

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

(17)

Druckfarbmittel

Dieter Stiemer

D. Stiemer

Ia. Drucktechn. Anforderungen

b. Farbmittel - Begriffsbestimmungen

Normbl. DIN 55943 u. 55944

II. Anorgan. Farbmittel

- „chromgelb“

- „Milioriblauf“

III. Organ. Farbmittel

- Farbentstehung bei organ. Verbindungen

- Darstellung von Azofarben

a. Diazotierung

b. „Kupplung“

→ „Hansa-Gelb“

→ „Toluidin-Rot“

Fortsetzung

III. – Triphenylmethanfarben
Darstellung von „Brilliant-Grün“

IV. Techn. Details der industriellen
Farbgewinnung

Ad. I a. Drucktechn. Anforderungen

Die verschiedenen Druckverfahren, wie Buch-, Offset-, Tief-, Gummi- und Siebdruck stellen eine Vielzahl ständig steigender Anforderungen an die verwendeten Druckfarbmittel. Besonders die Entwicklung in der modernen Farbphotographie, farbige Aufnahmen durch Reproduktion in den Druck zu übertragen, setzt die Druckfarbmittel einer erhöhten Beanspruchung aus, da durch immer schneller arbeitende und größere Maschinen mühelos Millionenauflagen mehrfarbiger Druckergebnisse erzielt werden \rightarrow hohe Verarbeitungs- und Druckgeschwindigkeiten.

Gemeinsam sind allen Druckfarben (bis auf wenige Ausnahmen) die Eigenschaften, daß sie erstens im Augenblick des eigentlichen Druckvorganges mehr oder weniger flüssig oder pastös sind und zweitens sich nach dem Druck verfestigen oder trocknen, um einen abriebfesten mehr oder weniger widerstandsfähigen Druck zu bilden. Um dieser Aufgabe gerecht zu werden, bestehen Druckfarben in groben Zügen aus drei Hauptbestandteilen:

1. dem färbenden Anteil, d.h. dem sog. Farbmittel (Pigment oder Farbstoff)
2. dem Firnis bzw. Bindemittel (Harz- oder Kunststofflösungen in Ölen bzw. Lösemitteln)
3. den verschiedenen Druckhilfsmitteln (Drucköle, Druckpasten, Trockenstoffe, Verdünnner, Verzeigerer, Scheuerschutzpasten, Glanzfirnis, Gleitfirnis usw.)

Im allgemeinen enthalten Druckfarben:

10-40% Farbmittel

50-80% Bindemittel

10% und mehr der verschiedensten Druckhilfsmittel

Bei bedruckten Papiere zum Einpacken von Lebensmitteln wird von den Farbmitteln Beständigkeit gegen das zu verpackende Gut, beispielsweise Butter, Käse, Quark, Milchsäure usw. verlangt. Wieder andere Druckerzeugnisse werden zur Verbesserung ihres Aussehens und der Haltbarkeit überlackiert oder heiß kalandriert. Die Farbmittel müssen für diese Behandlungen lösungsmittel- und hitzebeständig sein. Hohe und langjährige Wetterbeständigkeit fordert man von Drucken auf Reklame- und Hinweisschildern.

Farbmittel

(Sammelbegriff für alle farbgebenden Stoffe)

Farbstoffe

→ ein in jeweiligen Mittel (z.B. Lösemittel) lösliches organisches Farbmittel

Pigmente

→ ein in jeweiligen Mittel praktisch unlösliches anorgan. oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel

Organische Farbmittel

anorgan. Farbmittel

→ chem. Verbindungen der Leicht- und Schwermetalle (z.B. Oxide, Hydroxide, Carbonate, Silikate, Chromate, Sulfide usw.). Auch der im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehende Ruß sowie Metalle, Legierungen und das aus dem Nichtmetall Silizium gebildete Oxid, welches als hochtransparenter Füllstoff eingesetzt wird, rechnet man zu den anorgan. Farbmitteln.

organ. Pigmente

→ Weiß-, Schwarz-, Bunt- und Leuchtpigmente

organ. Farbstoffe

→ schwarze, bunte und Leuchtfarbstoffe sowie opt. Aufheller.
weitere Unterteilung der organ. Farbstoffe nach ihrer Löslichkeit in verschiedenen LM's: wasser-, alkohol-, Kohlenwasserstoff- und in fettsäurelösliche Produkte

anorgan. Pigmente

→ Weiß-, Schwarz-, Bunt-, Metalleffekt-, (Glanz-), (Perlglanz-), Leuchtpigmente sowie (Aufdampfschichten)

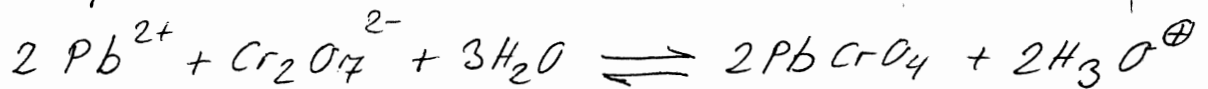
Füllstoffe

→ haben im allgemeinen nur geringe farbgebende Eigenschaften

Ad. II. Anorgan. Farbstoffe

"Chromgelb"

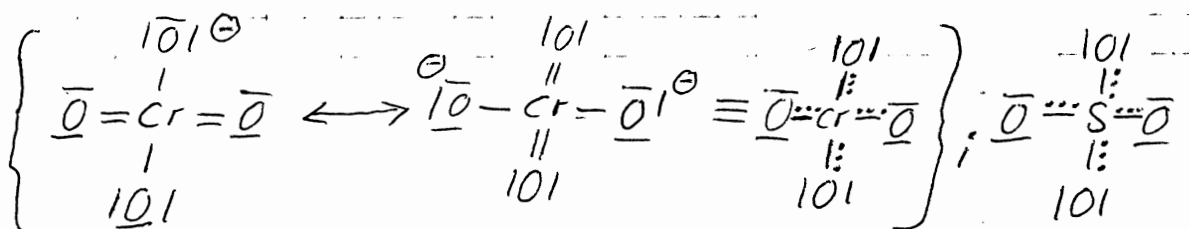
- techn. Darstellung durch Vermischen einer Blei(II)-Acetat-Lösung mit einer schwefelsauren Kaliumdichromat-Lösung bei Zimmertemp.



Reaktionsgleichung umfaßt nur die wichtigsten beteiligten Ionen!

