

## Farbenmessung und die Bedeutung der Fluoreszenz- und Polarisationserscheinungen für die Messungen.

Von Prof. Dr. A. v. LAGORIO<sup>1)</sup>.

(Mitteilung aus der Deutschen Werkstätte für Farbkunde in Dresden.)

(Eingeg. 7.11. 1921.)

Im nachfolgenden wird eine kurze Darlegung der neuesten Methoden der quantitativen Messung der Körperfarben und der sie beeinflussenden optischen Eigenschaften der Körper und der mit diesen verbundenen Erscheinungen gegeben. Es soll dabei besonders auf die gefärbten Textilien Rücksicht genommen werden. Es ist wohl allgemein bekannt, daß eine solche Methode der quantitativen, praktisch anwendbaren Messung der Farbe bis vor kurzem nicht existierte. Es war Wilhelm Ostwald vorbehalten, einen außerordentlich einfachen, allgemein gangbaren Weg in diesem verwickelten Gebiet zu bahnen und uns die Möglichkeit zu geben, die Farben zahlenmäßig so zu charakterisieren und zu ordnen, daß dabei sowohl den wissenschaftlichen als auch den Anforderungen der Praxis Genüge geleistet wird.

Die von W. Ostwald in seinen Werken genau beschriebenen Meßmethoden für die Farben erscheinen bei genauer Nachprüfung als durchaus rationell und wissenschaftlich begründet und besitzen außerdem trotz ihrer Einfachheit die erforderliche Genauigkeit. Um so bemerkenswerter erscheint es, daß bei der Ausführung der Messungen aus interessierten Kreisen Stimmen laut werden, besonders der Färber, Textilfabrikanten usw., die sich darüber beklagen, daß gewisse Töne oder Farbnuancen sich durch das Ostwaldsche Meßverfahren nicht charakterisieren lassen und manche in der Wirklichkeit nicht jenen entsprechen, die durch die Charakteristiken der Farbtonzahl, des Weiß- und Schwarzgehaltes eindeutig gekennzeichnet sind. Nun enthält aber der Ostwaldsche Farbkörper alle denkbaren Farben, deshalb können diese Behauptungen und Klagen nicht stichhaltig sein. Der Grund dazu ist nicht in der Unzulänglichkeit des Systems und der Meßmethoden zu suchen, sondern er liegt in der Nichtbeachtung und der Unkenntnis vieler wichtigen Begleiterscheinungen und optischen Eigenschaften der Stoffe, die in Zusammenwirken die sichtbare Körperfarbe erzeugt. — Diesen bis jetzt wenig beachteten oder ganz außer acht gelassenen optischen Eigenschaften beim Zustandekommen der Körperfarben sollen die folgenden kurzen Betrachtungen gewidmet werden. Da die Erzeugnisse der Textilindustrie durch ihren komplizierten Aufbau aus Faserstoffen ein besonderes Interesse beanspruchen, eine außerordentliche Mannigfaltigkeit der Färbungen aufzuweisen, und da die optischen Eigenschaften der einzelnen Fasern recht ausgeprägte sind, so eignen sich diese Färbungen ganz besonders für unseren Zweck. Es ist allbekannt, daß die Körperfarben durch Reflexion, Brechung, Absorption und Dispersion des Lichtes zustande kommen. Reine Oberflächenfarben entstehen nur dann, wenn die auffallenden Lichtstrahlen nicht tiefer in den Körper eindringen als eine Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes beträgt, also bei sogenannten undurchsichtigen Stoffen, wie Metallen und manchen Kristallen der Teerfarbstoffe, die Metallglanz zeigen. Das reflektierte Licht ist in diesem Falle elliptisch polarisiert; bei Metallen erfolgt beim Bestrahlen ein Heraus schleudern der negativen Elektronen, der sogenannte Hallwachseffekt. Bei der Reflexion an anderen Körpern kommt besonders das aus der Tiefe reflektierte Licht in Betracht, welches, wie Helmholtz fand, den beträchtlichsten Anteil des gesamten reflektierten Lichtes bildet. Durch spiegelnde Reflexion entstehen die verschiedenen Arten des Glanzes, der bei Textilien einer eingehenden Untersuchung von Dr. Alois Herzog<sup>2)</sup> unterzogen worden ist. Der Glanz vermag die Resultate der Messung unter Umständen bedeutend zu beeinflussen; er muß daher eliminiert werden. Wie dies geschehen kann, soll später gezeigt werden. Außerdem verursacht der Glanz eine Zutropfung von weißem Licht (wenn der Körper von weißem Licht bestrahlt wird) zu der Eigenfarbe des Körpers oder Stoffes, wodurch unter Umständen eine Abwanderung des Farbtons erfolgen kann. Viele Färbungen zeigen in senkrechter und streifender Aufsicht (Übersicht) mit bloßem Auge verschiedene Farben, was den Färbern viel Kopfzerbrechen macht. Diese Erscheinung hat mit dem eigentlichen Dichroismus nichts gemeinsames, sie steht dagegen im ursächlichen Zusammenhang mit dem Oberflächenhenglanz, wie eben dargelegt. Zu erwähnen wäre noch die Erscheinung des Wandels in der Aufsicht und der Übersicht, besonders bei Stoffen mit einer nicht allzu glatten Oberfläche, wobei einzelne Fasern über diese sich erheben und deshalb bei der streifenden Betrachtung (Übersicht) in der Durchsicht erscheinen, also heller werden müssen, als bei der senkrechten Auf-

