

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16.—

Ueber Farblacke und Füllfarben.

Von Wilhelm Ostwald (Großbothen). (Eingegangen am 21. August 1915.)

Definition der Füllfarben.

Um Farbstoffe, welche in Wasser oder anderen Bindemitteln löslich sind, für Pigmentzwecke geeignet zu machen, bedient man sich von jeher des Verfahrens, diese Farbstoffe in chemische Verbindung mit anderen Substanzen zu bringen, durch welche sie in Wasser bzw. Bindemittel unlöslich werden. Derartige Fällungen werden nicht nur zum Zwecke der Pigmentherstellung ausgeführt, sondern auf ihnen beruht auch ein sehr großer Teil der Färbertechnik, wo die betreffenden Fällungsmittel den Namen Beizen führen. Indem diese Niederschläge auf der Faser erzeugt werden, haften sie dieser nach dem Trocknen mehr oder weniger fest an, so daß sie dem Wasser widerstehen und demgemäß waschechte Färbungen bilden. Als derartige Fixiermittel oder Beizen kommen in Betracht für saure Farbstoffe farblose basische Hydroxyde mehrwertiger Metalle, wie Tonerde und Zinnoxid, deren Verbindungen mit den löslichen Farbstoffen sich in ihrer Färbung von der der freien Farbstoffe nicht wesentlich unterscheiden. Natürlich vermögen auch solche mehrwertige Metallhydroxyde, die selbst eine Färbung besitzen, Farbstoffe saurer Art zu binden; sie bilden dann Fällungen, deren Färbung nicht nur im Sinne einer subtraktiven Mischung sich aus der des Pigmentes und des Hydroxyds zusammensetzt, sondern außerdem noch oft weitgehende konstitutive Aenderungen erkennen läßt. Die Farbstoffe der Eosinreihe bilden sehr schwerlösliche Bleisalze; für die sehr zahlreiche Gruppe der sulfonierten Farbstoffe kommen die gleichfalls meist sehr schwerlöslichen Bariumsalze haupt-

sächlich zur Anwendung. Für basische Farbstoffe dient als allgemeines Fällungsmittel das Tannin, dessen unlöslich machende Wirkung noch erheblich dadurch gesteigert werden kann, daß man es nach der Fällung mit Brechweinstein (Antimonylkaliumtartrat) zusammenbringt, wobei sich äußerst schwerlösliche Verbindungen der Farbstofftannate mit dem Antimonoxyd bilden. Ferner kommt noch eine dritte Art der Fällung in Betracht, die gegenseitige. Die sauren Farbstoffe haben nämlich den basischen gegenüber meist die Eigenschaft, mit ihnen salzartige Verbindungen von äußerst geringer Löslichkeit zu bilden, also in demselben Sinne auf sie selbst fällend zu wirken, wie das eben von den farbigen Metallhydroxyden gegenüber sauren Farbstoffen beschrieben wurde. Auch hier haben die Produkte häufig eine Färbung, welche sich aus der subtraktiven Gesamtwirkung der beiden Anteile bestimmen läßt, wobei gleichzeitig der Farbton tiefer oder reiner auszufallen pflegt, als bei bloßer Vermengung der einzeln hergestellten Pigmente.

Hiermit sind die Möglichkeiten nicht erschöpft. Vielmehr kann grundsätzlich jedes Verfahren dienen, durch welches der Farbstoff in unlöslicher Gestalt auf einem geeigneten farblosen oder farbigen Träger niedergeschlagen wird. Als weitere Beispiele seien erwähnt: Küpenfarbstoffe, die durch Oxydation aus löslichen Leukoverbindungen gefällt werden, ferner unlösliche Azofarbstoffe, die man aus den Komponenten bei Gegenwart des Trägers erzeugt usw.

Diese Niederschläge sind am besten von kolloider Beschaffenheit. Kristallinische sind

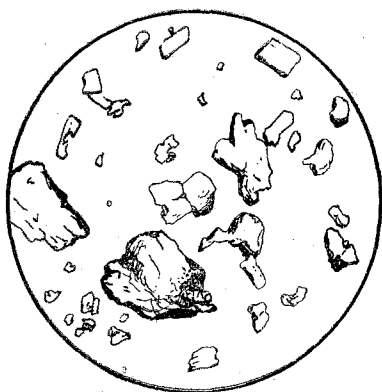
nicht ausgeschlossen, bedingen aber meist ungünstigere Eigenschaften des Produktes.

Für die Farbstofftechnik sind diese Fällverfahren zunächst in der Form in Anwendung gebracht worden, daß man das unlösliche Produkt selbst nach dem Fortwaschen der bei der Fällung entstehenden Nebensstoffe gesammelt, getrocknet und als Farblack der Verwendung zugeführt hat. So ist dieses namentlich mit dem Alizarin, dem Farbstoff der Krappwurzel, sowie mit dem Karmin, dem Farbstoff der Purpurschildlaus, bereits seit Jahrhunderten geschehen und auch gegenwärtig bildet der Krapplack oder Alizarinlack die wichtigste Anwendungsform dieses schönen Farbstoffes, der inzwischen ganz vorwiegend auf künstlichem Wege erzeugt wird. Bei dem außerordentlich großen Färbevermögen der angewendeten Farbstoffe haben die so erzeugten Lacke neben dem Vorteil ungemeiner Ausgiebigkeit den Nachteil, daß sie äußerst fein verrieben werden müssen, wenn man ihre Farbeigenschaften zur vollständigen Geltung bringen will. Man hat deshalb namentlich bei dem kostspieligen Karmin häufig dadurch eine Verdünnung von vornherein hergestellt, daß man viel mehr von der fällenden Tonerde benutzt hat, als zur vollständigen Bindung des Farbstoffes nötig war. Dadurch bestand das erhaltene Pulver wesentlich aus gefällter Tonerde, dem mehr oder weniger der gefärbten Tonerdeverbindung zugesetzt war. Beide Stoffe gehen bei ihrer gleichzeitigen Entstehung, da sie beide amorph sind, in den Zustand der kolloiden festen Lösung über, denn das mikroskopische Bild solcher Farblacke im strengen Sinne gibt auch bei stärkster Vergrößerung (bis 2000) nichts anderes zu erkennen, als eine nicht differenzierte starkgefärbte, also kolloide Masse ohne erkennbare Formelemente mit Ausnahme einzelner Trümmer von nicht genügend zerkleinertem Pigment. Nun ist die gefällte Tonerde durchaus nicht ein wünschenswertes Substrat für alle Zwecke. Denn sie deckt schlecht und hat außerdem noch bei der Anwendung als Oelfarbe die besonders unwillkommene Eigenschaft, daß die entsprechenden Pigmente eine sehr starke Schwindung auf dem fertigen Bilde erfahren, so daß derartige Schichten bereits nach einigen Monaten durchgehende Risse zeigen, welche den Grund bloßlegen und deren Breite im Lauf der Jahre schnell zunimmt. Der hoffnungslose Zustand, in welchen die Oelgemälde Adolf Menzel's wenige Jahre nach ihrer Herstellung geraten sind, rührt daher,

daß er die Untermauerung mit einem aus gefällter Tonerde mit dem Farbstoff des Rothholzes bestehenden Lack, dem auch gegenwärtig leider noch nicht verschwundenen Florentinerlack, herzustellen pflegte und somit seinen Bildern eine Grundlage geschaffen hat, welche auch die darüber liegenden, an sich nicht zum reißen neigenden Farben derselben Krankheit aussetzte. Ebenso kann man an vielen Gemälden Böcklin's dort wo er rote Gewänder angebracht hat, die er mit Krapplack untermalte, die Entwicklung derartiger Schwindungsvorgänge deutlich verfolgen.

Nun ist es aber nicht notwendig, daß man das Fällungsmittel des Pigments und das Verdünnungsmittel bis zur Erreichung einer gewünschten Farbhöhe identisch sein läßt. Demgemäß hat die moderne Farbindustrie, welche für den Massenbedarf der Tapetenfabriken künstliche Farbstoffe zu liefern hatte, längst die beiden Funktionen getrennt. Dadurch ist ein neuer Typus gefällter Farbstoffe entstanden, welcher aus einem farblosen Träger besteht, auf welchem der vorher beschriebene unlösliche Niederschlag des Farblackes erzeugt worden ist. Demgemäß zeigen solche Pigmente unter dem Mikroskope bei starker Vergrößerung ein ganz anderes Aussehen als die echten Lacke. Die Substanz des Trägers erweist sich als völlig ungefärbt mit ihren Form- und Farbeigenschaften, wie sie sie im reinen Zustande besitzt. Aufgelagert auf diesen Träger finden sich winzige Massen des unlöslichen Niederschlags, und zwar in einer Menge, die im mikroskopischen Bilde als erstaunlich gering im Verhältnis zur Stärke der Färbung erscheint. Denn sie beträgt tatsächlich nach den üblichen Vorschriften selten mehr als 10 Proz. von dem Gewicht des Trägers, häufig erheblich weniger. So zeigt beispielsweise Fig. 1 die Erscheinungsform eines der am meisten benutzten Träger solcher Farbstoffe des gemahlten natürlichen Schwerspats bei 750facher Vergrößerung. Das Material besteht aus Trümmern des ursprünglichen kristallinen Stoffes, die an einzelnen Stellen die Spaltungsflächen erkennen lassen und deren Größe sehr verschieden, zwischen dem Bruchteil eines μ und 20 bis 30 μ ausfällt. Durch den fortgesetzten Mahlprozeß wird die Beschaffenheit wenig geändert. Eine sechsmal gemahlene Probe ergab gegenüber der einfach gemahlten nur ein Verschwinden der allergrößten Körner von 30 μ und mehr, aber keine erhebliche Herabsetzung der Anzahl mittelgroßer Körner von rund 10 μ .

