

Einige Versuche zum Trockenvorgang graphischer Farben

Von Dr. R. BEUERLE † und Dr. M. HARTMANN, Halle/Saale¹⁾

Aus dem Laboratorium der Druckfarbenfabriken Gebr. Hartmann, Ammendorf

Der auch im Dunkeln ablaufende Trockenvorgang des Leinöls wird – mit oder ohne Zusatz von Trockenstoff – durch kurzwelliges Licht besonders stark beschleunigt, desgleichen in Sauerstoff, während die Trocknung in CO₂-Atmosphäre oder bei Feuchtigkeit nur langsam stattfindet.

Jeder Fachmann, der mit Farben im allgemeinen und Druckfarben im besonderen zu tun hat, weiß, welche Überraschungen der Trockenvorgang trotz Anwendung aller Erfahrung und Sorgfalt bieten kann. Die Trockendauer von Leinöl ist keine konstante Größe, sondern eine Eigenschaft, welche beträchtlichen Spielraum zuläßt. Bodenverhältnisse und Klima bewirken bereits Unterschiede im Ausfall des Rohleinöls. Sogar Bemerkungen über nichttrocknende Leinöle finden sich im Schrifttum, doch verhielten sich diese sofort normal, wenn sie einige Zeit im zerstreuten Licht gestanden hatten. Die Lichtaktivierung kann anscheinend mehr oder weniger bereits in der Pflanze stattgefunden haben, so daß dann beim Aufstrich die Filmbildung durch Autoxydation und Polymerisation rascher oder langsamer in etwa 4–8 Tagen erfolgt.

Der normale Trockenvorgang wird begünstigt durch Firnis- bzw. Standölkochen. Während beim Kochen im offenen Kessel neben der Polymerisation noch Oxydation möglich ist, wird diese in der modernen geschlossenen Apparatur sogar durch Durchdrücken von CO₂ ausgeschlossen, damit möglichst helle Firnisse anfallen. Die Erklärung des Standölkochens durch Polymerisation und Aggregation wies beträchtliche Mängel auf. Erst 1936 wurde von H. Kurz eine Auffassung entwickelt²⁾, die in gutem Einklang steht mit Erscheinungen, die sich gerade bei graphischen Farben zeigen. Nach der älteren Auffassung waren beim Standölkochen die ungesättigten Kohlenstoffatome der Linol- und Linolensäure die Reaktionsträger der Polymerisation, während hier die zwischen Doppelbindungen stehenden reaktionsfähigen Methylen-Gruppen für Kondensationsvorgänge verantwortlich gemacht werden, die unter teilweiser Spaltung der Glyceride und Umlagerung der Doppelbindungen zu konjugierten Systemen verlaufen. Am schnellsten von allen vorbehandelten, reinen Leinöl-Standölen trocknet das sog. Drucköl, das ohne jeden Zusatz auf 300° erhitzt wurde, um sofort wieder abzukühlen.

Das Trocknen einer Druckfarbe verläuft anders als das eines pigmentfreien Standöls, da die chemischen Eigenschaften des verwendeten Farbstoffs über das Kolloidchemische hinaus von Bedeutung sind. Der Trockenvorgang von Farben zeigt dem Praktiker immer wieder den unberechenbaren Charakter des Leinöls in Bezug auf das Trocknen, das Nachgeben und Abweichen bei kleinsten Veränderungen des kolloiden und chemischen Systems. Die folgenden Versuche sollen einen Beitrag zur Klärung der Verhältnisse darstellen.

1. Einfluß des Lichtes

Der Einfluß des Lichtes auf das Trocknen eines Farbfilmes ist im graphischen Gewerbe weniger bekannt als der der Temperatur. Es dürfte sonst nicht immer wieder vorkommen, daß Probeabzüge in Druckereien dadurch auf Trockenfähigkeit geprüft werden, daß sie offen auf dem Tisch ausgelegt werden, während doch die Auflage gestapelt wird, also im Dunkeln und fast bei Luftabschluß trocknen muß.

Um zahlenmäßige Anhaltspunkte über das schnellere Trocknen im Licht zu erhalten, stellten wir durch Anreiben von Ruß mit einem Standöl, ohne Zugabe von Trocknern, eine Druckfarbe her und walzten damit ein Nickelblech (10×5 cm) ein, das vorher gewogen worden war. Durch Wägen des eingefärbten Bleches erhielten wir die genaue Menge Farbe, die auf ihm lag.

Mit Hilfe dieses Bleches als Druckkörper stellten wir nun Abzüge auf Pergaminpapier her und wogen das Blech zurück. Wir wußten nun zuverlässig, wieviel Farbe auf das Pergaminpapier übertragen wurde und konnten für unsere vergleichenden Versuche die Abzüge aussuchen, die in der Farbmenge möglichst übereinstimmten.