sicht, weil in diesem Falle noch das reflektierte Licht aus der Tiefe, welches durch eine Reihe von gleichgefärbten, übereinander gelagerten Fasern hindurchgegangen ist, sich algebraisch addieren muß. Dieser Umstand muß wohl eine Änderung des W- und S-Gehaltes im Gefolge haben, wird aber eine Verschiebung des Farbtones kaum hervorbringen können. Wenn der Reflexion, Absorption, Refraktion und Dispersion bei den Messungen der Farbe Beachtung geschenkt werden ist, so ist es anders mit einer ganzen Reihe anderer Erscheinungen. Es sind dies die Interferenz in dünnen Blättchen, die keine große Bedeutung für Faserstoffe haben kann, weil diese (Wolle, Baumwolle, Seide, Flachs usw.) nicht isotrop sind; die Beugung des Lichtes, welcher hierbei schon eine größere Bedeutung zugeschrieben werden muß, ebenso wie dem echten Dichroismus (die Färber verstehen unter Dichroismus ganz andere Dinge); von außerordentlicher Bedeutung sind aber für alle Messungen die Polarisationserscheinungen und die Umwandlung der strahlenden Energie in Licht — die Fluoreszenz. Diese sind bis jetzt ganz außer acht geblieben.

Betrachten wir zuerst die Polarisierung des Lichtes und ihre Bedeutung für präzise Messungen. Reflektiertes Licht ist bekanntlich polarisiert, und zwar am vollkommensten, wenn der reflektierte Strahl mit dem gebrochenen einen rechten Winkel bildet (Brewster), also  $n = \tan i$ , wobei  $i$  den Einfallswinkel und  $n$  den Brechungsexponenten bedeutet. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, so wird der entsprechende Einfallswinkel als Polarisationswinkel bezeichnet. Die Brechungsexponenten der verschiedenen Faserstoffe sind durch die interessanten Untersuchungen von Alois Herzog<sup>3)</sup> genau festgestellt worden, außerdem bestimmte er noch die Größe der Doppelbrechung und sogar die Lage der optischen Elastizitätsfläche und den Dichroismus der verschiedenen Fasern. Ist der Brechungskoeffizient bekannt, so kennt man auch den Winkel der vollkommenen linearen Polarisation (in diesem Falle rund 56°, weil  $n = 1,5$ ). Um nun die störenden Erscheinungen des Glanzes bei der Messung sowohl des Farbtons als auch des S- und W-Gehaltes auszuhalten, ist es geboten, die glänzende Oberfläche durch einen unter dem Polarisationswinkel geneigten Nicolsches Prisma zu betrachten, event. zu messen. Der Farbton wird wieder hergestellt, ebenso der Graugehalt (in der Werkstätte für Farbkunde wird der Bau eines entsprechenden Apparates geplant). Die Polarisierung des Lichtes und die dadurch ermöglichte Interferenz hat aber noch einen anderen, wichtigen Einfluß sowohl auf den Farbton wie auch auf den Schwarz- und Weißgehalt, d. h. auf