

Theoretisch lässt sich durch diese Maskentechnik eine vollständige Farbkorrektur erreichen, praktisch findet die Maskentechnik jedoch bald ihre Grenzen, da, wo die in Kauf genommenen Nachteile das Verfahren illusorisch machen. Die feine Abstimmung eines im Aufbau derart komplizierten photographischen Mehrschichtensystems ist

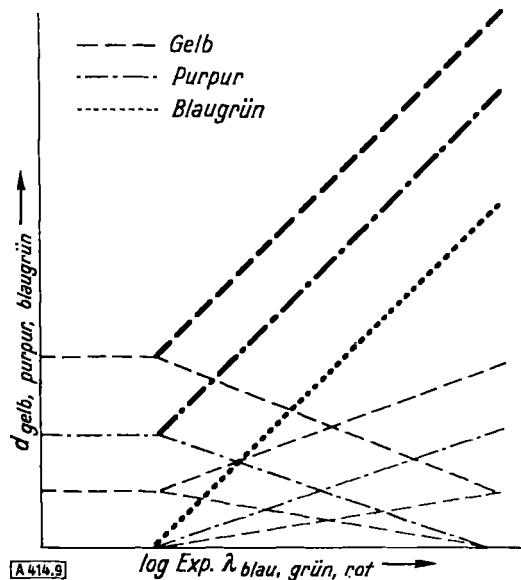


Bild 9

Sensitometrisches Bild des Neutralgrau-Negativs mit Gelbmaske für Purpur und Orangemaske für Blaugrün (schematisch)

entsprechend schwieriger, die Fehlerquellen werden größer, die Toleranzen bei der Verarbeitung geringer. Das Bild kann an Farbigkeit gewinnen, aber an feinen Details der Tonabstufung einbüßen. Zudem kann die Empfindlichkeit und die Haltbarkeit der Filme in Mitleidenschaft gezogen werden oder der Verarbeitungsgang kompliziert werden. Ob und wie weit die Maskentechnik praktisch angewandt wird, hängt somit von technischen, wirtschaftlichen und geschmacklichen Erwägungen ab<sup>15)</sup>.

<sup>15)</sup> T. H. Miller, Masking. J. Soc. Mot. Pict. Engng. 52,(2), 133 [1949].

**Markt-Situation**  
Außer den Firmen Agfa und Kodak, die auf dem Gebiet der Mehrschichten-Farbenphotographie Pionierarbeit geleistet haben, sind in den letzten Jahren weitere Hersteller auf dem Markt erschienen.

Die Agfa (I.G.-Farbenindustrie) bzw. ihre Nachfolgefirma in Wolfen (Ostzone) und in Leverkusen (Farbenfabriken Bayer) stellen heute wieder Negativ- und Positiv-Filmmaterial für Kinefilm und für die Amateur- und Fachphotographie her, außerdem Umkehrfilm und Agfacolor-Papier für farbige Kopien und Vergrößerungen auf Papier.

Unter Benutzung von Patenten und Verfahren der Agfa werden heute farbenphotographische Materialien von folgenden Firmen hergestellt:

AnSCO	— USA
Gevaert	— Belgien
Ferrania	— Italien
Tellko	— Schweiz

Die Kodak-Fabrikate gehen auf eigene Entwicklungsarbeiten zurück. Ilford (England) bringt einen Umkehrfilm ohne eingelagerte Komponenten, die Verarbeitung erfolgt stufenweise mit löslichen Kupplern im Entwicklerbad. Dupont (USA) bringt neuerdings einen Kinekopierfilm mit polymeren Kupplern.

Die chemische Grundlage all dieser Produkte ist die chromogene Entwicklung von *Rudolf Fischer*. Farbenphotographische Mehrschichtenverfahren auf anderer chemischer Basis sind in der Literatur beschrieben, praktisch jedoch nicht in nennenswertem Maße in Erscheinung getreten.

Inwieweit und in welchem Tempo sich die Farbenphotographie auf den einzelnen Fachgebieten der Photographie durchsetzen wird, lässt sich nur vermuten. Wenn man die amerikanische Situation auf die kommende Entwicklung in Europa übertragen darf, dann wird in wenigen Jahren der Farbfilm den Schwarzweiß-Film weitgehend abgelöst haben und auch auf dem Gebiet der Amateur- und Fachphotographie sowie der Photographie für wissenschaftliche und technische Zwecke wird das farbige Bild einen sehr erheblichen Anteil haben. Ebenso wird der farbige Bildbericht einen wesentlich größeren Raum als heute einnehmen.

Jedenfalls hat die moderne Farbenphotographie in den wenigen Jahren ihres praktischen Bestehens unter äußerst ungünstigen Zeitumständen schon beachtliche Erfolge aufzuweisen.

