

## PRO EXPERIMENTIS

## Exakte Färbmethode für Farbversuche

Für die Aufstellung eines Farbkreises benötigten wir ein rasch und sicher arbeitendes Verfahren zur Bereitung einer grossen Anzahl feinst abgestufter Farbmuster. Am einfachsten schienen Tauchfärbungen auf Papier, da sich Farbstofflösungen in jedem Verhältnis mischen und mit Hilfe von Büretten und dergleichen leicht dosieren lassen.

Wie schon OSTWALD verwandten wir zunächst ungeleimtes weisses Papier (Becherkarton Nr. F 2345, Papierfabrik Balsthal) in Form von 8 cm breiten und 35 cm langen Streifen, die wir durch auf 60° vorgewärmte, neutrale, wässrige Lösungen saurer Farbstoffe zogen und im Trockenschrank bei 70° trockneten. Auf diese Weise stellten wir einen über 400teiligen Farbkreis her, der als Grundlage für unser besonderes Teilungsverfahren diente<sup>1</sup>. Der Wunsch nach möglichst reinen Färbungen zwang zur Verwendung zum Teil recht unechter Farbstoffe. Ihre Echtheit auf Papier ist besonders gering, da sie keine eigentliche Bindung mit der Zellulosefaser eingehen. Sehr störend erwies sich die Wasserempfindlichkeit, beobachteten wir doch beträchtliche Farbtonverschiebungen, besonders im violetten Gebiet, in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit.

Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man das Papier mit einer Gelatineschicht versieht und es im angesäuerten Bad ähnlich wie Wolle färbt. Nun tritt echte Färbung ein, und die Farbstoffkonzentration kann gegenüber Tauchfärbungen auf etwa 1/10 erniedrigt werden.

Die Erzielung egalier Färbungen erfordert eine Reihe von Vorsichtsmassregeln. Um eine homogene Gelatineschicht zu erzielen, liessen wir uns von der Typon AG. für photographische Industrie auf einem speziellen matt-weissen<sup>2</sup> Photokarton von 240 g/m<sup>2</sup> maschinell eine Schicht auftragen, die neben 15 g/m<sup>2</sup> Gelatine noch 12 g/m<sup>2</sup> Reißstärke zur Mattierung enthielt und mit Formalin gehärtet war.

Genauestes Innehalten der Färbebedingungen ist unerlässlich. Zum Färben benutzten wir eine Kristallisierschale von 22 cm Durchmesser. Die einer Präzisionsbürette (100 cm<sup>3</sup>) bzw. -pipette entnommene Farbstofflösung wird im Messkolben nach Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> 6%iger Schwefelsäure und 10 cm<sup>3</sup> 6%iger Glaubersalzlösung auf 200 cm<sup>3</sup> verdünnt und in der mit einem Uhrglas bedeckten Kristallisierschale in einem mittels Thermostats konstant auf 75° gehaltenen Wasserbad erwärmt. Nach 12 min erreicht die Temperatur der Färbelösung 69° und steigt innerhalb der nächsten 15 min nicht über 70°. Man benützt dieses Intervall zum Färben, legt das Papier der Grösse 11,5 × 17,4 cm = 200 cm<sup>2</sup> für genau 10 min ein und bewegt die bedeckte Schale durch leichtes Neigen nach allen Seiten. Anschliessend spült man 1/2 min in kaltem, destilliertem Wasser, fliesst zwischen Filtrierpapier ab und lässt an der Luft trocknen.

Die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens erwies sich als so gut, dass von den mit dem Hardy-Spektrophotometer ausgemessenen Remissionskurven einer 5fach wiederholten Ausfärbung nur eine sichtbare Abweichungen aufwies.

Für die Herstellung unseres neuen, möglichst gesättigten Farbkreises war zunächst die minimale Zahl der

erforderlichen Farbstoffe festzustellen. OSTWALD benutzte für seine Zwecke 7 saure Farbstoffe<sup>1</sup>. Wir überzeugten uns aber davon, dass sich bei den Mischversuchen der Abstand benachbarter Farbtöne als zu gross erweist und die Sättigung der Mischfarben, meist unter mehr oder weniger deutlicher Schwärzung, abnimmt. Auch das grosse Intervall zwischen gelben und blaugrünen Färbungen kann nur unter einer gewissen Entsättigung der grünen Mitteltöne überbrückt werden. Hier schalteten wir ein aus den Komponenten ermischtes, konzentriertes Zwischengrün ein. Die von uns verwendeten sauren Farbstoffe gehören zur Klasse der Azofarbstoffe (Az), der Triphenylmethanfarbstoffe (T), der Antrachinonfarbstoffe (An) und der Chinolinfarbstoffe (C).