Je nach den Konzentrationen der verwendeten Lösungen entstehen Produkte, die sich durch einen wechselnden Gehalt an Bleisulfat unterscheiden. Diese Beimischung sowie die entstehende Korngrößenverteilung beeinflussen den Farbton. Demgemäß lassen sich Chromgelbpigmente herstellen, die im Farbton von einem grünlichen Gelb bis zu einem mittleren Orange reichen. Chromgelb ist wie die meisten Bleiverbindungen giftig und dunkelt aufgrund der allmählichen PbS -Bildung mit Schwefelwasserstoff aus der Luft nach.

- Die gelbe Farbe des "Chromgelbs" ist im wesentlichen auf die ebenfalls gelb gefärbten CrO_4^{2-} -Ionen zurückzuführen, bei denen wir ähnlich wie beim farblosen SO_4^{2-} -Ion einen mesomeriestabilisierten Oxokomplex vorfinden.

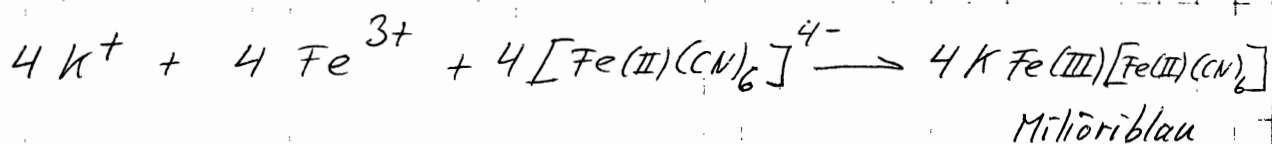


Die beiden jeweils delokalisierten Doppelbindungsanteile gehen auf sogenannte "Rückbindungen" (back-donations) von p-Orbitalen

der O^{2-} -Liganden zu noch freien d -Orbitalen des Zentralatoms (Cr oder S) zurück. Wir finden somit sowohl beim SO_4^{2-} -Ion als auch beim CrO_4^{2-} -Ion, außer den aus einer sp_3 -Hybridisierung des Zentralatoms resultierenden Einfachbindungen, zusätzlich noch ein delokalisiertes π -Elektronensystem vor. Jedoch liegen augenscheinlich nur beim CrO_4^{2-} -Ion Grundzustand und angeregter Zustand des Oxo-Komplexes energetisch derart dicht beieinander, daß dieser durch Absorption von Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums (in diesem Falle blaues Licht) in einen solchen angeregten Zustand übergehen kann. Demzufolge zeigt der Komplex äußerlich die der absorbierten Wellenlänge entsprechende Komplementärfarbe, nämlich Gelb. SO_4^{2-} -Ionen absorbieren demnach im UV-Bereich. Die energet. Differenzen zwischen den einzelnen Zuständen sind zu groß, als daß vom sichtbaren Bereich des Lichtspektrums aufgebracht werden könnten.

„Miliörblau“ = „Berliner-Blau“ = „preußisch-Blau“

- Darstellung unter anderem durch Zusammengeben einer Eisen(III)-salz-lösung mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz, Kaliumhexacyanoferrat (II), $K_4[Fe^{(II)}(CN)_6]$.



Ein Elektronentransfer zwischen $Fe^{(III)}$ und $Fe^{(II)}$ (charge-transfer-Komplex), wie er in früheren Jahren zur Erklärung der blauen Farbe postuliert wurde, findet gemäß den spektroskop. Untersuchungen von L. D. Hansen, M. Litchman und G. H. Daub, 1969 ~~im~~ im Miliörblau nicht statt. Frage der Farbgebung somit wieder offen.

Ad. III. Organische Farbstoffe

Nimmt man eine Klassifizierung der organ. Farbstoffe nach chem. Gesichtspunkten vor und berücksichtigt hierbei deren Relevanz für die Druckfarbenherstellung, so kommt man zu der folgenden Aufstellung organ. Farbstoffe bzw. Pigmente.

Phthalocyanin -

Acridin -

Azo -

Diphenylmethan -

Triphenylmethan -

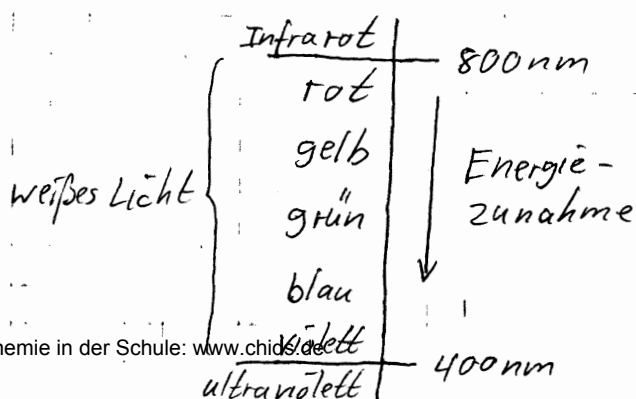
Anthraquinon -

⋮

usw. (12 weitere Grpn. mit geringer Bedeutung für die Druckfarbenherstellung)

Die wichtigsten synthetisch erzeugten organ. Pigmente und Farbstoffe gehören zu den Azoverbindungen. Innerhalb dieser Farbengrp. werden heutzutage einige tausend Farben hergestellt. Zur Druckfarbenherstellung verwendet man allerdings nur ca. 400 dieser Produkte.

Farbentstehung bei organ. Verbindungen



sichtbarer Bereich der elektromagnet. Strahlung:

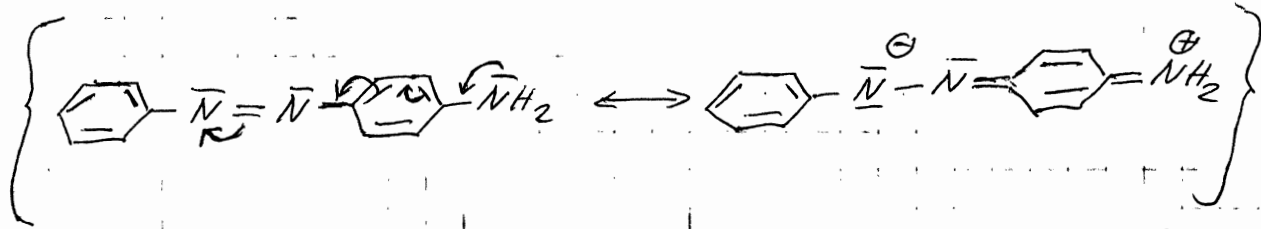
Das kontinuierliche Spektrum an elektromagnet. Strahlung, wie es die Sonne aussendet, wird als weißes Licht empfunden. Die ultraviolette und infrarote Strahlung ruft im menschlichen Auge keine Lichtempfindung hervor. Die Empfindung einer Farbe entsteht, wenn nur Wellenlängen bestimmter Bereiche auftreten \rightarrow diskontinuierliche Strahlung