Im Rahmen dieser Abhandlung konnten nur die wichtigsten Zusammenhänge zwischen photographischen und farbstoff-chemischen Problemen behandelt werden; auf die engen Beziehungen zu anderen Fachgebieten, zur Psychologie und Physiologie des Farbensehens, zur Farbreizmetrik, zur Optik, zur physikalischen Chemie und Kolloidchemie, zur anorganischen und organischen Chemie und neuerdings zur Chemie der Hochmolekularen, kann hier nur hingewiesen werden.

Eingeg. am 21. Januar 1952 [A 414]

## Neuere anorganische Pigmente

Von Dr. E. KORINTH, Frankfurt/M.-Höchst, Farbwerke Höchst

Das Ziel der Arbeit war ein preiswertes, zementechtes anorganisches Blaupigment. Durch systematische Bearbeitung gelang es, im „Manganblau“ eine technisch befriedigende Lösung zu finden. Nebenher wurden verschiedene andere Buntpigmente, bestehend aus binären (Analoga zu Rinnmansgrün) oder ternären Oxyd-Verbindungen, gefunden. Die Arbeit wurde auf Rostschutzpigmente ausgedehnt, wobei in den Ferriten des Pb und des Ba, insbes. aber im Bleicyanamid sehr gute Rostschutzpigmente gefunden wurden.

Das Produktionsprogramm der ehem. I.G.-Farbenindustrie A.G. enthielt im größeren Umfang anorganische Pigmente. Dem Anorganischen Laboratorium der Farbwerke Höchst wurde s. Zt. der Auftrag erteilt, ein zementechtes anorganisches Blaupigment zu entwickeln. Diese Arbeiten liegen zeitlich vor dem Kriege, jedoch erlaubten die Verhältnisse erst jetzt eine Veröffentlichung.

Eine ähnliche Aufgabe war schon vor mehr als 100 Jahren gestellt worden. Als J. B. Guimet sich 1828 auf Grund eines Preisausschreibens der Société d'Encouragement 6000 Goldfranc verdiente, hatte er es noch verhältnismäßig

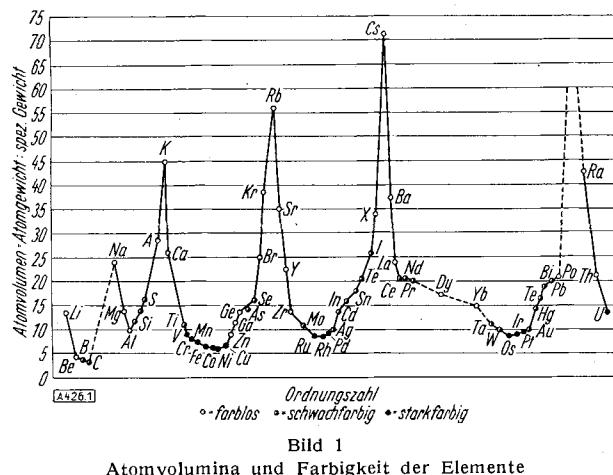
leicht. Er konnte sich bei der Herstellung des künstlichen Ultramarins an das natürliche Vorbild anlehnen.

Während es in der organischen Chemie eine Reihe von Anhaltspunkten zur Gewinnung farbiger Verbindungen gibt, war es in der anorganischen Chemie damit dürftig bestellt. Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von blauen Farbtönen gering.

Nach Ostwalds Theorie von den Farbhalben setzt nämlich das Auftreten blauer Farbtöne die gleichzeitige Absorption aller roten, orangenen, gelben und grünen Spektralanteile voraus. Grüne, gelbe und orangene Farben können viel leichter entstehen, weil hierzu nur die Absorption von Blautönen erforderlich ist. Ferner

haben viele farblose Körper bereits Absorptionsbanden im UV-Gebiet. Durch konstitutive Einflüsse können diese leicht in das sichtbare kurzwellige Ende des Spektrums verschoben werden, so daß gelbe Farben resultieren. Das Auftreten von Blau erfordert aber eine Verschiebung um ca.  $180^\circ$  im Ostwaldschen Farbkreis, was naturgemäß seltener ist.

Im Mineralreich gibt es zahlreiche farbige Oxyde oder an sich farblose Verbindungen, die durch isomorphe Beimengungen gefärbt sind. Nur selten, z. B. bei den Edelsteinen, sind jedoch die Farbtöne rein, weil meist durch störende Beimengungen Mißtönungen entstehen.



