquelle dient zweckmäßig eine Mikroskopierlampe mit flächigem Glühfaden und vorgeschaltetem Blaufilter, zwecks Erzielung von möglichst rein weißem Licht<sup>11</sup>). Die Belichtung erfolgt streifend, derart, daß im obersten Teile des Hohlkegels ein halbmondförmiger Lichtfleck entsteht. Ein hinter den beiden Multiplikatoren angebrachter Spiegel bewirkt durch Erzeugung eines zweiten, gegenüberliegenden Lichtfleckes eine Erhöhung der verarbeitbaren Lichtmenge.

Das von den beiden halbmondförmigen Lichtflecken reflektierte Licht kann, da das Photometer auf eine etwa 1 cm<sup>2</sup> große

\*) Das Herstellungs- und Vertriebsrecht hat die Firma „Janke u. Kunkel, G. m. b. H., Köln, übernommen.

<sup>11</sup>) Die Verwendung von praktisch rein weißem Licht ist bei dieser wie bei allen im folgenden beschriebenen Untersuchungsmethoden selbstverständliche Voraussetzung.

Fläche der Spitze des Multiplikators eingestellt ist, wie aus Abb. 3 ersichtlich, nicht direkt, sondern erst nach mehreren Reflexionen in das Objektiv gelangen, wodurch der Farb- bzw. Schwarzgehalt des Pigmentes die gewünschte Verstärkung erfährt.

Natürlich muß das Instrument zunächst geeicht werden, und zwar aus folgenden Gründen: 1. ist bei der vorliegenden Anordnung, im Gegensatz zur Messung flacher Proben, die Blendenöffnung des Photometers kein unmittelbares Maß mehr für die in das Objekt einfallende Lichtmenge. 2. muß die Multiplikationswirkung zunächst empirisch festgestellt werden. Diese ist

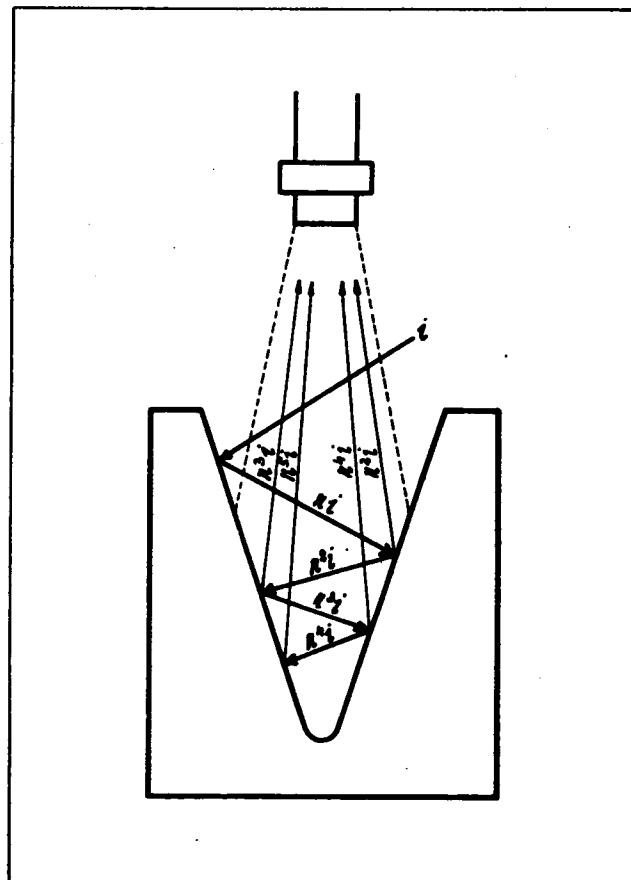


Abb. 3.

natürlich von der Zahl der im Hohlkegel stattfindenden Reflexionen abhängig, welche bei der vorliegenden Anordnung von vornherein nicht allgemein angebar ist; außerdem ist das gegenseitige Mengenverhältnis der von den einzelnen Reflexionen herrührenden Lichtmengen noch von der Helligkeit der Probe abhängig.

