

Optische Eigenschaften von Pigmenten und objektive Methoden zu ihrer Prüfung und Bewertung

Von Hans G. Völz^[*]

Obgleich Pigmente seit Urzeiten vom Menschen zur farbigen Gestaltung seiner Umwelt benutzt werden, verfügt er doch erst im 20. Jahrhundert über Methoden, welche eine objektive Prüfung und Bewertung ihrer optischen Eigenschaften erlauben. Als Grundlagen dieser Methoden werden die Farbmetrie und die empfindungsmäßigen Farbsysteme, besonders das System von Adams Nickerson, beschrieben; Ausführungen über die Theorien der Lichtabsorption und -streuung, insbesondere über die Kubelka-Munk-Theorie, schließen sich an. Von den wichtigen optischen Pigmenteigenschaften werden Farbort und Farbabstand, Farbstärke und Aufhellvermögen (von Weißpigmenten) sowie das Deckvermögen unbunter und bunter Anstriche anhand der Prüfmethoden besprochen. Die stürmische Entwicklung der Computertechnik in den letzten Jahren hat entscheidenden Anteil am heutigen hohen Stand der Prüfpraxis; für die Prüfmethodik dürften in Zukunft weitere Fortschritte durch verbesserte Einsichten in den Sehvorgang zu erwarten sein.

1. Einleitung

Die Farbgebung durch Anwendung von natürlichen Pigmenten gehört zu den ältesten und ehrwürdigsten Kulturtechniken der Menschheit, wie wir nicht erst durch die Entdeckung der Höhlenmalereien von Altamira wissen. Untersuchungen über griechische Vasenmalereien^[1] haben uns das Bild einer schon sehr fortgeschrittenen Technik vermittelt: die Anwendung von synthetischen Buntpigmenten als keramische Farbkörper. Dabei könnte man leicht vergessen, daß damals trotz starker künstlerischer Ausdruckskraft und hohen handwerklichen Könnens nur unzulängliche Materialien und unzureichende Grundlagenkenntnisse zur Verfügung standen: um so mehr bewundern wir diese Ergebnisse.

Früher wurde von künstlerischer Seite bisweilen die Meinung vertreten, künstlerische Großtaten seien Ergebnisse optimaler Materialien und hohen Wissensstandes gewesen. So

wurde u. a. die Unwiederholbarkeit von Meisterwerken der bildenden Kunst (z. B. altägyptische Mosaiken, klassische Ölgemälde etc.) dadurch erklärt, daß ihren Schöpfern Pigmente zugeschrieben wurden, die man in dieser Qualität heute nicht mehr herstellen könne – teils, weil das Wissen verlorengegangen sei, teils, weil die Rohstoffe von damals nicht mehr auffindbar seien. Abgesehen davon, daß Meisterwerke hohen Ranges einer solchen Begründung nicht bedürfen, ist der Grundlage dieses Arguments zu widersprechen, denn zu keiner Zeit in der Geschichte verfügte der Mensch über eine Palette technisch so hochwertiger synthetischer Pigmente wie heute, zu keiner anderen Zeit war auch nur annähernd so viel Wissen über die optischen Eigenschaften der Pigmente vorhanden wie in der Gegenwart.

Eine Übersicht über wichtige anorganische und organische synthetische Pigmente geben die Tabellen 1 und 2^[2]

Die industrielle Herstellung von Pigmenten ist zu einem wichtigen wirtschaftlichen Faktor geworden. Die Weltproduktion liegt weit über vier Millionen Tonnen pro Jahr, davon sind ca. 96 % anorganische Pigmente; allein die Titandioxid-

[*] Dr. H. G. Völz
Bayer AG
415 Krefeld-Uerdingen

Tabelle 1. Übersicht über die wichtigsten anorganischen Pigmente (nach [2]).

Chemische Klasse	weiß	schwarz	gelb	rot	blau	grün
Sulfide Selenide	Zink-sulfide		Cadmium-sulfid	Cadmium-selenid	Ultra-marine	
Oxide	Titan-dioxide	Eisen-oxid-schwarz	Nickel-titangelb Eisen-oxidgelb	Eisen-oxidrot	Kobalt-blau	Chrom-oxid Chrom-oxid-hydrat
Chromate	Chromatpigmente					Misch-grüne
Kohlen-stoff	Ruße					

Tabelle 2. Übersicht über wichtige organische Pigmente (nach [2]).

Chemische Pigmentklasse	gelb	rot	violett	blau	grün
Azopigmente	®Hansa-gelb Benzi-dingelb Nickel-grüngold Azokondensationspigmente	Toluidin-rot ®Litholrot ®Naphthol-AS-rot			
Phthalocyanine				Phthalo-cyanin-blau	Phthalo-cyanin-grün
Polycycl. Pigmente					
a) verküpfbar	Anthra-pyrimidin	Thioindigo Perylene	Isoviol-anthron Diox-azine	®Indan-threnblau	
b) nicht verküpfbar	Isoindolinone	Chinacridone			

pigmente, die es vor 60 Jahren noch gar nicht gab, machen mehr als die Hälfte der Welterzeugung aus. Der hohe Stand der technologischen Entwicklung ist nicht zuletzt der Aufklärung der Grundlagen der optischen Pigmenteigenschaften und – hieraus resultierend – den Fortschritten in der objektiven Prüf- und Bewertungsmethodik zu verdanken^[3]. Die Gründe für die Notwendigkeit der Fortentwicklung solcher Methoden sind folgende:

- die Entwicklung neuer Pigmente und die Verbesserung der gegenwärtig hergestellten Produkte,
- die Produktionskontrolle,
- die Verständigung zwischen Hersteller und Abnehmer.

Zu den beiden letzten Punkten gehört auch die computergesteuerte Rezeptberechnung für die Pigmentierung von Lacken und Kunststoffen.

2. Grundlagen

2.1. Farbmimetrik; CIE-System

Über die theoretischen Grundlagen der Farbmimetrik gibt es vorzügliche Publikationen (z. B. ^[4-6], in denen auch weitere Literatur zu finden ist). Hier kann nur eine kurze, sehr allgemeine Darstellung gegeben werden.

Farben sind Sinneseindrücke – eine Feststellung, die sich kaum bestreiten läßt. Wie ist es aber möglich, Sinneseindrücke objektiv zu messen? Den entscheidenden Schritt hat *Newton*^[7]

getan, indem er durch die Zerlegung des Sonnenlichts in seine spektralen Komponenten und die richtige Deutung dieses Vorgangs die unentbehrliche Grundlage für jedes wissenschaftliche Verständnis der Farberscheinungen gelegt hat. Da in Umkehrung dieses Satzes auch gilt, daß man jeden Farbreiz aus den Spektralfarben ermitteln kann, existiert also eine – seit *Young*^[8] mit dem Spektrographen meßbare – Spektralverteilung $\phi(\lambda)$. Nennen wir die vom Auge registrierte Farbmischung „Farbvalenz“ und bezeichnen diese mit \mathfrak{F} , so muß es eine Zuordnung der Spektralverteilung $\phi(\lambda)$ zu \mathfrak{F} geben. Wie ist nun diese Zuordnung beschaffen?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir neben dem rein physikalischen noch einen physiologischen Sachverhalt kennen, der bereits im vorigen Jahrhundert von *Young* empirisch aufgefunden und von *Grassmann*^[9] formuliert wurde („Grassmannsche Gesetze“) und der etwa folgendermaßen beschrieben werden kann: Wenn man drei geeignete spektrale Verteilungen auswählt, kann man die übrigen Farbreize durch additive Mischung dieser drei „Eichreize“ (auch „Primärvalenzen“ genannt) vollkommen nachahmen. Das gewünschte Resultat ist stets durch nur ein Mischungsverhältnis zu erreichen. Gesagt werden muß noch, daß es sich bei den hier beschriebenen Mischungen immer um die Mischung von Lichtern (additive Farbmischung) im Gegensatz zum Hintereinanderschalten von optischen Filtern verschiedener Durchlässigkeit (subtraktive Farbmischung) handelt. Definiert man die *Addition* von Farbvalenzen als deren Mischung, dann ist auch die *Multipli-*

kation einer Farbvalenz mit einer Zahl definiert (z. B. Verdoppelung bei Addition zweier gleicher Farbvalenzen etc.). Mit dieser Festlegung läßt sich der Inhalt der Grassmannschen Gesetze so schreiben:

$$\mathfrak{F} = X \cdot \mathfrak{X} + Y \cdot \mathfrak{Y} + Z \cdot \mathfrak{Z} \text{ oder auch}$$

$$\mathfrak{F} = m(x \cdot \mathfrak{X} + y \cdot \mathfrak{Y} + z \cdot \mathfrak{Z})$$

mit $m = X + Y + Z$ und $x = X/m$ etc.

Darin werden die X, Y, Z „Farbwerte“ und die x, y, z „Farbwertanteile“ genannt, m ist ein physikalisches Intensitätsmaß, $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ sind die Eichreize. Aus der obigen Definition der Addition folgt auch, daß die Transformation beim Übergang auf drei andere Eichreize $\mathfrak{X}', \mathfrak{Y}', \mathfrak{Z}'$ eine lineare sein muß (affine Transformation).