## Tabelle I

### Atomvolumina und Farbigkeit der Elemente

Unsere Bemühungen gingen darauf hinaus, in Anlehnung an bekannte keramische Farben, systematisch gefärbte, mineralähnliche Verbindungen durch Reaktionen in festem Zustand zu synthetisieren. Die gewünschte Farbe anorganischer Verbindungen ist vorwiegend mit den Atomeigenschaften verknüpft und in ähnlicher Weise eine periodische Funktion der Ordnungszahl wie die Atomvolumina (vgl. Bild 1).

Die Farbigkeit von Verbindungen ist additiv. Im allgemeinen ergeben Kombinationen aus

- 1) farbschwachen mit farbschwachen Elementen – farbschwache Verbindungen,
  - 2) farbschwachen mit farbstarken Elementen – mittlere Farbigkeit,
  - 3) farbstarken mit farbstarken Elementen – sehr starke Farbigkeit.

## I. Rinmansgrün und analoge Verbindungen

Eine bekannte binäre Verbindung dieser Art ist das *Rinmansgrün*. Mit der Erforschung seiner strukturellen Beschaffenheit (und ähnlicher Verbindungen) haben sich besonders *J. H. Hedvall*<sup>1)</sup>, ferner *Natta* und *Passerini*<sup>2)</sup> befaßt. Man erhält es durch Glühen solcher Verbindungen des Zinks und des Kobalts, die sich dabei unter Oxydbildung zersetzen. Zinkoxyd kristallisiert im Wurtzit-Typ, während Kobalt(II)-oxyd normalerweise flächenzentriert kubisch im NaCl-Typ kristallisiert. Es hat aber einen Umwandlungspunkt bei 350° C und kristallisiert dann ebenfalls hexagonal. Nach *Natta* und *Passerini* erhält man bei 800–1000° in Gegenwart von Luft dunkelgrüne Produkte, die erhebliche Mengen dreiwertiges Kobalt enthalten. Dieses Gemisch besteht nach der Röntgenanalyse aus kubischem Zinkkobaltit und hexagonalen Kristallen, deren Gitter mit dem des Zinkoxyds praktisch identisch ist. Bei

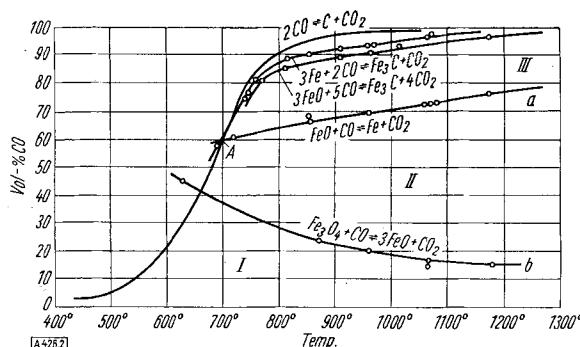
<sup>1)</sup> J. A. Hedvall: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Ambrosius Barth-Vig., Leipzig (1938).

<sup>2)</sup> l. c., S. 189/19

Sauerstoff-Abwesenheit liegt alles Kobalt in zweiwertiger Form vor. Solche Verbindungen bestehen aus festen hexagonalen Lösungen von CoO im Gitter des ZnO (nach Hedvall ZnO und Kobalzinkat). In diesem Zustand, der eine Zwangslagerung darstellt, ist das sonst nur oberhalb  $350^{\circ}$  beständige hexagonale Gitter des CoO stabilisiert. Das gleiche gilt auch chemisch hinsichtlich der sonst nicht beständigen zweiwertigen Stufe. Kristalle mit mehr als 70 % CoO bestehen hingegen aus festen kubischen Lösungen von ZnO im Gitter des CoO. Es handelt sich also um eine isodimorphe Mischkristallreihe. Das hexagonale Produkt ist leuchtend grün; bei Anwesenheit von dreiwertigem Kobalt wird die Farbe dunkel.

Dem *Rinmansgrün* im chemischen Bautyp verwandt ist das „*Magnesiarot*“, das aus Mischkristallen des regulären MgO mit dem regulären CoO besteht. Der Vergleich der Gitterkonstanten des CoO mit denen des NiO, FeO, MnO, CdO, MgO und ZnO erlaubte uns die Folgerung, daß es möglich sein müsse, mit Eisen(II)-oxyd oder Mangan(II)-oxyd in Verbindung mit ZnO, Pigmente zu erzeugen, die dem *Rinmansgrün* in der Konstitution analog sind. Diese Auffassung wurde bestärkt durch die Tatsache, daß in der Natur farbiges Zinkoxyd (Rotzinkerz), bekannt sind.