Wird nun dieses Material als Träger eines Farbstoffes benutzt, so setzen sich die kolloiden Massen des Niederschlages wie immer vorwiegend in den Spalten und einspringenden Winkeln des Trägers ab, ohne diesem irgendwie eine stetige Färbung mitzuteilen. Da die abgesetzten Massen dünn genug sind, um noch ein lebhaft gefärbtes Licht nach der teilweisen Absorption durchzulassen, so ist das ganze Gesichtsfeld von der Farbe des Niederschlages erfüllt. Eine aufmerksame Prüfung zeigt aber, daß es sich nirgendwo um ein Eindringen des Farbstoffes in den Träger handelt, sondern nur um mehr oder weniger dicke Ueberzüge des farblosen Trägers mit dem farbigen Niederschlag. Der



*Schwerspat
gemahlen*

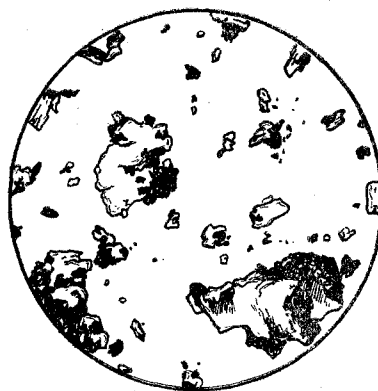
Fig. 1

in Fig. 2 dargestellte Füllfarbstoff enthält zwei Proz. Methylviolett auf Schwerspat, mit Tannin und Brechweinstein gefällt, und erscheint in Massen betrachtet von einem sehr dunkeln und klaren Violett. Man erkennt hieraus, wie geringe Mengen des Farbstoffes unter Umständen ausreichen, um ein Produkt von sehr erheblicher Farbtiefe zu erzeugen, denn die Helligkeit des Gemisches ohne Bindemittel (auf Pastellpapier verrieben, wo es am hellsten aussieht) beträgt nur 29 (Weiß = 1000).

Diese Form der künstlichen Farbstoffe hatte tatsächlich eine Reihe von Vorzügen. Man ist in der Wahl des Trägers fast unbeschränkt und kann ihn demgemäß je nach den Zwecken, für welche das Pigment dienen soll, sachgemäß wählen. Ob das Produkt auch lichtecht, sowie unempfindlich gegen Wasser und Sauerstoff ist, hängt nicht vom Träger, sondern in erster Linie von der Beschaffenheit des Farbstoffes, und zweitens einigermaßen auch vom Fällungs-

mittel ab. Letzteres wirkt meist in dem Sinne, daß es den Farbstoff auch gegen Licht stabiler macht, als er in reiner Gestalt ist. Da es sich bei dieser funktionellen Trennung von Fällungsmittel und Träger um einen neuen Typ handelt, so ist es unzweckmäßig, den alten Namen Farblack, der geschichtlich für den Fall bestimmt ist, daß Träger und Fällungsmittel identisch sind, beizubehalten, und ich schlage daher vor, diese neue Art von Farbstoffen Füllfarbstoffe zu nennen.

Farblacke sind also, um das Gesagte zusammenzufassen, homogen erscheinende amorphe Gebilde aus Farbstoff und Fällungsmittel, während Füllfarbstoffe unter dem



*2% Methylviolett
auf Schwerspat*

Fig. 2

Mikroskop ihre heterogenen Bestandteile, den Träger und auf den Körnchen desselben die meist viel kleineren Partikeln des gefällten Lackes erkennen lassen.

Anwendung der Füllfarbstoffe für den Farbatlas.

Da für die Zwecke des Farbatlas¹⁾ eine Einschränkung auf die bisher bekannten mineralischen Farbstoffe eine unzweckmäßige Verengung des erreichbaren Umfanges gewesen wäre, mußte von vornherein darauf Rücksicht genommen werden, die durch Mineralpigmente nicht darstellbaren Farbgebiete mit Hilfe künstlicher Farbstoffe zu erreichen, wobei in Berücksichtigung der allgemeinen Grundsätze in erster

¹⁾ Die obenstehende Arbeit bildet einen Teil der Untersuchungen, welche ich zur wissenschaftlichen Begründung eines rationalen Farbatlas mit Unterstützung des Deutschen Werkbundes unternommen habe.

Linie Füllfarbstoffe in Frage kamen. Da man bei diesen in Bezug auf den Träger vollständig frei ist, konnte jeder weiße Farbstoff als Träger angewendet werden, den man aus anderen Gründen als Grundlage des Farbatlas benutzen wollte. Wie an anderer Stelle auseinandergesetzt worden ist, hat sich das Lithopon als die geeignetste weiße Grundlage für die Arbeit an der Grauskala erwiesen, und so habe ich mich vorwiegend mit Füllfarbstoffen beschäftigt, die sich auf Lithopon durch Fällung wasserlöslicher Pigmente erzeugen lassen.

Man hat durch die Anwendung der Füllfarbstoffe den für die besondere Aufgabe ungemein wesentlichen Vorteil, daß man durch Einstellung des Verhältnisses zwischen Träger und Farbstoff jede beliebige Sättigung, d. h. Abstufung zwischen reinem Weiß und einer dunklen Färbung erhalten kann, welche weit über das Maximum an Reinheit hinausliegt. Solche „tiefe“ oder „reiche“ Farben enthalten nämlich infolge der starken Absorption bereits einen erheblichen Anteil Schwarz neben der reinen Farbe.

Ferner gewährt die Benutzung der Füllfarbstoffe noch eine andere überaus nützliche Möglichkeit. Dadurch, daß man als Träger nicht den reinen weißen Farbstoff benutzt, sondern Mischungen desselben mit Schiefer-schwarz und Ocker, welche die verschiedenen Abstufungen des normalen Grau ergeben, gewinnt man gebrochene oder trübe Farben gleichen Farbtones, welche eine vorher bekannte Menge Schwarz enthalten, insbesondere soweit man weniger Pigment anwendet, als für die Ueberführung des vorhandenen weißen Trägers in einen Füllfarbstoff von reinsten Farbe erforderlich ist. Die Ausführung dieses Gedankens hat tatsächlich ergeben, daß man auf solche Weise gebrochene Farbtöne bekommt, welche identisch sind mit denen, die man aus dem betreffenden Füllfarbstoff gesättigter Färbung mit Schwarz bzw. Grau auf der Drehscheibe durch additive Mischung herstellen kann. Es ist dieses eine bemerkenswerte Tatsache, welche die vorliegende Arbeit ungemein erleichtert, denn im Gegensatz zu den hier beobachteten Verhältnissen wird durch Vermischen von gewöhnlichen mineralischen Pigmenten mit Grau keineswegs ein zu dem gleichen Farbton gehöriges Gemisch erhalten, sondern es machen sich erhebliche Abweichungen geltend, die namentlich in dem für solche Vorgänge besonders empfindlichen Gebiet der gelben Farben zu großen Schwierigkeiten führen.

Um mich nun mit einiger Sicherheit in dem sehr ausgedehnten Felde der Füllfarbstoffe aus künstlichen organischen Pigmenten bewegen zu können, habe ich eine Reihe von vorbereitenden Studien gemacht, bei deren Ausführung mich die Herren Dr. P. Kraus und Dr. Meckbach in dankenswertester Weise durch die Mitteilung ihrer Erfahrungen sowie von Farbstoffproben unterstützt haben.

Einfluß des Farbstoffgehaltes.