Die Eichung geschieht in der Weise, daß mehrere Proben verschiedener Helligkeit, sowohl flachgedrückt wie im Multiplikator, möglichst genau gemessen und die erhaltenen Helligkeitswerte gegeneinander in ein Koordinaten-System eingetragen werden. Man erhält so eine Eichkurve, welche zu jeder beliebigen Multiplikatorablesung die zugehörige absolute plane Helligkeit abzulesen gestattet. Der für Weißpigmente praktisch in Betracht kommende Teil dieser Eichkurve ist in dem Diagramm 2 wiedergegeben.

Aus der Neigung dieser Kurve ist zu entnehmen, daß bei den für Weißpigmente in Betracht kommenden absoluten Helligkeiten — etwa 90—95% —, die Meßgenauigkeit im Multiplikator etwa vier- bis fünfmal so groß ist wie bei der Ausmessung ebener Flächen.

Die Auswertung der Messungsergebnisse erfolgt einfach in der Weise, daß die mit den drei Farbfiltern erhaltenen Multiplikatorablesungen, zunächst jede für sich, mittels der Eichkurve in absolute Helligkeiten umgerechnet werden; die so erhaltenen Werte dienen dann zur Ermittlung von Helligkeit, Farbigkeit und Farbton.

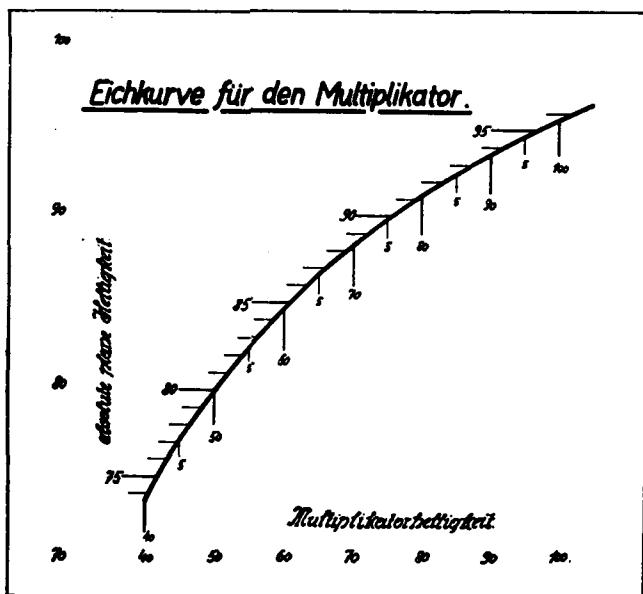


Diagramm 2.

Um ein Bild von der Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode zu geben, sind in der Tab. 1 einige Prüfungsergebnisse zusammengestellt. Die Messungen wurden zu verschiedenen Zeiten, nach jedesmaliger Neujustierung des Photometers und von verschiedenen Beobachtern durchgeführt.

Tabelle 1.

Bezeichnung	log H	log F	Farbton T
Titanweiß . . . . .	1,973	0,003	2
Titanweiß Mischpigment, nicht geblaut . . . . .	1,967	0,0025	24
Titanweiß Mischpigment, mit 0,01% Ultramarin geblaut . .	1,963	0,002	21
mit 0,02% Ultramarin geblaut . .	1,963	0,005	15
Blanc fixe . . . . .	1,979	0,000	—
Lithopone . . . . .	1,963	0,003	22

Die Bestimmung der Helligkeit von Weißpigmenten in Öl erfolgt, wenn man auf absolute Zahlenangaben — wie etwa zur laufenden Betriebskontrolle — verzichtet, sicher und einfach in der Weise, daß man die zu untersuchende Probe in bestimmtem Verhältnis mit möglichst farblosem Öl<sup>12)</sup> zu einer weichen Paste anreibt und diese auf einem farblosen Objektträger neben eine analog hergestellte Standardpaste aufträgt. Die Betrachtung von der Rückseite zeigt eine scharfe, geradlinige Trennungslinie zwischen beiden Pasten, wodurch die geringsten Helligkeitsunterschiede feststellbar sind. Hat

<sup>12)</sup> Als solches dient ein mit Aktivkohle oder Bleicherde gebleichtes Sonnenblumenöl.

man mehrere, möglichst gleichabständige, nummerierte Standards zur Verfügung, zwischen welche man die zu untersuchende Probe einordnen kann, so ist auf diese Weise auch eine relative Zahlenangabe möglich. Als Lichtquelle dient eine 200-W-Lampe mit Tiefstrahler; die Beobachtung erfolgt durch eine „Lumina“-Tageslichtbrille, die sich für diesen Zweck bestens bewährt hat.

