

# Informations - Informationen - Informazioni - Notes

## STUDIORUM PROGRESSUS

### Der Optimalfarbzug als Konzentrationsreihe eines idealen Farbstoffes

Von R. ROMETSCH, M. THÜRKAUF und K. MIESCHER, Basel\*

Im Laufe unserer Vorarbeiten zur Gewinnung eines symmetrisch gestuften Farbkreises wählten wir eine Reihe von Farbstoffen aus, die besonders «reine» Färbungen ergeben, und stellten jeweils ganze Konzentrationsreihen her, worüber wir vor einiger Zeit kurz berichteten<sup>1</sup>.

Da es sich bei näherer Untersuchung zeigte, dass die erzielten Farbreihen auf Zusammenhänge von allgemeinerem Interesse hindeuten, haben wir unsere früheren Beobachtungen in mehrfacher Hinsicht ergänzt und erweitert.

Nachfolgend geben wir in einem ersten Teil eine Weiterentwicklung und Ergänzung der farbmetrischen Unterlagen, während in einem zweiten Teil die experimentellen Ergebnisse dargelegt und gedeutet werden.

#### I. Farbmetrische Grundlagen

a) *Bisherige Ergebnisse.* Die zweckmässigste Form der Wiedergabe des Farbeindrucks ist immer noch umstritten, trägt doch eine jede Kompromisscharakter. Auf *mischmetrischem* Gebiet hat sich die Darstellung in der trichromatischen C.I.E.-Farbtafel eingebürgert. Wir selbst haben davon Gebrauch gemacht. Da aber wichtige Beziehungen unberücksichtigt bleiben, wiesen wir kürzlich erneut auf das auf OSTWALD zurückgehende Vollfarbsystem hin, wonach sich jede Farbe als anteilige Mischung einer Rein- oder Vollfarbe bestimmten Farbtons mit Weiss und Schwarz gemäss der allgemeinen Farbgleichung

$$w + s + v = 100 \quad (1)$$

darstellen lässt<sup>2</sup>. Auch zeigten wir, wie diese «Ostwaldkoordinaten» in einem gesetzmässigen Zusammenhang mit den sogenannten «Helmholtzkoordinaten» Farbton, Sättigung und Vollfarbdruck (Bezugshelligkeit) stehen.

Nun ist es aber bekannt, dass das Vollfarbsystem nicht ohne negative Koordinaten auskommt, soll die gesamte Mannigfaltigkeit der Körperfarben erfasst werden. Da die Vollfarben bloss einen Spezialfall der Optimalfarben darstellen, wurde wiederholt der Vorschlag gemacht<sup>3</sup>, diese für die Farbkennzeichnung zu verwenden. RICHTER<sup>4</sup> benutzte sie in der Tat als Grundlage für das deutsche DIN-Farbensystem, worin die Farben nach Farbton, Sättigungsstufe und Dunkelstufe vorwiegend stufenmetrisch geordnet sind, und der Optimalfarbe selbst jeweils die Dunkelstufe 0 zugeschrieben wird.

Kürzlich hat RICHTER unter Hinweis auf unsere vorangehende Arbeit gezeigt, dass zwischen den Ostwald- und den DIN-Masszahlen relativ einfache formelmässige Zu-

sammenhänge bestehen<sup>5</sup>. Dieses Beziehungssystem werden wir nachfolgend noch ausbauen und verallgemeinern, weil dies zum besseren Verständnis unserer praktischen Ergebnisse dient. Dabei beschränken wir uns wiederum auf die Darlegung der rein mischmetrischen Verhältnisse, da deren vollständige Abklärung der stufenmetrischen Betrachtung voranzugehen hat.

b) *Der Optimalfarbzug.* Nach SCHRÖDINGER<sup>6</sup> besitzen Farben, deren Spektren höchstens zwei Sprungstellen zwischen 0 und 1 aufweisen, Optimalcharakter. Unter den Optimalfarben gleichen Farbtons kommt der Vollfarbe der grösste Gehalt an «Reinfarbe» zu und dient deshalb als Einheitsmass für den Anteil an Rein- oder Vollfarbe. Wie LUTHER<sup>7</sup> zeigte, umschliesst der Zug der Optimalfarben das (mischmetrisch) farbtongleiche Dreieck von Schwarz S über die Vollfarbe V bis zu Weiss W, wobei das Ausmass der Ausbuchtung je nach Farbton wechselt. Bemerkenswert ist die Punktsymmetrie komplexerter Optimalfarbpaare in bezug auf mittleres Grau<sup>8</sup>.

Als Koordinaten zur Wiedergabe der Optimalfarbzüge verwendete LUTHER Farbmoment und Helligkeit (Hellbezugswert nach RICHTER), und spätere Autoren sind ihm hierin gefolgt. Da aber Farbmoment und Helligkeit der Vollfarben je nach Farbton variieren, entstehen ganz verschieden gestaltete farbtongleiche Dreiecke. Wir ziehen die Darstellung in übereinstimmend gleichseitigen oder gleichschenkligen<sup>9</sup> Dreiecken vor, da dies erlaubt, uns besonders interessierende Zusammenhänge klarer hervortreten zu lassen.

Zur Ermittlung der Grenzwellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  der spektralen Banden der Optimalfarben sowie der «zentrierten» trichromatischen Normfarbwerte  $X_0$ ,  $Y_0$  und  $Z_0$ <sup>10</sup> bedienten wir uns einer Tabelle der aufsummierten Normfarbwerte<sup>11</sup>. Bedeuten, wie üblich,  $A_0$ ,  $B_0$  und  $C_0$  bzw.  $a_0$ ,  $b_0$  und  $c_0$  die nach abnehmender Grösse geordneten Normfarbwerte bzw. Farbwertanteile der Optimalfarben, so durfte der charakteristische oder dominierende Wellenlänge  $\lambda_{d12}$  einer Optimalfarbe bestimmende Farbtonquotient

$$q = \frac{B_0 - C_0}{A_0 - C_0} = \frac{b_0 - c_0}{a_0 - c_0} \quad (2)$$

innerhalb einer Optimalfarbreihe nicht mehr als  $\pm 0,0005$  vom Mittel abweichen<sup>13</sup>.

<sup>5</sup> M. RICHTER, Die Farbe 6, 49 (1957).

<sup>6</sup> E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik 63, 397, 481 (1920).

<sup>7</sup> R. LUTHER, Z. techn. Physik 12, 540 (1927).

<sup>8</sup> Siehe hierzu Abb. 3 bis 6, insbesondere auch die schöne Darlegung des Optimalfarbenproblems durch C. DOLLAND, Die Farbe 5, 113 (1956).

