

Hans G.Völz

Industrielle Farbprüfung

 **WILEY-VCH**

Hans G.Völz

Industrielle Farbprüfung

 **WILEY-VCH**

Dr. Hans G. Völz
Deswatines-Straße 78
D-47800 Krefeld
(früher: Bayer AG, Krefeld-Uerdingen)
Germany

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

1. Auflage 1990
2. vollständig überarbeitete Auflage 2001

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist bei der Deutschen Bibliothek erhältlich.

ISBN 3-527-30418-5

© WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satzkonvertierung: ProSatz Unger, D-69469 Weinheim
Druck: Strauss Offsetdruck GmbH, D-69509 Mörlenbach
Bindung: Schäffer GmbH & Co. KG, D-67269 Grünstadt

Printed in the Federal Republic of Germany

Hans G.Völz

Industrielle Farbprüfung

Grundlagen und Methoden

Zweite, vollständig überarbeitete Auflage

 **WILEY-VCH**

Weinheim · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto

Vorwort zur zweiten Auflage

Die ersten Auflagen der deutschen und der englischen Ausgabe waren in wenigen Jahren vergriffen, so daß der Verlag sich zu einer Neuauflage entschloß. In dieser Zeit hatte sich für Text und Inhalt eine Reihe von Veränderungen ergeben, welche die Neubearbeitung einiger Teile des Buches erforderlich machte.

So wurden neben der Beseitigung einiger Fehler die Literaturzitate aktualisiert und, wo erforderlich, ergänzt. Weiterhin wurden die für das theoretische Verständnis und für die praktische Anwendung relevanten Gleichungen durch Umrahmung hervorgehoben. Im einzelnen wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Im 2. Kapitel wurde ein neuer Abschnitt „2.3.4 Neue Systeme: CIE94 und CMC“ eingefügt,
- sowie das Farbordnungssystem „RAL-Design“ (Abschn. 2.3.5) vorgestellt.
- Der Abschnitt 2.4.4 wurde um weitere Aufspaltungen der Meßfehler bereichert.
- Der für die Farbstärkebestimmung wichtige Nachweis, daß die Gleichheit der Normfarbwerte Y beim Helligkeitsangleich auch die Gleichheit der dazugehörigen Kubelka-Munk-Funktionen bedeutet, daß also $\Delta Y = \Delta F_Y = 0$ gilt, wurde stark vereinfacht und verständlicher gemacht (Abschn. 4.6.4 und 4.7.1).
- Im Abschnitt 4.7.3 wurde die Bestimmung der Farbstärkeentwicklung durch ein stark verbessertes Auswerteverfahren ersetzt.
- Weiter wurden die Meß- und Auswertebedingungen in Abschnitt 6.1.2 durch eine Tabelle erweitert.
- Zum besseren Verständnis der Vertrauensgrenzen bei der Akzeptierbarkeit wurde ein erläuternder Abschnitt eingefügt (Abschn. 6.5.3),
- außerdem wurde das Kapitel durch einen neuen Abschnitt „6.5.4 Akzeptierbarkeit und Prüffehler“ ergänzt.
- In Kapitel 8 mußte neuen Bestimmungsmethoden für die Farbstärke anorganischer und organischer Pigmente Rechnung getragen werden.
- Das Beispiel für die Berechnung der Farbstärkeentwicklung in Abschnitt 8.2.4 wurde dem neuen Auswerteverfahren aus Kapitel 4 angepaßt.

Die Normentabelle am Schluß ist völlig neu gestaltet worden. Sie enthält, nach Stichworten geordnet, Normen der „International Organization for Standardization“ (ISO) sowie des „European Committy for Standardization“ (CEN), gefolgt von nationalen Normen der „American Society for Testing and Materials“ (ASTM), der „British Standardization Institution“ (BSI), der „Association Française de Normali-

sation“ (AFNOR), der „Japanese Industrial Standards“ (JIS) und des „Deutschen Insituts für Normung“ (DIN). Hierfür dankt der Autor Herrn Dipl.-Chem. B. Reinmüller vom DIN, Deutsches Institut für Normung, Berlin, und seinen Mitarbeitern, die das in mustergültiger Weise besorgt haben.

Frau K. Sora vom Verlag WILEY-VCH hat verständnisvoll mitgeholfen, daß diese Neuauflage zustande kam, ihr sei an dieser Stelle besonders Dank gesagt.

Krefeld, Januar 2001

Hans G. Völz

Vorwort zur ersten Auflage

Dieses Buch wendet sich vornehmlich an alle Techniker und Fachkollegen, die mit Farbmitteln zu tun haben – sei es als Hersteller, Weiterverarbeiter oder Verbraucher. Oft genügt es nicht, das einfache Procedere eines Prüfverfahrens zu kennen, sondern es stellt sich die Forderung, mehr über die zu messende Größe, ihre Abhängigkeit von anderen Parametern – kurz, ihren physikochemischen Habitus zu wissen, denn dieser ist eingebettet in die wohlbekanntesten Gebiete Chemie und Physik. Das ist besonders dann zu verlangen, wenn Prüfverfahren rationalisiert werden sollen; hierfür benötigt man Rechner, und der Grundkonsens der Computeranwendung beruht auf angewandter Mathematik. Eine wirksame Rationalisierung ist wohl nur möglich, wenn die mathematischen und physikalischen Hintergründe der zu prüfenden Größen vollständig überschaut werden. – Ein weiteres Bedürfnis besteht häufig in der Praxis durch das Fehlen von geeigneten, den Prüfanweisungen beigegebenen Ausführungsbeispielen. Das Buch soll auch helfen, diese Lücke zu schließen, indem jedes der beschriebenen Prüfverfahren mit wenigstens einem praktischen Beispiel ausgestattet wurde.

Aber auch der Wissenschaftler, der sich in Forschung und Entwicklung mit Pigmenten und Farbstoffen beschäftigt, sollte Nutzen aus diesem Buch ziehen können. Darstellung der Grundlagen ist ein wesentlicher Teil des Buches, zu ihrer weiteren Erforschung werden dem Wissenschaftler mannigfache Anregungen und Hinweise gegeben. Andererseits gilt für den in der Entwicklung tätigen Forscher, daß heute ohne Kenntnis der Grundlagen und des Standes der Technik wohl kaum Fortschritte in den farbmetrischen Eigenschaften der Farbmittel erzielbar sind.