Für quantitative Messungen von Helligkeit, Farbigkeit und Farbton an Ölanstrichen, wie sie z. B. für die Verfolgung des Vergilbungsverlaufes von Weißfarbenanstrichen notwendig sind, genügt die direkte Ausmessung solcher Anstriche im Photometer, da bei Öl-anstrichen, infolge ihrer glatten Oberfläche, Multiplikationseffekte nicht auftreten können. Über die nach dieser Methode erzielbaren Ergebnisse unterrichtet eine kleine, in der Tabelle 2 zusammengestellte Auswahl von Prüfungsergebnissen.

Die Bestimmung der Deckfähigkeit erfolgt für laufende Untersuchungen genau und rasch mittels des bekannten Pfundschen Kryptometers. Für exakte Untersuchungen haftet jedoch diesem Instrument ein empfindlicher Mangel an, indem die Ergebnisse von der Empfindlichkeitsschwelle des Beobachters sehr stark abhängen und geübte Beobachter verlangen. Auch erfordert die Beobachtung im Kryptometer eine stets konstante Lichtquelle, da von der Lichtintensität die Empfindlichkeits-Schwelle des Beobachters abhängt.

Es ist deshalb versucht worden, eine von subjektiven Faktoren unabhängige Deckfähigkeitsbestimmungs-Methode zu finden, und zwar durch praktische Anstrichversuche. Diese liefern nach unseren Erfahrungen schlecht reproduzierbare Werte, oder sie sind außerordentlich langwierig und schwierig<sup>13)</sup>. In unserem Laboratorium wurde deshalb eine von subjektiven Fehlerquellen unabhängige Methode<sup>14)</sup> ausgearbeitet, die den Verhältnissen der Praxis sehr nahekommt.

Ihr Prinzip besteht in der Bestimmung der Schichtdicke einer Pigment-Ölanreibung bekannter Zusammensetzung, welche zur Erzeugung eines bestimmten Kontrastes über schwarzweißem Untergrund notwendig ist, wobei die den gleichen Effekt bewirkende Schichtdicke eines Pigmentes bekannter Deckfähigkeit gegeben sein muß.

Diese Methode erfordert die Herstellung von exakt gleichmäßigen Schichtdicken. Dies geschieht durch exzentrisches Aufschleudern der Pigment-Ölpaste auf eine vorher gewogene, als Untergrund dienende Kontrastplatte mittels einer rotieren-

<sup>13)</sup> Siehe F. Schmid u. K. Weise (Mitteilungen a. d. wissensch. Labor. d. Degea), Farben-Ztg. 35, Nr. 5, S. 229 [1929].

<sup>14)</sup> Die Ausarbeitung dieser Methode erfolgte in Unkenntnis der Arbeit von Haslam in Ind. Engin. Chem., Anal. Edit., 2, Nr. 3, S. 319 [1930], in welcher ein dem hier mitgeteilten Verfahren sehr ähnliches beschrieben wird.

Tabelle 2.

Bezeichnung	am Beginn			nach 1 Monat			nach 3 Monaten			
	log H	log F	T	log H	log F	T	log H	log F	T	
Lithopone . . . . .	hell	1,903	0,027	24	1,825	0,075	1,5	1,813	0,108	1,5
Grünsiegel . . . . .	dunkel <sup>*</sup> )	1,903	0,027	24	1,809	0,094	1,5	1,802	0,180	1,5
Bleiweiß . . . . .	hell	1,920	0,049	1,5	1,848	0,085	1	1,806	0,151	1,5
	dunkel	1,920	0,049	1,5	1,840	0,094	1,5	1,809	0,176	1,5
Titanweiß . . . . .	licht	1,915	0,026	1	1,916	0,047	1	1,916	0,047	1
	dunkel	1,916	0,021	1	1,908	0,059	1	1,900	0,077	1
Titanweiß . . . . .	licht	1,928	0,037	1	1,897	0,038	1,5	1,885	0,051	1,5
	dunkel	1,918	0,032	1	1,885	0,080	1	1,874	0,108	1,5
Zinkweiß . . . . .	licht	1,869	0,029	1	1,852	0,030	1	1,839	0,037	1
	dunkel	1,869	0,029	1	1,860	0,054	1	1,839	0,084	1