Die erste Frage, welche ich der Bearbeitung unterzogen habe, war die nach dem Verhältnis zwischen Farbstoffmenge und der Tiefe der auf dem Füllfarbstoff erzeugten Farbe. Vorarbeiten von anderer Seite liegen auf diesem Gebiete meines Wissens nicht vor. Meine eigene Arbeit hatte sich bis dahin ausschließlich auf die mechanische Mischung fester Farbstoffe bezogen, welche ich bei Gelegenheit der Aufstellung der Grauskala zu untersuchen hatte, um die Mittel festzustellen, welche zur Gewinnung von Pigmenten genau vorgeschriebener Helligkeit und neutral grauer Farbe führen. Dabei hatte sich ergeben, daß in großen Zügen folgendes Gesetz besteht, welches unabhängig von der Natur des schwarzen und des weißen Farbstoffs, wie auch von der des Bindemittels ist. Um etwa gleichweite Abstufungen zu erzielen, muß man die Menge des Pigmentes in der Gesamtmenge der Mischung nach einer geometrischen Reihe ändern. Ich hatte dieses Gesetz bereits vor vielen Jahren annähernd bei der praktischen Aufgabe festgestellt, die Abstufungen eines gegebenen Farbstoffes durch Kreide für die Herstellung zweckmäßig geordneter Pastellstifte zu finden. Einer genaueren quantitativen Untersuchung konnte es indessen erst unterzogen werden, nachdem ich durch die Konstruktionen des Halbschattenfarbenmessers ein bequemes und förderliches Hilfsmittel zur Feststellung zahlenmäßiger Beziehungen erlangt hatte. Stellt man nun eine derartige Reihe von Gemischen her, in denen der Gehalt an schwarzem Pigment nach einer geometrischen Reihe zunimmt, so erhält man eine Anzahl von grauen Abstufungen, deren Lichtstärken tatsächlich annähernd linear abnehmen. Mit einer Genauigkeit von rund 1 Proz. stimmt dieses Gesetz allerdings nur in dem mittleren Gebiete, welches je nach der Natur der Farbstoffkombination enger und weiter ist, durchschnittlich aber die Hälfte bis zwei Drittel des Gesamtgebietes umfaßt. An den beiden Enden, dem weißen wie dem schwarzen, krümmt sich dagegen die gerade

Linie, welche die genannte Beziehung bildlich ausdrückt, wenn man als rechtwinkligen Koordinaten einerseits die Logarithmen der Konzentrationen des reinen Farbstoffs und andererseits die Helligkeit nimmt. Die Abweichungen an beiden Enden werden um so größer, je mehr man sich dem Endpunkt, dem reinen Weiß wie dem dunkelsten Schwarz nähert. Und zwar sind diese Abweichungen wiederum vollkommen übereinstimmend bei allen bisher untersuchten Pigmentkombinationen dergestalt, daß die Bildlinie beiderseits gegen die Achse der Helligkeit asymptotisch ausläuft. Es bringen mit anderen Worten sowohl die ersten wie die letzten Glieder des Konzentrationsgebietes relativ einen geringeren Einfluß auf die Helligkeit hervor, als dieses im Hauptteile geschieht. Die Gesamtlinie verläuft infolgedessen in Gestalt eines sehr gestreckten S mit einem stark vorwiegenden geradlinigen Mittelteile.

Die Frage, ob es sich bei Füllfarbstoffen ähnlich verhalten würde, läßt sich vermutungsweise auf Grund der mikroskopischen Untersuchung dieser Pigmente beantworten. Der niedergeschlagene, in Wasser unlösliche Farbstoffkomplex ist nicht etwa, wie man aus der Darstellung vermuten könnte, gleichförmig in dem ganzen Träger abgelagert, sondern es bilden sich vielmehr kleine Partikelchen des unlöslichen Produktes, die einige Zehntel Mi groß sind und sich auf den unveränderten Körnern des Trägers ablagern. Tatsächlich ist also der mechanische Zustand eines Füllfarbstoffes nicht verschieden von dem mechanischen Zustand eines bloßen Gemenges und demgemäß ließ sich die Gültigkeit des eben angegebenen Gesetzes auch in diesem Falle erwarten. Ich habe die Untersuchung am ausführlichsten mit Hilfe von Methylviolett (Hexamethylrosanilin) durchgeführt. Maßgebend für die Wahl dieses Farbstoffes war erstens, daß Violett die dunkelste Farbe ist, somit die Verschiedenheit der Farbtiefe hier am einfachsten und unmittelbarsten mit Hilfe der Helligkeit festgestellt werden konnte; zweitens gelingt es, diesen Farbstoff mit Hilfe von Tannin und Brechweinstein (ersteres in gleicher Menge wie der Farbstoff, vom anderen die Hälfte) so vollständig zu fällen, daß die Waschwässer ungefärbt ablaufen, wodurch eine quantitative Arbeit gesichert ist. Als Träger benutzte ich Lithopon, weil dieses besonders leicht gleichförmige und gut deckende Aufträge ermöglicht. Die nachstehende Tabelle ergibt die Zahlen für die Helligkeit der erzielten Füll-

farbstoffe, deren Gehalte an Methylviolett in der ersten Spalte angegeben sind.

Tabelle I.
Helligkeit der Füllfarben aus Methylviolett auf Lithopon bei verschiedenem Gehalt.

Prozentgehalt	Helligkeit (Weiß=1000)
$\frac{1}{64}$	656
$\frac{1}{32}$	604
$\frac{1}{16}$	518
$\frac{1}{8}$	411
$\frac{1}{4}$	322
$\frac{1}{2}$	241
1	164
2	117
4	83

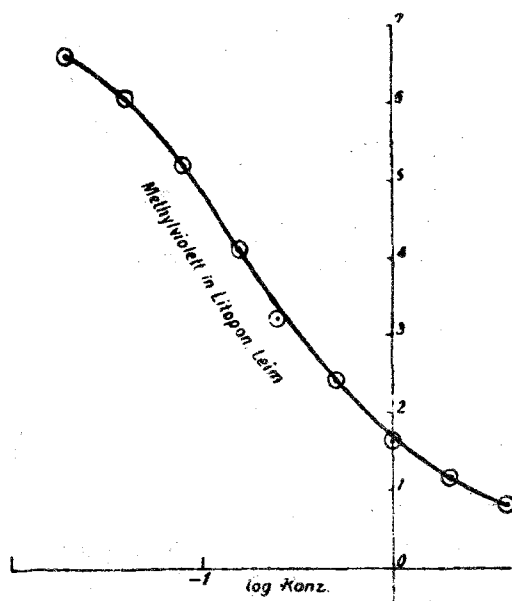


Fig. 3

Die beistehende Figur 3 läßt die Verhältnisse auch bildlich übersehen. Wie man auf den ersten Blick erkennt, besteht die bei mechanischer Mischung von Farbstoffpulvern beobachtete Beziehung auch hier und die oben ausgesprochene Erwartung findet sich bestätigt. Daß dieses Resultat nicht von der besonderen Beschaffenheit des Trägers abhängig ist, ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle II nebst der zugehörigen Figur 4, welche Versuche mit einem Träger aus 75 Proz. Schwespat und 25 Proz. Kaolin, genannt Baka, bringt. Hier sind die Verdünnungen nicht so weit fortgesetzt worden, daß der gekrümmte Teil der Gesamtlinie im Gebiete der kleinsten Konzentrationen erreicht wurde. Es liegt dies daran, daß das mittlere Gebiet der Proportionalität zwischen dem Loga-

rithmus der Konzentration und der Helligkeit in diesem Falle besonders lang zu sein scheint.

Tabelle II.

Helligkeit der Füllfarben aus Methylviolett auf Schwerspat mit Kaolin (3 : 1) bei verschiedenem Gehalt.

Prozentgehalt	Helligkeit (Weiß = 1000)
0,02	397
0,05	276
0,10	211
0,20	164
0,30	124
0,50	99
1,00	66
2,00	52

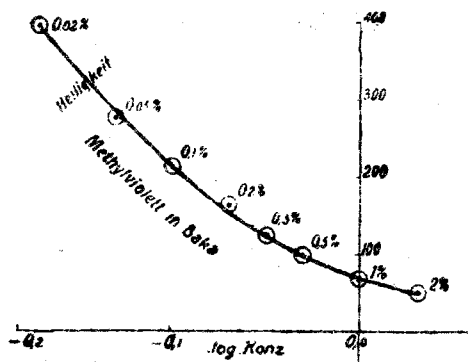


Fig. 4

Die hier gefundene Beziehung erfüllt den Zweck, ein bequemes Interpolationshilfsmittel zu sein, in völlig genügender Weise, steht aber in eigentümlichem Gegensatz zu den theoretischen Erwartungen, welche man hier hegen könnte. Einerseits besagt das optische Absorptionsgesetz, daß nicht etwa die Helligkeit proportional dem Logarithmus der Schichtdicke ist, sondern daß umgekehrt der Logarithmus der Helligkeit proportional der Schichtdicke abnimmt. Da andererseits psychologisch die Empfindungsstärke dem Logarithmus des Reizes proportional sich ändert, so wäre zu erwarten, daß Schichtdicken oder Farbstoffmengen, welche in arithmetischer Reihe zunehmen, gleichabständige Empfindungsstufen ergeben müßten. Dies ist wie man sieht gerade das Umgekehrte von der oben aufgestellten empirischen Beziehung, welche sich doch in sehr weitem Umfange bewährt hat.