Noch eine dritte Zielgruppe – so hofft der Autor – könnte Gewinn aus dem Buch ziehen; gemeint sind Dozenten und Studenten der naturwissenschaftlichen Fächer. Gerade die Lehre von der farbmetrischen Prüfung von Farbmitteln ist ein Musterbeispiel für interdisziplinäres Zusammenwirken von Chemie, Physikalischer Chemie, Physik, Theoretischer Physik, Mathematik und Kybernetik (Informatik). Daß man von jeder dieser Disziplinen die Grundlagen kennen muß, um die genannten Wechselwirkungen zwischen ihnen nachzuvollziehen, versteht sich von selbst. Hinzu kommt aber noch ein Anderes: die integrierenden Bestandteile des im Buch zusammengestellten Wissensstoffes werden an unseren Hochschulen kaum oder gar nicht gelehrt; erwähnt seien nur Farbmetrie und Kubelka-Munk-Theorie. Beide spielen auch außerhalb der Lehre von den Farbmitteln auf vielen anderen technischen Gebieten eine beachtliche Rolle, und es ist schwer zu verstehen, daß auch heute noch Hochschulabgänger zur farbmittelerzeugenden und -verarbeiten-

den Industrie kommen, die mit beiden Komplexen nie in Berührung gekommen sind.

Bei der Auswahl des Stoffes für dieses Buch aus den obengenannten Disziplinen hat der Autor eine seiner Meinung nach sichere Leitlinie gehabt, die ihn ständig die Abgrenzungen gegen hierfür nicht so wesentliche Teile erkennen ließ: er wollte das Buch schreiben, das er vorzufinden gewünscht hätte, als er seine Tätigkeit in der Pigmentprüfung begann. Selbverständlich ist ein derartiger Wunsch stark überzogen, denn das Buch konnte nur erst heute – und nicht schon damals – in der vorliegenden Form geschrieben werden. Etwa drei Viertel der hier beschriebenen Prüfverfahren hat es seinerzeit noch gar nicht gegeben. Für die Grundlagen gilt Ähnliches in modifizierter Form; bestimmte Wissenskomplexe waren zwar vor 30 Jahren vorhanden, aber sie waren noch nicht relevant für unser Gebiet, erinnert sei nur an die statistische Behandlung der Farbmaßzahlen. Schließlich hat auch die Einführung des Computers in die farbmtrische Prüfung stark dazu beigetragen, das Bild seitdem nachhaltig zu verändern.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, seien einige Besonderheiten der Textauswahl vorweggenommen. Der Buchtitel versteht sich als farbmtrische Prüfung von Pigmenten und Farbstoffen *in Medien*; damit sollen alle Prüfungen ausgeschlossen sein, die nicht in Mischung mit einem Lack, Kunststoff oder anderem Beschichtungsstoff vorgenommen werden (z. B. auf Textilfasern, in Druckfarben). Das Kapitel „Farbmtrik“ wurde kurz gehalten; es mußte der Gefahr entgangen werden, einen kompletten weiteren Band zu schreiben. Das Buch will also nicht als Lehrbuch der Farbmtrik mißverstanden werden – es beschränkt sich auf die Teile, die für den Zusammenhang unbedingt notwendig waren. Ebenso wird man Anleitungen zur Farbrezeptrechnung und -korrektur vergeblich suchen. Diese Vorgänge gehören nicht zur Farbmittelprüfung, auch wenn ihnen eine solche vorausgehen muß. Dergleichen war die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung mit Hilfe der Mie-Theorie nicht zu behandeln, denn ihr liegen keine farbmtrischen, sondern allgemeine spektroskopische Methoden zugrunde.

Im Kap. 2 wird hingegen ein verhältnismäßig großer Raum von der statistischen Behandlung der Farbmaßzahlen eingenommen. Das hat seinen Grund darin, daß diese Dinge noch relativ neu in der Praxis sind, aber auch darin, daß so aktuelle Themen wie Akzeptierbarkeit (Toleranzen) mit ihnen verbunden sind. Neu in Kap. 3 sind bei der 4-Kanal-Theorie die Formeln für spiegelnde Untergründe, die in der Zukunft zunehmend interessant sein können. Kap. 4 bringt – nach Wissen des Autors erstmals – eine mathematisch-theoretische Begründung für die allenthalben geübte Praxis, breitbandige Meßwerte (z. B. Reflektometerwerte) oder Farbmaßzahlen (z. B. Normfarbwerte) bei der Kubelka-Munk-Analyse wie spektrale Werte zu behandeln und statt der Normfarbwerte deren Kubelka-Munk-Funktionen anzugleichen. In Kap. 5 schließlich wird eine Anleitung gegeben, wie man Mie-Rechnungen auch auf die Teilchengrößenverteilung anisometrischer (d. i. stäbchen- oder plättchenförmiger) Pigmente ausdehnen kann.

Während der Niederschrift des Textes haben sich einige Fachkollegen bereit erklärt, ihn zu lesen und wichtige Hinweise und Korrekturen zu geben. Den gesamten Text

haben gelesen: Dr. H. Heine (Krefeld-Uerdingen), Dr. S. Keifer (Krefeld-Uerdingen), A. van Leendert (Krefeld). Für Teile des Textes haben sich folgende Fachleute zur Verfügung gestellt: Dr. L. Gall (Ludwigshafen), Dr. W. Herbst (Frankfurt-Höchst), Prof. Dr. G. Kämpf (Leverkusen), Prof. Dr. J. Krochmann (Berlin), Dr. H. Pauli (Basel), Dr. K. Sommer (Krefeld-Uerdingen), Dr. J. Spille (Leverkusen), Dr. J. Thiemann (Leverkusen), Dr. J. Wiese (Krefeld-Uerdingen), Dr. K. Witt (Berlin). Frau E. Lechner und Herr Dipl. Ing. E. Fritzsche vom DIN, Berlin, haben in mustergültiger Weise die Auflistung der zitierten Normen im Anhang besorgt. Der Autor möchte an dieser Stelle allen Genannten danken für die Bereitwilligkeit und für wertvolle Ratschläge und Hinweise.

Der BAYER AG danke ich für stetes Interesse und hilfreiche Förderung des Buchvorhabens, der VCH-Verlagsgesellschaft für verständnisvolle Zusammenarbeit und wertvolle Ratschläge.