Diskontinuierliche Strahlung kann auf verschiedene Arten entstehen, beispielsweise auch durch selektive Absorption. Das Wesen aller Farbstoffe und farbigen Verbindungen beruht auf dem Prinzip der selektiven Absorption. Dies bedeutet, daß ein Teil des auftreffenden Lichtes von dem farbigen Körper absorbiert und in andere Energiearten (Schwingungen, Wärme etc.) übergeführt wird, während die übrigen Anteile wieder reflektiert werden. In der Wahrnehmung erscheint deshalb die Komplementärfarbe zur absorbierten Wellenlänge. Die Absorption von elektromagnet. Strahlung im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums beruht bei organ. Verbindungen auf der Anregung von Elektronen in bindenden π -Molekülorbitalen, wobei die Elektronen nachfolgend in antibindende π^* -MO's übergehen. Sogenannte „chromophore“: z.B. $\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$; $-\overset{\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ und vor allem die Diazo-grp. $-\overset{\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot}{\text{N}}-$ enthalten leicht anzuregende π -Elektronen. Damit Absorption im sichtbaren Gebiet des Spektrums möglich ist, dürfen die Energiedifferenzen zwischen den höchsten, besetzten, bindenden π - und dem niedrigsten, unbesetzten, antibindenden π^* -Niveau nicht zu groß sein.

„Farbigkeit“ tritt daher bei einem Molekül nur dann auf, wenn die π -Elektronen des Chromophors sich mit anderen π -Elektronen z.B. eines arom. Ringes überlagern. Je stärker die π -Elektronen delokalisiert sind, d.h. je mehr energet. weitgehend gleichwertig

mesomere Grenzformeln für den Grundzustand anzugeben sind, umso tiefer, also weiter zum violetten hin erscheint die Farbe der Verbindung.

Die Diazogrp. besitzt in gewissem Maße $-M$ -Charakter und ermöglicht in Kombination mit einer $+M$ -Grp. eine (allerdings nicht besonders starke) Delokalisation der π -Elektronen:



Der „Beitrag“ der chinoiden Grenzstruktur zum Resonanzhybrid ist allerdings aufgrund der entstehenden Ladungstrennung nur gering.

Wegen der relativ geringen Ausdehnung des delokalisierten π -Elektronensystems absorbieren einfache Azoverbindungen nur im kurzwelligen Gebiet des sichtbaren Spektrums und erscheinen daher gelb oder orange. Durch Einführung mehrerer Azogrp. (Di-, Tri-, Tetra-), welche möglichst noch durch Naphthalinringe miteinander verbunden sein sollten, lassen sich auch rote, grüne, blaue und sogar schwarze Azofarben herstellen. In ähnlicher Weise beeinflusst die Einführung unterschiedlichster Substituenten in die den Azogrp. benachbarten Ringsysteme, die Farbgebung der Pigmente und Farbstoffe. Substituenten, die die Möglichkeit der Einstellung mesomerer Zustände vergrößern oder erleichtern und die durch Verschiebung der Absorption in längerwellige Bereiche, die Verschiebung des sichtbaren Farbtons zu kürzeren Wellenlängen bewirken, rufen einen farbvertiefenden, bathochromen Effekt hervor. Die schrittweise Einführung solcher auxochromer Gruppen z. B. $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-CH_3O$ mit freien Elektronenpaaren in arom. Systeme verschiebt die Absorptionseigenschaft der Moleküle zu Photonen immer niedrigerer Energien;

die Farbe der Verbindungen verschiebt sich dementsprechend von Rot über gelb bis zu blauen Farbtönen. Substituenten die die Mesomerie erschweren (antiauxochrome-Grp.: NO_2 -Grp (-M-Effekt); CH_3 -Grp., C_2H_5 -Grp., Alkyl-Grp.: vermögen keinen Beitrag zur Mesomeriestabilisierung zu leisten) und somit die Farbe der Verbindungen zur roten Seite des Spektrums hin verschieben ~~rot~~, bewirken einen farberhöhenden, hypsochromen Effekt.

- Darstellung von Azofarben

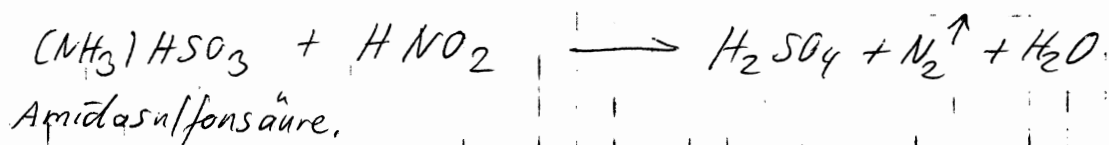
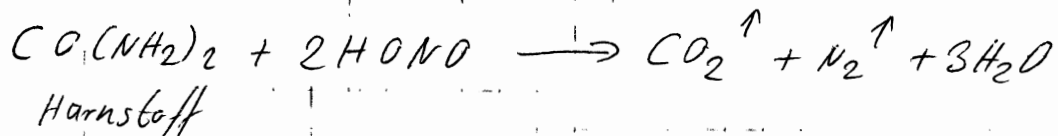
Die Herstellung der meisten Azofarben vollzieht sich in der Weise, daß zunächst durch Diazotierung eines primären arom. Amins eine „Kupplungsfähige“ Diazoniumsalzlösung entsteht, die dann mit einer geeigneten Komponente kuppelt. ~~Die~~ +