Die Aufgabe der Farbmessung besteht nun darin, die m, x, y zu bestimmen (die Bestimmung von z erübrigt sich, da $x + y + z = 1$). Wegen der dreifachen Mannigfaltigkeit der Farbmaßzahlen liegt die Analogie mit den drei Dimensionen der Raumgeometrie auf der Hand, und in der Tat kann man die $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ nach der Additionsregel als Vektoren auffassen, in deren „Dreibein“ die Farbvalenz \mathfrak{F} ein Vektor $\mathfrak{F} = \{X, Y, Z\}$ ist. Wie weiter aus obigen Gleichungen ersichtlich, sind nur die X, Y, Z (oder die x, y, z) Träger der Wellenlängenabhängigkeit von \mathfrak{F} , da die Eichreize ja festgelegte Farbvalenzen sind. Die Spektralfarben bilden eine eindimensionale Mannigfaltigkeit und liegen daher auf einem räumlichen Kurvenzug, dessen Punkte durch die zugehörige Wellenlänge λ gekennzeichnet werden können („Spektralkurvenzug“). Da sich nun aber jede Farbvalenz $\mathfrak{F} = \{X, Y, Z\}$ wegen der Intensitätsverteilung $\varphi(\lambda)$ aus den Spektralfarben ermischen läßt, müssen die über den Spektralkurvenzug erstreckten Summen gerade die Farbwerte ergeben. Bei hinreichend kleinen Schritten gehen die Summen in Integrale über, so daß man nun schreiben kann:

$$X = \int \varphi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \text{ etc.}$$

(Die $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ sind die X, Y, Z der Spektralfarben.) Für Körperfarben ist $\varphi(\lambda) = \beta(\lambda)$ die Spektralverteilung des Remissionsspektrums, das bei Beleuchtung mit (energiegleichem) weißem Licht gemessen wird. Beleuchtet man mit Licht einer anderen Spektralverteilung $S(\lambda)$, so hat das remittierte Licht die Verteilung $\beta(\lambda) \cdot S(\lambda)$, und in den obigen Integralen ist $\varphi(\lambda)$, durch dieses Produkt zu ersetzen. Die $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ können experimentell bestimmt werden, indem man Beobachter an einem Dreifarbenmeßgerät die einzelnen Spektralfarben, jede mit der Intensität $m = 1$, durch Mischung aus den Grundvalenzen $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ herstellen und ihre relativen Mischungszahlen für jedes λ bestimmen läßt.

Hier soll nicht unerwähnt bleiben, daß diese Young-Helmholtzsche Dreifarben-theorie inzwischen von der physiologischen Forschung glänzend bestätigt worden ist: man hat im menschlichen Auge drei und nur drei Sehpigmente gefunden, ihre chemische Konstitution aufgeklärt (Rhodopsine) und ihre spektralen Empfindlichkeiten gemessen. Es gibt weiter für das Farbsehen drei Arten von Rezeptoren (Zapfen), deren jeder ein und nur ein solches Sehpigment enthält^[10].

Obleich die oben skizzierten Zusammenhänge schon von Helmholtz erkannt worden waren^[11], hat es noch bis 1931 gedauert, bevor man eine verbindliche Festlegung für die Primärvalenzen traf. Damals entschloß sich die „Commission Internationale de l'Eclairage“ (CIE), fußend auf den ersten brauchbaren experimentellen Untersuchungen der

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ von Wright^[12] sowie Guild^[13], solche Primärvalenzen weltweit vorzuschlagen. Die von mehreren Versuchspersonen bestimmten Kurven wurden gemittelt; das Ergebnis ist der „CIE-Normalbeobachter“. Um alle vorkommenden Farben erfassen zu können, wurden als Eichreize $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ außerhalb des Spektralkurvenzuges liegende („virtuelle“) Valenzen eingeführt; diese drei Eichreize werden durch eine affine Transformation aus den Primärvalenzen (das sind drei Spektralfarben) gewonnen. Die CIE-Prinzipien sind in der Norm DIN 5033 niedergelegt, die X, Y, Z heißen „Normfarbwerte“, die x, y, z „Normfarbwertanteile“ und die $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ „Normspektralwertfunktionen“. Die Grundvalenzen sind so ausgewählt, daß das System folgende Eigenschaften aufweist (siehe Abb. 1):

in der x, y -Farbtafel liegt die additive Mischung zweier Valenzen auf der geradlinigen Verbindung der Komponenten nach dem Schwerpunktssatz,

der schuhsohlenförmige Spektralkurvenzug in der x, y -Ebene wird unten durch die Purpurgerade abgeschlossen (die auf ihr liegenden Farben kommen im Spektrum nicht vor, sondern sind Mischfarben aus Rot und Violett),

im Falle der energiegleichen Beleuchtung liegt der Unbunt-punkt (Weißpunkt) bei $x_w = y_w = 1/3$,

die Normspektralwertfunktion $\bar{y}(\lambda)$ stimmt mit der Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ des menschlichen Auges überein, die schon 1924 von der CIE festgelegt worden war. Statt m gibt man das Helligkeitsmaß $Y = m \cdot y$ als dritte Farbmaßzahl neben x und y an.

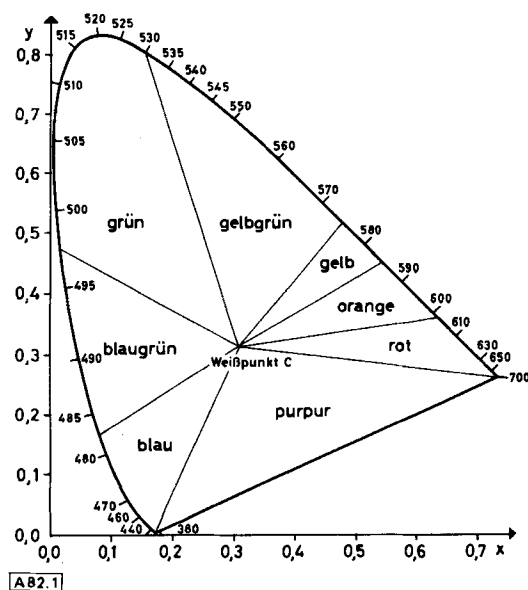


Abb. 1. CIE-Normfarbtafel (nach [6]).

Hier ist noch ein weiterer interessanter physiologischer Sachverhalt zu erwähnen. Aus der gegebenen Darstellung folgt ja, daß es sehr viele Spektralverteilungen $\varphi(\lambda)$ geben kann, die zu ein und derselben Farbvalenz \mathfrak{F} gehören („bedingt gleiche“ Farben). Da das Auge größenordnungsmäßig etwa 100 Spektralfarben und etwa ebensoviele Helligkeitsstufen unterscheiden kann, müßte man die respektable Anzahl von 100^{100} unterscheidbaren Spektralverteilungen ermischen können. Tatsächlich unterscheidet das Auge wegen des trichromatischen Prinzips aber nur 100^3 Farben. Im Auge und in den nachgeschalteten Organen findet also eine ungeheure Reduktion der ange-

botenen Informationsmenge statt. Kybernetisch gesprochen: das riesige, in hinreichend kurzer Zeit praktisch nicht verarbeitbare Angebot an Information für einen einzigen Farbreiz (Informationsgehalt 600 bis 700 bit) wird in sinnvoller Weise auf ca. 20 bit reduziert, eine Informationsmenge, welche das Bewußtsein gut in einer Sekunde verarbeiten kann, wie man aus dem Vergleich mit anderen Sinnesorganen weiß^[14]

2.2. Empfindungsgemäße Systeme; Adams-Nickerson-(AN-)System

Mit dem CIE-System ist die weltweite Verständigung über Farben möglich geworden. Der Empfänger einer Mitteilung kann mit Hilfe der drei Zahlenwerte für x, y, Y (und einiger weniger zusätzlicher Angaben, z. B. über die Meßgeometrie des benutzten Farbmeßgerätes, ob der Glanz mitgemessen wurde, verwendete Normlichtart) den in Rede stehenden Farbort genau lokalisieren, ohne die zugehörige Farbe gesehen zu haben. Seit Bestehen des Systems hat sich auch seine uneingeschränkte Eignung für alle technischen Anwendungen der Farbe erwiesen bis hin zum Farbfernsehen^[15].

Für die Beurteilung von Pigmenten und pigmentierten Systemen bleiben aber einige Wünsche offen, von denen nur die beiden wichtigsten genannt seien: es fehlt dem CIE-System an Anschaulichkeit, es ist nicht zur direkten Bestimmung von empfindungsgleichen Farbabständen (Farbdifferenzen) geeignet.

Zum ersten Punkt: nach den x, y, Y -Werten ist zwar eine systematische Ordnung der Farben möglich, mit den Werten der Koordinaten selbst lassen sich aber nur schwer Vorstellungen über die Art der Farbe verbinden. Um dem abzuweichen, hatte schon *Helmholtz* einen brauchbaren Vorschlag gemacht, der auf der Tatsache beruht, daß man eine Aufteilung und Ordnung der Farben nach einer anderen „Dreiheit“ vornehmen und sich auch darüber mit anderen verständigen kann. Es sind:

die Helligkeit (man kann Farben nach „heller“ und „dunkler“ ordnen),
der Farbton (der sich in irgendeiner noch festzulegenden Weise nach den Spektralfarben orientiert),
die Sättigung (bei der man jede Farbe als Mischung aus dem „gesättigten“ Farbton und Weiß auffaßt; dabei ist die Farbe um so gesättigter, je geringer der Weißanteil ist).

Damit hat zwar die Anschaulichkeit des Systems gewonnen, der zweite Wunsch – die Bestimmungsmöglichkeit für Farbabstände – bleibt aber nach wie vor unerfüllt. Daß die CIE-Farbtabelle nicht physiologisch gleichabständig sein kann, lehrt ein Blick auf Abb. 1: die grünen Farben (von blaugrün bis gelbgrün) nehmen mehr als die Hälfte der vom Kurvenzug umschlossenen Fläche ein, während alle anderen Farben sich mit dem Rest begnügen müssen. Dabei kommt der Bestimmung von Farbdifferenzen für die Praxis eine so große Bedeutung zu, daß man sie als eine der Hauptaufgaben der Farbmeterik ansehen muß. Wie kann man nun zu einer objektiven Bestimmung von Farbabständen kommen?