Derartige Abzüge legten wir offen im Licht und im Dunkeln aus. Wir brachten außerdem Drucke in offene Glaskolben von 2 l Inhalt und ließen sie im Licht und im Dunkeln trocknen. Um den Einfluß des Luftsauerstoffes weitgehend zu bremsen, wiederholten wir diese Versuchsreihe, aber bei geschlossenen Kolben. In Nachahmung der Praxis stapelten wir 50 Drucke und stellten die Trockendauer bei dieser ungenügenden Luftzufuhr fest. Diese Bedingung wurde noch verschärft durch Bedecken des Stapels mit einer Glasplatte und Beschwerung mit 1 kg-Gewicht.

Bei der Kontrolle der Bogen, welche in den Flaschen untergebracht waren, war es durchaus nicht erforderlich, diese Flaschen von ihrem Standort zu verrücken oder die Druckbogen aus der Flasche zu nehmen. Wie schon a. O. beschrieben³⁾, traten auch hier die Trocknungskeime auf, die sich mit fortschreitendem Trocknen vermehrten, kreisförmig wuchsen, um sich zum Schluß zum zusammenhängenden Film zu schließen. Dieser Vorgang, der sehr deutlich bei allen Versuchen beobachtet werden konnte, machte es uns möglich, leicht und zuverlässig die Hautbildung zu verfolgen.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

	Schwarzfarbe	Strenger Leinölfirnis
Offene Drucke im Licht	13 Tage	4 Tage
Offene Drucke im Dunkeln	16 Tage	6 Tage
Drucke im offenen Kolben im Licht	14 Tage	6 Tage
Desgl. im Dunkeln	33 Tage	9 Tage
Drucke im geschlossenen Kolben, im Licht	24 Tage	18 Tage
Desgl. im Dunkeln	37 Tage	31 Tage

Es wird die beim Leinöl längst bekannte Tatsache bestätigt, daß der Trockenvorgang im Licht schneller verläuft als im Dunkeln.

Bekanntlich ist es der ultraviolette Teil des Spektrums, der chemisch besonders aktiv wirkt und es ist zu erwarten, daß bei ultravioletter Bestrahlung die Lichtaktivierung und die Lichtpolymerisation schneller und weitgehender erfolgt. Man weiß zwar längst, daß z. B. unter dem Einfluß der Quecksilberdampflampe Standöl hergestellt werden kann, doch ist in der Druckereipraxis mit solchen Extremen nicht zu rechnen. Um den Einfluß von monochromatischem Licht auf den Trockenvorgang festzustellen, haben wir Glaskolben (2 l Inhalt) äußerlich rot, gelb, grün, blau gefärbt, ehe wir frische Drucke einsetzten und die Kolben verkorkten. Wir beobachteten wieder, ohne zu öffnen, die Keimbildung und deren Wachsen bis zum zusammenhängenden Film. Bei der Prüfung verschiedener Schwarzfarben sowie von strengem, reinem Leinölfirnis ergab sich:

	Rot. Licht	Gelb. Licht	Grün. Licht	Blaues Licht	Weiß. Licht
Schwarzfarbe ohne Trockenstoff	41 Tg.	36 Tg.	31 Tg.	29 Tg.	24 Tg.
Schwarzfarbe mit 1% Kobaltlinoleat	11 Tg.	10 Tg.	8 Tg.	7 Tg.	6 Tg.
Strenges Standöl ohne Trockenstoff	nach 142 Tg. noch nicht tr.	124 Tg.	111 Tg.	96 Tg.	18 Tg.

Entsprechend der photochemischen Wirkung von monochromatischem Licht ist auch hier die Beschleunigung des Trockenvorganges bei rotem Licht am schlechtesten. Dann folgt Gelb, Grün und am günstigsten erweist sich Blau, ohne indes die Zeiten von weißem Licht zu erreichen, also genau in der Reihenfolge

¹⁾ Die den folgenden Ausführungen zugrunde liegenden Versuche wurden in den letzten Vorkriegsjahren in unserem Laboratorium von meinem langjährigen Mitarbeiter Herrn Dr. Richard Beuerle ausgeführt. Der Kriegsausbruch hinderte ihn an der Veröffentlichung. Später geriet er in Kriegsgefangenschaft und ist in einem Lazarett in Tiflis verstorben. In dankbarer Erinnerung an diesen wertvollen Menschen und Mitarbeiter veröffentliche ich die folgende Mitteilung. M. Hartmann.

²⁾ Diese Ztschr. 49, 235 [1936].