<sup>9</sup> Besonders praktisch bei Benützung von Millimeterpapier.

<sup>10</sup> Die Verwendung «zentrierter» Normfarbwerte bzw. -anteile wird in dieser Arbeit vorausgesetzt und daher auf den früher von uns vorgeschlagenen Zentrierungsindex \* verzichtet.

<sup>11</sup> Dagegen empfiehlt sich die graphische Verwendung der Summenkurve der Farbmomente nach LUTHERS Vorschlag weniger, da ihr teilweise flacher Verlauf zu erheblichen Ablesefehlern führen kann. (So erwiesen sich die DIN-Werte der Optimalfarben der DIN-Farbtafel 6164, Blatt 1, für unsere Zwecke in gewissen Gebieten als zu ungenau.)

<sup>12</sup> Darunter wird hier stets die Wellenlänge der im Farbton gleichen Spektralfarbe verstanden.

<sup>13</sup> Von MAC ADAM, J. opt. Soc. Amer. 25, 361 (1935), angegebene trichromatische Optimalfarbkoordinaten sind nicht für gleiches  $\lambda_d$  berechnet und auch nicht zentriert. Über eine interessante graphische Bestimmung berichtete kürzlich E. HELLMIG, Die Farbe 5, 137 (1956).

\* Physikalische Anstalt der Universität und Forschungslaboratorium der CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

<sup>1</sup> R. ROMETSCH und K. MIESCHER, Exper. 9, 307 (1953).

<sup>2</sup> R. ROMETSCH und K. MIESCHER, Exper. 11, 79 (1955).

<sup>3</sup> S. RÖSCH, Physikal. Z. 29, 83 (1928); Fortschr. Min. Krist. Petr. 13, 144, 171 (1929).

<sup>4</sup> M. RICHTER, Die Farbe 1, 85 (1952); 2, 137 (1953).



Ordnet man die komplementären Optimalfarbzüge um  $SW$  als Achse an, so entsteht ein neuer Farbkörper, der mit dem OSTWALDSchen Farbdoppelkegel die hori-

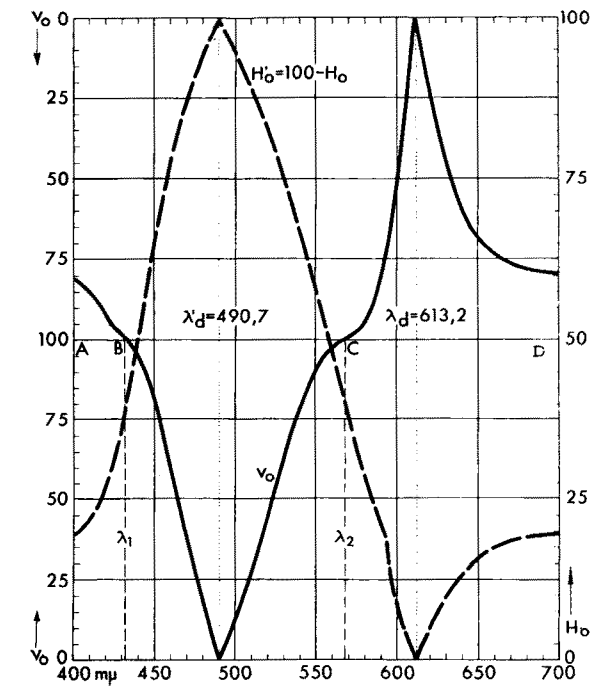


Abb. 7. Lage der Grenzwellenlängen der in Abb. 5 dargestellten komplementären Optimalfarbzüge in Abhängigkeit von Vollfarbanteil und Hellbezug.

zontale, kreisrunde Grundfläche, mit dem LUTHER-NYBERGSchen Farbkörper die unterschiedlich überwölbten Mantelflächen bei erhaltener Punktsymmetrie teilt.

Abbildung 7 zeigt für die beiden kompensativen Farbtöne  $\lambda_d = 613,2 \text{ m}\mu$  (rot) und  $\lambda'_d = 490,7 \text{ m}\mu$  (türkis) den Verlauf der Lage der Grenzwellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  der betreffenden Optimalfarbreihen in Abhängigkeit von ihrem Vollfarbanteil  $v_0$  bzw.  $v'_0$  und von ihrem Hellbezug  $H_0$  bzw.  $H'_0$ .

Die Vollfarbanteile komplementärer, sich zum Gesamtspektrum ergänzender Farbpaaire sind sich gleich, ihre Hellbezüge ergänzen sich zu 100%. So beträgt der Hellbezug der roten Vollfarbe mit den spektralen Gebieten  $AB$  und  $CD$  39,7% und der blaugrünen Gegen-vollfarbe mit dem spektralen Gebiet  $BC$  60,3%.

Von besonderem Interesse sind solche Farbreihen, die auf Verbindungslinien einer Optimalfarbe mit dem Schwarz- oder dem Weisspunkt liegen. Im ersten Fall handelt es sich um Farben gleicher «Weiß-Sättigung»  $t_w$  (Farbsättigung in bezug auf Weiss), im zweiten um Farben gleicher «Schwarz-Sättigung»  $t_s$  (Farbsättigung in bezug auf Schwarz). Für sie gelten die Gleichungen:

$$\begin{aligned} t_w &= 100 \frac{v}{w+v}; \\ t_s &= 100 \frac{v}{s+v}. \end{aligned} \tag{5}$$

Für Vollfarben ist  $t_w = t_s = 100\%$ . In Gebieten ausserhalb der  $SV$ -Seite des Vollfarbdreiecks ist  $t_w$ , ausserhalb der  $WV$ -Seite  $t_s$  grösser als 100%. Auch die geraden

Teilstrecken der Optimalfarbzüge der Abbildungen 4 und 5 entsprechen Farbreihen gleicher Weiss- bzw. Schwarz-Sättigung.

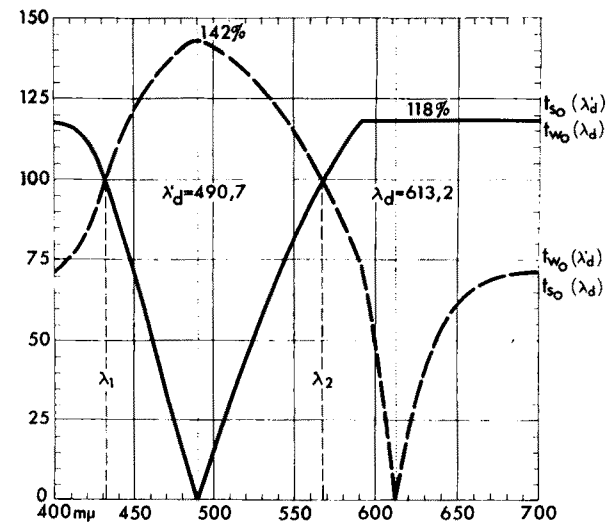


Abb. 8. Lage der Grenzwellenlängen der in Abb. 5 dargestellten komplementären Optimalfarbzüge in Abhängigkeit von Weiss- und Schwarz-Sättigung.