Es ist zweckmäßig, von einer Vorstellung auszugehen, die in der Farbenphysiologie eine Rolle spielt. Es ist dies der „absolute Farbraum“, der als räumliche Anordnung der Farbvalenzen aufgefaßt wird in der Weise, daß die Abstände zwischen zwei Farbvalenzen in jeder beliebigen Raumrichtung den empfundenen Abständen entsprechen. Ein derartiger Farbraum kann aber nicht rein theoretisch abgeleitet werden,

denn er muß ja das Ergebnis von Abmusterungsversuchen an Proben mit kleinen Farbdifferenzen richtig wiedergeben. Nach dem oben Gesagten läßt sich ein solcher Raum mit Hilfe der Farbqualitäten Helligkeit, Farbton, Sättigung aufbauen, und zwar in einer Anordnung, wie sie Abb. 2 zeigt.

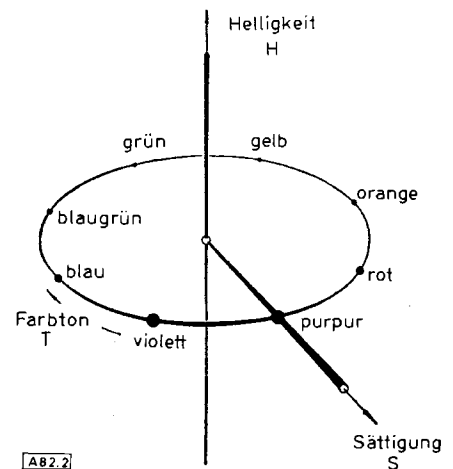


Abb. 2. Farbordnung nach den Farbqualitäten Farbton, Sättigung und Helligkeit (nach [16]).

Ausgangspunkt ist eine größere Anzahl von Farbproben, die nach Farbton-, Sättigungs- und schließlich Helligkeitsstufen geordnet werden, deren Abstände empfindungsmäßig gleich sind (Einzelheiten siehe [16]). Es ergibt sich ein zwiebelartiger Körper von unregelmäßiger Begrenzung (man kann z. B. im dunklen Blau mehr Farbtöne unterscheiden als im hellen Rot), dessen Vertikalachse die Grauleiter ist (siehe auch Abb. 7). Ein horizontaler Schnitt liefert eine Farbebene wie in Abb. 2, die „Zwiebelringe“ sind Orte gleicher Sättigung. Es existieren mehrere Systeme, die so aufgebaut sind; das vermutlich in der Welt am meisten verbreitete Farbsystem dieser Art ist das Munsell-System, das in Form eines Atlases vorliegt^[17]. Im Munsell-System werden Helligkeit, Farbton, Sättigung mit Value, Hue, Chroma bezeichnet.

Bei der *rechnerischen* Ermittlung von Farbabständen geht man nun so vor, daß man die Transformationsbeziehungen zwischen dem CIE-System (in dem man die Farbmessung vornehmen muß) und dem empfindungsmäßigen Farbsystem ermittelt; ist das gelungen, kann man im letzteren Farbabstände berechnen. Im Laufe der Zeit ist – meist bedingt durch die Bedürfnisse der industriellen Farbprüfung – eine Vielzahl von Farbabstandssystemen entstanden, z. B. die „DIN-Farbkarte“ (DIN 6164)^[18]. Für die Pigmentprüfung wurde 1973 das schon seit Jahrzehnten und weltweit bekannte System von Adams-Nickerson (AN-System)^[19, 20], das aus dem Munsell-System abgeleitet ist, durch den Deutschen Normenausschuß zur Erprobung vorgeschlagen (DIN 6174). Die drei Raumkoordinaten werden mit A_1 als Rot-Grün-Achse, A_2 als Gelb-Blau-Achse, A_L als Helligkeitsachse bezeichnet; in Abb. 2 liegt die A_1 -Achse etwa in der Verbindungslinie rot-blaugrün, die A_2 -Achse in der Verbindungslinie gelb-violett, die A_L -Achse ist die vertikale Achse. Zur Berechnung der AN-Koordinaten überführt man die X, Y, Z zunächst in die Value-Funktionen V_x, V_y, V_z . Das geschieht durch einen log-ähnlichen funktionellen Zusammenhang, der den Helligkeitsstufen mit physiologisch gleichem Abstand Rechnung trägt, etwa in der Art, wie es durch das Weber-Fechnersche Gesetz bekannt ist. Aus den V_x, V_y, V_z erhält man die A_1, A_2, A_L durch folgende Beziehungen:

$$A_1 = 40(V_x - V_y), \quad A_2 = 16(V_y - V_z), \quad A_L = 9,2 V_y$$

Diese zunächst merkwürdig anmutende Differenzbildung ist ebenfalls physiologisch begründet. In der Retina wird die primäre Erregung der Zapfen nämlich in sechs Arten von Nervenzellen weiterverarbeitet, von denen vier spektral gegenläufig, die beiden anderen spektral gleichsinnig arbeiten. Die Gleichsinnigen bauen ein Schwarz-Weiß-System auf, die Gegenläufigen das Buntsystem^[21]

Denkt man sich zwei an pigmentierten Schichten gemessene Farben als Radiusvektoren im AN-Farbraum, für die Probe $\mathfrak{U}_P = \{A_{1P}, A_{2P}, A_{LP}\}$ und für die Bezugsfarbe (Standard) $\mathfrak{U}_B = \{A_{1B}, A_{2B}, A_{LB}\}$, so ist $\Delta E_{AN} = |\mathfrak{U}_P - \mathfrak{U}_B|$ der Farbabstand im AN-Raum, gemessen in AN-Einheiten (ANE). Ein bedeutender Vorteil des AN-Systems ist dadurch gegeben, daß man den erhaltenen Farbabstand auf verschiedene Weise – sozusagen je nach Bedarf – in Einzelbeiträge aufspalten kann. Das wird in Abb. 3 an einem Modell gezeigt.

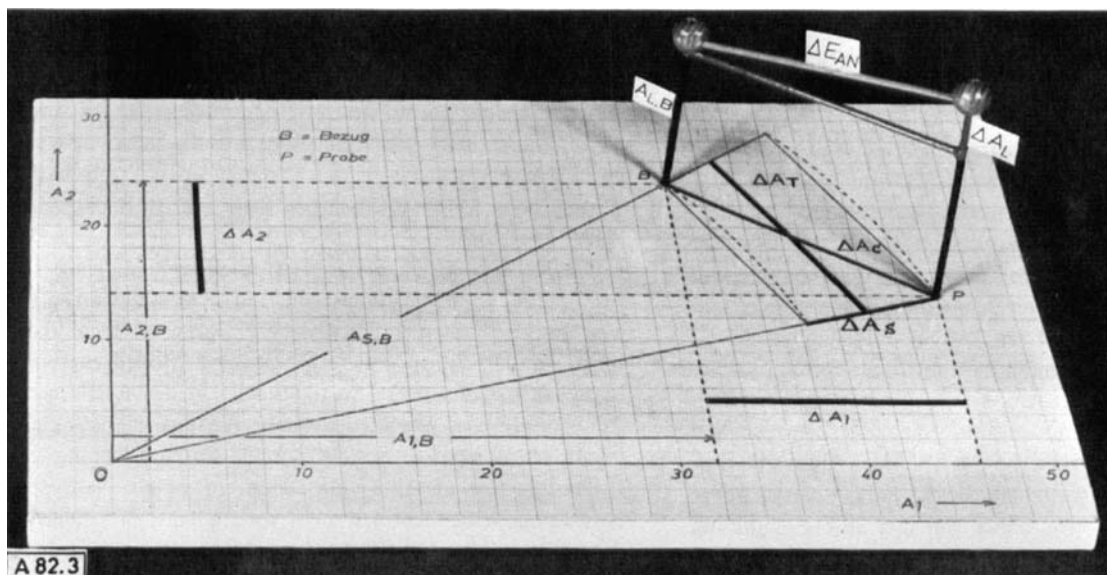


Abb. 3. Aufspaltung der Farbabstände in Einzelbeiträge im AN-System (siehe Text; die Vektoren $\mathfrak{A}_B, \mathfrak{A}_P$ entsprechen den Strecken $\overline{OB}, \overline{OP}$).

Nach Abtrennung des Helligkeitsbeitrages $\Delta A_L = A_{LP} - A_{LB}$ verbleibt in der Ebene gleicher Helligkeit der Farbartbeitrag $\Delta A_C = |\mathfrak{A}_P - \mathfrak{A}_B|$, worin die gestrichenen Vektoren durch Projektion der $\mathfrak{A}_P, \mathfrak{A}_B$ in die A_1/A_2 -Ebene entstehen. Der Farbartbeitrag ΔA_C kann nun in zweifacher Weise weiter aufgespalten werden: zum einen offensichtlich in seine beiden kartesischen Koordinaten $\Delta A_1 = A_{1P} - A_{1B}$ und $\Delta A_2 = A_{2P} - A_{2B}$ (Rot-Grün- bzw. Gelb-Blau-Wert), so daß $\Delta A_C^2 = \Delta A_1^2 + \Delta A_2^2$, zum anderen in den Sättigungsbeitrag $\Delta A_S = |\mathfrak{A}_P| - |\mathfrak{A}_B|$ und den Farbtonbeitrag ΔA_T , der so definiert ist, daß $\frac{1}{2} \Delta A_T^2 = |\mathfrak{A}_P| |\mathfrak{A}_B| - (\mathfrak{A}_P, \mathfrak{A}_B)$ gleich der Differenz aus Betrags- und Skalarprodukt ist. Durch diese Definition ist die zweite Aufspaltung von ΔA_C ebenfalls euklidisch: $\Delta A_C^2 = \Delta A_S^2 + \Delta A_T^2$. Dabei erhält ΔA_T zur Kennzeichnung der Drehrichtung der Farbverschiebung das Vorzeichen der A_L -Komponente des Vektorprodukts $[\mathfrak{A}_P, \mathfrak{A}_B]_L$, d. h. der Farbtonbeitrag ist positiv, wenn man in der Farbebene vom Bezug zur Probe durch eine Drehung auf dem kürzesten Wege im Uhrzeigersinn kommt – und umgekehrt (siehe DIN 6174 und ^[22]).