a. Diazotierung

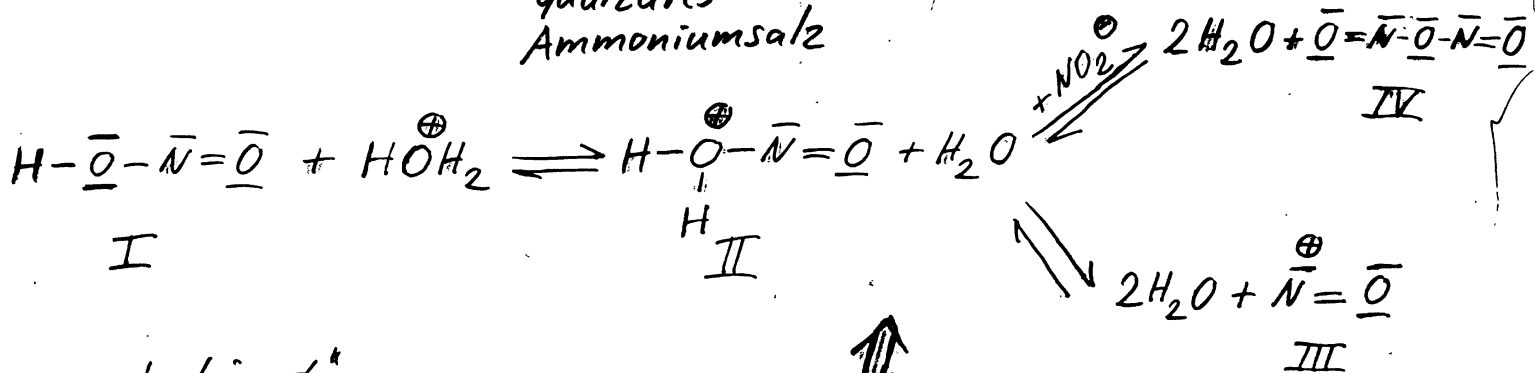
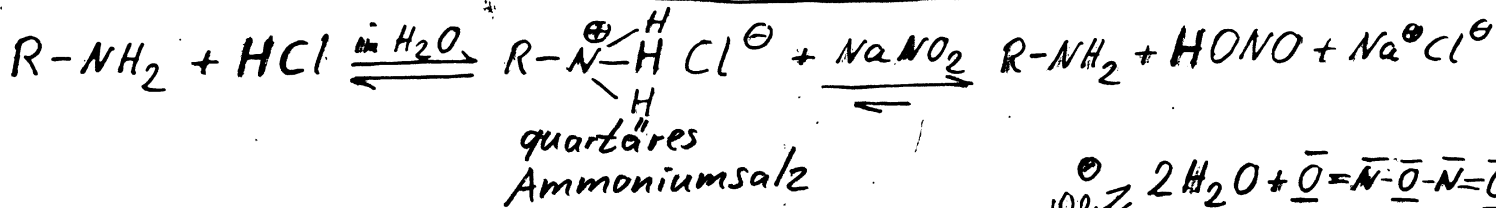
- in saurer wässriger Lösung bei Temperaturen von $0 - 10^\circ\text{C}$, da sich die meisten Diazoniumsalze oberhalb dieser Temperaturen sehr leicht zersetzen. Hierbei wird zunächst die Diazogrp. als elementarer Stickstoff abgespalten. Das entstehende Phenylkation setzt sich ab dann mit dem Nucleophil Wasser unter nachfolgender Protonabspaltung zu dem entsprechenden Phenol um. \rightarrow „Diazospaltung“

Freie Amine werden vor der Diazotierung beispielsweise durch Zugabe halbkonz. Salzsäure in ihr wasserlös. quartäres Ammoniumsalz übergeführt. Die gut gekühlte Lösung des quartären Ammoniumsalzes wirkt gegenüber einer hinzuzufügenden Natriumnitritlösung als Säure und setzt somit aus dieser die salpetrische Säure in Freiheit. Diese reagiert in vorgelagerten Gleichgewichtsreaktionen mit wässren Hydroniumionen zum Nitritacidiumion, welches im

stärker sauren Milieu unter Wasserabspaltung in das Nitrosyl-Kation übergeht. Bei Nitritionüberschuß in der Lösung bildet sich Distickstoffdioxid. Nach Organikum stellt das Nitrosylkation die wirksame Diazotierungs-Komponente dar, während andere Autoren die Diazotierung über das Nitritacidiumion oder das Distickstoffdioxid formulieren. Im folgenden ist die elektrophile Substitutionsreaktion der Diazotierung ebenfalls über das Nitrosyl-Kation erklärt. Ein wichtiger Ausgangsstoff der Azofarben-Fabrikation ist das 2-Nitro-4-methylanilin. Der Einfachheit halber im folgenden als R-NH₂ abgekürzt. Als Säure-Komponente wird bei der Diazotierung gerne die Salzsäure angewendet, da die Chlorionen die Diazotierung begünstigen. Ein Überschuß an Nitrit ist nicht nötig. Die Anwesenheit salpetriger Säure in der fertigen Diazoniumsalzlösung verringert im Gegenteil die Stabilität der späteren Azo-Verbindung; sie wird deshalb zweckmäßiger Weise durch Zusatz von Harnstoff oder Amidosulfonsäure zerstört.



Diazotierung



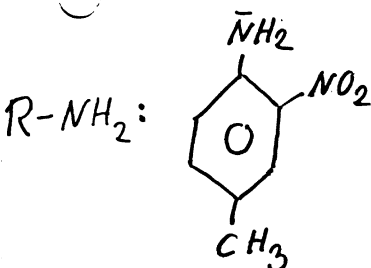
I: salpetrige Säure

II: Nitritacidiumion

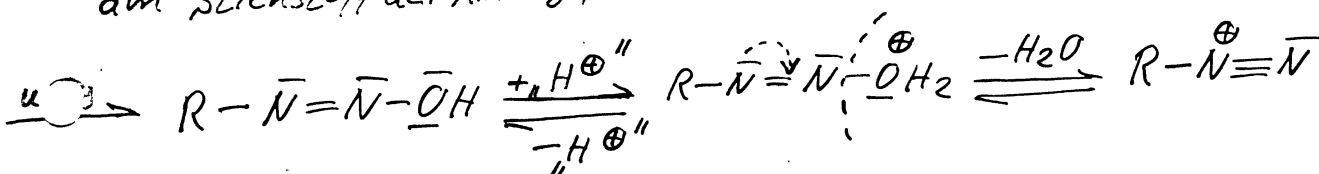
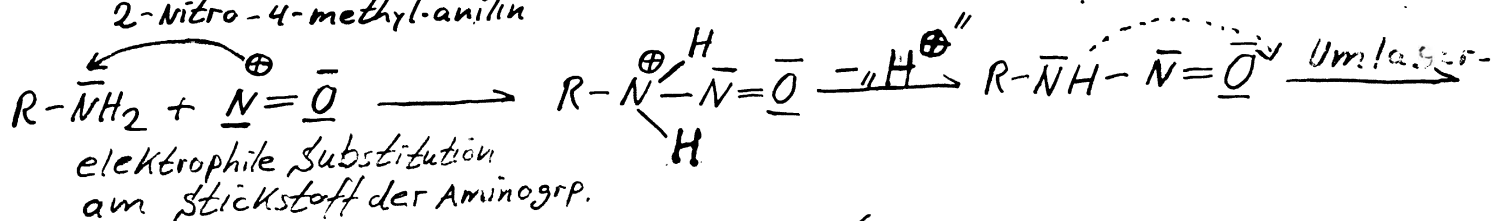
III: Nitrosylion