die Farbe des Gewebes. Die Fasern sind, wie wir sahen, doppelbrechend; durch Doppelbrechung wird das Licht vollkommen linear polarisiert. Wenn sich solche Fasern übereinander lagern, so müssen sie dieselben Erscheinungen aufweisen wie Kristallplättchen: bei gekreuzten Polarisatoren gleichen optischen Elastizitätsachsen Auslöschung (Verdunkelung, Zunahme von Schwarz), bei paralleler Aufstellung, im weißen Licht: chromatische Interferenzerscheinungen. Die einzelnen Fasern haben geringe Dimensionen, und diese Erscheinungen sind an ihnen nur unter dem Mikroskop zu beobachten, ihre Summierung (Integration) muß aber unter Umständen einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf die Körperfarbe haben. (Die Art der Bindung hat für die Gruppe von Erscheinungen selbstverständlich eine große Bedeutung.) Es wird die Aufgabe der Werkstätte für Farbkunde sein, diese Zusammenhänge weiter wissenschaftlich zu erforschen.

Als Beispiel wahrnehmbarer Effekte, die durch Spiegelung, also auch Polarisierung, an Geweben hervorgebracht werden können, mag das schöne Spiel der Lichter und Farben (letzteres besonders bei irisierenden Stoffen) angeführt werden, welches beim Faltenwurf in Erscheinung tritt. In den Falten wird das Licht mehrfach reflektiert; da es polarisiert ist, so müssen dabei je nach der Richtung der Reflexionen Auslösungen des Glanzes, Aufhellungen und Verdunkelungen, unter Umständen auch Veränderungen des Farbtones entstehen, was alles zusammen außerordentlich reizvoll und befriedigend auf das Auge wirkt. Es sei nur an Damast, Atlas und ähnliche glänzende Stoffe erinnert, oder an das Farbenspiel der Wellen bei bewegter See, besonders bei farbigem Himmel. Man betrachte nun alle diese Oberflächen durch ein Nicolprisma: das Bild wird stark an Farbenreiz verlieren.

Betrachten wir ferner die Rolle der Fluoreszenz. Die strahlende Energie wird beim Auftreffen auf verschiedene Körper meist in Wärme umgesetzt, in gewissen Fällen findet aber keine Erwärmung statt und die eindringende Energie wird von dem Körper in sichtbare Energie aber von anderer Wellenlänge verwandelt. Der Körper wird leuchtend, er wird selbst zu einer Lichtquelle. Solch eine Umwandlung, wenn sie auf die Zeitdauer der Bestrahlung beschränkt ist, wird als Fluoreszenz bezeichnet. Sie wurde von Brewster in die Wissenschaft eingeführt und von Stockes so nach dem Fluorit benannt. Nach Stockes gilt der Satz: „Ein Körper fluoresziert nur dann, wenn er von kurzwelligerem Licht als dem seiner Fluoreszenz-

<sup>1)</sup> Nach einem am 18. Oktober 1921 vor dem Bezirksverein [Sachsen-Thüringen des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag.