Krefeld, 29. November 1989

Hans G. Völz

Inhalt

Teil I Grundlagen 1

1 Einführung 3

- 1.1 Farbmittel 3
- 1.2 Farbeigenschaften 8
- 1.3 Zusammenfassung 11
- 1.4 Historische Anmerkungen und Literaturhinweise 12

2 Wie Farben von Spektren abhängen (Farbmetrik) 15

- 2.1 Vorbemerkungen 15
 - 2.1.1 Wesen und Bedeutung der Farbmetrik 15
 - 2.1.2 Reflexion und Transmission 17
- 2.2 Normvalenzsystem 20
 - 2.2.1 Spektralverteilung und Farbreiz 20
 - 2.2.2 Trichromatisches Prinzip 21
 - 2.2.3 CIE-System 23
- 2.3 Empfindungsgemäße Systeme 27
 - 2.3.1 Helligkeit, Farbton, Sättigung 27
 - 2.3.2 Physiologisch gleichabständige Systeme 28
 - 2.3.3 CIELAB-System 29
 - 2.3.4 Neue Systeme: CIE94 und CMC 37
 - 2.3.5 Farbordnungssysteme 40
- 2.4 Mathematische Statistik von Farbmaßzahlen 43
 - 2.4.1 Normalverteilung für drei Dimensionen 43
 - 2.4.2 Standardabweichungsellipsoid 47
 - 2.4.3 Standardabweichungen 52
 - 2.4.4 Farbmeßfehler und Signifikanz 56
 - 2.4.5 Akzeptierbarkeit 60
- 2.5 Liste der in den Formeln verwendeten Symbole 63
- 2.6 Zusammenfassung 65
- 2.7 Historische Anmerkungen und Literaturhinweise 68

3	Wie Spektren von Lichtstreuung und -absorption abhängen (Phänomenologische Theorie)	71
3.1	Vorbemerkungen	71
3.1.1	Wesen und Bedeutung der phänomenologischen Theorie	71
3.1.2	Multi-Kanal-Theorie	72
3.1.3	Oberflächenphänomene	75
3.2	4-Kanal-Theorie	79
3.2.1	Die Differentialgleichungen und ihre Integration	79
3.2.2	Transmissionsgrad und Transmissionsfaktor	84
3.2.3	Reflexionsgrad und Reflexionsfaktor	87
3.2.4	Grenzfälle der Reflexion	91
3.2.5	Bestimmung der Koeffizienten	94
3.3	Kubelka-Munk-Theorie	97
3.3.1	Bedeutung und Formalismus	97
3.3.2	Grenzfälle der Reflexion	99
3.3.3	Bestimmung des Absorptions- und des Streukoeffizienten	103
3.4	Deckvermögen	105
3.4.1	Allgemein	105
3.4.2	Unbunte Schichten	106
3.4.3	Streu- und Absorptionsanteil	109
3.5	Transparenz	111
3.5.1	Wesen und Definition	111
3.5.2	Färbevermögen	113
3.5.3	Unbunte Schichten	114
3.6	Spektrales Bewertungsprinzip	116
3.6.1	Wesen und Bedeutung	116
3.6.2	Anwendung auf das Deckvermögen	118
3.6.3	Anwendung auf Transparenz und Färbevermögen	122
3.7	Liste der in den Formeln verwendeten Symbole	124
3.8	Zusammenfassung	126
3.9	Historische Anmerkungen und Literaturhinweise	128
4	Wie Lichtstreuung und -absorption vom Farbmittelgehalt abhängen (Beersches Gesetz, Streuwechselwirkung)	133
4.1	Vorbemerkungen	133
4.1.1	Wesen und Bedeutung des Konzentrationsbezuges	133
4.1.2	Teilchengröße von Pigmenten	134
4.1.3	Dispergierung von Pigmenten	136
4.1.4	Maßzahlen für den Pigmentgehalt	137

4.2	Absorption und Farbmittelgehalt	141
4.2.1	Farbstoffe	141
4.2.2	Pigmente	142
4.3	Streuung und Pigmentgehalt	144
4.3.1	Streuwechselwirkung	144
4.3.2	Experimentelle Prüfung eines empirischen Ansatzes	147
4.4	Systematik der Pigment/Unbuntpasten-Mischung	149
4.4.1	Standardmethoden der Pigment/Pastenmischung	149
4.4.2	Bedeutung der Methoden	152
4.5	Kubelka-Munk-Funktionen der Pigment/Pasten-Mischung	153
4.5.1	Allgemeiner Ansatz	153
4.5.2	Schwarzpigmente in Mischung mit Weißpaste	155
4.5.3	Weißpigmente in Mischung mit Schwarzpaste	159
4.5.4	Buntpigmente in Mischung mit Weißpaste	162
4.6	Farbstärke	168
4.6.1	Bedeutung und Definition	168
4.6.2	Koloristische Angleichkriterien für Pigmente	171
4.6.3	Abmusterungsuntersuchungen	176
4.6.4	Helligkeitsangleich	182
4.6.5	Farbtiefeangleich	188
4.7	Spezielle Probleme	190
4.7.1	Aufhellvermögen	190
4.7.2	Restfarbabstand und Restfarbstich	193
4.7.3	Farbstärkeentwicklung	195
4.8	Liste der in den Formeln verwendeten Symbole	202
4.9	Zusammenfassung	205
4.10	Historische Anmerkungen und Literaturhinweise	208
5	Wie Lichtstreuung und -absorption von der Physik des Pigmentteilchens abhängen (Korpuskulartheorie)	213
5.1	Vorbemerkungen	213
5.1.1	Wesen und Bedeutung der Korpuskulartheorie	213
5.1.2	Teilchengrößenverteilung	214
5.1.3	Die optischen Konstanten Brechzahl und Absorptionsindex	220
5.2	Theorie von Mie	224
5.2.1	Integration der Wellengleichung	224
5.2.2	Absorption und Streuung des Teilchenkollektivs	227
5.2.3	Aussagen über das Streuverhalten von Pigmenten	229
5.2.4	Aussagen über das Absorptionsverhalten von Pigmenten	232
5.3	Liste der in den Formeln verwendeten Symbole	234
5.4	Zusammenfassung	235
5.5	Historische Anmerkungen und Literaturhinweise	237