IV: Distickstofftrioxid

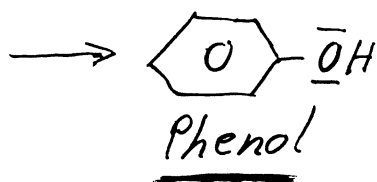
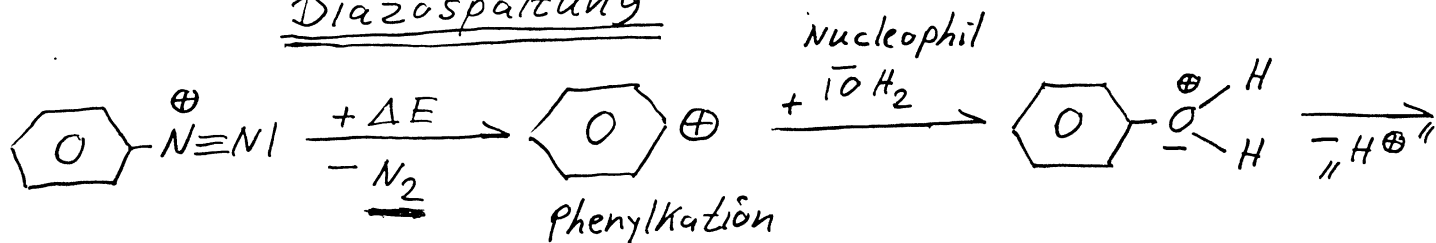
Vorgelagerte Gleichgewichte



2-Nitro-4-methyl-anilin



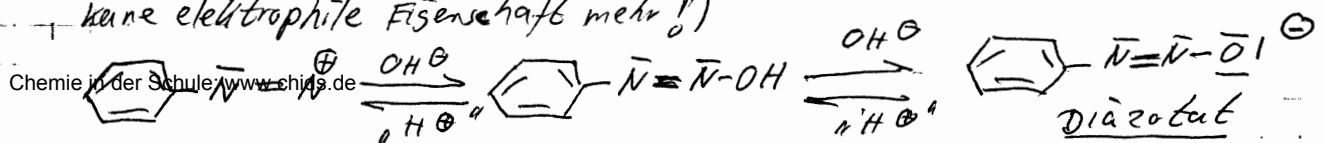
Diazospaltung



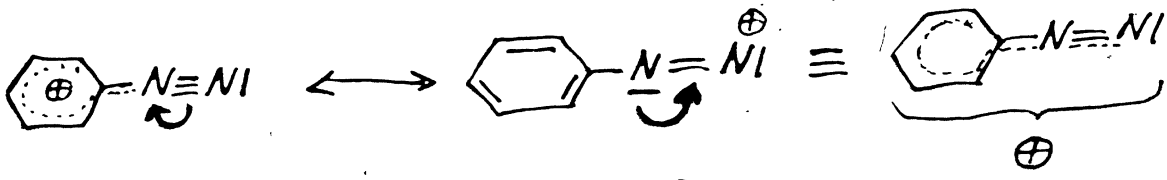
b. "Kupplung"

Da die Diazoniumgrp. in einer ihrer mesomeren Grenzformen am β -ständigen Stickstoffatom eine Elektronenlücke aufweist, vermag sie dort Basen und andere nucleophile Reagenzien ^{zu}lagern. Die Azo-Kupplung ist nur mit relativ reaktionsfähigen Aromaten (Phenolen, Aminen, Naphtholen, Acetessig aryliden usw.) möglich, da das Diazoniumkation ein relativ schwaches Elektrophil ist. Die elektrophile Substitution tritt in den weitaus meisten Fällen in p-Stellung ein, nur wenn die p-Position bereits durch einen Substituenten besetzt ist entsteht die o-Verbindung. Die Bevorzugung der p-Stellung resultiert aus dem beiderseitigen Bestreben der oft voluminösen Reaktanten ihre raumerfüllenden Substituenten weit möglichst von einander zu entfernen. 2-Naphthole hingegen kuppeln in 1- bzw. 8-Stellung und Acetessig arylide (z.B. Aceto-Acetanilid) an dem der Keto-Grp. benachbarten C-Atom.

Es existiert für jede Kupplungsreaktion ein optimaler pH-Wert. Im stark sauren Medium wird in allgemeinen auch mit aromat. Aminen und Phenolen keine Umsetzung beobachtet. Die Konzentration an freiem Amin ist hier durch Salzbildung zu stark gemindert. Ebenso ist die Konzentration an Phenolationen in saurer Lösung außerordentlich gering, da die Dissoziation des Phenols stark zurückgedrängt ist. Im alkalischen Medium ist dagegen ~~es~~ zwar die Bereitschaft elektrophil substituiert zu werden, seitens des Amins ungeschwächt vorhanden, beim Phenol durch Phenolatbildung sogar bedeutend erhöht, aber die Konzentration der Diazoniumionen ist nur noch gering, da sich nicht mehr kupplungsfähiges Diazotat bildet (aufgrund der negativen Ladung keine elektrophile Eigenschaft mehr!)