Abbildung 8 zeigt für dieselben Farbtöne wie in Abbildung 7 die Lage der Grenzwellenlängen komplementärer Optimalfarben in Abhängigkeit von  $t_w$  und  $t_s$ . Die Weiss-Sättigung der einen Optimalfarbe entspricht jeweils der Schwarz-Sättigung der komplementären Optimalfarbe. Im Gebiete des horizontalen Verlaufs von  $t_w$  oder  $t_s$  dient zweckmässig jeweils der andere Sättigungswert zur eindeutigen Kennzeichnung der betreffenden Optimalfarben.

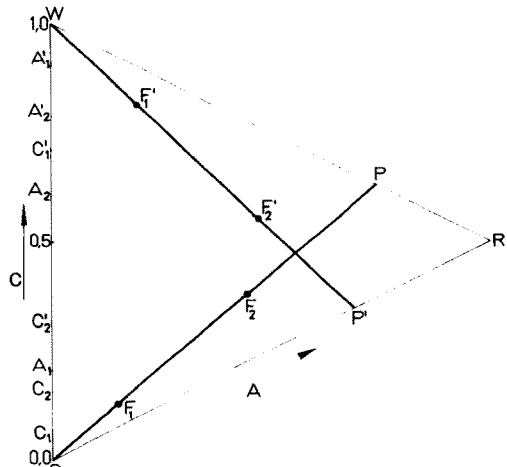


Abb. 9. Trichromatisches Reinfarbdreieck. Normfarbwertbeziehungen für Reihen gleicher Weiss- bzw. Schwarz-Sättigung.

Im trichromatischen farbtongleichen Dreieck Abbildung 9 mit den Eckpunkten  $S$ ,  $W$  und trichromatische Reinfarbe ( $R$ ) stellen  $F_1$  und  $F_2$  bzw.  $F'_1$  und  $F'_2$  auf  $SP$  bzw.  $WP'$  je 2 Farbpunkte auf Reihen gleicher trichromatischer Weiss-Sättigung<sup>16</sup> bzw. Schwarz-Sättigung

<sup>16</sup> Auch Farben gleicher Farbart oder gleichem spektralem Farbanteil.

dar. Für die Dreieckskoordinaten  $A$  bzw.  $A'$  und  $C$  bzw.  $C'$  dieser Farbpunkte gelten die Beziehungen<sup>17</sup>:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2} = \text{konst. und } \frac{1-A_1}{1-A_2} = \frac{1-C_1}{1-C_2} = \text{konst.}$$

Ganz allgemein folgt für Farben gleicher Weiss- bzw. Schwarz-Sättigung:

$$\left. \begin{aligned} X : Y : Z &= x : y : z = \text{konst.} \\ 1-X : 1-Y : 1-Z &= (1-Sx) : (1-Sy) : (1-Sz) = \text{konst.} \end{aligned} \right\} (6)$$

wobei  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  die Normfarbwerte,  $S$  ihre Summe und  $x$ ,  $y$  und  $z$  die Farbwertanteile der Farbpunkte dieser Reihen darstellen.

In der trichromatischen Farbtabelle besetzen Farbreihen gleicher Farbart ( $t_w = \text{konst.}$ ) bei gleichem Farbton nur einen Punkt, während Farben von konstantem  $t_s$  auf der Verbindungsstrecke zwischen dem Ort der Optimalfarbe und dem Unbuntpunkt liegen.

c) *Optimalfarbkoordinaten*. Wie aus den Abbildungen 7 und 8 hervorgeht, entsteht eine Folge von Optimalfarben mischmetrisch gleichen Farbtönen, wenn man das Gesamtspektrum, eventuell unter Überspringung der spektralen Lücke, bei Erhaltung der charakteristischen Wellenlänge  $\lambda_d$  immer mehr einengt. Der Vorgang entspricht einer zunehmenden Verdunkelung bei wachsender Weiss-Sättigung  $t_w$  der Farbe, der umgekehrte dagegen einer zunehmenden Aufhellung und Verweisslichung der anfangs spektralgesättigten Farbe unter Zunahme der Schwarz-Sättigung  $t_s$ . Wir bewegen uns auf dem Optimalfarbzug (Abbildung 10) von  $W$  über  $O_1$ ,  $V$ ,  $O_2$  nach  $S$  oder umgekehrt.

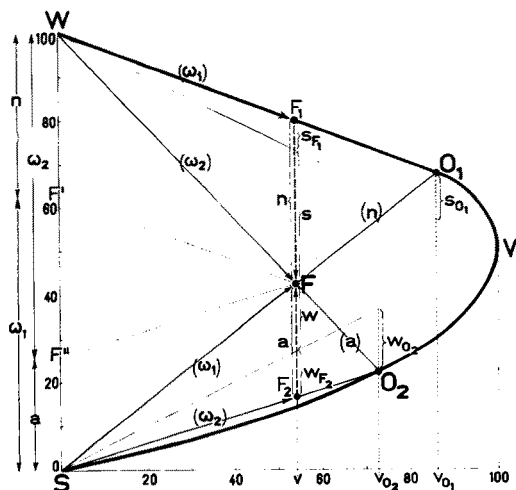


Abb. 10. Vollfarbdreieck. Beziehung zwischen Optimalfarb- und Vollfarbkoordinaten für die Türkisfarbe  $F$  ( $\lambda_d = 490,7 \text{ m}\mu$ ).

Eine Verdunkelung oder Schwärzung wird aber auch durch gleichmässige Verringerung der spektralen Intensität einer einzelnen Optimalfarbe, zum Beispiel von  $O_1$  unter Festhaltung der spektralen Sprungstellen, erreicht. Die entstehende Farbreihe folgt einem Strahl gleicher Weiss-Sättigung von  $O_1$  über die Farbe  $F$  in Ab-

bildung 10 nach  $S$ . Bezeichnen wir den prozentualen Anteil an Optimalfarbe  $O_1$  mit  $\omega_1$  und den prozentualen Verdunkelungsgrad mit  $n$  (Nigredo), so gilt in bezug auf die Farbe  $F$ :

$$\omega_1 + n = 100, \quad (7)$$

wobei für  $O_1$  selbst  $\omega_1 = 100$  und  $n = 0$  beträgt.