Teil II Prüfmethoden 241

6 Messung und Bewertung von Körperfarben 243

- 6.1 Reflexions- und Transmissionsmessung 243
 - 6.1.1 Glanzmessung und -beurteilung 243
 - 6.1.2 Meß- und Auswertebedingungen 248
- 6.2 Praktische Farbabstandsbewertung 254
 - 6.2.1 Probenherstellung 254
 - 6.2.2 Meßtechnik 255
 - 6.2.3 Purton 259
 - 6.2.4 Spezielle Probleme 264
- 6.3 Prüffehler 267
 - 6.3.1 Berechnung des Standardabweichungsellipsoids 267
 - 6.3.2 Veranschaulichung des erhaltenen Ellipsoids 269
 - 6.3.3 Gesamtfehler und seine Aufspaltung 272
- 6.4 Signifikanz 276
 - 6.4.1 Berechnung von Standardabweichungen 276
 - 6.4.2 Signifikanztest 278
- 6.5 Akzeptierbarkeit 281
 - 6.5.1 Probenherstellung 281
 - 6.5.2 Abmusterung und Farbmessung 282
 - 6.5.3 Auswertung und Beispiel 284
 - 6.5.4 Akzeptierbarkeit und Prüffehler 288

7 Bestimmung von Deckvermögen und Transparenz 291

- 7.1 Messung der Schichtdicke 291
 - 7.1.1 Auswahl des Verfahrens 291
 - 7.1.2 Gravimetrische Verfahren, Keilschnitt- und Differenzdicken-Verfahren 293
 - 7.1.3 Pneumatisches Verfahren 295
- 7.2 Streu- und Absorptionskoeffizienten 298
 - 7.2.1 Kubelka-Munk-Koeffizienten S und K von Weißpigmenten 298
 - 7.2.2 Kubelka-Munk-Koeffizienten S und K von Schwarz- und Buntpigmenten 302
 - 7.2.3 4-Kanal-Koeffizienten s^+ , s^- , k' 306
- 7.3 Transparenz 311
 - 7.3.1 Ein- und Mehrpunktverfahren 311
 - 7.3.2 Nach dem spektralen Bewertungsprinzip 314
- 7.4 Deckvermögen 317
 - 7.4.1 Allgemein, graphisches Verfahren 317
 - 7.4.2 Unbunt 320

7.4.3 Nach dem spektralen Bewertungsprinzip 326

7.4.4 Ökonomische Fragen 334

8 Bestimmung von Farbstärke und Aufhellvermögen 339

8.1 Farbmittelgehalt 339

8.1.1 Farbstoffe 339

8.1.2 Pigmente 340

8.2 Relative Farbstärke 341

8.2.1 Farbstoffe 341

8.2.2 Anorganische Schwarz- und Buntpigmente
(Helligkeitsangleich) 343

8.2.3 Organische Pigmente (FIAF-Verfahren nach dem spektralen
Bewertungsprinzip) 349

8.2.4 Farbstärkeentwicklung 354

8.3 Aufhellvermögen 361

8.3.1 Graphisches Verfahren 361

8.3.2 Rationalisiertes Verfahren 364

8.3.3 PVK-Abhängigkeit aus einer Grauabmischung 367

Anhang 1, Normentabelle 373

Sachregister 378

Namenregister 384

Teil I

Grundlagen

1 Einführung

1.1 Farbmittel

Das Buch handelt von farbgebenden Stoffen und den von ihnen hervorgerufenen Farberscheinungen. Allen farbgebenden Substanzen übergeordnet ist der Oberbegriff „Farbmittel“*, hierunter sollen insbesondere die Pigmente und die Farbstoffe zusammengefaßt werden.

Pigmente sind Substanzen, die aus Teilchen bestehen, welche im Anwendungsmedium praktisch unlöslich sind. Sie werden hauptsächlich als Farbmittel verwendet, können aber auch wegen anderer Eigenschaften (z.B. als Korrosionsschutz- oder Magnetpigmente) spezielle Anwendung finden. Die Abgrenzung der Pigmente gegen die Füllstoffe war früher etwas problematisch; sie ist auch nicht über eine Grenz-Brechzahl zu erreichen, sondern sie erfolgt zweckmäßig im Blick auf ihre Anwendung: ein Füllstoff wird nicht zur Farbgebung eingesetzt, sondern er soll der Beschichtung gewisse technische Eigenschaften verleihen oder das Volumen des Beschichtungsmaterials vergrößern. Wenn man sich darauf verständigt, dann ist nicht auszuschließen, daß bestimmte Substanzen sowohl als Pigment als auch als Füllstoff auftreten können. Trotzdem gibt es eine große Gruppe von Substanzen, die in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle als Pigmente wirken (z.B. wird TiO_2 nie als Füllstoff eingesetzt). Diese sind gemeint, wenn wir von Pigmenten sprechen – das gilt auch für dieses Buch.

Die Pigmente können nach verschiedenen Gesichtspunkten gegliedert werden, wir folgen hier vornehmlich der Aufteilung aus einer deutschen Norm** in

- anorganische Pigmente und
- organische Pigmente

und der weiteren Unterteilung dieser beiden Pigmentklassen nach ihrer Herkunft: es gibt

- natürliche Pigmente und
- synthetische Pigmente.

* Normen siehe Anhang 1, „Farbmittel, Begriffe“.

** Norm siehe Anhang 1, „Farbmittel, Einteilung“.

Die synthetischen Pigmente überflügeln hinsichtlich ihrer wirtschaftlichen Bedeutung die natürlichen um ein Vielfaches, deshalb werden sie uns im Folgenden ausschließlich interessieren.

Man unterscheidet bei anorganischen und organischen Pigmenten

- Weißpigmente: Ihre optische Wirkung beruht auf nicht selektiver Lichtstreuung (Beispiel, *anorg.*: Titandioxid-, Zinksulfid-Pigmente, Lithopone, Blei-, Zinkweiß; *org.*: weiße Kunststoffpulver),
- Schwarzpigmente: Ihre optische Wirkung beruht auf nicht selektiver Lichtabsorption (Beispiele, *anorg.*: Ruß, Eisenoxidschwarz; *org.*: Anilinschwarz),
- Buntpigmente: Ihre optische Wirkung beruht auf selektiver Lichtabsorption, häufig verbunden mit selektiver Lichtstreuung (Beispiele, *anorg.*: Eisenoxid-, Cadmium-, Ultramarin-Pigmente, Chromgelb, Molybdätrot, Nickeltitangelb, Cobaltblau; *org.*: Azo-, Chinacridon-, Dioxazin-, Perylen-, Phthalocyanin-Pigmente, Farblacke von Azo- und Triphenylmethanfarbstoffen),
- Glanzpigmente: metallische oder stark lichtbrechende Pigmentteilchen, die überwiegend flächig ausgebildet und ausgerichtet sind; an ihnen entstehen Glanzeffekte (weitere Aufteilung siehe unten),
- Leuchtpigmente (Lumineszenzpigmente): fluoreszierende oder phosphoreszierende Pigmente (weitere Aufteilung siehe unten).