Es ist hier nicht der Ort, auf eine vertiefte Untersuchung des Problems einzugehen. Nur sei zur ersten Orientierung betont, daß das Absorptionsgesetz sich auf homogenes Licht oder allgemeiner gesagt auf homogene Absorp-

tion bezieht, also auf den Fall, daß sämtliche Bestandteile des auf das Auge einwirkenden Lichtes durch die Absorption in gleichem Verhältnis geschwächt werden. Hier handelt es sich um den entgegengesetzten Fall, nämlich einer möglichst auf ein bestimmtes Wellengebiet beschränkten Absorption, bei welcher die resultierten Empfindungsverhältnisse ganz andere sind. Hier zeigt sich nämlich, daß die ersten Entnahmen eines bestimmten Wellenlängengebietes aus der Gesamtheit des weißen Lichtes bereits die farbige Erscheinung mit großer Stärke auftreten lassen, so daß eine Vermehrung dieser beschränkten Absorption den Eindruck nicht mehr viel ändert. Es ist dieses besonders deutlich dort, wo die Entstehung der Farbe ohne wesentliche Veränderung der Helligkeit möglich ist, nämlich im Gebiete des Gelben. Jedem Chemiker ist wohlbekannt, daß sich bei gelben Lösungen das Aussehen mit wechselndem Gehalt des färbenden Stoffes sehr wenig ändert. Während bereits eine sehr geringe Spur eines gelösten Pikrates die Lösung intensiv gelb färbt, ändert sich diese Färbung kaum merklich, wenn man den Gehalt aufs hundertfache, ja tausendfache des anfänglichen steigert. Nur in solchen Fällen, wo gleichzeitig eine einseitige Verschiebung des Absorptionsgebietes stattfindet, wo mit anderen Worten die konzentrierten Lösungen nicht mehr gelb, sondern orange und rot aussehen, ist einigermaßen eine Beurteilung der Konzentration aus der Farbe möglich. Das geläufigste hierher gehörige Beispiel sind die Bichromate, welche in verdünnter Lösung gelb, in konzentrierter orange-rot aussehen.

Immerhin geben die eben angestellten Überlegungen Veranlassung nachzusehen, wie sich die Konzentrationslinie der Füllfarbstoffe gestaltet, wenn man als Ordinate nicht die Helligkeit, sondern deren Logarithmus benutzt. Die nachstehenden Figuren 5 und 6 stellen die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Helligkeit und dem Logarithmus der Konzentration in den beiden vorher erwähnten Fällen Methylviolett in Lithopon und Methylviolett in Schwerspat plus Kaolin dar. Das Ergebnis ist nicht ohne Interesse. Während nämlich im ersten Falle die Krümmung im Gebiete der sehr geringen Konzentrationen verbleibt, erscheint das andere Ende der Kurve in sehr bedeutende Farbtiefen hinein geradlinig. Ebenso wie im zweiten Falle das Krümmungsgebiet nach der Seite der kleineren Konzentrationen nicht erreicht war, ist auch bei der logarith-

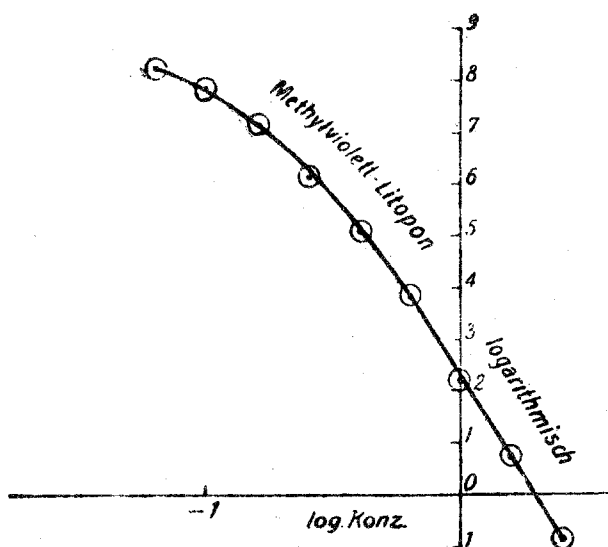


Fig. 5

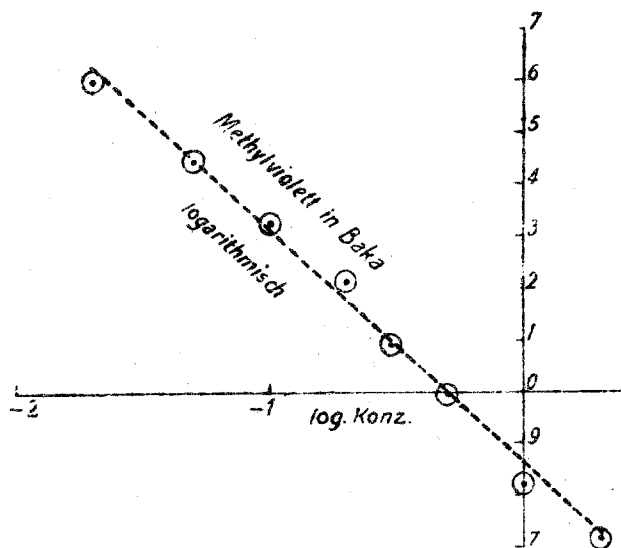


Fig. 6

mischen Darstellung nicht nur dieses Gebiet geradlinig (vielleicht mit einer leisen Andeutung des Beginns der Krümmung am äußersten Punkte), aber ebenso geradlinig ist entsprechend dem vorigen Fall das Ende der stärkeren Konzentration, so daß die ganze Kurve sich innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen als gerade Linie erweist. Dies bemerkenswerte Ergebnis ladet sehr zu weiteren Untersuchungen ein, doch habe ich deren Durchführung im Interesse der Lösung der Hauptaufgabe vorläufig zurückgestellt. Denn man wird sich erinnern, daß eine gleiche lineare Beziehung für die Adsorptionslinie besteht.

Einfluß des Trägers.

Eine weitere Frage bezieht sich auf den Einfluß, den die Natur des Trägers auf Tiefe und Farbton des Füllfarbstoffes ausübt. Hier hat die Technik bereits eine ganz bestimmte Wahl getroffen, indem das Bariumsulfat, und zwar nicht in Gestalt des gefällten schneeweißen Pulvers, sondern in Gestalt des gemahlene natürlichen Schwerspates vielfach allen anderen Trägern gegenüber bevorzugt wird. Dies gilt allerdings ausschließlich für solche Füllfarben, die mit wässrigem Bindemittel benutzt werden und die demgemäß im trockenen Zustande neben wenigen Prozenten Bindemittel im wesentlichen Luft zwischen den Körnchen enthalten. Für ölige Bindemittel hat der Schwerspat zu wenig Deckfähigkeit und für solche Zwecke werden demgemäß Bleiweiß oder Zinkweiß gewählt.

Die methodische Untersuchung hat ergeben, daß diese Entscheidung der Technik durchaus begründet ist. Von allen untersuchten Trägern ermöglicht tatsächlich gemahlener Schwerspat die Herstellung der dunkelsten Füllfarben bei gegebenem Gehalt, oder bedingt den geringsten Farbstoffverbrauch für irgend eine vorgeschriebene Farbtiefe. Dabei gehören die erzielten tiefen Farbtöne zu den reinsten und farbigsten, die sich überhaupt gewinnen lassen. Eine gewisse Beschränkung wird den Füllfarben auf Schwerspat durch die relative grobkörnige Beschaffenheit dieses Materials auferlegt, welche sich auch durch wiederholtes Mahlen nicht beseitigen läßt. Um einen Ueberblick der hier vorhandenen Mannigfaltigkeiten zu gewinnen, habe ich auf einer größeren Anzahl von weißen Trägern in der beschriebenen Weise mit Tannin und Brechweinstein Methylviolett gefällt. Die Wahl dieses Farbstoffs beruht auf denselben Gründen, wie sie bereits bezüglich der anderen Aufgabe dargelegt worden sind. Die erhaltenen Niederschläge wurden zunächst mit Leim (etwa 3 bis 4 Proz. je nach der Beschaffenheit des Trägers) aufgestrichen, außerdem aber, wie später dargelegt werden wird, mit einer Oeltempera.

Die zunächst zu beschreibenden Versuche sind ausschließlich mit Leim angestellt worden. Die nachstehende Tabelle gibt die Helligkeitsmessungen an den verschiedenen Füllfarbstoffen mit 0,25 Proz. Farbstoffgehalt wieder, und man überzeugt sich alsbald, daß sie innerhalb sehr weiter Grenzen variieren. Die Helligkeit steigt von 99 bei Schwerspat bis auf 349 bei Magnesiumkarbonat. Um für diese Verhältnisse einen Ausdruck in Form einer Farbstoffmenge zu haben, vergleichen wir die Helligkeiten mit

mit denen der Tabelle I auf S. 69. Dabei ergibt sich, daß 0,25 Proz. Methylviolett in Schwerspat in runder Zahl dieselbe Wirkung hat, wie 3 Proz. desselben Farbstoffs in Lithopon, während 0,25 Proz. Methylviolett in Magnesia einen Gehalt von etwa 0,2 Proz. des Farbstoffs auf Lithopon entspricht. Die Grenzen sind also wie 1 zu 15.

Tabelle III.