Pigmente dieser Zusammensetzung und Konstitution waren bis dahin nicht bekannt. Da nämlich FeO und MnO sich wesentlich leichter als CoO oxydieren, entstehen beim Glühen an der Luft quantitativ Verbindungen der höheren Oxyde dieser Metalle mit ZnO. Die gelbbraunen bis schwarzbraunen Farbtöne dieser oxydierten Substanzen sind aber wenig ansehnlich. Es mußten darum Bedingungen geschaffen werden, unter denen sich MnO oder FeO erzeugen läßt. Die MeO-Stufe ist nur im Gleichgewicht, wenn neben Kohlenoxyd oder Wasserstoff Wasserdampf oder Kohlendioxyd zugegen sind. Die Verhältnisse zeigt Bild 2.



**Bild 2**  
**System Eisen, Kohlenstoff, Sauerstoff**  
 Entnommen aus Gmelin-Kraut (8. Aufl. System Nr. 59 Tl. B  
 Ließ. 1, S. 22)

Das mittlere Feld ist der Beständigungsbereich des FeO. Wenn die ihm entsprechenden Bedingungen der Temperatur und der Zusammensetzung des Reduktionsgases eingehalten werden, muß FeO entstehen, und in Gegenwart von ZnO ist die Bildung des Mischkristalles FeO/ZnO möglich.

Diese Überlegungen konnten durch den Versuch bestätigt werden. Die mit FeO aufgebauten Analoga zum *Rinmansgrün* sind je nach dem Eisengehalt hellgelbgrün bis dunkel olivgrün.

Bei Verwendung von MnO an Stelle von CoO werden gelbe bis blutrote Pigmente erzielt, die mit dem natürlichen Rotzinkerz vergleichbar sind<sup>3).</sup>

<sup>3)</sup> DRP. 589783 vom 11. 9. 1933 u. korrespond. Auslandspatente.  
E. Korinth u. G. Meder.

## II. Dreistoffsysteme

Von den zahlreichen untersuchten ternären Systemen, die ebenfalls überraschende Farbeffekte ergaben, sollen hier nur drei Systeme als Beispiel genannt werden.

Die Untersuchung geschah an Hand von Dreieckskoordinatensystemen. Eine übersichtliche graphische Darstellung der in dem betreffenden Dreistoffsysteem vorhandenen Möglichkeiten ergibt sich, wenn man die durch Variation der Zusammensetzung in Molprozenten erzeugten Farben an der ihnen zukommenden Stelle in ein Dreieckskoordinatensystem einträgt.

Interessante blaue, violette und schwarze Farbtöne sind in dem Dreistoffsysteem  $ZnO$ ,  $CoO$ ,  $SiO_2$  zu verzeichnen. In dem Dreistoffsysteem  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  schlägt die gelbe Farbe des Nickeltitanates unter dem Einfluß des Zinks zu einem außerordentlich reinfarbigen, hellen Laubgrün um<sup>4)</sup>. In dem Dreistoffsysteem  $CoO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  treten eine ganze Reihe von blauen, blaugrünen bis schwarzen Farbnuancen auf. Das System  $ZnO$ ,  $FeO$ ,  $TiO_2$  liefert schwarze Pigmente. Eine Verbindung aus 20 Mol %  $CoO$ , 20 Mol %  $MgO$  und 80 Mol %  $B_2O_3$  ist ausgezeichnet durch eine stark leuchtende, violette Farbtönung, während eine Verbindung aus 25 Mol %  $CoO$ , 25 % Mol  $ZnO$  und 50 Mol %  $WO_3$  ein schönes Blau-pigment ergibt. Interessant ist, daß die analoge Verbindung mit Molybdän unmittelbar nach dem Glühen eine Modifikationsänderung erfährt. Der Zerfall ist dabei so heftig, daß kleine Teile des zerrieselnden Glühkuchens abgeschleudert werden.

## III. Manganblau

So schön die bis dahin erzielten Effekte in ästhetischer Hinsicht waren, so stellten sie doch keine Lösung des gestellten Problems dar. Die erhaltenen Blaupigmente, soweit sie schönfarbig waren, sind ausschließlich an Kobalt gebunden. Der hohe Preis dieses Elementes verbot aber eine breite wirtschaftliche Verwendung. Preiswerte blaue Farben waren noch am ehesten auf Mangan-Grundlage zu erhoffen. Es sei an den Ausdruck „mineralisches Chamäleon“ erinnert.

Bekannt waren Kasseler oder Rosenstielsches Grün, das man durch Glühen von Barium- und Mangan-Verbindungen unter oxydierendem Einfluß erhält. Bekannt war ferner das sog. „Manganblau“, das durch Glühen von Kieselsäure mit irgend einer Mangan- und einer Barium-Verbindung oder mit Soda und Kalk in oxydierender Atmosphäre entsteht.