Die beiden letzten Gruppen sollen noch etwas näher erklärt werden: Bei den Glanzpigmenten unterscheidet man:

- Metalleffektpigmente: Sie bestehen aus blättchenförmigen Metallteilchen (dagegen sind Metallpulver aus Zink oder Blei „Metallpigmente“ und werden nicht dazu gerechnet) (Beispiele, nur *anorg.*: Goldbronze, Aluminiumbronze),
- Perlglanzpigmente: Sie bestehen aus transparenten blättchenförmigen Teilchen, die bei paralleler Orientierung durch Mehrfachreflexion einen perlenartigen Glanz erzeugen (Beispiele *anorg.*: speziell hergestelltes basisches Bleicarbonat, Bismutoxidchlorid, auf Glimmer niedergeschlagenes Titandioxid; *org.*: Fischesilber).
- Interferenzpigmente: Bei geeigneter Dicke der Blättchen entstehen irisierende Effekte durch Interferenz, „Perlmutterpigmente“ (Beispiel nur *anorg.*: Eisenoxid auf Glimmer).

Bei Leuchtpigmenten kennt man:

- Fluoreszenzpigmente: Ihre optische Wirkung beruht auf selektiver Lichtabsorption bei gleichzeitiger Lumineszenz, angeregt durch energiereiche Strahlung, z.B. UV, kurzwelliges sichtbares Licht (Beispiele, *anorg.*: Pigmente für Bildschirme und Leuchtstofflampen, radioaktive Leuchtpigmente; *org.*: 2-Oxinaphthaldazin),

- Phosphoreszenzpigmente: Ihre optische Wirkung beruht auf selektiver Lichtabsorption und -streuung, welcher Lumineszenz mit zeitlicher Verzögerung überlagert ist, hervorgerufen durch energiereiche Strahlung, z.B. UV, kurzwelliges sichtbares Licht
(Beispiele, nur *anorg.*: Zinksulfid/Erdalkalisulfide, dotiert mit Schwermetallionen).

Die chemische Zusammensetzung der Pigmente soll nur kurz gestreift werden; sie wird hier im Zusammenhang mit den erzielbaren Farbtönen dargestellt. Die anorganischen Pigmente sind – von wenigen Ausnahmen abgesehen – Oxide, Sulfide, Oxidhydroxide, Silicate, Sulfate oder Carbonate und bestehen im allgemeinen aus Einzelteilchen einheitlicher chemischer Zusammensetzung (z.B. Eisenoxidrot ist α - Fe_2O_3). Auch die organischen Pigmente sind im Prinzip einheitlich zusammengesetzte Pulver, man unterscheidet die beiden großen Gruppen Azopigmente und polycyclische Pigmente. Die Farbgebung durch die einzelnen Pigmentindividuen sind in vier Tabellen dargestellt:

- Weiß- und Schwarzpigmente (Tab. 1-1)
- Anorganische Buntpigmente (Tab. 1-2)
- Organische Buntpigmente: Azopigmente (Tab. 1-3)
- Organische Buntpigmente: Polycyclische Pigmente (Tab. 1-4)

Farbstoffe sind Farbmittel, die im Anwendungsmedium löslich sind. Die früher ausschließlich benutzten natürlichen Produkte spielen heute praktisch gar keine Rolle mehr. Es bereitet keine Schwierigkeiten, alle Farbstoffe in eine ähnliche Ordnung zu bringen wie es bei der Besprechung der Pigmente gezeigt wurde. Andererseits liegt das Hauptanwendungsgebiet der Farbstoffe auf dem Sektor der Textilfärbung. Für Beschichtungsstoffe und Kunststoffe sind die Farbstoffe zwar von Vorteil wegen ihrer guten Verteilbarkeit, jedoch sind sie in diesen Medien häufig weniger lichtecht als die Pigmente. Allenfalls auf dem Kunststoffsektor sind besondere Typen von Bedeutung. Wir verzichten daher auf eine spezielle Einteilung aller Farbstoffe, die ähnlich aussehen würde wie die entsprechenden Gliederungen der organischen Pigmente Tab. 1-3 und 1-4.

Neben den genannten sind für Pigmente und Farbstoffe selbstverständlich noch andere Gliederungen möglich, z.B. nach anwendungstechnischen Gesichtspunkten.

Die technische Synthese von Farbmitteln steht heutzutage unter strenger Kontrolle durch qualitative und quantitative chemische Analyse in Betriebs- oder speziellen Untersuchungslaboratorien. Die chemische Analyse der Rohstoffe, der Zwischenprodukte und der End-, Neben- und Abfallprodukte dient nicht nur der Erfüllung der Qualitätsanforderungen, sondern auch den Erfordernissen des Umweltschutzes. Die Endkontrolle, die auch die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften umfaßt, wird in entsprechend ausgerüsteten Prüflaboratorien vorgenommen, sie ist ohne Computer-Unterstützung nicht mehr denkbar. Grundlagen und Methoden der Prüfung speziell der koloristischen Pigment- und Farbstoffeigenschaften sind Gegenstand dieses Buches.

Tab. 1-1. Weiß- und Schwarzpigmente

	Chemische Klasse	Weißpigmente	Schwarzpigmente
Anorganische Pigmente	Oxide	Titandioxid Zinkweiß	Eisenoxidschwarz Eisen-Mangan-Schwarz Spinellschwarz
	Sulfide Kohlenstoff u. Carbonate	Zinksulfid, Lithopone Bleiweiß	Ruß
Organische Pigmente	Perylen-Pigmente		Perylenschwarz
	Sonstige	weiße Kunststoffpulver	Anilinschwarz Anthrachinonschwarz

Tab. 1-2. Anorganische Buntpigmente

Chemische Klasse	grün	blaugrün	blau	violett	rot	orange, braun	gelb	gelb- grün
Oxide und Oxidhydroxide Eisenoxid-Pigmente					Eisen-oxidrot	Eisenoxid-braun Mischbraun Spinell- u. Korundphasen	Eisenoxid-gelb	
Chromoxid-Pigmente Oxidische Mischphasen	Chrom-oxid	Chromoxid-hydratgrün	Cobaltblau				Nickel-titangelb Chrom-titangelb	
Sulfide Sulfoselenide					Cadmiumsulfoselenid Cadmiumqueck-silbersulfid		Cadmium-sulfid	Cadmi-umzink-sulfid
Chromat-Pigmente	Chrom-grün				Molyb-datrot	Chrom-orange	Chromgelb Zinkgelb Erdalkali-chromate	
Ultramarin-Pigmente	Ultramarin grün, Ultramarin blau, Ultramarin violett, Ultramarin rot							
Eisenblau-Pigmente			Eisen-blau					
Sonstige			Mangan-blau	Cobalt- u. Mangan-violett			Neapelgelb	