<sup>\*</sup>) Die Anstriche wurden zur Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt.

den Scheibe; deren Umdrehungsgeschwindigkeit richtet sich nach der Konsistenz der Paste und der gewünschten Schichtdicke. Die zunächst unregelmäßig über die Grundplatte verteilte Farbpaste wird durch Abwischen der überstehenden Flächen in eine rechteckige Form gebracht, deren Dimensionen ausgemessen werden und deren Gewicht festgestellt wird; letzteres wird auf das Volumen umgerechnet, worauf aus Volumen und Oberfläche des Aufstriches dessen Schichtdicke ermittelt werden kann.

Besondere Sorgfalt ist der Herstellung der als Unterlage dienenden Kontrastplatten zu widmen; nach vielen, mißglückten Versuchen hat sich ergeben, daß die Grundplatten folgende Bedingungen erfüllen müssen: 1. Die Oberfläche muß vollkommen eben sein. 2. Die Fläche darf nur aus einem Material bestehen, da andernfalls durch verschiedene Adsorptionswirkung auf die darüberliegende Farbschicht Schatten entstehen. 3. Die weiße Fläche muß eine bestimmte Helligkeit haben — nach amerikanischem Vorschlag: 80%. 4. Die schwarzen Kontraste müssen einfache Figuren sein und stets die gleiche Anordnung haben. 5. Die Farbpaste muß unmittelbar — ohne Zwischenschaltung einer Glasplatte etwa — auf den schwarz-weißen Untergrund aufgetragen werden.

Diese Bedingungen werden erfüllt, wenn man auf ein photographisches Papier ein Streifensystem aufkopiert; die Papiere werden dann auf Glasplatten aufgeklebt und durch Tauchen mit einem dünnen Überzug von Zaponlack versehen.

Die als Standard dienenden Kontrastplatten werden hergestellt, indem auf photographisches Papier das gleiche Streifen- system bei verschiedenen Belichtungszeiten kopiert wird, so daß eine Reihe nahezu gleich abständiger Kontraste von guter Sichtbarkeit bis zu völliger Unsichtbarkeit erhalten werden. Diese Standardreihe muß geeicht werden, d. h. es muß für jeden dieser fortlaufend numerierten Kontraste festgestellt werden, welche Schichtdicke eines Pigmentes von der bekannten Deckfähigkeit  $\Delta$  über schwarz-weißem Untergrunde notwendig ist, um den gleichen Kontrast zu erzielen<sup>15)</sup>.

Durch Zuordnung von Standardnummern und zugehörigen Schichtdicken des Pigmentes bekannter Deckfähigkeit wird es möglich, eine kontinuierliche Eichkurve zu ziehen, die auch zu jedem Zwischenkontrast die zugehörige Schichtdicke anzugeben gestattet.

Zur Durchführung einer Deckfähigkeitsbestimmung stellt man von dem zu untersuchenden Pigment zweckmäßig drei nahezu deckende Aufstriche auf den Kontrastplatten her und ordnet diese Aufstriche in die Standard-Kontrastreihe ein. Ist  $a$  die Schichtdicke des Probeaufstriches,  $b$  die dem gleichen Kontrast entsprechende Schichtdicke des Pigmentes bekannter Deckfähigkeit  $\Delta$ , so ist die Deckfähigkeit des zu untersuchenden Pigmentes:

$$D = \frac{a}{b} \cdot \Delta$$

Diese Methode ist im Gegensatz zur Kryptometermethode weitgehend unabhängig von der Empfindlichkeitsschwelle des Beobachters und von der Stärke der Beleuchtung. Zweckmäßig ist eine helle, diffuse, künstliche Beleuchtung (Deckenbeleuchtung). Wichtig, namentlich in Zweifelsfällen, ist auch der Umstand, daß jegliche Beeinflussung des Beobachters dadurch umgangen werden kann, daß die Einordnung der Probeaufstriche in die Standards durchgeführt wird, bevor die Schichtdicken derselben ausgerechnet worden sind. Vom theoretischen Standpunkt ist die Methode als exakt zu bezeichnen.