Helligkeit der Füllfarben (Weiß = 1000) aus $\frac{1}{4}$ Proz. Methylviolett auf verschiedenen Trägern. Bindemittel Leim 4 Proz.

1. Schwerspat, gemahlen	99
2. Kalziumkarbonat, gefällt, schwer	121
3. Gips, gemahlen (Leichtspat)	143
4. Gips, gebrannt	158
5. Schwerspat mit Kaolin 3:1	194
6. Kalziumkarbonat, gefällt, leicht	206
7. Bleiweiß	213
8. Bariumsulfat, gefällt, feucht	216
9. Kaolin	225
10. Kreide	226
11. Bariumsulfat, gefällt, getrocknet	239
12. Lithopon	322
13. Zinkweiß	330
14. Magnesia karb.	349

Fragt man sich, welcher Faktor maßgebend für diese auffallenden Verschiedenheiten ist, so gewinnt man einen Fingerzeig hierfür aus folgendem Umstand. Aus der Tatsache, daß man mit $\frac{1}{15}$ -tel des Gewichtes einen gleich dunklen Füllfarbstoff aus Schwerspat im Vergleich mit Magnesia erzeugen kann, geht keineswegs hervor, daß man mit dem so erhaltenen Produkt von gleicher Farbtiefe auch gleiche Oberflächen deckend überziehen kann. Während nämlich ein Gramm des Magnesiafarbstoffes ausreicht, um etwa 500 Quadratcentimeter zu decken, langt ein Gramm des Barytfarbstoffes nur über rund 40 qcm. Diese Angaben sind nur runde Zahlen, aber sie lassen unzweideutig erkennen, daß die eben beschriebenen gewaltigen Unterschiede mit einer Eigenschaft der Träger zusammenhängen, die soeben als Deckfähigkeit bezeichnet worden ist. Eine wissenschaftliche Definition dieser Eigenschaft ist durch die Zahl der Quadratcentimeter gegeben, welche man mit einem Gramm des Farbstoffes so eindecken kann, daß die Unterlage nicht mehr hindurch scheint. Um diesen Betrag zu messen, ist es offenbar erforderlich, eine solche Grenzdeckung herzustellen und das Gewicht des Farbstoffes pro Quadratcentimeter zu ermitteln. Ich habe bereits einen Apparat konstruiert, welcher derartige Messungen mit der durch die Natur der Sache gegebenen Genauigkeit gestattet, habe aber noch nicht die Zeit gefunden, entsprechende

Messungen durchzuführen. Für die erste Orientierung genügen die Ergebnisse praktischer Aufstreichversuche, wie sie eben mitgeteilt worden sind. Denn bei einiger Erfahrung läßt sich der zu dem Zweck der Deckung erforderliche Flüssigkeitsgrad der Farbe und die entsprechende Behandlung des Auftrags mit dem Pinsel scharf genug einschätzen, um zuverlässige Anhaltspunkte für die hier vorkommenden sehr großen Unterschiede zu finden.

In der Tat ergibt auch eine eingehendere Ueberlegung, daß den eben geschilderten Verhältnissen gemäß unabhängig von der Natur des Trägers annähernd die gleiche Menge des reinen Farbstoffs zur Erzielung einer bestimmten Farbtiefe auf der Flächeneinheit erforderlich sein muß. Die Schicht des aufgetragenen Pigmentes, welche zur Deckung in dem eben definierten Sinne ausreicht, stellt gleichzeitig die Schicht dar, aus welcher noch meßbare Lichtmengen an die Oberfläche und von dort in das Auge gelangen. Dies ist aber auch gleichzeitig die Schichttiefe, bis zu der eine Mitwirkung der Farbenkörnchen an der Gesamterscheinung vorhanden ist. Denn die Färbung erfolgt ihrerseits durch die Absorption des Lichtes in den Körnchen des gefällten Farbstoffes, und der Träger hat im wesentlichen den Zweck, den Körnchen die Kleinheit zu sichern, daß jedes einzelne noch erhebliche Lichtmengen durchlassen und somit die Farbewirkung durch Absorption ausüben kann und dabei die Verteilung dieser Körnchen im Raum, und damit in der Fläche tunlichst gleichförmig zu gestalten. Im übrigen sind die Körnchen der Träger Trümmer durchsichtiger wasserklarer Stoffe, die nur dadurch, daß ihre Teilchen mit der zwischenliegenden Luft abwechseln, Veranlassung zu vielfältiger totaler Reflexion und damit zur „Deckung“ geben. Die Wirkung der farblosen Träger ist also in großen Zügen gleich der Wirkung eines indifferenten farblosen Lösungsmittels auf ein gelöstes Pigment. Hier besteht nun das Gesetz, daß abgesehen von chemischen Einwirkungen die Absorption nur von der linearen Konzentration des Farbstoffes im Sinne der vom Licht zu durchdringenden Schicht abhängig ist und bei gleichen Konzentrationen den gleichen Wert hat. Wenn nun bei dem Vergleiche von Schwerspat und Magnesia fünfzehnmal weniger Farbstoff in der Einheit des Schwerspates enthalten sein muß, um ein Pigment gleicher Farbtiefe zu geben, so ist doch die Fläche, die man damit eindecken kann, im Verhältnis von 500 zu 40, d. h. rund dreizehn-

mal kleiner und das Absorptionsgesetz erweist sich demnach mit der Annäherung erfüllt, welche bei diesen bloß schätzungsweise vorgenommenen Bestimmungen zu erwarten war.

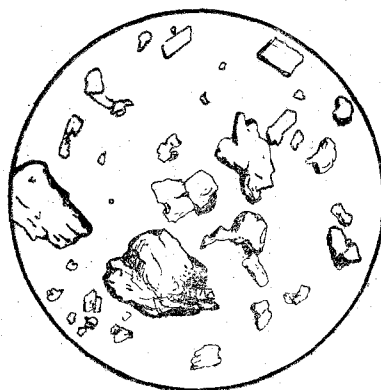
Deckvermögen und Farbtiefe.

Man wird also bezüglich des hier vorliegenden Problems den allgemeinen Schluß ziehen, daß für die Farbtiefe eines Füllfarbstoffes das Deckvermögen seines Trägers in erster Linie maßgebend ist, dergestalt daß die Farbtiefe oder Verdunkelung sich umgekehrt verhält wie die Deckfähigkeit.

Nun ist die Deckfähigkeit, wie an anderer Stelle dargelegt werden soll, einerseits vom Brechungskoeffizienten des Stoffes im Verhältnis zu dem Mittel, in dem er sich befindet, abhängig, zweitens aber von seiner Korngröße. Je erheblicher jene relative Lichtbrechung ist, um so eher wird der Winkel der totalen Reflexion erreicht, um so weniger Körnchen gehören dazu, um das Licht vollständig zurückzuwerfen. Andererseits folgt aus dem Prinzip der geometrischen Aehnlichkeit für die Fortpflanzung des Lichtes, daß es für die Erzielung der vollständigen Reflexion nur auf die Anzahl der vom Licht hintereinander passierten Körnchen, nicht aber auf deren Größe ankommt. Man wird also mit dem Stoff von derselben relativen Lichtbrechung eine um so größere Deckung erzielen können, je kleiner die Körnchen werden, wobei die linearen Dimensionen maßgebend sind und nicht etwa das Volum, vorausgesetzt, daß die großen und kleinen Körnchen einander geometrisch ähnlich sind. Um dieses einzusehen, stelle man sich die Körnchen in regelmäßiger und regelmäßig geschichteter Würfelgestalt vor, dann wird eine neue reflektierende Fläche erzeugt, wenn man alle Würfel in halber Höhe durchschneidet, wozu man nach der eben ausgesetzten geometrischen Aehnlichkeit noch entsprechende Parallelschnitte nach den beiden anderen Raumrichtungen durchlegen muß.