Umgekehrt wird eine wachsende Aufhellung und Verweisslichung auch erzielt, indem man zunehmende Anteile an Optimalfarbe durch weisses Licht ersetzt, wiederum unter Erhaltung der spektralen Sprungstellen. In diesem Fall bewegt man sich auf einem Strahl gleicher Schwarz-Sättigung, so zum Beispiel von  $O_2$  über  $F$  nach  $W$  in Abbildung 10. Bezeichnen wir den Anteil an Optimalfarbe  $O_2$  mit  $\omega_2$  und den Weissungsgrad mit  $a$  (Albedo), so folgt:

$$\omega_2 + a = 100. \quad (8)$$

In Abbildung 10 teilen die Punkte  $F$ ,  $F_1$  und  $F_2$  die Strecken  $SO_1$ ,  $WO_1$  und  $SW$  im Verhältnis  $\omega_1 : n$  und die Punkte  $F$ ,  $F_2$  und  $F'$  die Strecken  $WO_2$ ,  $SO_2$  und  $WS$  im Verhältnis  $\omega_2 : a$ . Behandelt man die Optimalfarbanteile sowie  $n$  und  $a$  wie Vektoren, die von  $S$  und  $W$  ausgehen, so ergibt sich der Farbpunkt  $F$  durch geometrische Addition der von  $S$  ausgehenden Vektoren ( $\omega_1$ ) und  $a$  wie auch der von  $W$  ausgehenden Vektoren ( $\omega_2$ ) und  $n$ . In  $F$  treffen sich die Resultanten  $SF$  und  $WF$  dieser Vektoradditionen, die wiederum  $\omega_1$  und  $\omega_2$  charakterisieren.

Unabhängig vom Bezugssystem muss die Kennzeichnung einer Farbe immer denselben Anteil an «Reinfarbmengende» ergeben. Rechnet man in Vollfarbeinheiten, so gilt für den Vollfarbanteil  $v$  der Farbe  $F$  in Abbildung 10:

$$v = \frac{v_{O_1}}{100} \omega_1 = \frac{v_{O_2}}{100} \omega_2, \quad (9a)$$

wobei  $v_{O_1}$  und  $v_{O_2}$  die Vollfarbanteile der Optimalfarben  $O_1$  und  $O_2$  bedeuten. Aus (9a) folgt unmittelbar:

$$\omega_1 : \omega_2 = v_{O_2} : v_{O_1}. \quad (9b)$$

Bedeutet  $w$  und  $s$  Weiss- und Schwarzanteil von  $F$ , sowie  $s_{O_1}$  und  $w_{O_2}$  entsprechende Anteile der Optimalfarben  $O_1$  und  $O_2$ , so ist nach Abbildung 10:

$$\left. \begin{aligned} n &= s + s_{F_1} \\ a &= w + w_{F_2} \end{aligned} \right\}, \quad (10)$$

wobei  $s_{F_1}$  und  $w_{F_2}$  sowie  $s_{O_1}$  und  $w_{O_2}$  an sich negative Werte darstellen. Aus Abbildung 10 folgt auch:

$$\left. \begin{aligned} s_{F_1} : s_{O_1} &= v : v_{O_1} \\ w_{F_2} : w_{O_2} &= v : v_{O_2} \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

Nach  $s_{F_1}$  und  $w_{F_2}$  aufgelöst und in (10) eingesetzt ergibt:

$$\left. \begin{aligned} n &= s + v \frac{s_{O_1}}{v_{O_1}} & s &= n - v \frac{s_{O_1}}{v_{O_1}} \\ a &= w + v \frac{w_{O_2}}{v_{O_2}} & w &= a - v \frac{w_{O_2}}{v_{O_2}} \end{aligned} \right\} \text{ oder: } (12)$$

<sup>17</sup> Siehe K. MIESCHER, Z. techn. Physik 11, 66 (1930). Der grösste Normfarbwert  $A$  ist identisch mit dem trichromatischen «Reinfarb- bezug». Der kleinste Normfarbwert  $C$  entspricht dem trichromatischen Weissanteil,  $A-C$  dem trichromatischen Reinfarbanteil.

wobei die Quotienten Konstanten darstellen.

Durch die Gleichungen (9) und (12) ist der Zusammenhang zwischen den verallgemeinerten Optimal- und den Vollfarbkoordinaten gegeben<sup>18</sup>.

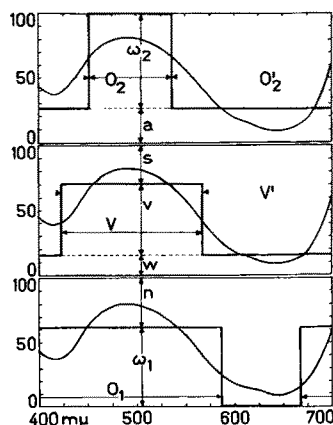


Abb. 11. Metamere Grenzspektren der Türkisfarbe  $F$  in Abb. 10.

Abbildung 11 zeigt, wie das Spektrum einer grünen Farbe  $\lambda_d = 490,7 \text{ m}\mu$  durch metamere Spektren ersetzt werden kann, die sich auf die Schwarzoptimale  $O_1$ , die Weissoptimale  $O_2$  oder die Vollfarbe  $I'$  beziehen<sup>19</sup>. Der Grenzcharakter der Optimalfarbkoordinaten und die Mittelstellung der Vollfarbkoordinaten treten dabei deutlich zutage<sup>20</sup>. Die Anteile von  $s$  und  $n$  sind umso kleiner und diejenigen von  $w$  und  $a$  umso grösser, je gesättigter die als Bezug dienende Reinfarbe ( $O_1$ ,  $O_2$  oder  $I'$ ) ist. Aus Abbildung 11 ist ferner ersichtlich, dass die Koordinaten  $a$  und  $n$  auch als Anteile der zu  $O_2$  und zu  $I'$  komplementären Farben  $O'_2$  und  $I'$ , gemäss der von uns früher entwickelten Gegenfarbenlehre, gedeutet werden können<sup>21</sup>, was übrigens bei vektorieller Darstellung ohne weiteres ersichtlich ist.

Aus (6) folgt ferner:

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 = 100 \quad \frac{X}{X_{O_1}} &= 100 \quad \frac{Y}{Y_{O_1}} = 100 \quad \frac{Z}{Z_{O_1}} \\ \omega_2 = 100 \quad \frac{1-X}{1-X_{O_2}} &= 100 \quad \frac{1-Y}{1-Y_{O_2}} = 100 \quad \frac{1-Z}{1-Z_{O_2}} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

wobei  $X, Y$  und  $Z$  die Normfarbwerte der Farbe  $F$ ,  $X_{O_1}, Y_{O_1}, Z_{O_1}$  sowie  $X_{O_2}, Y_{O_2}$  und  $Z_{O_2}$  diejenigen der Optimalfarben  $O_1$  und  $O_2$  bedeuten. Sind letztere bekannt, so erlauben die Gleichungen (13) die gegenseitige Transformation der Optimal- und der trichromatischen Koordinaten.