Die Methode wurde bisher für Rein-Titanweiß angewendet, da bei den hier in Betracht kommenden Deckfähigkeitswerten die Genauigkeit der Kryptometermethode bereits merklich geringer wird. Ihre allgemeine praktische Überprüfung, insbesondere in bezug auf Pigmente, die im Verhältnis zu Rein-Titanweiß niedrige Deckfähigkeit besitzen, steht noch aus. Grundsätzlich ist

<sup>15)</sup> Selbstverständlich umfaßt die ganze Standardreihe von insgesamt 10 Plättchen notwendig nur einen geringen Kontrastbereich von etwa 2%, d. h. die zur Erreichung dieser Kontraste notwendigen Schichtdicken sind nahezu deckend.

die Methode auch für solche Pigmente ohne weiteres verwendbar. Will man die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse mit der Kryptometermessung vergleichen, so ist zu berücksichtigen, daß bei der neuen Methode ein konstanter Kontrast, beim Kryptometer aber ein von der Helligkeit des zu untersuchenden Pigmentes abhängiger Kontrast zu verlöschern ist. Eine Übereinstimmung beider Methoden ist daher nur zu erwarten, wenn die Helligkeit des zu untersuchenden Pigmentes nicht zu weit von der Helligkeit jenes Pigmentes abweicht, das zur Eichung der Kontrast-Standards verwendet wurde.

Die Bestimmung des Färbevermögens eines Weißpigmentes besteht im Prinzip darin, daß jene Menge irgendeiner Buntfarbe bestimmt wird, die einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Pigmentes zugemischt werden muß, um den gleichen Farbton zu erzielen, wie ihn die Mischung bestimmter Zusammensetzung eines Standardweißpigmentes mit der gleichen Buntfarbe zeigt. An sich ist die Färbevermögensbestimmung sehr umständlich und zeitraubend. Sie kann jedoch, namentlich bei Serienuntersuchungen, wesentlich beschleunigt werden, wenn man statt einer Standard-Buntfarbenmischung deren mehrere von wechselnder Zusammensetzung herstellt und die Probenmischungen in diese Standardreihe einordnet. Man erhält dann das Färbevermögen der zu untersuchenden Probe, indem man die derselben zugesetzte Buntfarbemenge zu der in der gleichgetönten Standardmischung enthaltenen ins Verhältnis setzt. Die Bestimmung der letzteren erfolgt im allgemeinen durch Interpolation.

Damit die Färbevermögensbestimmung mit der notwendigen Genauigkeit durchgeführt werden kann, ist die Einhaltung folgender Bedingungen unerlässlich: 1. Die Vermischung des Weißpigmentes mit der Buntfarbe muß unter stets gleichen Umständen bis zu einem durch weiteres Verreiben nicht mehr veränderlichen Endpunkt durchgeführt werden. 2. Die Prüfung muß in einem flüssigen Bindemittel — normalerweise Leinöl — erfolgen. Die Bestimmung des Färbevermögens im Pulver ist nicht nur praktisch bedeutungslos, sondern schließt auch mehrere Fehlerquellen — Änderung der Kornfeinheit, nicht genügende Durchmischung, schlechte Vergleichsmöglichkeit der Mischungen — in sich. 3. Der Vergleich der Farbpasten muß stets bei der gleichen, möglichst weißen Licht liefernden Beleuchtung erfolgen. Als Buntfarbe dient zweckmäßig Ultramarin. Die vielfach verwendeten Ruß- bzw. Schwarzesorten erweisen sich nicht als geeignet, da mit ihnen nur schwer der ersten der angeführten Bedingungen entsprochen werden kann.

Zur Bestimmung des Färbevermögens wird eine genau gewogene, nicht zu große Menge des zu untersuchenden Weißpigmentes (1—2 g), eine entsprechende Menge Ultramarin und eine zur Erreichung von Pastenkonsistenz ausreichende — bei gleichartigen Proben jedoch immer die gleiche — Menge Leinöl auf eine Glasplatte (40 × 60 cm) gebracht. Die Mischungsbestandteile werden zunächst mit einem Messer zu einer annähernd homogenen Paste vermischt und diese über die ganze Platte ausgebreitet; hierauf wird dieselbe mit einem Glasreiber, der mit einem Bleimantel von bestimmtem Gewicht (etwa 7 kg) beschwert ist, so lange verrieben, bis ein konstanter Farbton erreicht ist; im allgemeinen ist dies nach 3—5 min Reibdauer der Fall.