³⁾ Klimesch's Druckerei-Anzeiger 1936, Nr. 9 und 10.

der Farben des Spektrums und deren Wellenlänge. Es fällt auf, daß das Trocknen von Standöl im einfarbigen Licht außerordentlich verzögert wird gegenüber angeriebener Druckfarbe, angenommen bei weißem Licht, bei welchem das Standöl schneller trocknete als die Schwarzfarbe. Zweifellos ist diese Erscheinung für die Erklärung der chemischen Vorgänge nicht ohne Bedeutung, doch sind hierzu noch eingehendere Versuche notwendig.

2. Einfluß der Luft

Es herrscht allgemein die Ansicht, daß ohne Sauerstoff eine Filmbildung bei Leinöl nicht oder nur unvollkommen möglich ist. Die Bildung der Peroxyde von trocknenden Ölen wird für unerlässlich gehalten; und man hört oft sagen, daß wohl beim Standölkochen kein Luftsauerstoff nötig sei, daß eine Polymerisation und Kondensation auch ohne Sauerstoff erfolgen könne, aber daß beim Druck oder beim Anstrich unbedingt Sauerstoff hinzutreten müsse, um einen trockenen Film zu bekommen. Für das graphische Gewerbe ist die Klärung dieser Frage von größter Bedeutung; liegen doch die bedruckten Bogen fast immer im Stapel und müssen bei ganz ungenügendem Luftzutritt durchtrocknen.

Wir führten auch hier zunächst den einfachsten Versuch aus. Die auf schon beschriebene Weise hergestellten Abzüge wurden wiederum in zwei Glaskolben gebracht. Ein Kolben ist mit Luft gefüllt, der zweite mit Sauerstoff, der dritte mit CO₂.

	Schwarz- farbe ohne Trocken- stoff	Schwarz- farbe m. 1 % Coli- noleat	Strenges Standöl
Drucke im geschlossenen Kolben. Luft	24 Tage	7 Tage	18 Tage
Drucke im geschlossenen Kolben. Sauerstoff	26 Tage	6 Tage	6 Tage
Drucke im geschlossenen Kolben. CO ₂	50 Tage	7 Tage	20 Tage

Selbstverständlich stoßen wir auf die Tatsache, daß der Trockenvorgang in Sauerstoff schneller verläuft, als in der Luft. Aber es ist doch sehr überraschend, daß Filmbildung auch in CO₂-Atmosphäre eintritt. Nach den herrschenden Ansichten über den Ablauf des Trocknens wäre die Anwesenheit von Sauerstoff unbedingt notwendig. Ohne Sauerstoff kann wohl Kondensation und Polymerisation eintreten (Standöl), aber die Möglichkeit des Durchtrocknens wird verneint. Sind schon die Vorgänge des Trocknens bei Gegenwart von Sauerstoff sehr ungeklärt, dann erst recht der chemische Ablauf des sauerstoff-freien bzw. sauerstoff-armen Trocknens. Es ist fast als sicher anzunehmen, daß beim Standölkochen Kondensationen der Methylen-Gruppen stattfinden, und es hat etwas Bestechendes, auch den Träger des sauerstoff-armen Trockenvorganges in den reaktionsfähigen Methylen-Gruppen zu suchen. Der Einfluß des Sauerstoffes bei

der Filmbildung von Standöl wird nach neueren Untersuchungen⁴⁾ sicherlich überschätzt und zweifellos kommt man dem Chemismus der Standölröcknung näher vom Gesichtspunkt einer gesteigerten Koagulationsfähigkeit aus. Für das graphische Gewerbe ist das sauerstoff-arme Trocknen von größter Bedeutung, weshalb wir es für angebracht halten, in dieser Richtung, Versuche vorzunehmen. Es müßte auch festgestellt werden, wie der Trockenvorgang in peinlichst von Sauerstoffspuren gereinigtem CO₂ oder Stickstoff verläuft, da solche Spuren auch schon u. U. wesentliche Bedeutung haben können.

3. Einfluß der Feuchtigkeit

Jeder Drucker kennt die Verzögerung des Trocknens bei Verwendung von feuchten Papieren, bei Lagerung der zu trocknenden Druckbogen in feuchten Räumen. Über die Größe des Einflusses sind sich allerdings die Wenigsten klar. Um auch hier zahlenmäßige Vergleiche ziehen zu können, haben wir einige einfachste Versuche vorgenommen. Zunächst stellten wir wiederum Drucke von Standöl-Rußfarbe sowie von einem reinen Standöl nach der beschriebenen Methode her. Wir brachten diese Drucke in verschlossene Glaskolben von 2 l Inhalt und gleichzeitig in einen Kolben ein Chlorcalcium-Röhrchen, in den anderen ein Reagenzglas mit Wasser. Der eine Kolben war dadurch praktisch wasserfrei, während der andere mit Wasserdampf gesättigt war. Durch Beobachtung der Trocknungskeime und deren Wachsen waren wir in der Lage, ohne Wechsel des Standortes oder Öffnen des Kolbens, das Trocknen einwandfrei verfolgen zu können. Folgende Werte wurden erhalten:

	Kolben wasserfrei	mit Wasser- dampf gesättigt
Standöl streng	6 Tage	20 Tage
Schwarzfarbe ohne Sikkativ	11 Tage	mehr als 68 Tage
Schwarzfarbe mit 1 % Sikkativ	4 Tage	56 Tage

Diese Zahlen beweisen deutlich, welchen verheerenden Einfluß Feuchtigkeit besitzt und wie groß ihre antikatalytische Wirkung ist. Über die chemischen Vorgänge bei Gegenwart von Wasser herrscht ziemlich Unklarheit. Es scheint uns aber, als ob die Verzögerung des Trocknens nicht durch Quellung des Filmes oder durch Lösen der Abbauprodukte hervorgerufen wird, denn ein Film ist zunächst garnicht vorhanden, auch darf die Hemmung des Trockenvermögens nicht mit der Wetterfestigkeit des Filmes verwechselt werden, was leider nur zu häufig vorkommt. Es scheint so zu sein, daß vielleicht die Kondensation und Polymerisation, nicht aber die Oxydation, außerordentlich träge verläuft, wenn Wasser zugegen ist. Es muß weiteren Versuchen überlassen bleiben, die Rolle des Wassers aufzuklären, da alle bisherigen Anschauungen nur bedingt zutreffen und angezweifelt werden können.

Eingeg. am 21. Oktober 1948 [A 178]

⁴⁾ Scheiber, diese Ztschr. 49, 21 [1936].

Zuschriften

Zum mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen

Von Dr. habil. R. OPFER-SCHAUM, Marburg.

Zum mikrochemischen Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone neben anderen organischen Substanzen geben C. Griebel und F. Weiß¹⁾ ein elegantes Verfahren an. Die Reagenslösung wird dabei als „Hängetrophen“ an einem Objektträger über das in einem „Mikrobecher“ befindliche Untersuchungsmaterial gebracht. Die nachzuweisenden Aldehyde und Ketone sollen an Krystallform und Farbe der mit mehreren Reagenzien (Semicarbazid, o-, m-, p-Nitrophenylhydrazin, m- und p-Nitrobenzhydrazid) gebildeten Verbindungen erkannt werden.

R. Fischer²⁾ bestimmte die Mikro-Schmelzpunkte der Reaktionsprodukte. Da, wie Fischer an Mikro-Fotografien von Derivaten des p-Nitrophenylhydrazins zeigt, die mit verschiedenen Aldehyden bzw. Ketonen erhaltenen Krystalle sich oft weitgehend ähneln, erscheint diese Sicherung des Nachweises durch eine physikalische Konstante unbedingt notwendig. Fischer reinigt die gebildeten Krystalle vor der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung durch Waschen mit Wasser zwischen Objekt-

träger und Deckglas. Im folgenden wird gezeigt, daß man auf einfachste Weise zu einem wirklich schmelzpunkt-reinen Derivat gelangt, wenn man sich zur Entfernung des anhaftenden Reagens der von L. Kofler und R. Wannenmacher^{4, 5)} angegebenen Methode zum „Trennen und Reinigen organischer Substanzen durch Absaugen der eutektischen Schmelze“ bedient. Die Schmelztemperaturen der so gereinigten p-Nitrophenylhydrazone einiger analytisch wichtiger Aldehyde und Ketone lagen in den meisten Fällen einige Grad höher als von Fischer und anderen Autoren angegeben. Zur weiteren Sicherung des Nachweises bestimmt man die eutektische Temperatur, d. i. den Schmelzbeginn, einer Mischung des gebildeten Hydrazons mit einer Testsubstanz⁵⁾.

Arbeitsvorschrift:

Das Untersuchungsmaterial kommt in einen „Mikrobecher“, d. i. ein Glasbechergen von etwa 10–25 mm Höhe und 10–15 mm Weite mit plangeschliffenem Rand. Über den Becher legt man einen Objektträger (Hälfte des üblichen Formats) mit dem Reagentropfen (p-Nitrophenylhydrazin gesättigt in 15proz. Essigsäure. Jeweils frisch herzustellen und zu filtrieren). Dann bringt man den Becher auf den Mikro-Schmelzpunktbestimmungsapparat von Kofler⁵⁾ oder auf das einfache Gerät zur

¹⁾ C. Griebel, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 47, 438 [1924].

²⁾ C. Griebel u. F. Weiss, Mikrochemie 5, 146 [1927].

³⁾ R. Fischer, Mikrochemie 13, 123 [1933].

⁴⁾ L. Kofler u. R. Wannenmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1388 [1940].

⁵⁾ L. u. A. Kofler: Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Berlin 1945 u. Innsbruck 1948.