Die Optimalfarben wurden hier etwas ausführlicher behandelt, da sie nicht nur für den praktischen Teil unserer Arbeit von Bedeutung sind, sondern auch in der

Reproduktionstechnik und in der Filtertheorie wachsendes Interesse finden.

Das DIN-System von RICHTER nimmt nur auf die Weiss-Optimalen Bezug, dabei entspricht der Weiss-optimalanteil  $\omega_1$  der sogenannten Relativhelligkeit  $h = A/A_0$  nach RICHTER<sup>22</sup>, während die Nigredo  $n$  in Beziehung zur «Dunkelstufe» steht. Es wäre zweifellos von Interesse, auch die Bedeutung der Schwarzoptimalen und der Albedo, also von  $\omega_2$  und  $a$ , im Rahmen des DIN-Systems zu untersuchen.

d) *Optimalgleiche und optimalanalogue Farbreihen.* In praktischer Hinsicht sind Farbreihen von Interesse, die durch affine Transformation aus dem Optimalfarbzug hervorgehen. So sind in Abbildung 12 Kurvenscharen gleicher Nigredo und gleicher Albedo bzw. gleichen Schwarzoptimal- bzw. gleichen Weissoptimalfarbanteils für das komplementäre Farbpaar der Abbildung 5 dargestellt<sup>23</sup>. Dabei geht jeweils eine albedo- bzw. nigredogleiche Reihe des einen Farbtönen in eine nigredo- bzw. albedogleiche Reihe des kompensativen Farbtönen über.

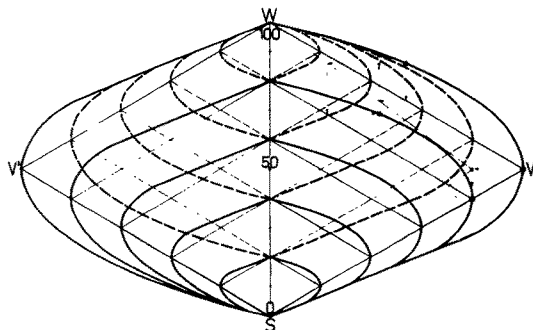


Abb. 12. Farbreihen gleicher Nigredo (—) und gleicher Albedo (---) in komplementären Vollfarbdreiecken. Hilfskonstruktion für die affine Transformation.

Im Grenzfall, wenn der Optimalfarbzug mit den Dreiecksseiten zusammenfällt, gehen die Nigredo- und Albedogleichen in die zur  $W'$ - oder  $S'$ -Seite des Vollfarbdreiecks parallelen Schwarz- bzw. Weissgleichen OSTWALDS über.

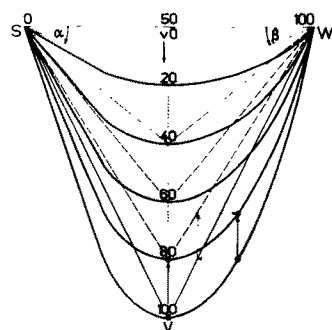


Abb. 13. An  $W$  und  $S$  aufgehängte, optimalanalogue Farbreihen (Rot.  $\lambda_d = 613,2 \text{ m}\mu$ ).

<sup>18</sup> M. RICHTER, Die Farbe 6, 56 (1957). Seine Ergebnisse gehen bezüglich der Weiss-Optimalen den unsrigen parallel.

<sup>19</sup> Die Vollfarbe dient hier nur als Vertreter der zwischen  $O_1$  und  $O_2$  befindlichen Optimalfarben. Sie alle könnten als Bezug zur Kennzeichnung einer Farbe dienen, die Vollfarbe erfordert aber den kleinsten Anteil an Reinfarbe.

<sup>20</sup> Die Mittelstellung der Vollfarben geht allerdings verloren, wenn  $F$  ausserhalb des Vollfarbdreiecks liegt.

<sup>21</sup> K. MIESCHER, Z. Sinnesphysiologie 57, 72 (1925); Z. techn. Phys. 11, 223 (1930).

<sup>22</sup> Die «Hellbezugswerte»  $A$  und  $A_0$  des DIN-Systems sind identisch mit  $H = 100 Y$  und  $H_0 = 100 Y_0$ . Die gleichzeitige Verwendung der Ausdrücke «Relativhelligkeit» und «Hellbezugswert», die praktisch dasselbe bedeuten, für verschiedene Grössen scheint nicht unbedenklich. Übrigens benützen wir schon lange die 3 ersten Buchstaben des Alphabets zur Ordnung der trichromatischen Koordinaten nach ihrer Grösse.

<sup>23</sup> Die Lage der affinen Kurven findet man entweder durch anteilige Verkürzung der Schwarz- bzw. Weissoptimalen oder nach der in Abbildung 12 angedeuteten Konstruktion.

Besonderes praktisches Interesse kommt der Auffassung des Optimalfarbzuges als Konzentrationsreihe eines idealen Farbstoffes zu. Jede spektrale Abweichung einer Farbe vom Optimalcharakter führt unabwendbar zu einer Verschiebung der Farbe nach dem Innern der Optimalfarbfläche. So werden zweckmässig die Verdünnungsreihen realer Farbstoffe auf entsprechende Optimalfarbreihen gleichen Farbtons als äusserste Grenze bezogen.

Verringert man die Vollfarbanteile längs des Optimalfarbzuges um wachsende Bruchteile, so entsteht eine ganze Schar zum Optimalfarbzug symmetrisch verlaufender Kurven «optimalanaloger» Farbreihen (Abbildung 13), die sich stufenweise der Grauseite nähern und schliesslich mit ihr zusammenfallen. Man kann sich auch den Optimalfarbzug nach Art einer Kette vorstellen, die an *S* und *W* aufgehängt ist und zunehmend verkürzt wird. In diesem Sinne sprechen wir von *Hängereihen*.

Lässt man die Vollfarbanteile auf den beiden von *V* ausgehenden Kurvenästen des Optimalfarbzuges verschieden rasch abnehmen, so entsteht eine weitere Schar nunmehr zum Optimalfarbzug asymmetrischer Kurven optimalanaloger Farbreihen, die mehr gegen die eine oder die andere der von *V* ausgehenden Seiten des Dreiecks verschoben erscheinen (Abbildung 14).