Ganz analog werden die Standardpasten hergestellt. Die Pasten werden hierauf mindestens 2 Stunden stehen gelassen, da in manchen Fällen während dieser Zeit noch eine spontane Verdunkelung auftritt. Dann werden die Probepasten, so wie oben für die Helligkeitsbestimmung angegeben, auf farblose Objekträger gegen die Standardpasten aufgestrichen und mit diesen verglichen. Enthält die Probepaste  $a$  Gramm Ultramarin, die gleichgetönte Standardpaste  $b$  Gramm und bezeichnet man das Färbevermögen des Standardweißpigmentes willkürlich mit 100, so ist das Färbevermögen

der Probe =  $\frac{a}{b} \cdot 100$ . Auf diese Weise läßt sich das Färbevermögen schnell und genau bestimmen.

Alle im vorstehenden beschriebenen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Weißpigmenten sind der Praxis insofern weitgehend angepaßt, als die Konsistenz der zur Untersuchung gelangenden Pigment-Ölanreibungen der Praxis entspricht. Übertriebene Verdünnungen, durch welche die Verhältnisse in unkontrollierbarer Weise verändert werden können, sind vermieden. Das ist bei der Ausarbeitung exakter Prüfungsmethoden besonders wichtig, da bekannt-

lich die optischen Eigenschaften verschiedener Weißpigmente, besonders deren Deck- und Färbevermögen, von den Mengenverhältnissen, in welchem sie mit einem Bindemittel angerieben werden, verschieden stark beeinflußt werden. Ein näheres Eingehen auf die hierbei zu beobachtenden Erscheinungen fällt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Die meisten der im Vorangehenden beschriebenen Methoden sind im wissenschaftlichen Laboratorium des Vereins für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. d. E., unter Leitung von Dr. Kubelka ausgearbeitet worden.

[A. 108.]

### Analytisch-technische Untersuchungen

#### Die Bestimmung von Strychnin in Strychningetreide.

Von Dr. J. KRAUSS,

Württ. Landesanstalt für Pflanzenschutz in Hohenheim.

(Eingeg. 5. September 1931.)

Die Bestimmung von Strychnin in Strychningetreide ist eine häufig wiederkehrende Aufgabe für den im Pflanzenschutzdienst tätigen Chemiker.

Bei der Umschau nach einer geeigneten Methode findet man in König<sup>1)</sup> eine gewichtsanalytische Bestimmungsmethode empfohlen, welche sich auf eingehende Versuche der Versuchsanstalt Augustenberg stützt.

Diese Methode hat zwar den Vorzug, daß sie die Bestimmung des Strychnins auf gewichtsanalytischem Wege vornimmt, sie ist aber sehr umständlich und arbeitet mit einer zu geringen Einwaage (entspr. 25 mg Strychninnitrat = 45 mg  $WO_3 \cdot SiO_3$ , bei einem Gehalt des untersuchten Weizens von 0,5% Strychninnitrat). Daß alle Methoden, welche in Anlehnung an die Bestimmung der Strychnosalkaloide in Drogen und Tinkturen, wie sie nach dem Deutschen Arzneibuch gehandhabt werden, und bei welchen das Strychnin titriert wird, wenig befriedigen, liegt u. a. an dem störenden Einfluß des zum Färben des Giftgetreides verwendeten Fuchsins. Die von einem Autor zwecks Beseitigung dieses Farbstoffes empfohlene Verwendung kleiner Mengen Tierkohle ist abwegig, da sich gerade Alkaloide genau wie Farbstoffe durch eine hohe Adsorbierbarkeit auszeichnen. Aber auch wenn man von dem störenden Einfluß des Fuchsins absieht, so bedingt der unvermeidliche Titrierfehler selbst bei einer Arbeitsweise, bei welcher die Strychninmenge aus 20 g Giftweizen zur Titration kommt, einen merklichen Einfluß auf das Resultat. Für genaue Bestimmungen ist daher die gewichtsanalytische Bestimmung unbedingt vorzuziehen. Es lag daher der Wunsch nahe, einmal die angeführte gewichtsanalytische Methode zu vereinfachen, und gleichzeitig durch Anwendung einer größeren Einwaage den Einfluß unvermeidlicher Fehlerquellen auf das Endresultat zu verringern.