Durch die Einführung des AN-Systems wurde für die Pigmentprüfung ein Zustand der Unsicherheit und der fehlenden Vergleichsmöglichkeit beendet. Erste Erfahrungsberichte^[23] zeigen ein positives Bild.

2.3. Theorien der Absorption und Streuung; Kubelka-Munk-Theorie

Tritt ein Lichtquant in eine pigmentierte Schicht ein, so bestimmt einer der folgenden drei Vorgänge sein weiteres Schicksal:

es trifft auf ein Pigmentteilchen und wird absorbiert,
es trifft auf ein Pigmentteilchen und wird gestreut,
es geht ungehindert hindurch (Bindemittel als nichtabsorbierend angenommen).

Die wesentlichen physikalisch-optischen Eigenschaften der Pigmente sind demnach ihr Absorptions- und ihr Streuvermögen. Ist die Absorption sehr klein gegen die Streuung, so liegt ein Weißpigment vor; ist sie im ganzen sichtbaren Bereich sehr groß gegen die Streuung, dann handelt es sich um ein Schwarzpigment; ist die Absorption selektiv, so sprechen wir von einem Buntpigment. Wie kommt nun das Remissionsspektrum $\beta(\lambda)$, von dem in Abschnitt 2.1 die Rede war, quantitativ zustande?

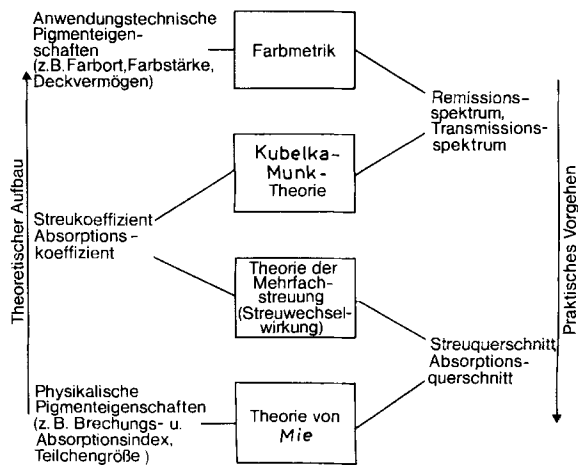


Abb. 4. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen optischen Pigmenteigenschaften und ihren theoretischen Grundlagen.

ten operieren kann. Zum besseren Verständnis der Zusammenhänge dient die schematische Übersicht in Abb. 4.

Unten links sind die maßgeblichen physikalischen Eigenschaften aufgeführt, während man oben links wesentliche anwendungstechnische Eigenschaften verzeichnet findet. Von Bedeutung sind die dazwischenliegenden Angaben; sie repräsentieren die theoretischen Vorstellungen, welche die technischen mit den physikalischen Eigenschaften verbinden. Dabei ist der Zusammenhang folgender:

die Farbmeterik führt die Farbvalenz auf das Remissionsspektrum $\beta(\lambda)$ zurück,

die Kubelka-Munk-Theorie führt $\beta(\lambda)$ auf die Streuung und Absorption sowie die Dicke der Schicht zurück (Streukoeffizient s und Absorptionskoeffizient k , Schichtdicke h),

die Theorie der Mehrfachstreuung (Streuwechselwirkung) führt s auf Pigmentkonzentration c und Streuquerschnitt Q_S des Einzelteilchens zurück (für k besteht einfache Proportionalität mit dem Absorptionsquerschnitt Q_A und der Konzentration c),

die Theorie von *Mie* führt schließlich Q_S und Q_A auf die Teilchengröße D , die Wellenlänge λ und die optischen Materialkonstanten Brechungs- und Absorptionsindex, n bzw. κ , zurück.

Unter den phänomenologischen Theorien, welche den Zusammenhang zwischen Remissionsspektrum einerseits und Absorptions- und Streukoeffizienten andererseits herstellen, hat sich die Theorie von *Kubelka* und *Munk*^[24, 25] aus dem Jahre 1931 wegen ihrer Einfachheit und Eignung für den praktischen Gebrauch bei der Behandlung koloristischer und färbetechnischer Probleme seit langem durchgesetzt. Sie ist auf solche Schichten anwendbar, die nicht nur Licht absorbieren, sondern Licht außerdem streuen, und sie hat dadurch – besonders für den Remissionsgrad – eine noch umfassendere Bedeutung als das Lambertsche Gesetz für den Transmissionsgrad. Diese Theorie ist deshalb für die Praxis viel wichtiger als die Theorie von *Mie*, daher soll hier eine Erläuterung ihrer Grundlagen und Aussagen folgen.

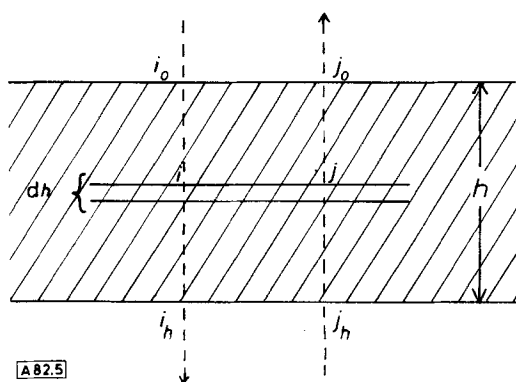


Abb. 5. Modell zur Kubelka-Munk-Theorie (siehe Text).

Die Kubelka-Munk-Theorie geht davon aus, daß sich das optische Verhalten einer Schicht, welche absorbiert und streut, durch nur zwei Konstanten beschreiben läßt, nämlich den Absorptionskoeffizienten k und den Streukoeffizienten s . In einer kühnen Vereinfachung wird der Strahlungsfluß des diffus einfallenden Lichtes durch einen einzigen Strahl i , der des gegen die Lichteinfallrichtung gestreuten Lichtes ebenso durch einen Strahl j dargestellt, wobei jeder Strahl durch die Absorptions- und Streuverluste geschwächt, durch die Streuverluste des Gegenstrahls jeweils aber verstärkt wird

(siehe Abb. 5). Diese Verluste werden quantitativ gesteuert durch die beiden Konstanten k und s . Es läßt sich ein einfaches System zweier gekoppelter Differentialgleichungen ansetzen, das für die geltenden Randbedingungen (i_0, j_0 an der Lichteinfallseite, i_h, j_h an der abgewandten Seite) integriert werden kann. Aus den Integralen ergeben sich Lösungen für den Transmissionsgrad $\tau(k, s, h) = i_h/i_0$ und den Remissionsgrad $\beta(k, s, h) = j_0/i_0$ in Abhängigkeit von k , s und der Schichtdicke h , im Spezialfall auch unter Einschluß eines beliebigen Untergrundes mit dem Remissionsgrad β_∞ .

Von besonderer Bedeutung ist der wohl am meisten von allen Größen der Kubelka-Munk-Theorie gebrauchte Remissionsgrad β_∞ der undurchsichtigen („unendlich dicken“) Schicht, dessen Verknüpfung mit s und k durch eine sehr einfache Gleichung beschrieben wird:

$$k/s = (1 - \beta_\infty)^2 / (2\beta_\infty)$$

Es ist diesem Ausdruck („Kubelka-Munk-Funktion“) zu entnehmen, daß β_∞ im Gültigkeitsbereich der Theorie nur vom Verhältnis Absorptions- zu Streukoeffizient abhängt und nicht von deren Einzelwerten. Die Gleichung liegt auch tabelliert vor; sie hat überall dort breiteste Anwendung gefunden, wo man ausgehend von Remissionsmessungen zu Aussagen über Absorption und Streuung kommen will^[26] (z. B. in der Textilfärberei, Dünnschichtchromatographie, IR-Spektroskopie).

Die Kubelka-Munk-Theorie ist ein Spezialfall einer allgemeineren phänomenologischen, auf Strahlungstransportgleichungen beruhenden Theorie^[27]. Es darf daher nicht übersehen werden, daß ihr ein recht einfaches Modell zugrunde liegt, das manchmal den Verhältnissen in der Praxis nicht ganz gerecht wird: sie gilt nur streng für ideal diffuses Licht (also Licht, für dessen Strahlung keine Vorzugsrichtung existiert), das aber im Alltag nur selten vorkommt. Außerdem berücksichtigt sie nicht den meist vorhandenen Brechungsindexsprung an der Oberfläche der Schicht, desgleichen nicht den Oberflächenglanz. Es sind deshalb weitere Theorien entstanden, die den genannten Abweichungen Rechnung tragen, die aber auch zwangsläufig komplizierter werden^[28, 29]. Bisher hat sich nur eine Verbesserung durchgesetzt: die rechnerische Eliminierung der Oberflächenphänomene wie Glanz, Oberflächenreflexion und innere Reflexion. Man berücksichtigt sie durch nachträgliche Korrektur der Remissionsgrade, wozu Formeln zur Verfügung stehen^[30].

Im allgemeinen ist ein Pigmentkollektiv nicht monodispers, sondern polydispers, d. h. es weist eine Verteilung der Teilchengrößen auf. Die Verteilung wird zweckmäßig beschrieben als Volumenverteilung der Durchmesser $v(D)$ (siehe DIN 53 206, Bl. 1). Von Interesse ist ferner die Konzentrationsabhängigkeit von k und s . Als Konzentrationsangabe wurde ein adäquates Maß definiert: der Pigmentvolumenanteil $c = v_p/V$ als Quotient aus Pigmentvolumen v_p und Gesamtvolumen V . (In der Lack- und Anstrichtechnik wird meist die Pigmentvolumenkonzentration PVK = 100 c in % angegeben.) Während k bis zu hohen Konzentrationen dem Beerschen Gesetz gehorcht, also linear mit c verläuft, gibt die c -Abhängigkeit von s Probleme auf. Weil der Abstand der Teilchen voneinander bei steigender Konzentration immer geringer wird, kommt es zu typischen Störungen und Behinderungen der Streuung der Einzelteilchen; s verläuft deshalb nur für niedrige c -Werte linear (Beerscher Bereich), bleibt dagegen bei höheren

c-Werten hinter der Linearität zurück (siehe dazu die beiden Kurven in Abb. 9). Um die c-Abhängigkeit von s quantitativ beschreiben zu können, benötigt man eine Theorie der Mehrfachstreuung (englisch: dependent scattering); eine geschlossene Theorie in einer für den praktischen Gebrauch geeigneten Form existiert aber bis heute nicht. Man behilft sich daher mit Ansätzen phänomenologischer Art^[31].