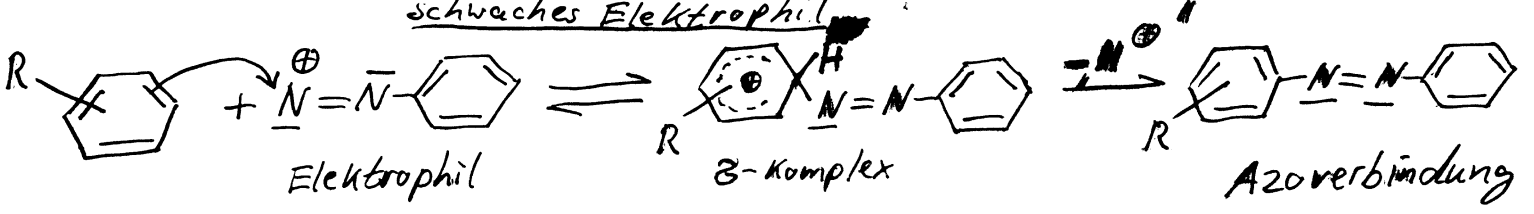


Azokupplung

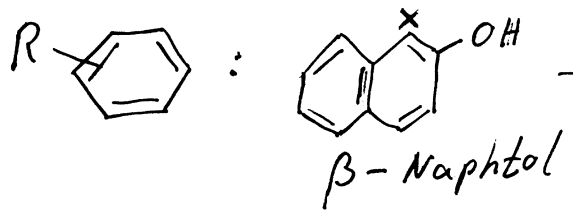


Mesomerie-

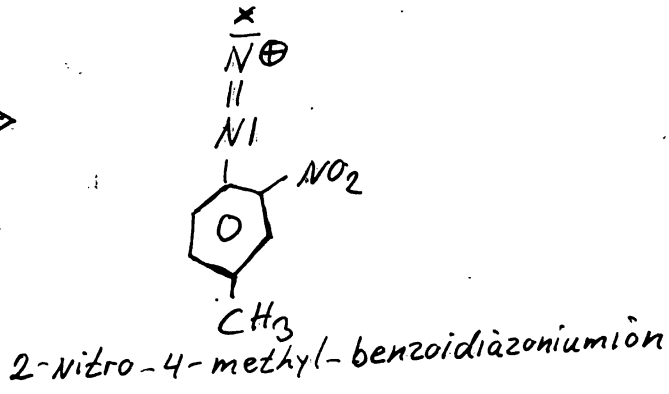
stabilisiertes Diazoniumion
Das Diazoniumion ist aufgrund der Mesomeriestabilisierung nur ein schwaches Elektrophil



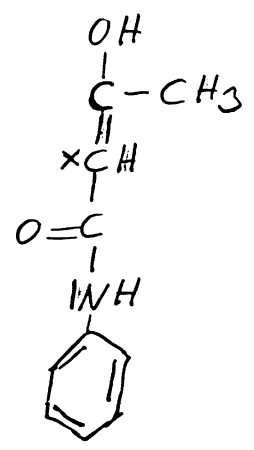
Kupplungskomponenten



Azo Komponente

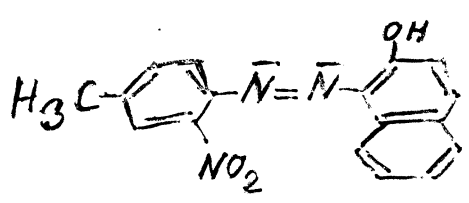


x: Kupplungsstelle

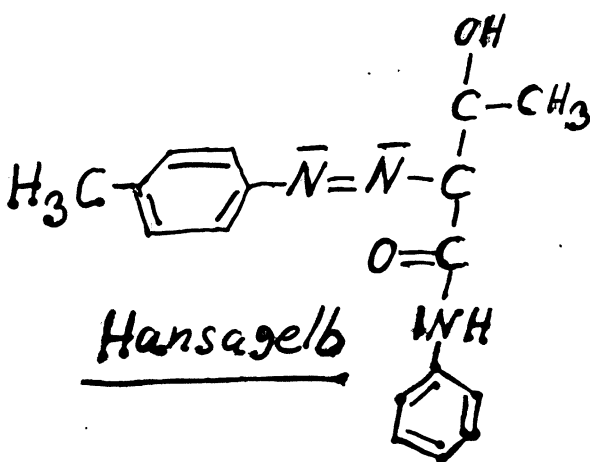


Aceto-Acetamid

Azoverbindungen:



Toluidinrot

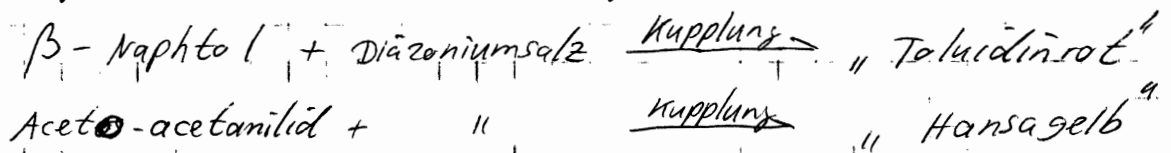


Hansajelb

Die günstigsten Bedingungen für die Diazokupplung sind demzufolge bei Verwendung von Aminen als Kupplungskomponente ein schwach saures, bei Verwendung von Phenolen ein schwach alkalisches Medium. Naphthole und Acetessigarylide werden ebenfalls im alkalischen Medium gekuppelt.

Versuche: Kupplung von β -Naphthal und Aceto-Acetanilid mit einer bereits hergestellten Azokomponente, dem:
2-Nitro-4-methyl-benzoldiazoniumsalz

Die Kupplungsreaktion erfolgt bei einer Temperatur von $5-10^{\circ}\text{C}$, indem man zu einer Lösung des β -Naphthols bzw. Aceto-acetanilids in einer 2n-Natronlauge langsam und unter Rühren die Diazoniumsalzlösung einfließen läßt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Natronlauge im Überschuß vorliegt, damit die Lösung stets alkalisch bleibt. Ein Teil der OH^- -Ionen der Lauge wird ja durch die Deprotonierung der OH -Grpn. in den Kupplungskomponenten verbraucht.