Diese Verbindungen sind aber sehr unbeständig, denn sie zersetzen sich durch Säure, ja schon an feuchter Luft, weswegen sie praktisch wertlos sind. Das Gerüst aus Erdalkali- bzw. Erdalkali-Alkalisilikat ist offenbar nicht beständig.

Weiterhin war bekannt, daß im Gegensatz dazu die sog. *Grimmschen Mischkristalle*, die ebenfalls auf Barium- und Manganbasis aufgebaut sind, gegen Atmosphärlöcher sehr beständig sind. Diese Pigmente, die entweder Mischkristalle aus Bariumsulfat und Kaliumpermanganat oder Bariumsulfat und Bariummanganat darstellen, werden allerdings nicht bei Glühhitze, sondern auf dem Fällungswege hergestellt.

Der Gedanke, den Einbau des Mangans in das Bariumsulfat-Gitter bei Glühhitze vorzunehmen oder *Grimmsche-*

Mischkristalle nachträglich einem Glühprozeß zu unterwerfen, brachte den gewünschten Erfolg. Wegen der technischen Einzelheiten sei auf das einschlägige DRP. verwiesen. Es sei nur erwähnt, daß man zweckmäßig zunächst den sog. *Grimmschen-Mischkristall* herstellt und diesen bei 700° in Gegenwart von Bariumnitrat glüht. Es entsteht dabei ein Mischkristall aus Bariumsulfat und basischem Bariummanganat<sup>5)</sup>. Der zerkleinerte Glühkuchen wird in Gegenwart eines Reduktionsmittels, das bei diesem Prozeß Sulfat-Ionen liefert, nachbehandelt. Dabei werden Manganat-Ionen, die an der Oberfläche liegen, durch Bariumsulfat ersetzt. Das einzelne Pigmentkörnchen ist dann mit einer schützenden Schicht von farblosem Bariumsulfat isomorph überwachsen<sup>6)</sup>.

Suspendiert man das blaue Pigment und fällt darauf den zitronengelben Mischkristall Bleichromat/Bleisulfat, so wird es von diesem schichtmäßig überwachsen, und das blaue Pigment verwandelt sich durch die Filterwirkung der gelben Schicht in ein blaugrünes bis laubgrünes Pigment, nach Maßgabe der Menge des aufgefällten Bleichromates. Leider ist die Haftfestigkeit der gelben Schicht nicht ausreichend, so daß diese grünen Pigmente wegen mangelnder Reibechtheit keine Verwendung finden können.

## IV. Bleicyanamid als neues Rostschutzpigment

In dem breiten Rahmen unserer Untersuchungen über Pigmente haben wir uns auch sehr frühzeitig mit neuartigen Rostschutzpigmenten befaßt. Wir gingen dabei von der Überlegung aus, daß einerseits die Weltbleireserven immer knapper werden, während andererseits infolge der ständig steigenden Industrialisierung der Welt die Nachfrage nach Blei ständig im Steigen begriffen ist. Unsere Bemühungen ließen deshalb darauf hinaus, blei-freie oder zumindest blei-sparende Pigmente zu entwickeln. In den Ferriten des Bleis bzw. des Bariums<sup>7)</sup> fanden wir Pigmente, die insbes. im Deckanstrich einen beträchtlichen Rostschutz bewirken<sup>8)</sup>. Ferner fanden wir im Bleicyanamid ein Pigment, welches universeller verwendbar ist, denn es ist ein gutes Rostschutzgrundpigment, kann aber auch mit gutem Wirkungsgrad als Komponente getönter Deckanstriche verwendet werden.

Über den Vorgang des Rostens und die mannigfachen Rostbildungstheorien haben Ragg<sup>9)</sup>, ferner Suida-Salvaterra<sup>10)</sup> gute Übersichten gegeben, so daß es sich hier erübrig, näher darauf einzugehen. Erwähnt seien lediglich die Säuretheorie und die elektrochemische Theorie. Auch über die Rostverhütung hat man sich theoretische Vorstellungen gemacht. Man unterscheidet in der Hauptsache die Passivierung durch Bildung von Oxydhäutchen und die Passivierung durch Alkali. Letztere folgert theoretisch aus der Säuretheorie des Rostens.

Das gebräuchlichste Pigment für die Rostschutzgrundierung ist die Bleimennige. Sie ist seit langer Zeit bekannt und hat sich bewährt, denn sie gibt gut haftende und gut rostschützende Anstriche. Alle früher an Stelle von Mennige vorgeschlagenen, zumeist blei-freien Präparate hatten nicht vermöcht, die Monopolstellung der Mennige zu erschüttern. Infolgedessen konnte noch 1939 Wagner<sup>11)</sup> mit Recht von ihr sagen, daß sie „nach dem übereinstimmenden Urteil der Fachleute als die beste Rostschutzfarbe bezeichnet werden (kann), mag diese Wirkung eine Folge der Bildung wasser- und wetterfester, haftfestigkeitserhöhender Seifen, eine säureneutralisierende, also chemische oder eine passivierende, also elektrochemische sein“.