Zum Schluß sei die Theorie von *Mie* noch kurz gestreift, weil sie die Brücke von den Streu- und Absorptionseigenschaften des Einzelteilchens zu den physikalischen Konstanten und der Teilchengröße schlägt. Unsere Kenntnisse über die Abhängigkeit der Absorption und der Streuung von Teilchengröße D , Brechungsindex n , Absorptionsindex κ und Wellenlänge λ beruhen im wesentlichen auf den Aussagen dieser Theorie^[32]. *Mie* hat die Maxwell-Gleichungen auf ein Modell angewendet, bei dem eine ebene Wellenfront auf eine optisch isotrope Kugel vom Brechungsindex n und Absorptionsindex κ fällt. Die nach der Integration erhaltenen Ergebnisgrößen (Absorptionsquerschnitt Q_A , Streuquerschnitt Q_S) sind dimensionslose Zahlen; sie geben das Verhältnis des optisch wirksamen Querschnitts zum geometrischen Querschnitt des Teilchens an.

Die Theorie hat uns wertvolle Einsichten über den Einfluß der Teilchengröße auf die Farbeigenschaften von Pigmenten geliefert^[33, 34]. Mit diesem letzten Glied in der Kette ist auch das angestrebte Ziel erreicht: die optischen Pigmenteigenschaften sind auf den komplexen Brechungsindex $n^* = n - i\kappa$ und die Teilchengröße D zurückgeführt. Dadurch ist es möglich geworden, für ein unbekanntes Pigment bei vorgegebenem komplexem Brechungsindex, vorgegebener Konzentration und Teilchengrößenverteilung dessen Remissionsspektrum und damit seine Farbeigenschaften vorauszuberechnen.

3. Pigmenteigenschaften

3.1. Farbmessung und Farbabstände

Ein großer Teil der Prüfmethoden für technisch wichtige pigmentoptische Eigenschaften liegt als DIN-Normen vor^[35, 36], einige sind auch als Empfehlungen der „International Organization for Standardization“ (ISO) erschienen.

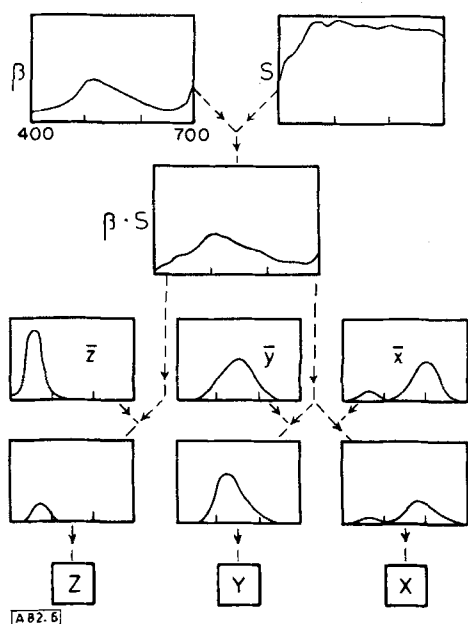


Abb. 6. Schematische Darstellung einer Farbmessung (nach [37]).

In Abschnitt 2.1 war gezeigt worden, daß sich das Problem der Farbmessung auf die Bestimmung der x, y, Z zurückführen läßt, was nach den angeführten Gleichungen auf eine Messung der Normfarbwerte X, Y, Z hinausläuft (siehe DIN 5033). Für die Farbmessung muß das Produkt $\beta \cdot S$ mit den Normspektralwertfunktionen $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ multipliziert werden; das liefert die drei Kurven der untersten Zeile in Abb. 6, deren Flächen die X, Y, Z ergeben. Diese Flächen entsprechen den oben beschriebenen Integralen, und da diese zwei unterschiedliche Interpretationen zulassen, gibt es zwei verschiedene Gerätetypen. Die Geräte arbeiten nach dem

Dreibereichsverfahren („Dreifiltergeräte“). Die Durchlässigkeitskurven von optischen Filtern zusammen mit Lampenspektrum und Empfängerempfindlichkeit entsprechen den $S \cdot \bar{x}$ etc., so daß die gemessenen Intensitäten direkt die X, Y, Z ergeben;

Spektralverfahren („Spektralphotometer“). Die β -Kurve wird von einem Spektrographen aufgenommen. Die Multiplikation mit den $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ und die anschließenden Integrationen werden durch eingebaute Analogrechner oder durch interne oder externe Digitalrechner vorgenommen.

Beide Gerätetypen werden für die Farbmessung benutzt, die Gerätehersteller haben entsprechende Photometer entwickelt und diese in den letzten Jahren vervollkommen^[6].

Nach der Farbmessung an Probe und Bezugspigment erfolgt die Transformation der X, Y, Z in das AN-System zur Berechnung der Farbabstände (Farbdifferenzen). Ein Modell des AN-Farbraumes zeigt Abb. 7 (siehe hierzu auch [22]). Die gekreuzten Schnüre kennzeichnen die Lage des A_1/A_2 -Achsenkreuzes: die von links vorn nach rechts hinten verlaufende Schnur liegt in der Ebene der A_1 -Achse (vorn links ist Rot, $A_1 > 0$), die von rechts nach links verlaufende Schnur liegt in der Ebene der A_2 -Achse (rechts ist Gelb, $A_2 > 0$). Die auf den Platten markierten Kreise haben einen Abstand von 10 ANE voneinander. Gut kommt die Ähnlichkeit mit dem Munsell-Farbkörper heraus: typisch die große Anzahl unterscheidbarer dunkler Violett- und heller Gelbtöne (siehe auch Abb. 2).

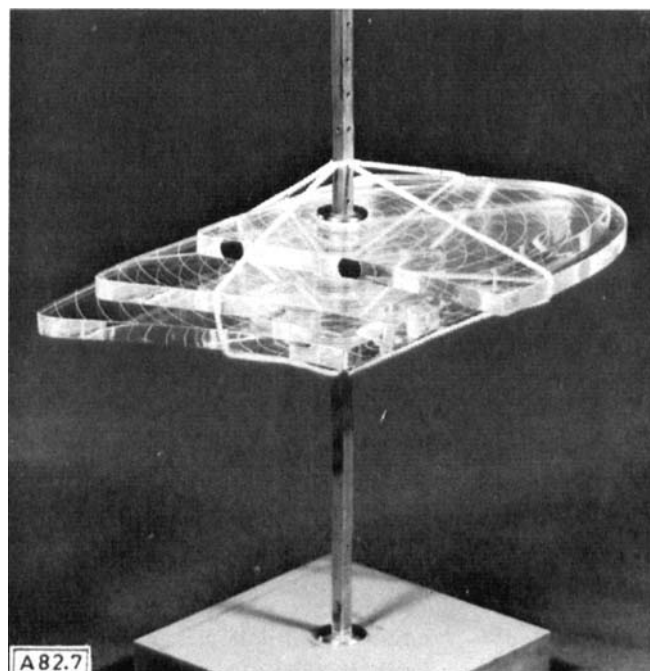


Abb. 7. Modell des AN-Farbraumes.

FARBABSTAND NACH ADAMS-NICKERSON (DIN 6174/C/2)	*****	*****
BEZUG EISENOXIDGELB 1	PROBE EISENOXIDGELB 2	FARBABSTAND DELTA E, AN
REMISSIONSWERTE RX, RY, RZ	REMISSIONSWERTE RX, RY, RZ	FARBARTBEITRAG DELTA AC
36.1 27.4 6.7	38.9 30.0 7.5	2.6 1.5
NORMFARBW.-ANTEIL KLEIN X, KLEIN Y	NORMFARBW.-ANTEIL KLEIN X, KLEIN Y	FARBTONBEITRAG DELTA AT
0.4557 0.4222	0.4510 0.4238	-1.3
AN-KOORDINATEN A1 (ROT - GRÜN)	AN-KOORDINATEN A1 (ROT - GRÜN)	SAETTIGKEITBEITR. DELTA AS
9.9 44.1	8.7 45.0	0.7
AL (HELLIGKEIT)	A2 (GELB - BLAU) AL (HELLIGKEIT)	HELLIGKEITBEITR. DELTA AL
53.6	55.8	2.1
		-1.2
		0.9

Abb. 8. Farbabstand von zwei Eisenoxidgelbpigmenten (Ausdruck eines Tischrechners).

Der Formalismus des AN-Systems läßt sich bei mittlerem Aufwand gut auf einem etwas größeren Tischrechner programmieren, den man auch on-line an das Farbmeßgerät anschließen kann. Als Beispiel wird der Ausdruck eines handelsüblichen Tischrechners vorgeführt (Abb. 8), in dem – nach den Normfarbwertanteilen – die AN-Farborde von Bezugspigment und Probe (zwei Eisenoxidgelbpigmente) und schließlich der Farbabstand ΔE mit seinen Aufspaltungen (siehe Abschnitt 2.2) angegeben sind.