Tab. 1-3. Organische Buntpigmente: Azo-Pigmente

	Blau	Violett	Rot	Orange Braun	Gelb	Gelb- grün	Grün
Monoazo-Pigmente				Monoazoorange- Pigmente (auch verlackt*)	Monoazogelb- Pigmente (auch verlackt*)		
Disazo-Pigmente				Diaryl-Gelb-Pigmente			
				Disazopyrazolon- Pigmente	Bisacetessig- säurearylid- Pigmente		
Sonstige				β -Naphthol-Pigmente (auch verlackt*)	Metallkomplex-Pigmente**		
				Naphthol-AS-Pigmente (auch verlackt*)			
				verlackte Naphthalinsulfonsäure- Pigmente			
				Benzimidazol-Pigmente			
				Disazokondensations-Pigmente			
					Isoindolin-Pigmente		
					Isoindolinon-Pigmente		

Durch die Schaffung internationaler Normen der International Standardization Organization (ISO) und nationaler Normen (ASTM, BSI, AFNOR, DIN etc.*** ist die Verständigung nicht nur über die an Pigmente zu stellenden Anforderungen, sondern auch über die zu benutzenden vereinbarten Prüfverfahren erfreulich weit fortgeschritten.

* verlackte Pigmente sind Me-Salze zwischen Sulfon- und/oder Carbon-Säuregruppen der Farbstoffe und Metallsalzen (Me = Erdalkali, Na, Mn)

** Me-Komplexe mit Azo- oder Azomethingruppen (Me = Ni, Co, Fe, Cu, Zn)

*** AFNOR = *Association Française de Normalisation*

ASTM = *American Society for Testing and Materials*

BSI = *British Standards Institution*

DIN = *Deutsches Institut für Normung*

JIS = *Japanese Industry Standard*

Tab. 1-4. Organische Buntpigmente: Polycyclische Pigmente

	Gelbgrün	Grün	Blau-grün	Blau	Violett	Rot	Orange Braun	Gelb
Aromatische und heterocyclische Pigmente	Phthalocyanin-Pigmente				Chinacridon-Pigmente			
					Perylen-Pigmente			
					Perinon-Pigmente			
					Thioindigo-Pigmente			
Anthrachinon-Pigmente	Triarylcarbonium-Pigmente				Flavanthron-gelb-Pigmente			
					Pyranthron-Pigmente			
					Dioxazin-Pigmente	Anthanthron-Pigmente	Chinophthalon-Pigmente	

1.2 Farbeigenschaften

Alle Farberscheinungen, die wir an Schichten beobachten können, haben ihre Ursache in der Wechselwirkung zwischen dem Material der Schicht und dem sichtbaren Licht, genauer gesagt: der elektromagnetischen Strahlung im Bereich der Wellenlängen 400 bis 700 nm. Hierbei spielt die Tatsache eine besondere Rolle, daß solche Schichten nicht homogen sein müssen, sondern durch die Anwesenheit von diskreten Pigmentpartikeln typische Inhomogenitäten aufweisen können. Die physikalischen Vorgänge, die aus dieser Wechselwirkung resultieren, lassen sich auf wenige Elementarprozesse zurückführen.

Tritt ein Photon in eine gefärbte oder pigmentierte Schicht ein, so bestimmt einer der folgenden drei Vorgänge sein weiteres Schicksal (Abb. 1-1):

- Es trifft auf eine Farbstoffmolekel oder ein Pigmentteilchen und wird absorbiert;
- es trifft auf ein Pigmentteilchen und wird gestreut;
- es geht ungehindert hindurch (umgebendes Medium als nichtabsorbierend angenommen) und wird vom Untergrund entweder gestreut oder absorbiert.

Die fundamentalen physikalisch-optischen Eigenschaften der Farbmittel sind demnach ihr Absorptionsvermögen und ihr Streuvermögen.

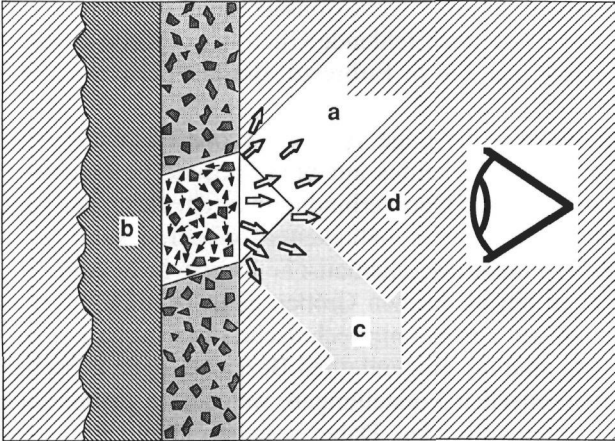


Abb. 1-1. Absorption und Streuung des Lichts in einer buntpigmentierten Schicht.

- a: gerichtet einfallendes weißes Licht
- b: grauer Untergrund
- c: direkt reflektiertes Licht
- d: diffus reflektiertes Licht

Für die *Absorption* ist die Inhomogenität der Schicht keine notwendige Voraussetzung; auch homogene Schichten können absorbieren, wenn absorbierende Stoffe – z.B. Farbstoffe im gelösten Zustand – in ihnen enthalten sind. Anders die *Lichtstreuung*: sie kann nur in Schichten stattfinden,

- die heterogen zusammengesetzt sind* und
- deren Einzelkomponenten verschiedene Brechzahlen aufweisen.

Etwas vereinfachend unterscheidet man zwischen Vorwärts- und Rückwärtsstreuung, je nachdem, ob das Licht in Einfallsrichtung (in den vorderen Halbraum) oder ihr entgegen (in den rückwärtigen Halbraum) gestreut wird.