<sup>2)</sup> Alois Herzog, Der Glanz der Faserstoffe, Kunststoffe, Zeitschrift für Erzeugnisse u. Verwendung chemisch dargestellter Stoffe 1916.

strahlung getroffen wird. Die Fluoreszenzstrahlung ist stets mit einer Absorption kurzwelligeren Lichtes verknüpft.<sup>1)</sup> Dieser Satz hat Widerspruch erregt, doch hält Mach<sup>2)</sup> die Einwände nicht für beweisend. Der Satz gewinnt aber um so mehr an Bedeutung, da er nach neueren Forschungen auch für Röntgenstrahlen Gültigkeit besitzt. Das Fluoreszenzlicht besteht nicht aus allen Lichtern eines Farbenhalbs, ist aber auch kein monochromatisches Licht. Es kann mittels der Methode der gekreuzten Prismen in seine Komponenten zerlegt werden. Es liegt entweder in demselben Farbenhalb wie das erregende, oder auch außerhalb desselben. Als Beispiele schöner Fluoreszenz mögen angeführt werden: Fluorit von Derbyshire und Cumberland, Uranglas, Chininlösung, Chlorophyll, viele Teerfarbstoffe wie Fluorescein, Rhodamin, Eosin, Chinolinrot usw. und die damit eingetäroten Stoffe; überhaupt können alle festen, flüssigen, sogar gasförmigen (Na-Dampf)-Körper, mit Ausnahme von Porzellan, zum Fluoreszieren veranlaßt werden. Die ultravioletten Strahlen haben dabei eine ganz besondere Bedeutung, da viele Körper bei Bestrahlung ausschließlich mit diesem Licht unter Ausschaltung jeglichen sichtbaren Lichtes des Spektrums (durch das Lehmannsche Filter, bestehend aus Uviolglas, Nitrosodimethylaniin- und Kupfersulfatlösung) schön fluoreszieren. Durch Fluoreszenzlicht wird polarisiertes Licht apolarisiert, während dieses selbst polarisiert sein soll. Stark<sup>3)</sup> und Steubing, zuletzt Dr. Schanz beobachteten experimentell eine Ausschleuderung von negativen Elektronen, welche zurückfallen und dann chemische Prozesse einleiten. Jedenfalls existiert ein ganz gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischem Effekt. Die Untersuchung des Fluoreszenzlichtes geschieht durch farbiges Glas (Uviolglasbeleuchtung und Durchlaßfilter); durch Entwerfen eines Spektrums auf eine Kuvette mit fluoreszierender Flüssigkeit; mittels der Methode gekreuzter Prismen. — Zwischen der chemischen Konstitution organischer Verbindungen (Teerfarbstoffe) und der Fluoreszenz sind ganz bestimmte Beziehungen aufgestellt worden. Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution fester Körper sind meines Wissens noch nicht untersucht worden und noch ganz dunkel. Für Farbtonmessungen hat nun die Fluoreszenz eine ganz besondere Bedeutung. Besonders wird der Schwarzgehalt beeinflußt, aber auch der Weißgehalt und der Farbton. Die Messungen sind daher unter Ausschaltung des Fluoreszenzlichtes durch entsprechende Lichtfilter zu machen. Es können Differenzen bis zu 20–40 Stufen der Grauskala nachgewiesen werden. Es sei noch bemerkt, daß fluoreszierende Farben weder zu Normskalen, noch zu Meßleitern, noch zu normierten Farbenmischungen verwendet werden dürfen, weil man sonst ganz fehlerhafte und heute noch nicht im voraus zu berechnende Resultate erhält. Hier liegt ein schönes und vielversprechendes, heute aber noch wenig erforschtes und zum Teil dunkles Gebiet vor uns.

Vorläufig kann hierüber nichts weiter gesagt werden als diese Andeutungen, denn nur solche können meine Ausführungen bei dem heutigen Stande der Farbenlehre oder richtiger der wissenschaftlichen Farbkunde sein, die selbst noch in den Kinderschulen steckt, aber eine fruchtbare und in ihren Folgen unübersehbare Entwicklung voraussehen läßt. Ostwalds Verdienst wird es für immer bleiben, dieses schöne und wichtige Gebiet der erneuten Forschung durch seine Arbeiten eröffnet zu haben.