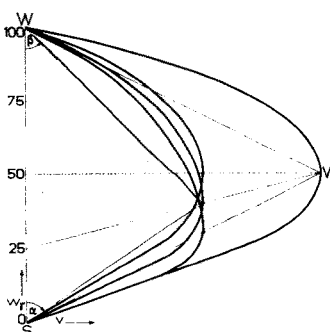


Abb. 14. Asymmetrische optimalanaloge Farbreihen.

In die Strahlen gleicher Weiss-Sättigung und gleicher Schwarz-Sättigung, die vom Schwarz- und Weisspunkt zum Kurvenscheitel führen, gehen die optimalanalogen Kurven im idealisierten Grenzfall über (siehe Abbildungen 13 und 14). Die Neigungswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  der beiden Strahlen zur Grauseite zeigen an, wie rasch *v* längs der beiden Kurvenäste verhältnismässig zu- oder abnimmt.

Zweckmässig kennzeichnet man die optimalanalogen Farbreihen durch ihr  $v_{\max}$ , den Vollfarbanteil der Scheitelfarbe, sowie durch die von *V* aus durch den Kurvenscheitel nach der Grauseite führende Graugleiche. Ihr Schnittpunkt mit der *SW*-Seite teilt diese im Verhältnis  $\gamma = s : w$ , wobei *s* und *w* Schwarz- und Weissanteil der Scheitelfarbe bedeuten. Der Weissanteil  $w_\gamma$  dieses Graus beträgt:

$$w_\gamma = 100 \frac{w}{w + s} \quad (14)$$

$v_{\max}$  und  $w_\gamma$  bilden somit Charakteristika der Hängereihen.

e) *Verallgemeinerung*. Natürlich kann man sich die Hängereihen optimalanaloger Farbreihen auch an anderen Punkten der Graureihe als an Weiss und Schwarz befestigt denken.

In diesem Sinne erweisen sich die Reihen gleicher Nigredo oder Albedo als Sonderfall, indem der eine Halte-

punkt an Schwarz bzw. Weiss fest bleibt, der andere aber sich längs der Graureihe unter wachsender Verkürzung der Kurve verschiebt.

Verändert man beide Aufhängepunkte, so entstehen je nach dem Grade ihrer Verschiebung gegenüber Schwarz und Weiss symmetrische oder asymmetrische Hängereihen, die man auch als Resultat des Zusammenspiels von Nigredo- und Albedogleichen verstehen kann.

Endlich können der eine oder beide Ausgangspunkte der Hängereihen mehr oder weniger nach dem Dreiecksinnern verschoben sein, und im allgemeinsten Fall fällt selbst die Farbtongleichheit innerhalb der Farbreihe weg; hier handelt es sich nicht mehr um Farbfolgen in der Dreiecksebene, sondern im dreidimensionalen Farbraum. Solchen Farbreihen werden wir im zweiten Teil dieser Arbeit begegnen.

Wenn auch die von uns behandelten Farbreihen alle aus dem Optimalfarbzug durch affine Transformation hervorgehen, so ist es doch keineswegs erforderlich, dass die Reihenglieder bezüglich ihres spektralen Charakters etwa nur senkrechte Sprungstellen aufweisen. Wie schon Abbildung 11 lehrt, besteht in dieser Hinsicht grösste Freiheit, wenn nur der Farbeindruck derselbe bleibt. Dabei steigt der Bereich der metameren Möglichkeiten um so mehr an, je weiter die Farbe vom Optimalfarbzug entfernt ist.

f) *Fluoreszenzfarben*. Bisher ist bei gegebener Beleuchtung der Optimalfarbzug als äusserste Grenze realer Farben angesprochen worden; im Falle von Fluoreszenz kann sie aber in der Tat überschritten werden. Solche Farben scheinen zu leuchten. Das Ausmass der bestehenden Möglichkeiten abzutasten, böte bei dem grossen Interesse, das heutzutage fluoreszierende Farben und auch die sogenannten optischen Bleichmittel finden, besonderen Reiz. Hierauf werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen<sup>24</sup>.

g) *Klarheitsgrad*. Im Hinblick auf die optimalanalogen Farbreihen sei darauf hingewiesen, dass schon OSTWALD die von den Reinstfarben nach Weiss und Schwarz führenden Übergänge im Anschluss an interessante Beobachtungen von ROSENSTIEHL<sup>25</sup> als hellklare und dunkelklare Farben bezeichnete<sup>26</sup>. Möglicherweise dürfen optimalanaloge Farbreihen als Farben gleichen Klarheitsgrades aufgefasst werden<sup>27</sup>. Naturgemäss erscheint uns eine Farbreihe umso farbklearer, je näher sie dem Optimalfarbzug und um so grauer, je näher sie der Graureihe verläuft. Dem Optimalfarbzug käme demnach die grösste, der Graureihe die kleinste Farbklearheit zu. Es ist aber auch der verschiedene Symmetriegrad der Konzentrationsreihen zu berücksichtigen. Je nachdem das lichtere oder das farbtiefere Gebiet bevorzugt ist, nähern sie sich mehr dem hellklaren oder dem dunkelklaren Ast des Optimalfarbzuges. Schliesslich schränkt auch die Ver-

<sup>24</sup> Siehe hierzu W. SCHULTZE, Die Farbe 2, 9 (1953) und H. E. KUNDT, ebenda S. 23.

<sup>25</sup> M. A. ROSENSTIEHL, *Traité de la Couleur* (Paris 1913), p. 31.

<sup>26</sup> W. OSTWALD, *Beiträge zur Farbenlehre*, Abh. math.-phys. Kl. Kgl.-sächs. Ges. Wiss. 34, 508 (1917), *Mathetische Farbenlehre*, 3. Aufl. (Verlag Unesma, Leipzig 1930), p. 46.

<sup>27</sup> D. B. JUDD, *Color in Business, Science and Industry* (New York 1952), p. 290, weist auf die in der Färberei üblichen, recht konfusen und sich widersprechenden Bezeichnungen hin und spricht im Hinblick auf Verdünnungsreihen realer Farbstoffe von Farbreihen konstanter färberischer «brightness» (Lebhaftigkeit) oder konstanter «cleanness» (Reinheit); Begriffe, die er aber mit Recht selbst bemängelt, wird doch zum Beispiel unter «brightness» meist auch die Helligkeit einer Farbe verstanden (siehe JUDD, ebenda p. 280). – W. SCHULTZE, *Farbenlehre und Farbenmessung* (Springer Verlag, Berlin 1957), p. 45.

schiedenheit der Aufhängepunkte im praktischen Fall die sinngemässe Anwendung des Klarheitsbegriffes ein.