Weißpigmente haben ein sehr geringes Absorptionsvermögen gegenüber ihrem Streuvermögen, Schwarzpigmente weisen umgekehrt ein sehr kleines Streuvermögen gegenüber ihrem Absorptionsvermögen auf. Bei Buntpigmenten sind in der Regel sowohl Absorptionsvermögen als auch Streuvermögen selektiv, d.h. wellenlängenabhängig. Hierdurch wird deutlich, wie durch die beiden Elementarvorgänge Absorption und Streuung das zustande kommt, was wir messen können: nämlich das Reflexionsspektrum, das ist der spektrale Reflexionsgrad $\rho(\lambda)$ zwischen 400 und 700 nm Wellenlänge**. Pigmentierte Schichten – und damit indirekt auch die Pigmente selbst – lassen sich eindeutig durch ihre Reflexionsspektren charakteri-

* Die Lichtstreuung an Molekeln kann hier außer Betracht bleiben, weil sie um Größenordnungen geringer als die an multimolekularen Pigmentteilchen ist.

** Die in diesem Buch vorkommenden Größensymbole werden in allen folgenden Kapiteln jeweils am Schluß des Textes erläutert. Siehe auch Anhang 1, „Symbole, in Formeln benutzt“.

sieren. Aber das menschliche Auge sieht keine Reflexionsspektren, sondern es vermittelt dem Gehirn Farbreize. Das letzte noch fehlende Glied in der Kette ist demnach die Umsetzung der Reflexionsspektren in Farbreize; dieser Schritt wird von der Farbmeterik nachvollzogen.

Die moderne Farbmittelprüfung ist in der Lage, den Farbreiz und damit die pigmentoptischen Eigenschaften praktisch lückenlos auf physikalische Grundgrößen zurückzuführen. Der Gewinn einer solchen Querverbindung besteht darin, daß man nun mit wohlbekanntem physikalischen Gesetzmäßigkeiten operieren kann. Zum Verständnis dieser Zusammenhänge dient die schematische Übersicht in Abb. 1-2. Unten links sind die maßgeblichen physikalischen Größen genannt, während man oben links die für die Praxis wichtigen anwendungstechnischen Eigenschaften vorfindet. Von besonderer Bedeutung sind die eingerahmten Bezeichnungen zwischen ihnen: sie repräsentieren die theoretischen Vorstellungen, welche die technischen mit den physikalischen Eigenschaften verbinden. Dabei bestehen folgende Zusammenhänge:

- Die *Farbmeterik* führt die empfundene Farbqualität auf die Farbvalenz \mathfrak{F} und diese auf das Reflexionsspektrum $\rho(\lambda)$ zurück,
- die *Kubelka-Munk-Theorie* führt $\rho(\lambda)$ auf den Streukoeffizienten $S(\lambda)$ und den Absorptionskoeffizienten $K(\lambda)$ sowie auf die Schichtdicke h zurück,
- Die *Theorie der Mehrfachstreuung* (Streuwechselwirkung) führt S auf den Streuquerschnitt $Q_S(D, \lambda)$ des Einzelteilchens und die Pigmentkonzentration σ zurück. (Für den Absorptionskoeffizienten K besteht einfache Proportionalität mit dem Absorptionsquerschnitt $Q_A(D, \lambda)$ und σ).
- Die *Theorie von Mie* führt schließlich $Q_S(D, \lambda)$ und $Q_A(D, \lambda)$ auf die Teilchengröße D , die Wellenlänge λ und die optischen Materialkonstanten Brechzahl n und Absorptionsindex κ zurück.

In der Praxis werden beide Wege beschritten, sowohl der von oben nach unten als der von unten nach oben. Als Beispiel sei angeführt, daß zur Bestimmung des Deckvermögens zunächst die Kubelka-Munk-Koeffizienten, ausgehend von Farbmessungen, bestimmt werden müssen (Richtung abwärts), damit man anschließend aus diesen den zu erwartenden Farbreiz der deckenden Schicht berechnen kann (Richtung aufwärts).

Jedem der vier genannten Theorie-Komplexe ist in der Folge ein eigenes Kapitel gewidmet.

Die den modernen Prüfmethode zugrunde liegenden Vorstellungen sind von einem beträchtlichen Schwierigkeitsgrad, weil sie in der Anordnung Lichtquelle/Probe/Auge/Gehirn begründet sind, die ja durch die Prüfmethode nachgeahmt werden muß. Aus der Notwendigkeit zur Simulierung dieses hochkomplexen Systems gewinnt man die Einsicht, daß weitere Fortschritte in Zukunft nur noch erreichbar sein werden, wenn neue Fragen mit noch höherem Schwierigkeitsgrad angegangen werden. Von sogenannten „einfachen“ Bestimmungsmethode, wie sie von Zeit zu Zeit in der Fachliteratur auftauchen, ist deshalb keine Lösung der Probleme zu erwarten, sondern vielmehr von der Verbesserung unserer Kenntnisse und

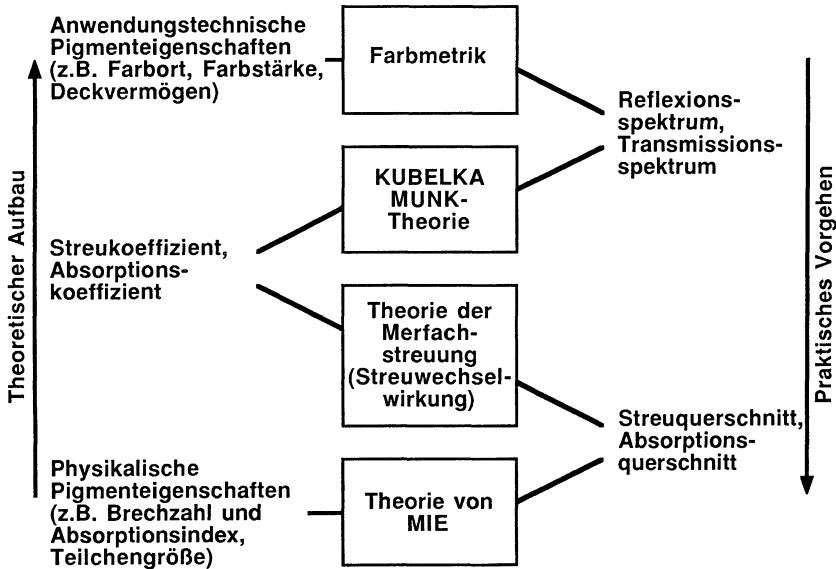


Abb. 1-2. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen Farbeigenschaften und ihren theoretischen Grundlagen.