[A. 242.]

## Mikro-Kipp-Apparate. Luftfreie Kohlensäure für die Preglsche Mikro- Stickstoffbestimmung<sup>1)</sup>.

Von A. SCHOELLER.

Mikrochemisches Laboratorium, Tübingen.

(Eingeg. 15/10. 1921.)

Nach Pregl dürfen die „Mikroblasen“ im Azotometer, um brauchbare Resultate zu erzielen, höchstens ein Fünftel der Teilstriche im Durchmesser haben. Um dies mit einem gewöhnlichen Kipp aus Marmor und Salzsäure zu erreichen, werden einige Vorschriften gegeben, darunter auch, das Gas an der höchsten Stelle der Kugel zu entnehmen. Es erfordert aber stets längere Zeit, bis der so behandelte Apparat das gewünschte Gas liefert.

Mit dem aus der Skizze ersichtlichen Apparat läßt sich in ganz kurzer Zeit einwandfreie Kohlensäure entwickeln. Die Behälter werden aus Röhren von etwa 40 mm Durchmesser geblasen, das Steigrohr muß 12 mm Durchmesser haben, um den Gasblasen ein ungehindertes Hochsteigen zu ermöglichen. Die abgebildete Form hat sich am besten für diese Zwecke bewährt. Behälter und Steigrohr lassen sich natürlich beliebig hoch austüren. Der Apparat kann in jedes Stativ eingespannt werden, wird aber am handlichsten mit zwei Messingbandklammern an einem 40 cm hohen Messingstativ mit kleinem Dreifuß befestigt und dieses auf ein Brettchen 15 × 25 cm geschraubt. Das Ableitungsrohr wird so gebogen, daß das zu einer feinen Spitze ausgezogene Ende in die Höhe des Verbrennungsrohres kommt, genaue Einstellung kann durch Verstellung der Apparatur erfolgen. Um ein Abbrechen des Ableitungsrohres zu verhindern, wird es am unteren

Winkel durch ein entsprechend geschnittenes Korkstückchen gestützt und mit Draht am Apparat befestigt. Das Brettchen läßt sich leicht auf zwei Glasröhren — etwa 12 mm Durchmesser — parallel ungefähr 20 cm senkrecht zur Verlängerung des Rohres nebeneinandergelegt, nach allen Richtungen verschieben, ähnlich wie bei der ersten Ausführung der Müller-Willenberg'schen Methode<sup>2)</sup>, der auf einem Brett mit drei Kugellagern montierte Sauerstoffentwickler<sup>3)</sup>. Die Spitze des Ableitungsrohres kann so leicht in die Bohrung des Verschlußstopfens eingeführt werden und nach beendigter Analyse der Stopfen durch Zurückziehen des Apparates entfernt werden<sup>4)</sup>.

Zur Füllung des Apparates wird geschmolzenes Kalium-Natrium-Carbonat nach Kreußler<sup>5)</sup> und verdünnte Schwefelsäure 1:5 benutzt. Die Säurelösung wird vor dem Einfüllen etwa eine halbe Stunde im Kohlensäurestrom ausgekocht und unter Kohlensäuredruck erkalten lassen<sup>6)</sup>. Der angewärmte Schliff wird mit Wachs gedichtet, sitzt nach dem Erkalten sicher fest und kann durch Anwärmen leicht wieder entfernt werden. Die Hauptmenge der Luft kann aus dem Apparat vor dem Einfüllen der Säure durch einige Male Evakuieren und Füllen mit Kohlensäure vertrieben werden. Die eingefüllte Säure muß noch einige Zeit unter dem Kohlensäuredruck eines zweiten Apparates stehenbleiben, das Gas wird dann in genügender Reinheit erzeugt. Nach einigen Tagen beträgt der Durchmesser der Blasen noch höchstens ein Zehntel der Azotometerstriche. Damit die Kohlensäure dauernd einwandfrei bleibt, muß der Apparat bei Nichtgebrauch unter dem Druck eines zweiten Apparates stehen, oder noch sicherer wird an dem gleichen Stativ ein zweiter Apparat neben dem ersten befestigt und dauernd mit dem oberen Behälter verbunden. Es genügt für diesen Zweck, den zweiten Apparat durch einen Kautschukstopfen zu schließen, dies erleichtert auch die Zusammensetzung, die am besten durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr geschieht.