II. Konzentrationsreihen von Farbstoffen

Das in unserer eingangs erwähnten Arbeit beschriebene Färbverfahren für einseitig gelatiniertes, weisses Papier hat sich für Zwecke der Farbforschung als besonders einfach und zweckmässig erwiesen. Wir hatten damals von den 12 ausgewählten Farbstoffen geometrisch gestufte Verdünnungsreihen hergestellt und die Remissionskurvenscharen zweier Vertreter, von Ponceau PSNR (Papierrot) und von Kitonechtgrün I' reproduziert.

Solche Kurven zeigen einen relativ einfachen Verlauf, indem meistens nur 1 oder 2 ausgesprochene Absorptionsgebiete auftreten. Das erstere gilt für gelbe bis rote Farbstoffe, das letztere für die violetten, blauen und grünen Farbstoffe.

Zur Veranschaulichung des Farbverlaufs der beiden Farbstoffe, in Abhängigkeit von der zur Färbung angewandten Konzentration, benutzten wir damals ein bilogarithmisch geteiltes Koordinatensystem mit der Konzentration als Abszisse und dem Remissionsminimum bzw. -maximum als Ordinate. Ausserdem kennzeichneten wir die Verdünnungsreihen aller 12 Farbstoffe durch ihre Wiedergabe in der trichromatischen Farbtafel für Beleuchtung E.

Inzwischen haben wir die Konzentrationsreihen noch ausgedehnt, um den Farbverlauf möglichst vollständig verfolgen zu können. Die Remissionskurven wurden frisch mit dem selbstregistrierenden Spektrophotometer von HARDY der G.E.C. aufgenommen und gleichzeitig die trichromatischen Koordinaten unter Mitverwendung des damit gekoppelten Integrators für Normlichtart C bestimmt und zentriert. Das Kitonechtgrün V ersetzten wir durch Mischungen von türkisfarbigem Benzylgrün B mit Chinolingelb, da damit reinere grüne Färbungen als mit dem einheitlichen Farbstoff erzeugt werden können. Wir bestimmten auch Verdünnungsreihen für zwei Gemische dieser beiden Farbstoffe, wobei die Konzentrationsverhältnisse für Grün 1 : 2,18 und für Gelbgrün (Papagei) 1 : 15,39 betrugen.

Um uns von den Zufälligkeiten des zur Färbung verwendeten Substrates unabhängig zu machen, haben wir auch ganz analog die Transmissionsfarben der wässrigen Lösung der Farbstoffe unter Verwendung von Küvetten von 1 cm Schichtdicke bestimmt. Wir gingen von möglichst konzentrierten Farblösungen aus und liessen die Konzentration der folgenden Stufen nach einer geometrischen Reihe abnehmen.

Schliesslich untersuchten wir auch die Konzentrationsreihen zweier typischer schwarzer Farbstoffe der Azoreihe, von Säureschwarz<sup>28</sup> D und G.

In Tabelle I sind die verwendeten Farbstoffe und Farbstoffgemische, sowie jeweils die für die Lösungsreihen wie für die Färbungen verwendeten höchsten Farbstoffkonzentrationen angeführt. Da in der Wärme gefärbt wurde, konnte hier die Farbstoffkonzentration im Bedarfsfall erheblich gesteigert werden. Im ganzen wurden für diese Untersuchung die Farbkoordinaten von über 700 Farbproben ermittelt.

Zur eingehenderen Analyse verfolgten wir den Farbverlauf beiderlei Verdünnungsreihen, sowohl in der trichromatischen Farbtafel (C. I. E.-Tafel) wie im Vollfarbdreieck.

Tabelle I  
Anfangskonzentrationen der Verdünnungsreihen in %

Farbstoffe	Lösung	Färbung
I. Chinolingelb . . . . .	1,60	7,68
II. Tartrazin . . . . .	1,60	1,92
III. Orange II . . . . .	1,60	7,68
IV. Ponceau PSNR . . . . .	1,28	0,48
V. Fullacidrot 3B . . . . .	0,40	0,96
VI. Alizarinechtrubin 4B . . . . .	0,40	0,48
VII. Brillantalizarinechtviolett 6R . . . . .	0,20	0,48
VIII. Säureviolett 5B . . . . .	0,20	0,12
IX. Brillantsäureblau G . . . . .	0,05	0,12
X. Kitonblau AR . . . . .	0,40	0,96
XI. Benzylgrün B . . . . .	0,16	0,24
XII. Grün (XI : I = 1 : 2,18) . . . . .	XI 0,119 I 0,260	0,06 0,13
XIII. Papagei (XI : I = 1 : 15,39) . . . . .	XI 0,110 I 1,654	0,085 1,307
XIV. Säureschwarz D . . . . .	0,05	0,12
XV. Säureschwarz G . . . . .	0,013	0,038

A. Verlauf in der C. I. E.-Farbtafel. Die Abbildungen 15 bis 17 zeigen den Verlauf der ausgemessenen Farb-reihen, sowohl in Durchsicht (Lösung) wie in Aufsicht (gelatiniertes Papier), in der zentrierten, trichromatischen Farbtafel für Normlichtart C. Die Änderung der Weiss-Sättigung (Abstand vom Weisspunkt) und die oft starke Verschiebung des Farbtons in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration kommen eindrucklich zur Geltung.

Um die Grösse der Farbtonverschiebung besser zu verdeutlichen, haben wir in den Abbildungen 15 bis 17 die 24 Farbstufen unseres symmetrischen Farbkreises eingetragen. Nr. 2, 8, 14 und 20 bedeuten die 4 Urfarben Gelb, Rot, Blau und Grün, Nr. 5, 11, 17 und 23 die 4 Mittelfarben Orange, Violett, Türkis und Papagei (Gelbgrün)<sup>29</sup>. Streng gilt allerdings der Vergleich nur für die gesättigteren, durch Pfeile gekennzeichneten Stufen der Ausfärbung, die der Farbkreisteilung zugrunde lagen; ist doch zu berücksichtigen, dass mischmetrisch abgeleitete und stufenmetrisch beobachtete Farbton-gleichheit je nach Farbton Unterschiede aufweisen kann.

Alle untersuchten Verdünnungsreihen gelöster Farbstoffe, und es gilt dies auch für die «schwarzen» Farbstoffe, beginnen auf oder nahe dem Spektralfarbzug oder auf der Purpurlinie, der Verbindungslinie seiner äussersten Enden. An der spektralen Grenze wird aber zugleich absolutes Schwarz erreicht. Andererseits enden alle Kurven auf dem Unbuntpunkt im Zentrum der Tafel, dem hier Weiss, die Farbe der Normlichtart C, entspricht.