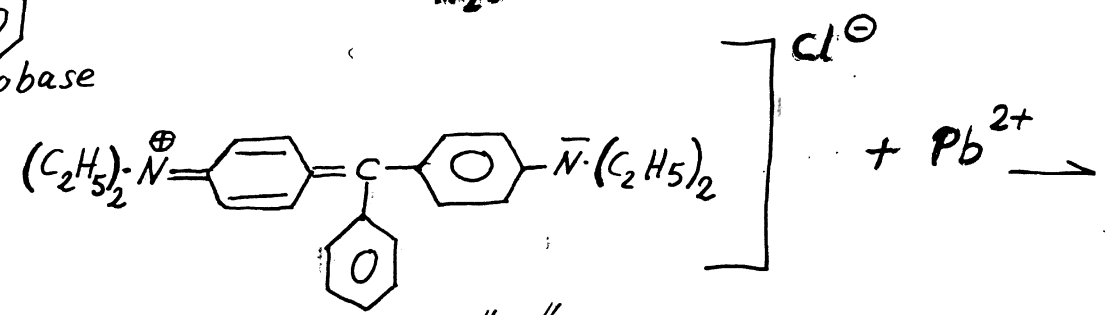
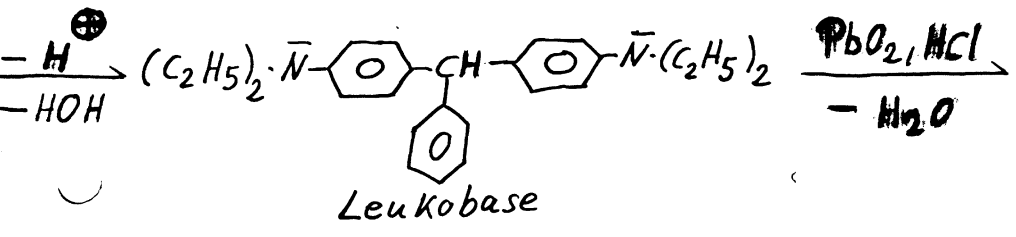
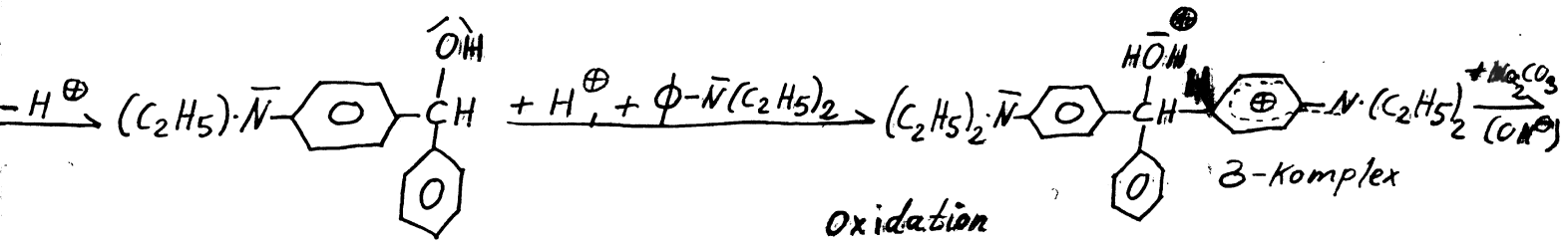
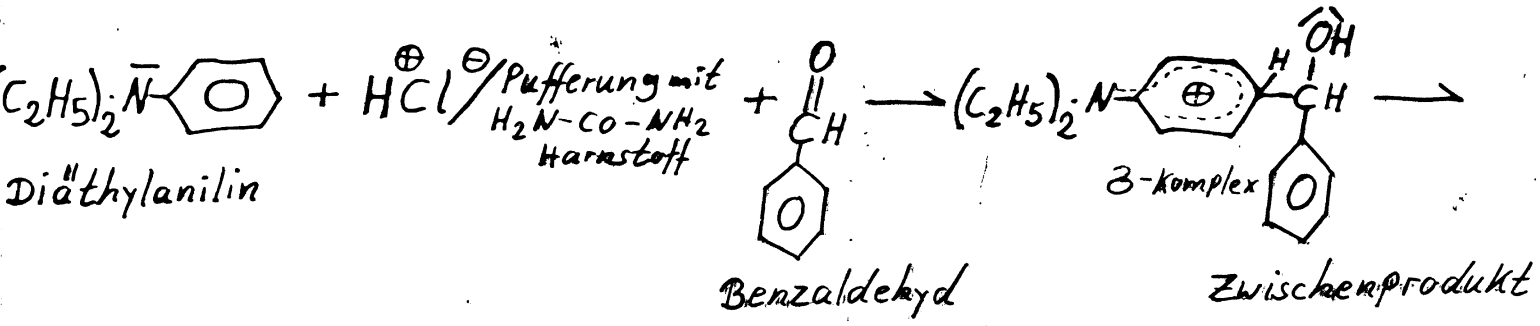


Die Kupplungsbedingungen, also pH-Wert der Lösung, Temperatur und die Geschwindigkeit der Zugabe des Diazoniumsalzes beeinflussen in entscheidendem Maße die Farbnuance der gebildeten Azoverbindung. Taluidinrot und Hansagelb stellen in ihrer Farbklasse jeweils die wichtigsten Azopigmente für die Druckfarbenherstellung dar.

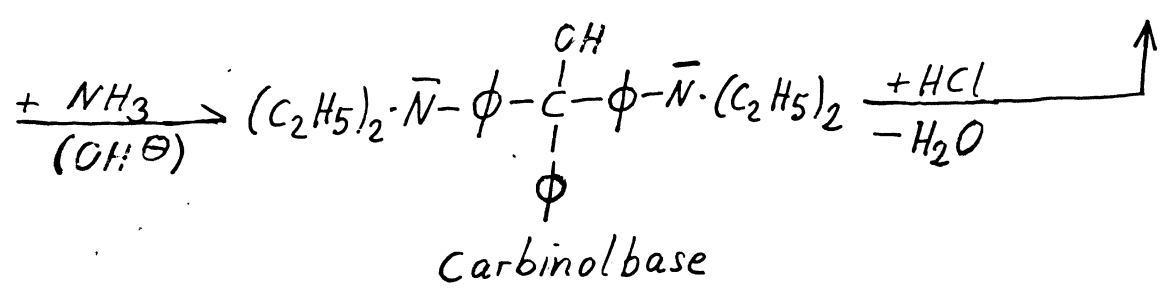
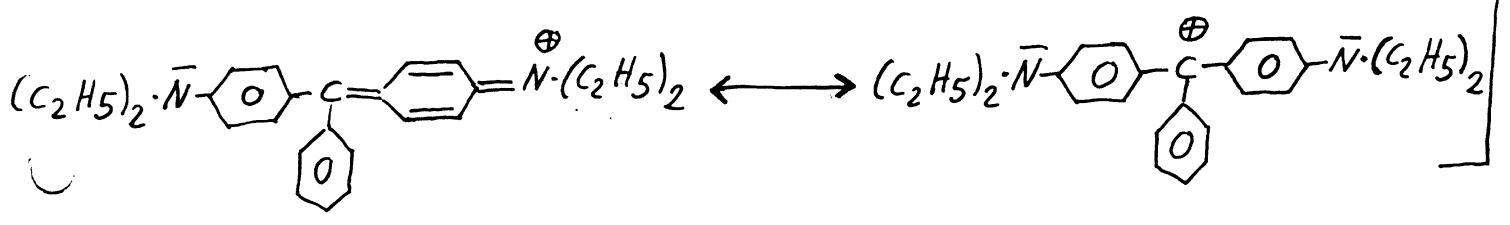
III. — Triphenylmethanfarben