Daß derartige mechanische Verhältnisse und nicht etwa chemische maßgebend für die Farbtiefe sind, geht am deutlichsten aus dem Vergleich solcher Pigmente hervor, wo der Träger chemisch identisch ist, während seine mechanische Beschaffenheit sich ändert. So besteht er bei den Nummern 1, 8 und 11 aus Bariumsulfat, welches ja ohnehin wegen seiner Schwerlöslichkeit und neutralen Beschaffenheit eine chemische Beeinflussung des niedergeschlagenen Farbstoffes ausschließt. Während aber der natürliche Schwerspat in gemahlenem Zustande die

dunkelste aller Füllfarben liefert, ergibt gefälltes Bariumsulfat einen Aufstrich, der zweimal weniger Licht absorbiert, als der erste. Wird der Niederschlag getrocknet, so wirkt er noch stärker aufhellend. Es hängt dies damit zusammen, daß die Korngröße des gefällten Bariumsulfates bereits an der Grenze steht, wo das eben erwähnte Prinzip der geometrischen Aehnlichkeit bei katoptrischen und dioptrischen Vorgängen zu versagen beginnt. Dies tritt nämlich ein, wenn die Korngröße in ihren Abmessungen sich der Länge einer Lichtwelle nähert. Wird diese Grenze überschritten, so hört die Zunahme der Deckfähigkeit mit weiterer Zerteilung auf und es wird umgekehrt eine zunehmende Durch-



*Schwerspat
gemahlen*

Fig. 7

sichtigkeit erzielt, die bei molekularer Verteilung (etwa $\frac{1}{100}$ einer Lichtwellenlänge entspricht den molekularen Dimensionen) in Durchsichtigkeit übergeht. So glaube ich erklären zu können, daß das getrocknete künstliche Bariumsulfat, bei dem eine erhebliche Anzahl der Körner zu größeren Komplexen zusammengetreten ist, stärker aufhellt, als der viel feinere und gleichförmigere feucht aufbewahrte Niederschlag. Die gleichen Bemerkungen lassen sich an die Nummer 2, 6 und 10 knüpfen, wo ein und derselbe Stoff, nämlich Kalziumkarbonat, Helligkeiten von 129 bis 226 ergibt. Die dunkelste Füllfarbe erhält man mit einem gefällten Kalziumkarbonat, das als Calc. carb. praec. ponderosum im Handel vorkommt. Der aus dem gleichfalls gefällten Kalziumkarbonat, das im Handel den Namen levissimum trägt, hergestellte Füllfarbstoff ergibt die Helligkeit 206, während die natürliche Kreide den naheliegenden Wert 226 aufweist.

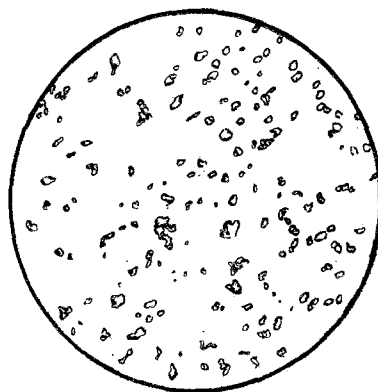
Einiges Befremden wird vielleicht Nr. 7, Bleiweiß, erwecken, welches sich zwischen leichtem Kalziumkarbonat und gefälltem Bariumsulfat einordnet, während es doch traditionell als der am stärksten deckende weiße Farbstoff gilt. Hierzu ist zu sagen, daß dieses landläufige Urteil, wie viele derartige Urteile, schief ist, denn die Praxis hat längst ergeben, daß man mit dem gleichen Gewicht Zinkweiß sehr viel größere Flächen decken kann als mit Bleiweiß. Ebenso kann ich aus später mitzuteilenden exakten Messungen der Deckfähigkeit entnehmen, daß tatsächlich Zinkweiß dem Bleiweiß etwa um das Doppelte überlegen ist. Das falsche Urteil über diese Verhältnisse ist dadurch bewirkt worden, daß man unwillkürlich die Deckfähigkeit nicht auf die Einheit des Gewichts, sondern auf die des Volums bezieht. Bleiweiß hat nun eine mehrfach größere Dichte als Zinkweiß. Dazu kommt, daß es beim Anreiben zu streichfähiger Oelfarbe nur etwa ein Zehntel seines Gewichtes Oel braucht, während der entsprechende Bedarf des Zinkweiß das Mehrfache gegenüber dem Bleiweiß beträgt.

Endlich sei auf die Verhältnisse hingewiesen, welche sich bei der Vermischung verschiedener weißer Träger herausstellen. Ein Gemisch aus Schwerspat mit Kaolin ordnet sich zwischen beiden ein; obwohl aber der Gehalt an Kaolin nur ein Viertel des Gemisches beträgt, so steht doch die Helligkeit des entstehenden Produktes mit 190 gegenüber 225 dem letzten viel näher, als dem vorwiegenden Bestandteil Schwerspat, bei dem sie nur 99 beträgt. Die Ursache liegt in der sehr feinen Zerteilung des Kaolins, der zufolge die Anzahl der Kaolinkörnchen trotz des geringen Gewichtanteils das Vielfache von der der Schwerspatteilchen ist. Da für die hier in Betracht kommenden optischen Wirkungen die Teilchen der Träger nicht ihrer GröÙe nach, sondern nur ihrer Anzahl nach ihre Wirksamkeit entfalten, so erklärt sich hieraus die auf den ersten Blick auffallende Erscheinung.

Mikroskopie der Träger.

Diese Verhältnisse lassen es wünschenswert erscheinen, sich die mechanische Beschaffenheit der verschiedenen Träger im mikroskopischen Bilde zu vergegenwärtigen. Die nachfolgenden Figuren 8 bis 16 stellen diese in 750facher Vergrößerung dar. Hierbei soll betont werden, daß es sich wesentlich um die Wiedergabe der Formeigentümlichkeiten handelt. Die sehr erheblichen Verschiedenheiten des mikroskopischen Bildes, welche sich durch die Verschiedenheiten

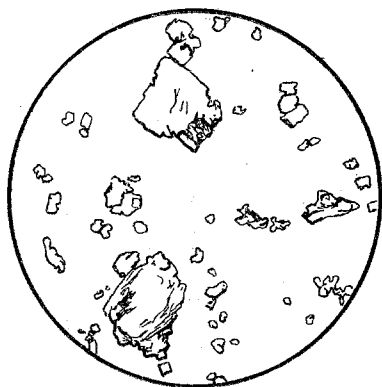
der Brechungskoeffizienten und die dementsprechend stärkere oder geringere, zuletzt bis zum Verschwinden schwache Konturierung der einzelnen Körner ergibt, konnte nur unvollkommen durch stärkere und schwächere Striche angedeutet werden. Figur 7 ist die Wiederholung von Figur 1 und stellt gemahlenden Schwerspat dar. Die abgebildeten Körner sind noch nicht die größten, welche vorkommen; es wurden zahlreiche bis 50 μ beobachtet. Im schärfsten Gegensatz hierzu steht Figur 8, gefälltes Bariumsulfat darstellend. Hier ist die Durchschnittsgröße der Körnchen 1 μ ; seltener finden sich größere, zahlreich dagegen sind sie kleiner. Dieser sehr großen Verschiedenheit entspricht der erhebliche Unterschied der opti-



Bariumsulfat
gefällt

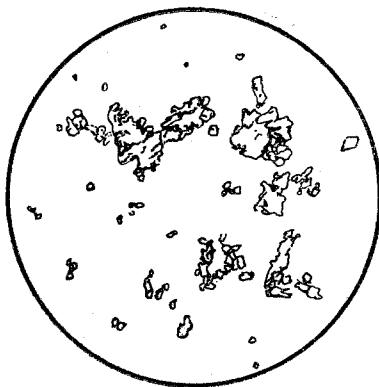
Fig. 8

sehen Wirkung, wie er vorstehend geschildert worden war. Die drei Formen des Kalziumkarbonates sind in den Figuren 9 bis 11 dargestellt. Fig. 9 ist die dichte, Fig. 10 die leichte Form des gefällten Kalziumkarbonates, während Fig. 11 Kreide darstellt. Die beiden gefällten Produkte bestehen aus unvollkommen ausgebildeten Kristallen der Kalkspatform und ihr Unterschied liegt hauptsächlich darin, daß bei der leichten Form die kleinen Teilchen sehr viel zahlreicher sind, als die großen Körner, die in annähernd gleicher Größe, wenn auch nicht in gleicher Zahl, in beiden Niederschlägen auftreten. Da, wie bereits hervorgehoben, die Anzahl und nicht das Gewicht der Körnchen maßgebend für ihren Anteil an der optischen Wirkung des Produktes ist, so erklärt sich hieraus ohne weiteres, warum der leichte Niederschlag und die gleichfalls sehr viel kleinere und kleinste Körnchen enthaltende Kreide die helleren Füllfarben liefern. Fig. 12 und 13 zeigen die