<sup>5)</sup> Neuerdings hat W. Klemm auf Grund des magnetischen Verhaltens des Manganblaus festgestellt, daß das darin enthaltene Mangan in der Oxydationsstufe 5 vorliegt (diese Ztschr. 63, 398 [1951]).

<sup>6)</sup> DRP. 651683 (Aug. 1937) und korresp. Auslandspatente E. Korinth u. G. Meder.

<sup>7)</sup> DRP. 684659 vom 27. 10. 1939 (E. Korinth).

<sup>8)</sup> DRP. 651684 vom 16. 9. 1937 u. korresp. Auslandspat. (E. Korinth).

<sup>9)</sup> M. Ragg: Vom Rost und Eisenschutz. Union Verlagsges. Berlin 1928.

<sup>10)</sup> Suida-Salvaterra: Rostschutz und Rostschutzanstrich. J. Springer, Wien 1931.

<sup>11)</sup> Wagner: Die Körperfarben. Wissenschaftl. Verlagsges. Stuttgart. 1928.

Die wahrscheinliche Deutung der guten Rostschutzwirkung der Bleimennige ist die der Säureneutralisation und der Bleiseifenbildung.

#### Bleicyanamid. Allgemeines

Auch Bleicyanamid ist in der Lage, Säure zu neutralisieren und Bleiseifen zu bilden. Schon Liebreich<sup>12)</sup> benutzte Calciumcyanamid und Cadmiumcyanamid<sup>13)</sup> als alkalisch passivierende Zusätze zu Rostschutzfarben. Fulloni<sup>14)</sup> empfahl, an Stelle von Bleifarben die Cyanamide der Schwermetalle, insbes. Kupfercyanamid, zu verwenden.

Bleicyanamid wurde 1874 zum ersten Male von Drehsel beschrieben; es hat die Zusammensetzung  $PbCN_2$  und seine Konstitution kann entweder als Cyanamid oder als Carbodiimid aufgefaßt werden. Der Bleigehalt beträgt ca. 84%.

Bleicyanamid wird durch Fällung gewonnen und ist ein zitronengelbes, mikrokristallines Pigment, dessen Textur durch die Fällungsbedingungen variiert werden kann (Bild 3 zeigt seine Fällung mit Nadelstruktur).

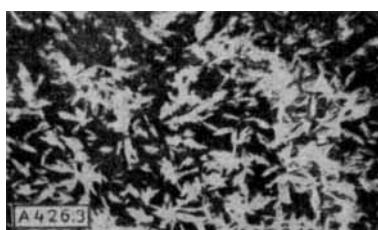


Bild 3. Bleicyanamid mit Nadelstruktur

Bleicyanamid als aktives Rostschutzpigment reagiert mit sauren Atmosphärilien und sauren Abbauprodukten des Leinöls und führt sie in unlösliche, nicht korrodierende Verbindungen über. Bei der Einwirkung von Säure auf Bleicyanamid wird Ammoniak aus dem abzuspaltenden Cyanamid wirksam, so daß es alkalisch-passivierende Wirkung ausüben kann. Die Alkalisierung ist beträchtlich und erfolgt rasch und nachhaltig.

#### Seifenbildung

Bleicyanamid ist in der Lage, sowohl mit Leinölsäure als auch mit Leinölfirnis Seifen zu bilden. Dieser Vorgang läßt sich mikroskopisch nachweisen. Die Bilder 4–8, die liebenswürdigerweise durch Dr. W. Droste zur Verfügung gestellt wurden, mögen dies belegen.

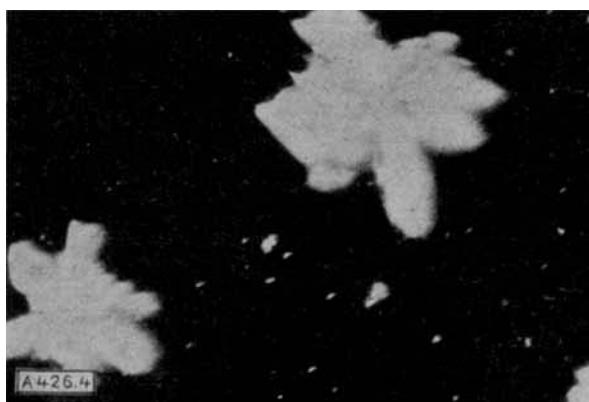


Bild 4. Bleleinölsäure-Kristalle aus Bleicyanamid in freier Leinölsäure (Aufn. in polarisiertem Licht, 190 fache Vergrößerung)

<sup>12)</sup> *Suida-Salvaterra*, I. c., S. 30. Liebreich, DRP. 203957 (1907); DRP. 226630 (1910); vgl. Farbe u. Lack, 1922, 101, 125, 133, 141; 1925, 163; ferner van der Werdt, Farbe u. Lack, 1925, 328, 554; vgl. ungünstige Beurteilung durch Blom, Farbe u. Lack 1925, 374 und Liebreichs Erwiderung Farbe u. Lack 1925, 602.