Nach dem Farbkreis geordnet waren es die zwölf folgenden:

- I Chinolingelb (C)
- II Tartrazin (Az)
- III Orange II (Az)
- IV Papierrot PSNR (Az)
- V Fullacidrot 3B (Az)
- VI Alizarinechtrubin 4B (An)
- VII Brilliantalazarinechtviolett 6R (An)
- VIII Säureviolett 5B (T)
- IX Brilliantensäureblau G (T)
- X Kitonblau AR (T)
- XI Benzylgrün B (T)
- XII Kitonechtgrün V (T)

Die vier ersten Vertreter wurden schon von OSTWALD empfohlen. Trotz der vielen bekannten Farbstoffe ergibt die systematische Erprobung noch auffällige Lücken im Farbkreis.

Von den 12 Grundfarbstoffen sowie vom Zwischengrün (XIII) wurden Verdünnungsreihen ausgefärbt unter geometrischer Abnahme der Konzentration um den Faktor 0,75. Bei einer Ausgangskonzentration von 0,6 g Farbstoff/Liter der Färbelösung war nach 30 Verdünnungen die Farbe des reinen Papiers nahezu erreicht, meistens konnten wir uns jedoch mit 20 Stufen begnügen (vgl. Abb. 3).

Interessant ist der Vergleich zwischen Verdünnungsreihe und Erschöpfungsreihe. Letztere kommt durch wiederholtes Färben von neuen Papierstücken in den jeweils verbleibenden Restbädern zustande. Die Farbtiefe nimmt dabei je nach dem Aufzugsvermögen in grösseren oder kleineren, nicht konstanten Stufen ab, entsprechend Verdünnungen um Faktoren von 0,3 bis 0,9. Der Farbton bleibt bei einheitlichen Farbstoffen in beiden Reihen übereinstimmend, während sich Gemische, auch Isomerengemische, meistens durch Farbtonverschiebungen zwischen konzentrationsgleichen Erschöpfungs- und Verdünnungsstufen zu erkennen geben.

Zur Festlegung des farbigen Eindrucks der Ausfärbungen haben wir verschiedene Wege beschritten. Hier seien nur zwei angeführt, ein mehr überschlagsmässiger einerseits, ein exakterer andererseits.

Zunächst bestimmten wir mit dem Stufenphotometer von ZEISS und der K-Filter-Serie Remissionsminimum und -maximum der Ausfärbungen. Trägt man diese auf Bariumsulfat als Standardweiss<sup>2</sup> bezogenen Werte log-

<sup>1</sup> K. MIESCHER, *Helv. physiol. Acta* 6, C 12–13 (1948); *Verhandl. Schweiz. naturforsch. Ges.* 1949, 125; *Chimia* 3, 243 (1949).

<sup>2</sup> Mit leichtem Gelbstich, siehe Abbildungen 2a, b und 3.

<sup>1</sup> Siehe zum Beispiel W. OSTWALD, *Physikalische Farbenlehre*, Bd. 2, 2. Aufl. (Verlag Unesma, Leipzig 1923), S. 249; *Farbkunde, Chemie und Technik der Gegenwart* (Verlag S. Hirzel, Leipzig 1923), S. 234. Für entsprechende Angaben aus dem Wilhelm-Ostwald-Archiv in Grossbothen, Sachsen (Frl. GRETHE OSTWALD), sind wir besonders dankbar.

<sup>2</sup> K. MIESCHER und R. ROMETSCH, *Exper.* 6, 302 (1950).