Die Farbmessung an Weißpigmenten läßt sich in der Aussage etwas vereinfachen, da sie auf eine Bestimmung des relativen Farbstichs hinausläuft. Hierzu wird die Umgebung des Bezugspigments in acht Sektoren eingeteilt, welche mit Farbnamen von Rot bis Violett belegt sind. Es wird rechnerisch derjenige Oktant gesucht, in dem der AN-Farborde der Probe liegt (DIN 55981). Der Abstand zwischen Probe und Bezugspigment heißt „Stärke des Farbstichs“. Hat man eine Maschine mit alphanumerischer Ausgabe zur Verfügung, kann man sich anstelle der Nummer des Oktanten sogleich den Farbnamen ausdrücken lassen.

Wenn man bedenkt, daß Farbunterschiede in der Pigmentprüfung bis jetzt verbal beschrieben werden mußten („kleine Spur heller und gelber“ oder ähnlich), so wird deutlich, welche Fortschritte hier gemacht worden sind. Trotzdem sollte eine weitere Verbesserung des AN-Systems und der anderen Farbdifferenzsysteme angestrebt werden; das bezieht sich sowohl auf die Handhabung (Interpretierbarkeit der Resultate, mathematischer Formalismus) als auch auf die Kompatibilität mit der visuellen Abmusterung. Erschwerend ist hierbei, daß unsere Kenntnisse über den Vorgang des Farbensehens – besonders über die dem Auge nachgeschaltete Informationsverarbeitung durch Nervensystem und Gehirn – trotz bedeutender Fortschritte in den letzten Jahren^[10] noch begrenzt sind.

3.2. Farbstärke, Aufhellvermögen

Die Farbstärke ist ein Maß für die Fähigkeit eines Buntpigments, seine Farbe anderen lichtstreuenden Stoffen (z. B. Lackfarben) mitzuteilen. Das Aufhellvermögen ist sozusagen die Farbstärke der Weißpigmente, es ist ihr Vermögen, den Remissionsgrad eines an sich schwarzen oder bunten Bindemittels zu erhöhen. Farbstärke und Aufhellvermögen geben in Prozent das Gewichtsverhältnis an, unter dem das Bezugspigment (Einwaage m_B) durch die Probe (Einwaage m_P) bei Einstellung auf gleiche Farbqualität (Farbtiefe) in einem weißen System

oder bei gleicher Aufhellung eines bunten Systems vertreten werden kann. Dementsprechend gilt für Farbstärke und Aufhellvermögen die Definitionsgleichung

$$F = 100(m_B/m_P) \beta_{\lambda} = \text{const}$$

worin $\beta_{\lambda} = \text{const}$ die Gleichstellung ausdrücken soll. Beide sind echte Ergiebigkeitseigenschaften, da z. B. eine doppelt so hohe Farbstärke bedeutet, daß man von diesem Pigment nur die halbe Einwaage braucht. Um den Effekt der Einsparung bei höherer Farbstärke zum Ausdruck zu bringen, wird zuweilen auch der 10⁴fache Kehrwert der Farbstärke („Farbeäquivalent“) zur Charakterisierung dieser Eigenschaft angegeben.

Das Aufhellvermögen ist neben dem Streuvermögen die wichtigste Eigenschaft der Weißpigmente, sein Wert hängt praktisch nur vom Streukoeffizienten s ab. Da dieser sich – wie bei den meisten Pigmenten – im sichtbaren Bereich nur wenig mit der Wellenlänge ändert, kommt man bei Weißpigmenten mit einer einzigen Messung in der Mitte des sichtbaren Spektrums aus.

Bei der Bestimmung des Aufhellvermögens ging man früher so vor: die Einwaage des zu prüfenden Pigments wurde so lange variiert, bis die Helligkeit einer Blau- oder Schwarzpaste gleich der Helligkeit einer Standardanreibung war, was visuell festgestellt wurde. Die Prozedur ist umständlich, weil es bei der Prüfung völlig unbekannter Pigmente vorkommen kann, daß man bis zur Gleichstellung vier oder fünf Anreibungen herstellen muß. Es wurde deswegen schon früh versucht, dieses Verfahren zu rationalisieren. Auch war es wünschenswert, die visuelle Beurteilung durch ein objektives photometrisches Verfahren zu ersetzen. Seit 1960 existiert eine Prüfvorschrift, die diesen Forderungen genügt (DIN 53192). Sie beruht im wesentlichen auf zwei grundlegenden Erkenntnissen: Bei der einen handelt es sich um den linearen Verlauf des Streukoeffizienten s im Bereich niedriger Pigmentvolumenanteile c , also im Beerschen Bereich^[38]. Die zweite Erkenntnis betrifft die Einsicht in den linearen Verlauf der logarithmierten reziproken Kubelka-Munk-Funktion im Remissionsbereich zwischen 0.2 und 0.6^[33]. Der Streukoeffizient ist nämlich der reziproken Kubelka-Munk-Funktion s/k proportional, weil k praktisch vollkommen vom Blau- oder Schwarzpigment der Paste bestimmt wird und daher als konstant anzusehen ist. Durch diese beiden Gegebenheiten wird eine Eichgerade möglich^[39]. Typisch für das neue Verfahren ist,

daß nur mehr eine einzige Anreibung des zu prüfenden Pigments hergestellt zu werden braucht,

daß man die optische Beurteilung einem Photometer überläßt (es genügt eine Messung bei einer Wellenlänge, siehe oben), daß ein theoretisch begründetes – in der Regel farbmetrisches

Kriterium für den Vergleich benutzt wird (hier die Gleichheit der k/s -Werte),

daß für die Ermittlung des Resultats eine Rechenhilfe benutzt wird (hier die Eichgerade oder ein entsprechend programmierter Rechner).

Diese Merkmale sind überhaupt kennzeichnend für die Entwicklung rationeller objektiver Methoden; wir werden ihnen bei der Farbstärke und dem Deckvermögen wiederbegegnen. Das Photometer und die Eichgerade „simulieren“ hier den Laboranten des alten Verfahrens, der so lange neue Anreibungen herstellen mußte, bis ihm der Angleich an das Bezugspigment gelungen war.

Trotzdem hat diese schöne und elegante Methode einen Mangel: das Verfahren gestattet die Bestimmung des Aufhellvermögens von Weißpigmenten aus den in Abschnitt 2.3 genannten Gründen nur im Bereich niedriger Pigmentvolumenanteile c . Da man in der Praxis aber häufig Aussagen auch bei höherem c machen möchte, hilft man sich bislang dadurch, daß man das Streuvermögen bei den interessierenden Konzentrationen ermittelt und hieraus Schlußfolgerungen auf die Ergiebigkeit zieht (DIN 53164 und DIN 53165). Nach Abb. 9 ist dieses Vorgehen außerhalb des Beerschen Bereichs aber nicht ohne weiteres zulässig.

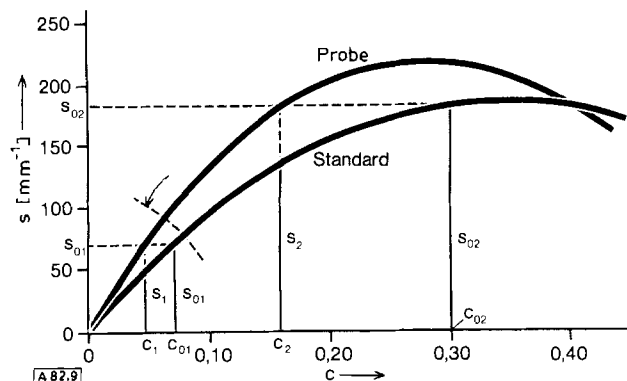


Abb. 9. Zur Erläuterung des Aufhellvermögens (siehe Text). Der Pfeil deutet auf die Grenze des Beerschen Bereichs. Es gilt: $c_1 : c_{01} = s_1 : s_{01}$; aber: $c_2 : c_{02} \neq s_2 : s_{02}$

Für die Farbstärke gab es ein einfaches, aus der Praxis entwickeltes visuelles Angleichverfahren. Auch hier war der Schritt zur Rationalisierung unvermeidbar; die nächste Stufe war ein mit dem Photometer auswertendes Verfahren, das bereits die Kubelka-Munk-Theorie benutzt (DIN 53234). Grundlage ist die lineare Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten k von der Pigmentvolumenkonzentration (PVK); einige experimentelle Werte an Eisenoxidrotpigmenten zeigt Abb. 10; darin ist der Wert der Kubelka-Munk-Funktion k/s direkt gegen die PVK aufgetragen. Das ist deswegen berechtigt, weil der Streukoeffizient s in der Weißabmischung von dem im Überschuß vorhandenen Titandioxidpigment bestimmt wird und daher praktisch konstant ist. Das Verfahren arbeitet mit dem Angleich im Absorptionsmaximum der zu vergleichenden Pigmente; in manchen Fällen stimmt aber die Gleichstellung im Absorptionsmaximum schlecht mit dem visuellen Angleich überein. Ein weiteres Problem: welches Kriterium gilt für die Gleichstellung zwischen Bezugspigment und Probe, wenn bei unterschiedlichen Spektren keine völlige Übereinstimmung der Farbtöne erreicht werden kann? Aufgrund von visuellen Abmusterungen wurde ein solches Kriterium angegeben (Farbtiefe), das die Farbstärkebewertung auch bei nicht einstellbarer Farbtongleichheit ermöglichen soll, außerdem wurde ein Rechenprogramm entwickelt, mit dem man die Farbstärke rational bestimmen kann^[40]. Es beruht auf einem Prinzip („spektrales Prinzip“), das die wellenlängenabhängigen Kubelka-Munk-Konstanten $s(\lambda)$, $k(\lambda)$ zur Berechnung des Angleichs benutzt; es wird in Abschnitt 3.3 besprochen.

Die Farbstärke im weiteren Sinne ist auch eine der Grundlagen für das Erstellen von Farbrezepten. Hierunter versteht man das Mischungsverhältnis der Pigmentkomponenten, die zur Herstellung einer gewünschten Farbe erforderlich sind. Die Farbrezeptierung mit dem Computer und die maschinelle Rezeptkorrektur auf farbmetrischer Basis sind heute wichtige Sondergebiete in der koloristischen Technik^[6, 41].