<sup>13)</sup> Liebreich, DRP. 519748.  
<sup>14)</sup> Fulloni, FP. 415543.

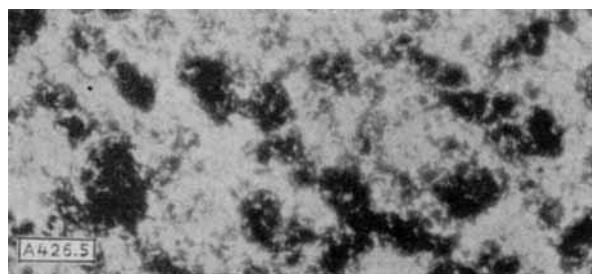


Bild 5  
Bleicyanamid in Leinölfirnis. Anstrichalter: 6 Tage. Durchfallendes Licht (190 fache Vergrößerung)

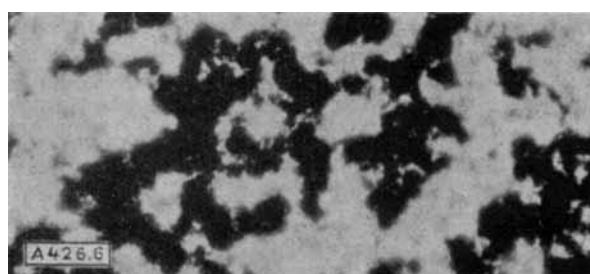


Bild 6  
Dasselbe Präparat wie Bild 5, mit  $H_2S$  angeätzt

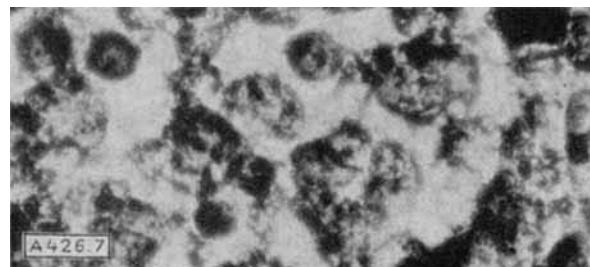


Bild 7  
Präparat wie in Bild 5, Anstrichalter: 40 Tage, starke Auflösung des Pigmentes im Bindemittel des Filmes



Bild 8  
Dasselbe Präparat wie Bild 7, mit  $H_2S$  angeätzt. Starke Ausbreitung des Pb in den pigmentfreien Zonen des Filmes

Daß Bleicyanamid ebenso wie Mennige Bleiseifen zu bilden vermag, wirkt sich bei bewetterten Filmen im mechanischen Verhalten der Filme und in der gesteigerten Rostschutzwirkung gegenüber inerten Pigmenten aus. Die Bilder 9 und 10 zeigen Anstriche von Mennige bzw. von Bleicyanamid auf Mattglas nach 31 Monaten Bewitterungsdauer.

In beiden Fällen ist mittels Ritzprobe gezeigt, daß infolge von Seifenbildung eine Verhärtung des Filmes eingetreten ist. Demgegenüber weist ein inertes Pigment (Eisenoxydrot) eine solche Einwirkung nicht auf; der

Film hat unter gleichen Bedingungen seine ursprüngliche Elastizität behalten (Bild 11). Bereits durch einen Zusatz von nur 30 % des hochaktiven Bleicyanamides zum inerten Eisenoxyd lassen sich aber ähnliche Einwirkungen auf den mechanischen Charakter des Filmes erzielen (Bild 12).