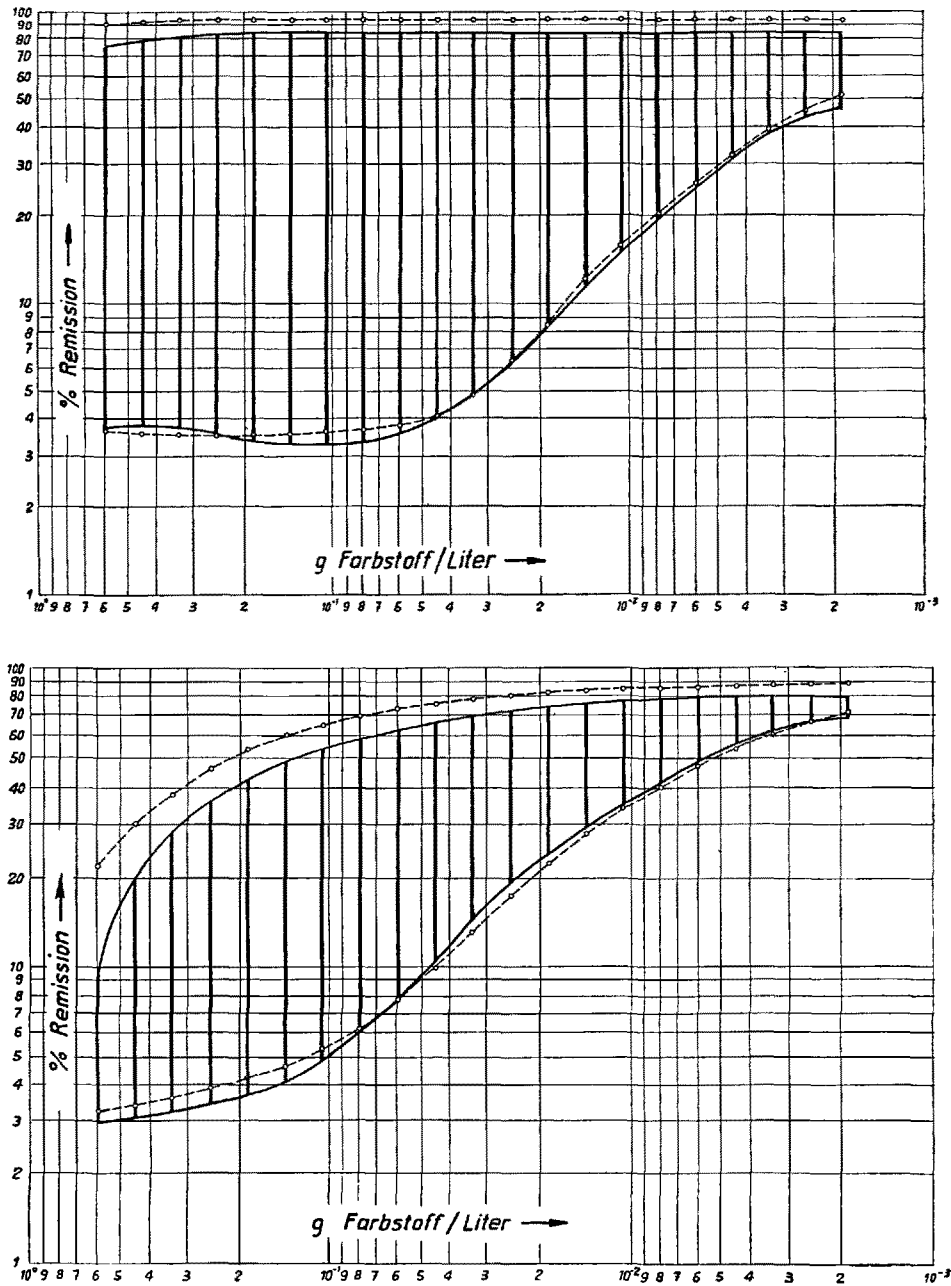


Abb. 1a und b. Remissionsminima und Maxima der Verdünnungsstufen von *Papierrot PSNR* (a) und *Kitonechtgrün V* (b). Ausgezogene Kurven: Messung mit Zeißischem Stufenphotometer. Gestrichelte Kurven: Messung mit Hardy-G.E.-Spektrophotometer. (Der grössere Durchlassbereich der Stupho-Filter gegenüber dem Monochromator des Spektrophotometers bedingt systematische Unterschiede zwischen den beiden Messungen; unterhalb etwa 5% Remission treten Fehler an beiden Instrumenten auf.)