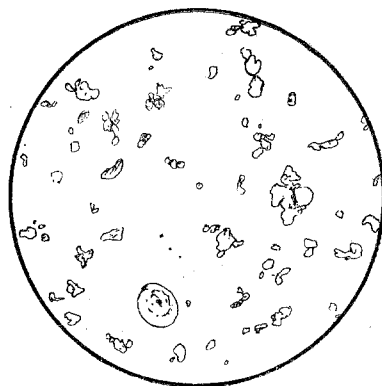
*Calciumcarbonat
gefällt - dicht*

Fig. 9



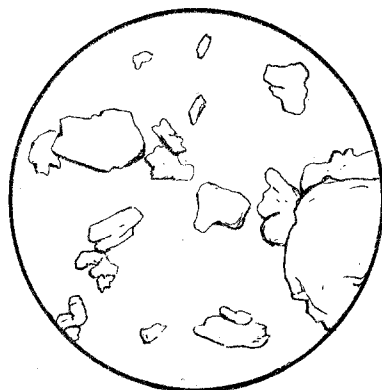
*Calciumcarbonat
gefällt - leicht*

Fig. 10



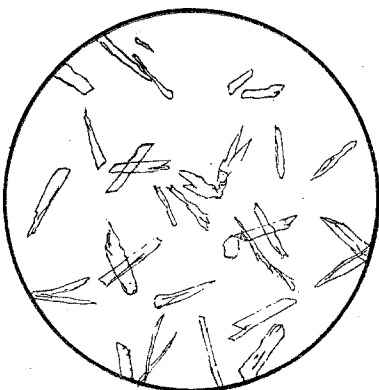
Kreide

Fig. 11



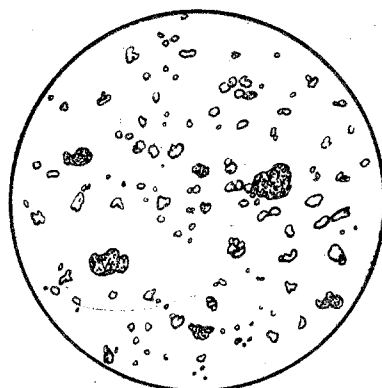
*Gips, gemahlen
(Leichtspat)*

Fig. 12



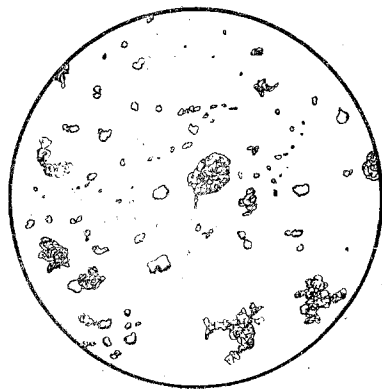
Gips, gefällt

Fig. 13



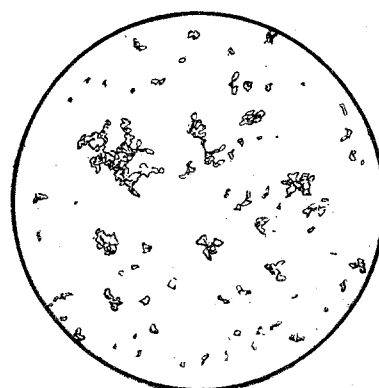
Bleiweiss

Fig. 14



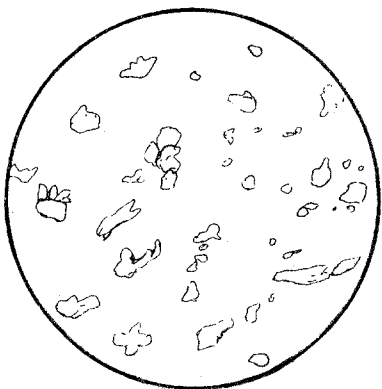
Litopon

Fig. 15



Zinkweiss

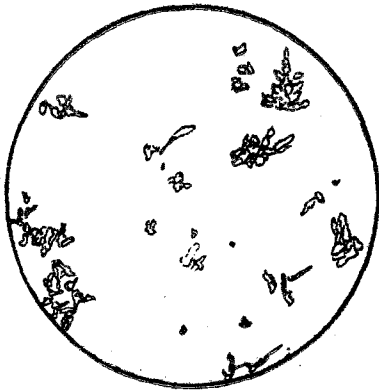
Fig. 16



Kaolin

Fig. 17

verschiedenen Formen des Gips oder wasserhaltigen Kalziumsulfates und zwar Fig. 12 den gemahlenden natürlich vorkommenden Gips, Fig. 13 den künstlichen gefällten. Der erste besteht aus Trümmern der farblosen Kristalle, die entsprechend der hervortretenden Spaltungsrichtung blattförmig entwickelt sind, der zweite aus mehr oder weniger deutlich ausgebildeten, monoklinen Kristallen. Beide erscheinen wegen ihres niedrigen Brechungsvermögens nur schwach konturiert, obwohl ich ein Einschlußmittel von möglichst geringem Brechungskoeffizienten, nämlich durch Stärkezucker verdicktes Wasser gewählt hatte. Reines Wasser läßt sich für diese Untersuchungen nicht benutzen, weil darin die kleineren Teilchen alsbald die Brown'schen Bewegungen



Magnesia alba

Fig. 18

zeigen und sich so der zeichnerischen Darstellung entziehen. Fig. 14 stellt Bleiweiß dar. Man kann die wasserklaren, stark konturierten und hell auf dunklerem Grunde hervortretenden Kristalle des normalen Karbonats von den undurchsichtigen gestaltlosen Massen des Hydroxyds, die eine körnige Struktur erkennen lassen, wohl unterscheiden. Es ist dies beiläufig ein Beweis dafür, daß das Bleiweiß nicht etwa eine chemische Verbindung aus Karbonat und Hydroxyd ist, sondern ein mechanisches Gemenge. Die Korngröße ist gering, sie steigt etwa bis 5 μ an, was gleichfalls dazu beiträgt, daß die entsprechende Füllfarbe verhältnismäßig hell ausfällt. Ziemlich ähnlich dem Bleiweiß ist Fig. 15, Lithopon. Den undurchsichtigen Massen des Hydroxyds entspricht hier das Schwefelzink, welches eine ganz ähnliche Erscheinungsform seiner abgerundeten körnigen Massen aufweist. Die ziemlich gleichförmig großen, durchsichtigen Körnchen des Bariumsulfats unterscheiden sich

aber von denen des Bleikarbonats auf den ersten Blick durch die viel schwächere Konturierung, entsprechend dem niedrigeren Brechungskoeffizienten. Zinkweiß, Fig. 16, besteht aus sehr kleinen Körnchen, die meist nur ein Bruchteil eines μ groß sind, aber gern zu größeren Massen zusammentreten. Diese feine Verteilung bewirkt die starke Deckung und ebenso die aufhellende Wirkung in Füllfarbstoffen. Die *Magnesia alba*, welche dem Zinkweiß in dieser Beziehung noch voran steht, hat in Fig. 18 eine nur recht unvollkommene Darstellung gefunden, denn das mikroskopische Bild zeigt nicht entfernt die Schärfe, welche durch die notwendige Benutzung der schwarzen Konturen in der Darstellung hervorgerufen ist. Vielmehr handelt es sich um nur sehr schwach differenzierte, erst bei enger Blende und schiefer Beleuchtung einigermaßen deutlich hervortretende Massen, die aus sehr dünnen Blättchen ohne bestimmte Form zu bestehen scheinen. Was in Fig. 18 gezeichnet ist, stellt demgemäß nur die äußeren Begrenzungen dieser zusammengehäuften Massen, nicht aber die innere Struktur des Materials dar. Ähnliches gilt für Fig. 17, Kaolin, das ebenfalls nur mit Mühe die Begrenzungen der größeren Massen erkennen läßt.

Einfluß des Trägers auf den Farbton.

Eine weitere Bemerkung bezieht sich auf die Verschiedenheit der Farbtöne, welche die verschiedenen Träger mit demselben Farbstoff erzeugen. Man kann an den Aufstrichen deutlich erkennen, daß einige von ihnen rötlicher und die anderen bläulicher aussehen; ebenso macht sich bereits für das unmittelbare Urteil ein verschiedener Reinheitsgrad der erzeugten Farbe geltend. So sehen insbesondere die mit Kreide und Kaolin erzeugten Farben erheblich röter und gleichzeitig trüber aus als die anderen, während gefälltes Bariumsulfat ein mittleres Violett von auffallender Reinheit gibt. Nicht ganz so rein und etwas bläulicher ist die Lithoponfarbe. Die Barytfarbe erscheint, da sie intensiv ist, besonders reich und warm; stellt man aber Aufstriche mit anderem Farbstoffgehalt her, so zeigt sich, bei den helleren Abstufungen des Baryt deutlich eine stumpfe oder trübe Farbe. Alle diese Tatsachen erklären sich, soweit wie ich sie gegenwärtig ohne genauere Messungen übersehen kann, durch den Umstand, daß die verwendeten Träger nicht alle rein weiß sind. Am weißesten ist das Bariumsulfat, das demgemäß auch die reinsten Farben ergibt. Schwer-

spat ist ein wenig bräunlich, Kreide und Kaolin sind es noch mehr und da diese Farbe das komplementäre Blau in dem Produkt unterdrückt, so muß dessen Farbe notwendig stärker ins Rötliche fallen und gleichzeitig weniger rein sein. Ein besonders bläuliches Aussehen hat die hellste der untersuchten Füllfarben, die mit Magnesia hergestellt ist. Hier handelt es sich, wie aus den entsprechenden Versuchen mit Schwarzmischungen bereits hervorgegangen war, in erster Linie um ein starkes Auftreten der blauen Farbe trüber Mittel. Diese Farbe erscheint um so stärker, je kleiner die Körnchen sind und je geringer der relative Brechungskoeffizient ist. Dieses trifft am stärksten für Magnesia zu, kaum weniger stark auch für Zinkweiß.

Einfluß des Bindemittels.