Einsichten in die kybernetischen und physikochemischen Prinzipien bei der Perzeption optischer Reize durch Auge und nachgeschaltete Organe. Der bisweilen erhobene Einwand gegen neue und kompliziertere Methoden, der Rechenaufwand sei zu hoch, entbehrt je länger umso mehr seiner Grundlage, seit leistungsfähige und preiswerte Rechner zur Verfügung stehen, welche alle anfallende Rechenarbeit in kürzester Zeit erledigen können. Damit wird eine wesentliche Voraussetzung für Fortschritte auf diesem Gebiet angesprochen: das ist die erstaunliche Entwicklung auf dem Felde der Computertechnik, die ein Farbmeß- und Prüflabor heutigen Zustands überhaupt erst in die Lage versetzt, Prüfaufgaben von derartiger Komplexität zu objektivieren und Prüfungen, wie sie in diesem Buch beschrieben werden, in vernünftigen Zeiten rationell durchzuführen.

1.3 Zusammenfassung

Die Begriffe „Farbmittel“, „Pigment“ und „Farbstoff“ werden definiert und erläutert. Die übliche Einteilung der Pigmente erfolgt nach ihrer chemischen (anorganisch, organisch) und nach ihrer technologischen Herkunft (natürlich, synthetisch). Weiter werden die Untergruppen Weiß-, Schwarz-, Bunt-, Glanz- und Leuchtpigmente charakterisiert. Während anorganische Pigmente den Gruppen der Oxide, Oxidhydroxide, Silikate, Sulfate oder Carbonate angehören, sind es bei den organi-

schen Pigmenten die beiden großen Gruppen der Azopigmente und der polycyclischen Pigmente. Die Farbstoffe können nach ähnlichen Gesichtspunkten wie die organischen Pigmente eingeteilt werden. Die technische Synthese von Pigmenten und Farbstoffen unterliegt heutzutage der Kontrolle durch analytische und physikalisch-chemische Methoden, die ohne Computerunterstützung nicht mehr denkbar ist. Für Anforderungen und Prüfverfahren ist das vorhandene internationale und nationale Normenwerk von großer Bedeutung.

Dieses Buch befaßt sich mit den farbmtrischen Prüfmethode von Farbmitteln in Medien, Ausgangspunkt ist daher die Wechselwirkung des Lichtes mit einer Schicht. Dabei treten als typische Erscheinungen auf: das Licht kann gestreut und absorbiert werden. Während die Lichtabsorption bei Farbstoffen und Pigmenten wirksam wird, ist Lichtstreuung nur bei Anwesenheit von Pigmenten zu erwarten. Weißpigmenten ist ein hohes Lichtstreuvermögen bei verschwindender Absorption, Schwarzpigmenten ein hohes Absorptionsvermögen zueigen; bei Buntpigmenten liegt selektive Absorption – und häufig auch selektive Streuung – vor. Für die Pigment- und Farbstoffprüfung läßt sich die Farbe lückenlos auf physikalische Grundgrößen zurückführen mit den Stufen: Farbreiz – Spektrum – Lichtstreuung und -absorption – Brechzahl und Absorptionsindex – Wellenlänge und Teilchengröße. Diese Zusammenhänge benutzt man in entsprechender Abfolge bei der Schaffung von Prüfmethode. Insgesamt ist der heutige hohe Stand der Prüfmethode hauptsächlich den Fortschritten in der Computertechnik zu verdanken, durch die manche Prüfaufgaben erst rationell realisierbar wurden.

1.4 Historische Anmerkungen und Literaturhinweise

Man darf vermuten, daß die Anwendung von Farbmitteln zur Farbgebung durch den Menschen auf die Anfänge seiner Kulturgeschichte zu datieren ist. Die ältesten auf uns gekommenen Zeugnisse stellen die bekannten Höhlenmalereien mit natürlichen anorganischen Pigmenten dar. Dabei darf nicht übersehen werden, daß zur damaligen Zeit trotz der starken künstlerischen Ausdruckskraft und des schon vorhandenen handwerklichen Könnens nur unzulängliche Materialien und unzureichende Grundkenntnisse zur Verfügung standen. Es war ein langer historischer Weg [1–3] bis zum heutigen hohen Stand der wissenschaftlichen und technologischen Entwicklung, wie er für anorganische Pigmente [4–6], organische Pigmente [2] und Farbstoffe [3] in der Gegenwart realisiert ist. Dies ist nicht zuletzt der Aufklärung der Grundlagen der optischen und farbmtrischen Farbstoff- und Pigmenteigenschaften sowie – hieraus resultierend – den Fortschritten in der objektiven Prüf- und Bewertungsmethode zu verdanken. Sie ist der Gegenstand dieses Buches; Etappen der Entwicklung, die sich hauptsächlich erst in den letzten Jahrzehnten abgespielt hat, können mit Hilfe der Übersichtsartikel [1, 7, 8] nachvollzogen werden,

ebenso das Entstehen der die Prüfverfahren begleitenden Normung [9]. Normen für die technischen Lieferbedingungen anorganischer Pigmente siehe [4].

Jedes der folgenden Kapitel des I. Teils wird mit einem eigenen Abschnitt, enthaltend historische Anmerkungen und ein Literaturverzeichnis, ausgestattet sein.

Literatur

- [1] H. Heine, H. G. Völz, „Pigments, Inorganic“, Introduction, in *Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. edit., Vol. A 20, VCH Weinheim 1992, 234.
- [2] W. Herbst, K. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente*, VCH, Weinheim 1987.
- [3] O. Kraetz, K. Hunger, R. Hörnle, L. Franzke, M. Schwarzer, „Farbstoffe, synthetische“ in *Ullmann* wie [1].
- [4] G. Buxbaum (Herausg.), *Industrial Inorganic Pigments*, 2. edit., WILEY-VCH, Weinheim 1998. Autorenkollektiv, „Pigmente, Anorganische“ in *Ullman* wie [1].
- [5] G. Buxbaum, H. Heine, P. Köhler, P. Panek, P. Woditsch, „Anorganische Pigmente“ aus *Winnacker/Küchler, Chemische Technologie*, Bd. 3, Anorganische Technologie II, 4. Aufl., Hanser, München 1983, 349.
- [6] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Büchel, *Industrielle Anorganische Chemie*, VCH, Weinheim 1984.
- [7] H. G. Völz, XI FATIPEC-Kongreß, Florenz 1972, *Kongr. B.* 3.
- [8] H. G. Völz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 655.
- [9] E. Fritzsche, *farbe + lack*, **80** (1974) 731.