arithmisch auf, so erhält man ein gutes Bild des Farbverlaufs (Abb. 1). Die Länge der senkrechten Stäbe, der Verbindungslinie von Minimum und Maximum, gibt nämlich ein ungefähres Mass für die Sättigung, die obere Lücke für den Schwarzanteil und die untere für den Weissanteil der betreffenden Farbe<sup>1</sup>. Wie schon OSTWALD bemerkte, ist der Unterschied zwischen kalten und warmen Farben beträchtlich. Einem Minimum von etwa 4% entspricht ein Remissionsmaximum gelber und roter Farben von über 90%, Blau und Grün hingegen errei-

chen bestenfalls als 40–50%, entsprechend einem «natürlichen» Schwarzgehalt (nach OSTWALD) von etwa 50%.  
Später gingen wir dazu über, sämtliche Verdünnungsstufen mit dem selbstregistrierenden Spektrophotometer nach HARDY auszumessen und die erhaltenen Remissionskurvenscharen (in Abbildung 2 für *Papierrot PSNR* und *Kitonechtgrün V* wiedergegeben) nach der Auswahlordinatenmethode zu integrieren. Die für Normalbeleuchtung E erhaltenen trichromatischen Normfarbwerte sind in Abbildung 3 durch Eintragen in ein rechtwinkliges IBK.-Dreieck dargestellt. Man ersieht daraus, dass in keiner der Verdünnungsreihen der Farbton im

<sup>1</sup> K. MIESCHER, Z. Sinnesphysiol. 57, 101 (1925); Z. techn. Physik 11, 233 (1930).