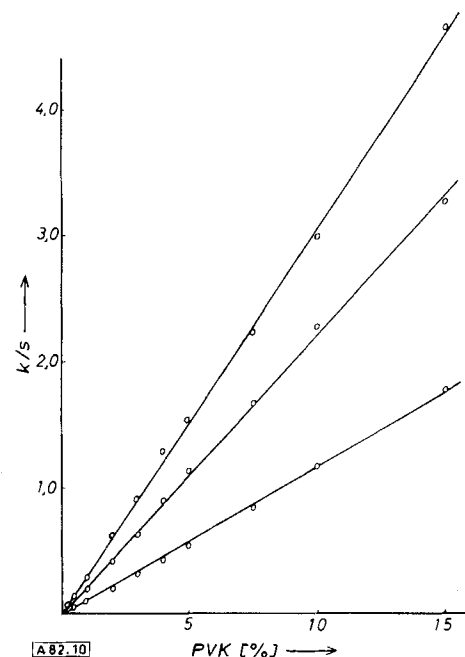


Abb. 10. Kubelka-Munk-Funktion k/s in Abhängigkeit von der Pigmentvolumenkonzentration (PVK) von drei Eisenoxidrotpigmenten (für $\lambda = 530 \text{ nm}$).

3.3. Deckvermögen

Auch hier soll wegen der größeren Einfachheit mit den Weißpigmenten begonnen werden, d.h. es werden zunächst Definition und Bestimmungsmethode des Deckvermögens *unbunter* Anstriche erklärt. Während zur Festlegung des Aufhellvermögens die Kenntnis des Streukoeffizienten s ausreicht, ist zur Bestimmung des Deckvermögens außerdem noch die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten k erforderlich. Die Definition bedient sich eines schwarz-weißen Kontrastuntergrundes, auf den der Anstrichfilm aufzutragen ist. Die Aufgabe der Deckvermögensbestimmung besteht darin, diejenige Schichtdicke h des Anstrichfilms zu finden, bei welcher der Kontrastuntergrund für das beurteilende Auge gerade eben verschwindet. Die Schichtdicke, die diese Bedingung erfüllt, heißt „deckende Schicht“ (in mm); ihr Kehrwert, das Deckvermögen (in $\text{mm}^{-1} = \text{m}^2/\text{l}$), ist ebenso wie die Farbstärke eine Ergiebigkeitseigenschaft, da es die Anzahl Quadratmeter angibt, die man mit einem Liter der Anstrichfarbe deckend überstreichen kann.

Aus dieser Definition folgt sogleich eine mögliche Bestimmungsmethode: man stellt unter Variation der Schichtdicke Lackabzüge auf einem definierten schwarz-weißen Untergrund her, bis das Auge gerade eben den Kontrast nicht mehr sieht. Ein solches Vorgehen ist sehr zeitaufwendig, die Situation ist daher analog zu der bei Aufhellvermögen und Farbstärke: gebraucht wird eine Methode, bei der man diese Bestimmung aufgrund von photometrischen Messungen an einem einzigen Lackabzug vornehmen kann. Gerade dies ist nun Inhalt eines 1967 eingeführten Verfahrens (DIN 53162), welches auf der Basis Kubelka-Munk-Theorie arbeitet.

Das Prinzip der Bestimmung wird in Abb. 11 erläutert: die deckende Schicht wird an der Stelle gefunden, an der das Verhältnis der Remissionsgrade über Schwarz und Weiß $\beta_s/\beta_w = 0,98$ ist. Damit wird dem Deckvermögenskriterium des „gerade eben sichtbaren Helligkeitsunterschiedes“ zwischen Schwarz und Weiß unter Berücksichtigung einer Augenschwelle von 2% Rechnung getragen. Da die β_s und β_w durch

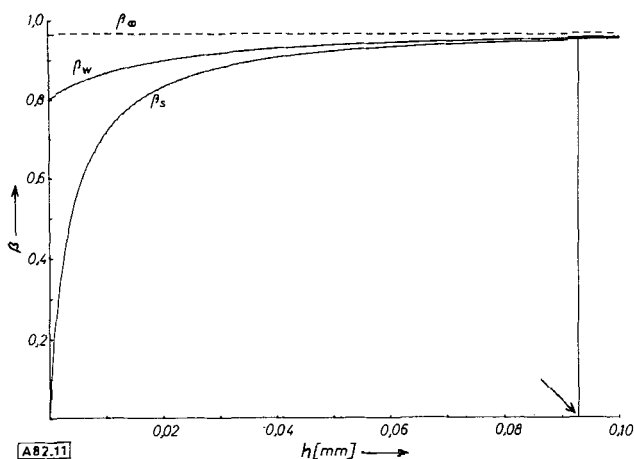


Abb. 11. Zur Definition des Deckvermögens (siehe Text). Der Pfeil deutet auf die deckende Schicht bei $\beta_s/\beta_w = 0.98$. h ist die Schichtdicke.

die Kubelka-Munk-Theorie zugänglich sind, ist die Bestimmung rein rechnerisch möglich, wenn nur vorher k und s experimentell bestimmt wurden, was durch Messung einer nicht deckenden Schicht über Schwarz und Weiß geschieht.

Inzwischen hat sich gezeigt, daß das Verfahren in einigen Punkten verbesserungsbedürftig ist. In unserem Laboratorium wird diese Bestimmung z. Z. mit folgenden Änderungen durchgeführt:

Ersatz der Schwarz-Weiß-Kartons durch schwarze Glasplatten; Messung von β_∞ an einer deckenden und von β_s an einer nichtdeckenden Schicht über der schwarzen Glasplatte; Berechnung von k und s nach Kubelka-Munk^[42],

Korrektur der Remissionsgrade β wegen der optischen Oberflächenphänomene^[30],

Bestimmung der Schichtdicke h mit einem pneumatischen Schichtdickenmeßgerät^[43] anstelle der gravimetrischen Bestimmung,

Ausführung der Rechnungen durch eine elektronische Rechenmaschine.

Durch diese Maßnahmen wird die Genauigkeit bedeutend erhöht^[44] und außerdem Zeit eingespart. Das Schema einer Deckvermögensbestimmung ist in Abb. 12 wiedergegeben.

1. Herstellung von Lacken mit Pigmentvolumenkonzentrationen von ca. 3 %, 8 %, 13 %, 20 %, 30 % und 40 %
2. Herstellung von Lackabzügen auf schwarzen Glasplatten (Lackschleuder)
 - a) „unendlich dicke“ Schicht
 - b) Schichtdicke so wählen, daß $0.02 < \beta_s - \beta_\infty < 0.06$
3. Lackabzüge trocknen lassen
4. Bestimmung der Schichtdicke h des Lackabzugs (pneumatischer Schichtdickenmesser)
5. Messung der Remissionsgrade β_∞ , β_s
6. Berechnung des Deckvermögens (elektronische Rechenmaschine)
7. Zeichnen des Diagramms: Deckvermögen in Abhängigkeit von der Pigmentvolumenkonzentration

Abb. 12. Schema zur Bestimmung des Deckvermögens von Weißpigmenten.

Für die Bestimmung des Deckvermögens *bunter* Anstriche gibt es bisher noch keine genormte Prüfvorschrift. Das oben beschriebene althergebrachte Probiervorgehen konnte dadurch verbessert werden, daß man auch hier mit dem Photometer arbeitet und ein farbmetrisches Kriterium für die Ermittlung der deckenden Schicht benutzt (z. B. 1 ANE zwischen Schwarz und Weiß). Das Verfahren ist aber noch rationalisierbar: man wird auch hier mit der Herstellung einer einzigen Anstrichschicht auskommen wollen.

Für die Ausarbeitung eines zum „unbunten Deckvermögen“ analogen Verfahrens gab es zunächst das folgende Hindernis: Die Kubelka-Munk-Theorie, die ja eine wichtige Grundlage der Rationalisierung einer Bestimmungsmethode ist, ist nur auf spektrale Remissionsgrade anwendbar, eine Einschränkung, die bei der Deckvermögensbestimmung unbunter Anstriche ohne Bedeutung ist. Bei bunten Anstrichen stellt sich aber die Frage: bei welcher Wellenlänge soll man Messung und Rechnung vornehmen? Oder muß man nicht das gesamte Remissionsspektrum in die Rechnung einbeziehen, und welcher Weg zur Auswertung bietet sich dann an? Diese Fragen wurden durch das Auffinden eines Prinzips beantwortet, das erstmals 1964 mitgeteilt wurde^[45].

Es wird das gesamte Remissionsspektrum gemessen. Daraus werden nach Messung der Schichtdicke die spektralen Streu- und Absorptionskoeffizienten $s(\lambda)$ bzw. $k(\lambda)$ nach Kubelka-Munk bei verschiedenen Wellenlängen, z. B. in Abständen von 10 nm, berechnet. Sind diese Werte bekannt, so läßt sich vorausberechnen, welche Remissionsgrade über Schwarz und Weiß an den „Stützstellen“ des Spektrums für beliebige Schichtdicken erwartet werden dürfen. Mit Hilfe des Normvalenzsystems wird sodann berechnet, welche Helligkeit Y eine Farbe haben würde, die das eben berechnete Spektrum zeigt.

Damit war das Mittel gegeben, diejenige Schichtdicke rechnerisch durch Iteration zu bestimmen, bei der das Deckvermögenskriterium $Y_s/Y_w = 0.98$ erfüllt ist. Dies „spektrale Prinzip“ ist der Schlüssel für die Behandlung von solchen Testmethoden, die auf der visuellen Beurteilung eines Angeleichs von zwei Farbabzügen beruhen (siehe auch Farbstärkebestimmung in Abschnitt 3.2). In der Folgezeit sind noch Verbesserungen angebracht worden, besonders durch Einführung eines noch eben tolerierbaren Farbabstandes (z. B. 1 ANE) als Deckvermögenskriterium und durch den Einsatz von elektronischen Rechenmaschinen^[46].