Der Umrechnungsfaktor des von der Kieselwolframsäurefüllung verbleibenden Glührückstandes  $WO_3 \cdot SiO_3$  auf Strychnin bzw. Strychninnitrat findet man bei obengenannter Methode angegeben zu 0,4697 bzw. 0,5583, während im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalde<sup>2)</sup> bei der Bestimmung des Strychnins in Strychninpulver für dieselbe Umrechnung der Faktor 0,498 (bzw. 0,592) genannt wird. Die Fällungen werden, dies ist zu beachten, in Medien von

verschiedenem Säuregrad vorgenommen; zur Ermittlung des Umrechnungsfaktors für den vorliegenden Zweck wurde wie folgt vorgegangen: 3,000 g Strychnin-nitric. cryst. Ph.G.V (G. F. Böhringer & Söhne, Mannheim), welches sich bei der Prüfung mit Ferrocyan-kaliumlösung als frei von Brucin erwies, wurden zu 200 cm<sup>3</sup> gelöst, und je 10,0 cm<sup>3</sup>, entsprechend 150 mg Strychninnitrat mit der Bürette abgemessen. Als Gesamtvolumen, in welchem das Strychnin auszufällen ist, wurden 100 cm<sup>3</sup> gewählt, bei einem Gehalt von 30 cm<sup>3</sup> 3%iger Salpetersäure und 10 cm<sup>3</sup> 5%iger Silicowolframsäure. Das Mittel aus vier Bestimmungen ergab 0,2905 g  $WO_3 \cdot SiO_3$ . Hieraus errechnet sich der Umrechnungsfaktor auf Strychninnitrat zu 0,516 (log. 71 294).

Es wurde nun ein Strychninweizen (im kleinen Maßstabe und unter Einhaltung der Regeln quantitativen chemischen Arbeitens) mit genau 0,5% Strychninnitrat hergestellt. Da der Weizen aber durch den Dämpfprozeß Wasser verlor, welches er auch bei längerem Lagern an der Luft nicht wieder völlig aufnahm, so ist entsprechend den Wasserbestimmungen im Ausgangsweizen (= 10,3%) und in fertigem Strychninweizen (= 5,7%) der Strychnin gehalt des fertigen Weizens zu berechnen: man findet 0,525% Strychninnitrat. In dem gemahlenen Weizen wurden nun nach unten angegebener Methode folgende drei Bestimmungen ausgeführt:

Angewandte Menge entsprechend	gewogen $WO_3 \cdot SiO_3$	Strychnin- nitrat
g	g	%
28,2	0,280	0,513
30,8	0,305	0,511
21,8	0,220	0,521

Die größte Abweichung vom theoretisch geforderten Werte von 0,525% beträgt also 0,014%.

Die Arbeitsweise, nach welcher sich der Gehalt eines Giftweizens an Strychninnitrat verhältnismäßig rasch bestimmen läßt, ist folgende:

50,0 g des feingemahlenen, zu untersuchenden Giftweizens wiegt man in einen 500er Erlenmeyer-Kolben, tariert und wiegt 150 g eines Gemisches von 250 cm<sup>3</sup> Äther + 150 cm<sup>3</sup> Chloroform hinzu. Gerät etwas mehr von dem Gemisch in den Kolben, so wird das ganze Gewicht festgestellt. Jetzt mazeriert man mit 50 cm<sup>3</sup> eines Soda-Natronlaugegemisches (75 cm<sup>3</sup> NaOH 15%ig, 425 cm<sup>3</sup>  $Na_2CO_3$  10%ig, 500 cm<sup>3</sup> dest. Wasser) und läßt verschlossen über Nacht stehen (am Tage öfters um-

<sup>1)</sup> Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, Bd. 2, 5. Auflage, Berlin 1923.

<sup>2)</sup> Abtl. I, Chemische Methoden, Teil 9, Alkaloide, S. 311.