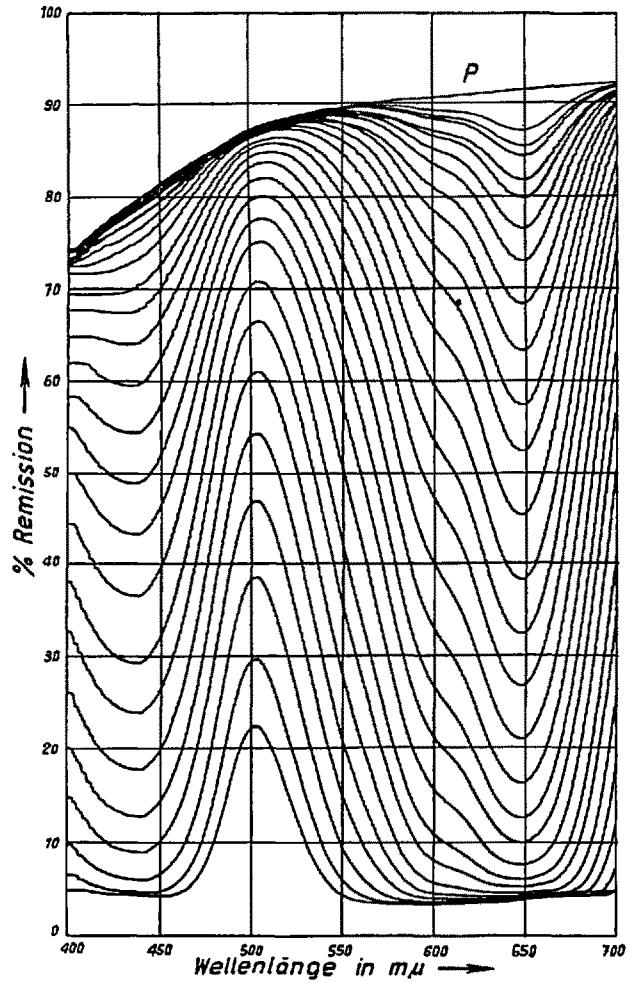
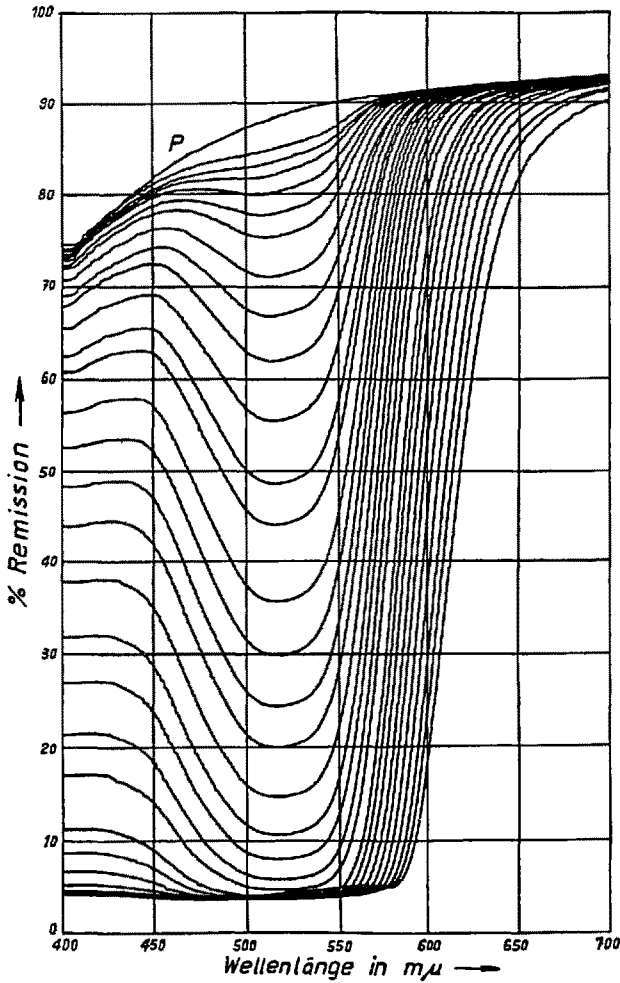
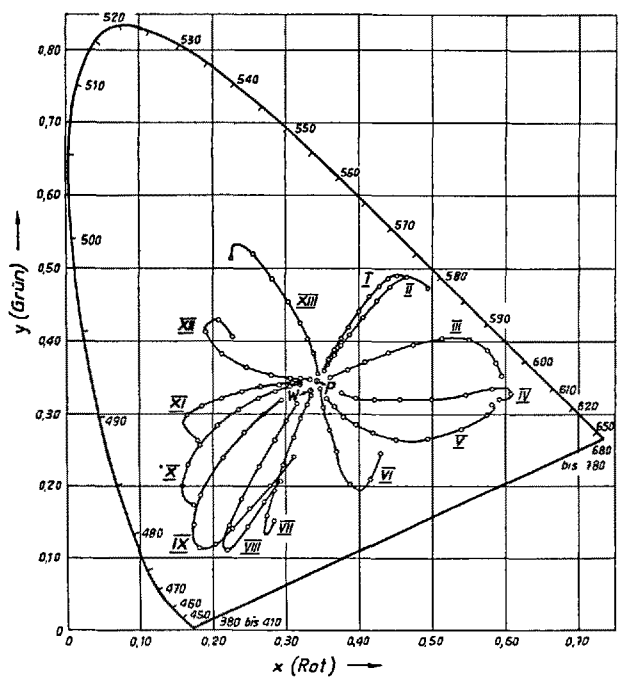


Abb. 2a und b. Remissionskurven der Verdünnungsstufen von *Papierrot PSNR* (a) und *Kitonechgrün V* (b). P = Kurve des gelatinier-ten Papiers vor dem Färben.



reizmetrischen Sinne konstant bleibt. Konzentrierte Ausfärbungen, besonders kalter Farben, sehen schwärzlich aus; bei der Verdünnung werden die Färbungen stets heller, die Sättigung nimmt bis zu einem Maximum zu, dann unter Eintritt von Verweisslichung wieder ab (siehe auch Abb. 1 b).

Über weitere Darstellungs- und Bezeichnungsweisen der Farben, besonders über die Ergebnisse unserer Kreisteilung, werden wir im Zusammenhang später berichten.

R. ROMETSCH und K. MIESCHER

Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, den 1. Juni 1953.

Summary

For large scale colour experiments a standard dyeing process has been developed using acid dyes and white paper coated on one side by a layer of gelatine. Graphical methods to specify the colour are being used.

Abb. 3. Farborte im IBK.-Dreieck der Verdünnungsstufen von 12 Grundfarbstoffen (I bis XII) und von Zwischengrün (XIII), bezogen auf Normalbeleuchtung E. Verdünnungsfaktor 0,75 (nur jede 2. Stufe ist auf den Verdünnungskurven als Punkt hervorgehoben). W = Weisspunkt der Normalbeleuchtung E. P = Farbort des ungefärbten Papiers.