4. Schluß

Es wurde versucht, die optischen Eigenschaften von Pigmenten anhand ihrer theoretischen Grundlagen und der Methoden ihrer Prüfung darzustellen und aufzuzeigen, welche Probleme – trotz großer Erfolge im letzten Jahrzehnt – noch nicht befriedigend gelöst sind. Dennoch scheint die Feststellung berechtigt, daß dank des CIE-Systems, des AN-Systems und der Kubelka-Munk-Theorie erfreuliche Fortschritte erzielt worden sind. Die den modernen Prüfmethoden zugrunde liegenden Vorstellungen haben einen beträchtlichen Schwierigkeitsgrad, der im komplexen System Lichtquelle/Probe/Auge/Gehirn begründet ist, das ja durch die Bestimmungsmethoden simuliert werden soll. Aus der Notwendigkeit zur Simulation dieses verwickelten Systems gewinnt man die Einsicht, daß weitere Fortschritte in Zukunft nur noch erreichbar sind, wenn neue Fragen noch höheren Schwierigkeitsgrades angegangen werden. Von sogenannten „einfachen“ Bestimmungsmethoden, wie sie von Zeit zu Zeit in der Literatur auftauchen, ist deshalb keine Lösung der Probleme zu erwarten, sondern vielmehr von der Verbesserung unserer Kenntnisse und Einsichten in die kybernetischen und physikochemischen Prinzipien bei der Perzeption optischer Reize durch Auge und nachgeschaltete Organe. Der bisweilen erhobene Einwand gegen die neuen Methoden und die weitere Entwicklung, – der Rechenaufwand sei zu hoch, – entbehrt seiner Grundlage, seitdem preiswerte und leistungsfähige Tischrechner zur Verfügung

stehen, die die Rechenarbeit in Sekundenschnelle erledigen. Damit wird eine wesentliche Voraussetzung für die Fortschritte auf diesem Gebiet angesprochen: das ist die erstaunliche Entwicklung auf dem Gebiet der Computertechnik der letzten Jahre, die ein Farbenmeß- und Prüflabor heutigen Zuschnitts überhaupt erst in die Lage versetzt, Prüfaufgaben von derartiger Komplexität zu objektivieren und Prüfungen der beschriebenen Art in vernünftigen Zeiten rationell durchzuführen.

Eingegangen am 2. Juli 1975 [A 82]

- [1] W. Noll, R. Holm u. L. Born, *Angew. Chem.* 87, 639 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Heft 9 (1975).
- [2] G. Lincke, *Farbe + Lack* 75, 632 (1969).
- [3] H. G. Völz: XI. Fatipecc-Kongreß 1972. Ariminum, Mailand 1972, S. 43.
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Leipzig)* 63, 397, 427, 481 (1920); M. Born, *Naturwissenschaften* 50, Nr. 2, 3 (1963).
- [5] W. Schultze: *Farbenlehre und Farbmessung*. 7. Aufl. Springer, Berlin 1966.
- [6] A. Berger u. A. Brockes, *Bayer-Farben-Revue, Sonderheft* 3/1 (1971).
- [7] I. Newton: *Opticks*. Innys, London 1704–1730 (Neuauflage durch McGraw-Hill, New York 1931).
- [8] T. Young, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 92, 12 (1802).
- [9] H. Grassmann, *Ann. Phys. (Leipzig)* 89, 69 (1853).
- [10] G. Wald, *Angew. Chem.* 80, 857 (1968).
- [11] H. v. Helmholtz: *Handbuch der physiologischen Optik*. Voss, Leipzig 1911.
- [12] W. D. Wright, *Trans. Opt. Soc. London* 30, 141 (1928/29).
- [13] H. Guild, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 230, 149 (1931/32).
- [14] K. Steinbuch: *Automat und Mensch*. Springer, Berlin 1971, 4. Aufl., S. 200 ff.
- [15] N. Mayer, *Farbe*, im Druck.

- [16] G. Wyszecki: *Farbsysteme*. Musterschmidt, Göttingen 1960, S. 81 ff.
- [17] A. H. Munsell: *Atlas of the Munsell Color System*. Wadsworth-Howland, Boston 1915.
- [18] M. Richter, *Farbe* 1, 85 (1953).
- [19] E. Q. Adams, *J. Opt. Soc. Am.* 32, 168 (1942).
- [20] D. Nickerson u. K. F. Stultz, *J. Opt. Soc. Am.* 34, 550 (1944).
- [21] R. L. de Valois: *Internat. Farbtagung „Color 69“*, Tagungsbericht. Musterschmidt, Göttingen 1970, Bd. 1, S. 29.
- [22] A. Reule, *Farbe* 23, 17 (1974).
- [23] L. Gall, *Farbe + Lack* 79, 279 (1973).
- [24] P. Kubelka u. F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12, 539 (1931).
- [25] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38, 448 (1948).
- [26] G. Kortüm: *Reflexionsspektroskopie*. Springer, Berlin 1969.
- [27] H. G. Völz: VI. Fatipecc-Kongreß 1962. Kongreßbuch. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 98.
- [28] S. Chandrasekhar: *Radiative Transfer*. Clarendon Press, Oxford 1950.
- [29] P. S. Mudgett u. L. W. Richards, *J. Paint Technol.* 45, 586 (1973).
- [30] A. Brockes, *Farbe* 9, 53 (1960).
- [31] H. G. Völz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 71, 326 (1967).
- [32] G. Mie, *Ann. Phys.* 25, Serie 377 (1908).
- [33] W. Jaenicke, *Z. Elektrochem.* 60, 163 (1956).
- [34] A. Brockes, *Optik (Stuttgart)* 21, 550 (1964).
- [35] E. Fritzsche, *Farbe + Lack* 80, 731 (1974).
- [36] H. G. Völz, *Farbe*, im Druck.
- [37] D. L. MacAdam, *TAPPI* 38, 78 (1955).
- [38] W. Grassmann u. H. Clausen, *Dtsch. Farben-Z.* 7, 211 (1953).
- [39] A. Berger u. H. H. Weber, *Farbe + Lack* 65, 228 (1959).
- [40] L. Gall: IX. Fatipecc-Kongreß 1968. Kongreßbuch. *Chimie des Peintures*, Brüssel 1968, Sect. 1, S. 34.
- [41] L. Gall: *Internat. Farbtagung „Colour 73“*. Hilger, London 1973, S. 153.
- [42] H. Rechmann u. F. Vial, *Farbe + Lack* 74, 233 (1968).
- [43] G. Kämpf u. H. G. Völz, *Farbe + Lack* 77, 629 (1971).
- [44] H. G. Völz, *Farbe* 19, 231 (1970).
- [45] H. G. Völz, VII. Fatipecc-Kongreß 1964, Kongreßbuch. Verlag Chemie Weinheim 366; *Farbe + Lack* 71, 725 (1965).
- [46] L. Gall, *Farbe + Lack* 72, 955, 1073 (1966).

Nachweis von Fragment-Genesen im Massenspektrometer: DADI-Massenspektrometrie als Hilfsmittel zur Strukturanalyse organischer Verbindungen

**Neue analytische
Methoden (3)**

Von Urs Peter Schlunegger[*]

Die „Direct Analysis of Daughter Ions“ (DADI) ist in handelsüblichen Massenspektrometern mit inverser Nier-Johnson-Geometrie durchführbar. DADI-Messungen erlauben den experimentellen Nachweis der konsekutiven Bildung von Molekül-Fragmenten (Fragment-Genese). Die Kenntnis der Fragment-Genese ermöglicht dem Chemiker nicht nur, Fragmentierungszüge von Molekül-Ionen zu klären, sondern liefert Strukturinformationen über im Massenspektrometer gebildete Fragmente. In Verbindung mit der klassischen Massenspektrometrie erleichtern diese Informationen die Strukturbestimmung von Verbindungen, die Analyse von Gemischen, die Sequenzanalyse periodisch aufgebauter Moleküle – zum Beispiel Oligopeptide – und das Studium von Umlagerungsreaktionen im Massenspektrometer.

1. Einleitung

Die Direct Analysis of Daughter Ions (DADI) wurde erstmals von Maurer et al. im Mai 1971^[1] vorgestellt. Im November desselben Jahres publizierten Beynon und Cooks die gleiche Methode unter dem abgekürzten Namen MAIKES (Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry)^[2]. Beide Bezeichnungen versuchen, das Wesen der Methode zu charakterisieren – der Beynonsche Begriff mehr vom theoretischen Standpunkt

aus. Die Abkürzung DADI-MS erscheint dem Praktiker leichter verständlich, weshalb sie hier im weiteren gebraucht werden soll. Da die DADI-Massenspektrometrie relativ jung ist und dem Chemiker noch wenig vertraut sein dürfte, sei ihre potentielle Einsatzmöglichkeit am Fall des 3-Methyl-4-phenyl-2-butanons (Abb. 1) demonstriert. Das klassische Massenspektrum dieser Verbindung (Abb. 2a) ist in einem weit verbreiteten Lehrbuch der organischen Chemie^[4] als Paradebeispiel wiedergegeben. In der Diskussion der Zusammenhänge zwischen Struktur und Massenspektren wird dort das Fragment-Ion bei $m/e = 147$ ($M^+ - 15$) als Produkt einer Abspaltung der zur Carbonylgruppe α -ständigen Methylgruppe bezeichnet (Abb. 1: Bruchstelle a). Bei näherer Betrachtung stellt sich

[*] Priv.-Doz. Dr. U. P. Schlunegger
Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-3000 Bern 9, Freiestrasse 3 (Schweiz)