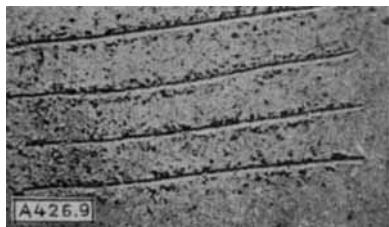


Bild 9  
Mennige auf Mattglas (31 Monate bewettert), Filmverhärtung

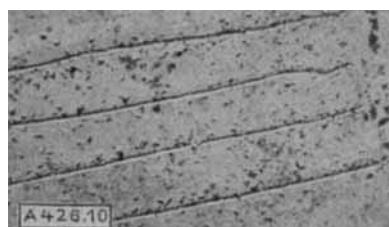


Bild 10  
Bleicyanamid auf Mattglas (31 Monate bewettert), Filmverhärtung

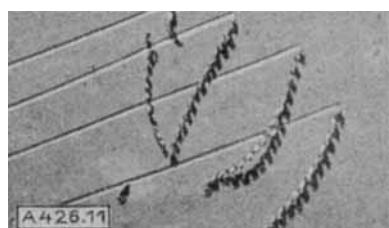


Bild 11  
Eisenoxydrot 140 F ohne Bleicyanamidzusatz (31 Monate bewettert),  
elastischer Film

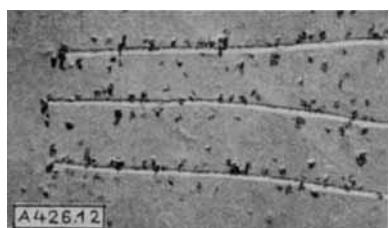


Bild 12  
Eisenoxydrot mit 30% Bleicyanamid in Leinölfirnis auf Mattglas  
(31 Monate bewettert), Filmverhärtung

Im Rostschutzversuch versagt bezeichnenderweise das inerte Pigment trotz des hochelastischen Filmes, während Anstriche mit 30 % Bleicyanamidzusatz die vorzügliche

Wirkung des rostschützenden Zusatzes deutlich erkennen läßt (Bilder 13a und b).



Bild 13

- a) Eisenoxydrot 140 F ohne Bleicyanamid-Zusatz in Leinölfirnis auf Eisen (14 Monate bewettert), starke Rostbildung
- b) Eisenoxydrot 140 F mit 30% Bleicyanamid-Zusatz auf Eisen (14 Monate bewettert), keine Rostbildung

#### Verhalten von Bleicyanamid in Verbindung mit Leinölfirnis

Infolge seines relativ geringen spez. Gewichtes (ca. 6,8) und seiner voluminösen Struktur setzt angerührte Bleicyanamid-Farbe praktisch nicht ab. Die Seifenbildung vollzieht sich in Suspension, so daß keine Verkittung eintritt und die Ware über Jahre hinaus gebrauchsfähig bleibt. Angerührte Bleicyanamid-Farbe ist spez. leicht verstreichbar und ergibt einen gleichmäßigen Anstrich. Die Deckkraft ist gut, und wegen des geringen spez. Gewichtes ist die Anstrichfarbe sehr ergiebig.

#### Verwendungsmöglichkeiten des Bleicyanamides

Wie zahlreiche Versuchsanstriche gezeigt haben, ist Bleicyanamid als ein hervorragendes Rostschutzgrundpigment anzusehen. Eine Gütesteigerung des Anstrichsystems läßt sich durch Mitverwendung des Bleicyanamides im Deckanstrich erzielen. Insbesondere haben sich Kombinationen mit stark deckenden Pigmenten z. B. Eisenoxydrot und Eisenglimmer sehr bewährt. Bei dem praktisch geringen Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen den Verschnittmitteln und dem Bleicyanamid treten kaum Entmischungen ein bzw. sind solche durch Aufrühren leicht zu beheben. Wie Versuche gezeigt haben, wirkt sich die Verteilung einer gegebenen Bleicyanamid-Menge mit Hilfe von Verschnittpigmenten auf den Grund- und die Deckanstriche günstig aus. Im Verschnitt mit inerten Pigmenten wirkt Bleicyanamid als Katalysator für die Trocknung, während es unverschnitten eine etwas längere Trockenzeit als Mennige-Anstriche benötigt, weil prozentual mehr Öl durchgetrocknet werden muß. Als gelbes Buntpigment ist Bleicyanamid wegen der Angreifbarkeit durch Atmosphärlionen trotz seiner Lichtechntheit nicht zu empfehlen.

Praktische Anstricherfahrungen liegen neben Leinöl und Leinölfirnis mit einer ganzen Reihe von Bindemitteln, z. B. Alkydalen, Pergut, Pergut-Alkydal, Vinoflex-Alkydkombinationen und Benzinzellulose-Anstrichen vor. Nitrostreichlacke ziehen auf Bleicyanamidgrundierungen nicht hoch. Umfangreiche, über Jahre durchgeföhrte praktische Erprobungen lagen bereits vor Beginn des zweiten Weltkrieges vor. Die Absicht der früheren I.G.-Farbenindustrie A.G., das Pigment auf den Markt zu bringen, wurde damals durch ein Errichtungsverbot für Bleifarbenfabriken verhindert.

Eingeg. am 20. März 1952 [A 426]