Insbesondere aus der Reihe der Triphenylmethanfarben stammen einige Farbstoffe, die auch heute noch für die Herstellung von Flexodruckfarben und Folienlacken Verwendung finden. Da diese Farbstoffe infolge ihrer Wasserlöslichkeit bei der Herstellung nicht aus der Lösung ~~aus~~ ^{aus}fallen, muß man sie durch Kochsalzzugabe „aussalzen“. Sie fallen dann in größeren Kristallen an, die sich jedoch in den zur Anwendung kommenden Lösemitteln leicht lösen. Die Darstellung des Triphenylmethanfarbstoffes „Brilliantgrün“ läuft wie folgt ab. Jeweils zwei Moleküle Diäthylamin werden im sauren Milieu, in zwei aufeinander folgenden, elektrophilen Substitutionschritten, unter Abspaltung von Protonen, durch ein Molekül Benzaldehyd in p-Stellung substituiert. Nach dem Austritt der protonierten OH-Grp. in Form eines H_2O -Moleküls, entsteht in der durch Natriumcarbonatzusatz alkalisch gemachten Lösung die „Leukobase“ des Brilliantgrün. Die Leukobase wird in Eisessig und konz. HCl unter Eiszusatz aufgelöst und in der Kälte mit Blei(II)oxid oxidiert. In der Wärme und schon bei Zimmertemp. tritt nämlich leicht Überoxidation ein. Bei schonender Oxidation unter milden Bedingungen erhält man das mesomerie stabilisierte Kation bzw. das Farbsalz des „Brilliantgrün“. Durch Zugabe von Natriumsulfid werden die in der Lösung befindlichen Blei(II)-Ionen als Bleisulfid gefällt. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Filtrat mit Ammoniaklösung versetzt, wobei im alkalischen Medium die ölig-braune und erst langsam festwerdende „Carbinolbase“ des Brilliantgrün ausfällt. Durch Zugabe von Säure zur Carbinolbase kann diese wiederum in das Farbsalz übergeführt werden. Diese Umsetzung geht in heißen verdünnten Säuren besonders schnell von statten.

Triphenylmethanfarbstoffe



„Brilliantgrün“
Mesomerie kation



Versuch: Zugabe von bereits hergestellter, brauner, öligler Carbinolbase zu einer heißen Essigsäurelösung in Becherglas

→ Entstehung des „Brilliant-Grün“-Farbsalzes

Brilliantgrün läßt sich z.B. Phosphor-Molybdän-Wolfram-Heteropolysäure verlacken, d.h. in ein wasserunlösliches Farbsalz überführen. Dadurch entsteht ein brillanter Farblack, der unter anderem zur Herstellung von Buch- und Offsetdruckfarben Verwendung findet.

IV. Techn. Details der industriellen Farbgewinnung

Die meisten organ. Pigmente fallen als kleinste Teilchen an, die nach mehrmaligem Waschen mit Frischwasser schließlich auf Filter pressen abgepreßt werden. → Entstehung von Preßkuchen: 20-30% Pigment

70-80% Wasser

Weiterverarbeitung der Preßkuchen auf verschiedene Art und Weise, je nach der Beschaffenheit des Pigmentes.

Eine Möglichkeit besteht darin, den Preßkuchen in Vakuumschränken zu trocknen. Die sich bildenden großen Pigmentbrocken werden in Mahl- und Micronisierungsanlagen feinstens pulverisiert und gelangen als Pulverpigmente in den Handel. Während des Trocknungsvorganges backen die feinen Pigmentkriställchen mehr oder weniger stark zusammen und bilden harte, schwerdispergierbare „Pigmentagglomerate“. Dieses Zusammenbacken der Pigmentkriställchen kann durch Anwendung des sog. „Flushing-Verfahrens“ vermieden werden. Fügt man nämlich dem massen Preßkuchen geeignete Bindemittel zu, etwa Leinölfirnis, so kann das Pigment von der wässrigen in die Ölphase wandern.

in Vakuumknetern. Nach kurzem Kneten scheidet sich das dem Pigment anhaftende Wasser zum größten Teil ab und kann als fast völlig entfärbte Flüssigkeit abgossen werden. Dabei werden auch die das Pigment verunreinigenden Substanzen und Salze, welche als Nebenprodukte der Pigmentherstellung entstehen, entfernt. Nach dem Abgießen des Wassers wird der Knetter verschlossen und der Ansatz so lange im Vakuum weitergeknetet, bis das feinverteilte (emulgierte) Wasser, das in der Flushpaste oft hartnäckig zurückgehalten wird, vollständig entwichen ist. Auf diese Weise entsteht eine hochkonzentrierte Pigmentpaste, in dem das Pigment in optimaler Feinheit enthalten ist. Zur Herstellung einwandfrei zu verarbeitender Druckfarben müssen die bereits angesprochenen Pulverpigmente mit Firnissen und Druckhilfsmitteln luftfrei auf allerfeinste verrieben und völlig homogen, d.h. in gleichmäßiger Verteilung miteinander vermischt werden. Dieser als Anreibung der Pigmente bezeichnete Vorgang wird beim Flushingverfahren eingespart. Der Anreibevorgang vollzieht sich auf sog. zwei- oder Dreiwalzenstühlen. Durch die unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Walzen entstehen sehr hohe Scherkräfte, die das „Pigmentagglomerat“ auf feinste zerlegen und somit für eine völlig gleichmäßige Verteilung des Pigmentes im Firnis sorgen. Die Spaltbreiten zwischen den einzelnen Walzen lassen sich entweder hydraulisch oder durch Handrad-Einstellung verändern und so auf den gewünschten Abstand einstellen. Der Walzendruck ist an Meßuhren abzulesen.

Literatur:

- H. R. Christen : Grundlagen der organ. Chemie, 1. Aufl. 1970
- Hans Beyer : Lehrbuch der organ. Chemie, 17. Aufl. 1973
- Organikum, 13. Aufl. 1974
- Brockhaus-ABC-Chemie; 3. Aufl. 1964, Leipzig
- Holleman-Wiberg : Lehrbuch der anorgan. Chemie 81.-90. Aufl., 1976
- H. Remy : Lehrbuch der anorgan. Chemie Bd 1 u. 2., 12. Aufl. 1964
- H. R. Schweizer : Künstliche organ. Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte, 1964
- R. Anschütz : Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 17 I, S. 1078
- Beilstein, Bd 13, S. 744-746
- Bayer-Farben-Revue, Nr. 2, 1962, S. 46-51
- Druckfarbenfabriken Gebr. Schmidt GmbH - Broschüre: „Zusammensetzung, Herstellung und Verwendung von Druckfarben“, 2. Aufl. 1975
- Informationsschrift zur Dia-Serie: „Zusammensetzung, Herstellung und Verwendung von Druckfarben“, Druckfarbenfabrik Gebr. Schmidt GmbH, Frankfurt am Main, 2. Aufl. 1972
- Journal of Chemical Education, Vol. 46, 1969, S. 46, Lee D. Hansen, William M. Litchman and Guido H. Daub: „Turnbull's Blue and Prussian Blue: $KFe(III)[Fe(II)(CN)_6]$ -