Die verbrauchte Säure sammelt sich, ohne dauernd mit der frischen vermischt zu werden, im unteren Behälter an und kann leicht durch ein mit einem Stückchen Kautschukschlauch verlängertes Glasrohr herausgehoben werden. Bei zu starker Säure können sich am Boden Kristalle ausscheiden, die durch Erwärmen im Wasserbad mühelos in Lösung zu bringen sind.

Bei Benutzung des Apparates und Befolgerung der Preglschen Vorschriften weichen bei reinen Substanzen die gefundenen Werte nur wenige hundertstel Prozent von den berechneten ab.

Zur Entwicklung größerer Kohlensäuremengen, die nicht so peinlich luftfrei zu sein brauchen, wie z. B. zur Makrostickstoffbestimmung, genügt es, den Apparat wie üblich mit ausgekochtem Marmor und Salzsäure zu füllen und durch einen Kautschukstopfen zu verschließen. Auch kann, besonders wenn es sich darum handelt, das Gas unter verschiedenem Druck zu entnehmen, das Steigrohr durch einen weiten Kautschukschlauch ersetzt werden.

Der Apparat eignet sich gut, um nach Müller-Willenberg<sup>7)</sup> den zur Kohlenwasserstoffbestimmung nötigen Sauerstoff in der Verbrennungsapparatur selbst zu entwickeln. Als Füllung bewährt sich hierfür Kaliumpermanganat, auf das eine verdünnte mit Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung einwirkt<sup>8)</sup>. Die Reaktion ist in jedem Lehrbuch angegeben, doch meines Wissens noch nicht zur Sauerstoffdarstellung benutzt worden. Sie ist ziemlich heftig, wird aber durch eine einzige Zentimeter hohe Schicht erst größer, dann feiner gewaschen und gesiebter Tonscherben gemildert, die auch verhindert, daß beim Abstellen die zurückgebende Lösung die feinen Permanganatkristalle mitreißt. Die Sauerstoffentwicklung ist sehr regelmäßig, das Gas enthält, bei Verwendung von gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd Spuren von Chlor, die aber leicht zu entfernen sind, Perhydrol gibt reines Gas.

Da jetzt wieder einwandfreie Kautschukschläuche zur Verfügung stehen, dürfte es im allgemeinen einfacher und zweckmäßiger sein, auch bei Verwendung der sich so sehr gut bewährenden angeschliffenen

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. 99, 34 [1919].

<sup>2)</sup> Ich weiß nicht, ob dieses einfache Hilfsmittel bekannt ist; es ist erstaunlich, wie leicht sich damit selbst ziemlich schwere Apparaturen auf kurze Entferungen nach allen Richtungen verschieben lassen.

<sup>3)</sup> Dies läßt sich am sichersten durch einen Handgriff ausführen, wenn das Rohr nach der in der vorhergehenden Mitteilung angegebenen Weise eingespannt ist und die Stativen auf der Tischplatte festgeschraubt sind.

<sup>4)</sup> Fa. E. Merck, Darmstadt.

<sup>5)</sup> L. Moser, Reindarstellung von Gasen. Enke, Stuttgart, 1920, S. 115.

<sup>6)</sup> a. a. O.

<sup>7)</sup> Etwa 20 ccm 15% Wasserstoffsuperoxyd und 3 ccm Schwefelsäure auf 100 ccm Wasser.