Da unter sonst gleichen Umständen die Deckfähigkeit eines Farbstoffes von seinem relativen Brechungsvermögen d. h. von dem Quotienten seines Brechungskoeffizienten durch den des Mittels, in welchem es eingebettet ist, bestimmt wird, so muß notwendig die Helligkeit eines gegebenen Pigmentes der hier betrachteten Art von dem Bindemittel abhängig sein, mit welchem es verwendet wird. Jedem Maler ist es wohl bekannt, wie außerordentlich stark zahlreiche Ockerarten dunkeln, wenn man sie mit Oel anreibt. Auch die mit Leim und anderen wässerigen Bindemitteln hergestellten streichfertigen Farben sehen im nassen Zustande, wo zwischen ihren Teilchen sich Wasser befindet, sehr viel dunkler aus als im trockenen, wo das Wasser durch Luft ersetzt ist und nur die wenigen Teile des getrockneten Bindemittels, das für diese Verhältnisse als glasartig durchsichtig anzusehen ist, optische Brücken zwischen den einzelnen Körnchen herstellen. Daher rührt die Erscheinung, daß die Farben um so dunkler auf trocknen, je mehr Bindemittel ihnen zugesetzt sind. Eine besonders starke Wirkung bei wässerigen Bindemitteln übt emulsiertes Oel aus, weil es einen ziemlich hohen Brechungskoeffizienten hat und daher entsprechend verdunkelnd wirkt. Derartige Bindemittel werden in der Kunstmalerei unter dem Namen Tempera vielfältig benutzt und man kann sie derart kombinieren, daß sie die Farben nach dem Trocknen, d. h. Verdunsten des Wassers, fast ebenso dunkel erscheinen lassen, wie sie vorher im nassen Zustand gewesen waren. Da sich aus naheliegenden optischen Gründen aus der Verwendung von Tempera für matte Farb-

aufstriche auf Papier, wie sie als Grundlage des Farbenatlas dienen sollen, eine wichtige Verbesserung, nämlich eine Verminderung des Oberflächenlichtes erwarten läßt, so habe ich nicht unterlassen, die Versuche auch auf Verwendung solcher Emulsionen auszudehnen. Ich benutzte für diesen Zweck Mohnöl, welches durch Zusatz von etwas Manganborat und langes Stehen im Sonnenlicht in halb gefüllter und locker verschlossener Flasche eine ziemlich weitgehende Oxydation erfahren hatte und gleichzeitig fast völlig farblos geworden war. Nach Zusatz von einigen Tropfen Kalilauge, die alsbald die vorhandenen freien Fettsäuren in Seife überführt, kann man dem Oel zugesetzte konzentrierte Leimlösung unter Bildung einer sehr stabilen Emulsion hinzufügen. Bereits nach kurzem Umrühren werden die Oeltröpfchen so klein, daß sie eine stabile Emulsion bilden, welche nur, ähnlich wie die Butterkügelchen in der Milch, im Laufe der Zeit wegen ihrer geringen Dichte nach oben steigen. Durch etwas Umschütteln oder Umrühren aber lassen sie sich alsbald wieder zerteilen. Um das lästige Erstarren des Leimes zu vermeiden, habe ich den bekannten Zusatz von Chloralhydrat angewendet, durch welchen der Erstarrungs- oder Entmischungspunkt unterhalb der Zimmertemperatur verlegt werden kann. Ein Bindemittel, welches 10 Proz. Mohnöl, 10 Proz. Leim und 3 bis 4 Proz. Chloralhydrat enthält, hat eine zweckmäßige Beschaffenheit, die einerseits das Auftragen der gemischten Farben besonders leicht und angenehm gestaltet, und andererseits den Auftrag genügend fest bindet, um ihn gegen mechanische Zerstörung durch Reiben zu sichern. Mit dieser Tempera habe ich einige der vorher untersuchten Füllfarben mit 0,25 Proz. Methylviolett aufgetragen und dabei regelmäßig ein kräftiges Dunkelwerden konstatiert. Die nachstehende Tabelle IV kennzeichnet einige dieser Versuche. Es ergibt sich, daß in den meisten Fällen die Aufstriche um etwa ein Viertel dunkler werden. Bei Lithopon, das den hellsten Aufstrich mit Leim ergibt, ist die Wirkung erheblich stärker.

Tabelle IV.
Abhängigkeit der Helligkeit vom Bindemittel;
0,25 Proz. Methylviolett.

Träger	Helligkeit		Verhältnis
	Tempera	Leim	
Schwerspat	73	99	0,74
Kalziumkarbonat gefällt schwer	103	121	0,85
Kalziumkarbonat gefällt leicht	148	206	0,72
Lithopon	181	322	0,56

Es läßt sich aus allgemeinen Betrachtungen voraussehen, daß die Beeinflussung der Helligkeit durch das Oel der Tempera nicht überall dieselbe sein kann. Denn der Einfluß dieses neuen Bindemittels auf das Deckvermögen hängt in sehr erheblicher Weise von dem Brechungskoeffizienten des Mittels ab. Denn der Brechungskoeffizient des Oeles nähert sich bereits sehr erheblich dem der weißen Träger der Füllfarbstoffe, so daß es mit diesem bei vollständiger Ausfüllung der Zwischenräume halbdurchsichtige Massen bilden würde. Demgemäß tritt hier der Einfluß der Korngröße etwas mehr zurück, während der der Brechungskoeffizienten (deren Unterschiede bei dem sehr großen Abstände von dem der Luft bisher nicht erheblich in Frage kamen) durch die Mitwirkung des Oeles nunmehr in den Vordergrund geschoben wird.

Ich habe nicht unternommen, die zahlreichen Fragen nach den quantitativen Verhältnissen, die sich hier aufwerfen lassen, experimentell zu bearbeiten, da mich dieses von der Hauptaufgabe zu weit abgeführt hätte, und bemerke

nur, daß die guten Eigenschaften der vorher beschriebenen Mohnöl-Leimtempera mich veranlaßt haben, den größten Teil der später zu berichtenden Versuche mit diesem Bindemittel durchzuführen.

Die oben beschriebenen Verhältnisse machen sich natürlich auch geltend, wenn man den Träger allein vergleichend mit Leim oder Tempera bindet. Insbesondere solche Farbstoffe von mäßig hohem Brechungskoeffizienten, welche selbst nicht ganz reinfarbig sind und daher im nassen Zustande erheblich dunkler aussehen als im trockenen (was bei reinweißen Farbstoffen natürlich nicht eintritt), lassen die erwartete Verdunkelung bei der Anwendung der Tempera erkennen. So gab der benutzte gemahlene Schwespat mit Leim eine Helligkeit von 778, während er in Tempera nur 749 aufwies. Beide Zahlen zeigen im übrigen, wie weit dieser Träger von dem Ideal eines weißen Pigmentes entfernt ist, denn das chemisch identische Bariumsulfat im gefällten Zustande ergibt die Helligkeit 1000, die größte, welche sich herstellen läßt.

Dampfdruck von Gelatine-Wasser-Gemischen.

Von Kurt Gerike¹⁾.

(Eingegangen am 3. September 1915.)

(Den Heldentod für das Vaterland gestorben bei Lens am 12. Februar 1915.)

*Möge der Gedenkstein, den sich mein
leider so früh im Kampfe fürs Vaterland
gefallener Freund in ernster Arbeit selbst
gemeißelt hat, seinen Namen weitertragen
und die Gedanken einst zu neuem Leben er-
blühen.*

Franz Rettig.

Bei der großen Bedeutung, welche die Kolloide besitzen, ist es nötig, ihre physikalischen Konstanten möglichst genau festzustellen.

Eine der wichtigsten physikalischen Eigenschaften ist der Dampfdruck, der durch die Höhe einer Quecksilbersäule von 0° gemessen wird. Nach wichtiger als dieser selbst ist oft die Kenntnis der Dampfdruckerniedrigung, die eine Substanz durch Aufnahme einer anderen erfährt, da sie im Zusammenhang mit der molekularen Konzentration und so mit dem Molekulargewicht der gelösten Phase steht. Bei den Kolloiden ist besonders zu untersuchen, ob überhaupt eine solche Erniedrigung eintritt.

¹⁾ Auszug aus der gleichnamigen Inaugural-Dissertation Erlangen 1914, nebst einigen Ergänzungen nach dem vorliegenden Manuskript durch F. Rettig.

Nach dem Zustand der Gelatine gliedert sich die Untersuchung in die beiden Hauptteile:

1. Dampfdruck von Gelatine-Gemischen in Solform.

2. Dampfdruck von Gelatine-Wasser-Gemischen in Gelform.

Im I. Teil wird auch der Einfluß der „Vorgeschichte“, sowie des Zusatzes von Salzen behandelt werden. Ueber das Gelatine-Gel werden dann im Anhang noch einige Messungen und Beobachtungen angestellt, welche mehr oder weniger mit dem Dampfdruck in Beziehung stehen. Insbesondere mögen die Messungen der Wasserabgabe und -aufnahme zeigen, daß die neu ausgearbeitete Methode sich eignet, die Kinetik der Entwässerung von Gelatine zu studieren. Schließlich findet noch eine Beobachtung über die Oberflächenbeschaffenheit der Gelatine Platz und wird eine Deutung der von P. von Schröder gefundenen scheinbaren Abweichung vom 2. Hauptsatz versucht.