Im Gegensatz zu den Lösungskurven (dick gestrichelt) zeigen die Färbekurven (ausgezogen) ausgesprochene Sättigungsmaxima. Der hellere und ungesättigtere Ast der Kurven endet jeweils auf dem «Weisspunkt», dem Farbort des gelblichen Papiers; der Tafelmitte nähert sich aber auch der dunklere und gesättigtere Ast mehr oder weniger, soweit es gelingt, genügend konzentrierte Lösungen der Farbstoffe herzustellen.

B. Verlauf im Vollfarbdreieck. In der trichromatischen Farbtafel kommt die Änderung der dritten Koordinate, der Hellbezugs  $H = 100 Y$ , nicht zum Ausdruck. In der

<sup>28</sup> Auch Kitonschwarz genannt.

<sup>29</sup> Siehe zum Beispiel K. MIESCHER, *Helv. physiol. Acta* 6, C 12 (1948); *Chimia* 3, 243 (1949); eine eingehendere Publikation wird demnächst folgen.

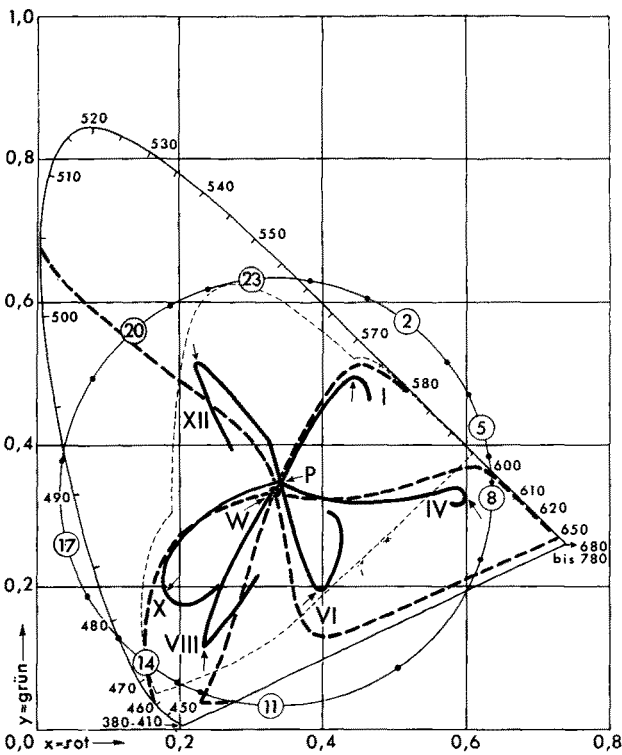


Abb. 15

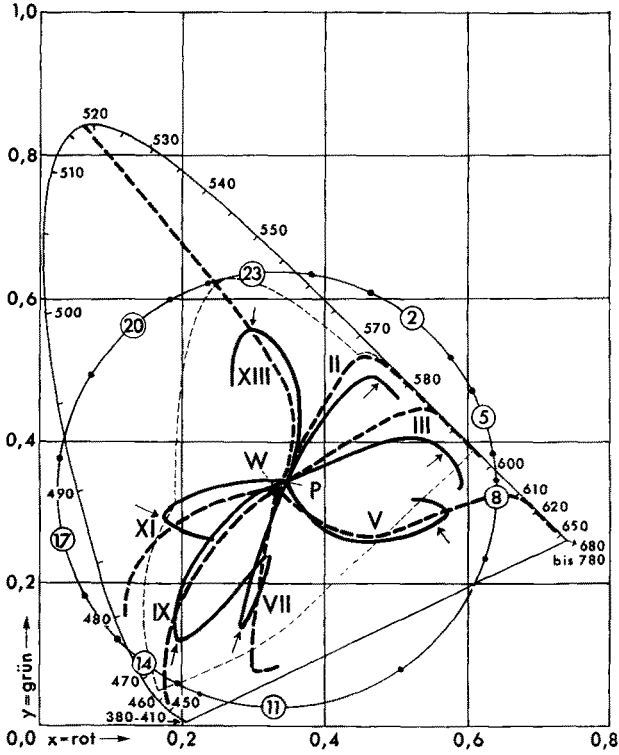


Abb. 16

Abb. 15 und 16. Darstellung der Farbstoffkonzentrationsreihen in der zentrierten Farbtabelle für Normlichtart C.  
—— Papierfärbungen    - - - - - Lösungen    - - - - - Vollfarbzug    —○— 24teiler Farbkreis (2 Gelb, 8 Rot, 14 Blau, 20 Grün).

Tat entsprechen aber Farbverdünnungsreihen, wie wir bereits bemerkt haben, Farblinien im dreidimensionalen Farbraum. Von den verschiedenen Möglichkeiten erweist

sich die Darstellung des Farbverlaufes im ausgeglichenen Vollfarbdreieck als besonders zweckmässig. Indem hier vom Unterschied des Farbtöns abstrahiert wird, können alle Farbverdünnungsreihen an Hand des gleichen Vollfarbdreiecks dargestellt und miteinander verglichen werden.

Die Abbildungen 18 bis 21 geben die von uns ermittelten Farbkurven der Farblösungen wie der Papierfärbungen von 7 Farbstoffen und einem Farbstoffgemisch wieder<sup>30</sup>. Ferner sind in Tabelle II einige charakteristische Werte aller von uns ermittelten Farbkurven zusammengestellt.

Abbildung 22 zeigt überdies den Verlauf des Vollfarbanteils  $v$  sowie des Hellbezugs  $H$  der Re- und Transmissionsfarben zweier Farbstoffe, Chinolingelb und Alizarinechtrubin 4B in Abhängigkeit der angewandten Konzentration (in logarithmischem Maßstab). Auffällig ist die Glockenform der Vollfarbwerte. Solchen Kurven kommt auch praktische Bedeutung zu.

Der Verlauf der Konzentrationsreihen im Vollfarbdreieck sei nun eingehender untersucht.

1. *Farblösungen.* a) Alle Verdünnungsreihen zeigen einen mehr oder weniger ähnlichen Gang wie unsere theoretisch abgeleiteten optimalanalogen SW-Hängekurven; der hellere obere Ast verläuft bis zum Weisspunkt (völlige Durchlässigkeit), der dunklere untere Ast endet im Schwarz (völlige Absorption) oder weist bei mangelnder Löslichkeit der Farbstoffe wenigstens darauf hin.

b) Ein genauer Vergleich der Verdünnungskurven mit den optimalanalogen Farbkurven ist insofern erschwert, als ja der Farbton bei der Verdünnung keineswegs gehalten wird. Infolgedessen wäre zu jedem Punkt der

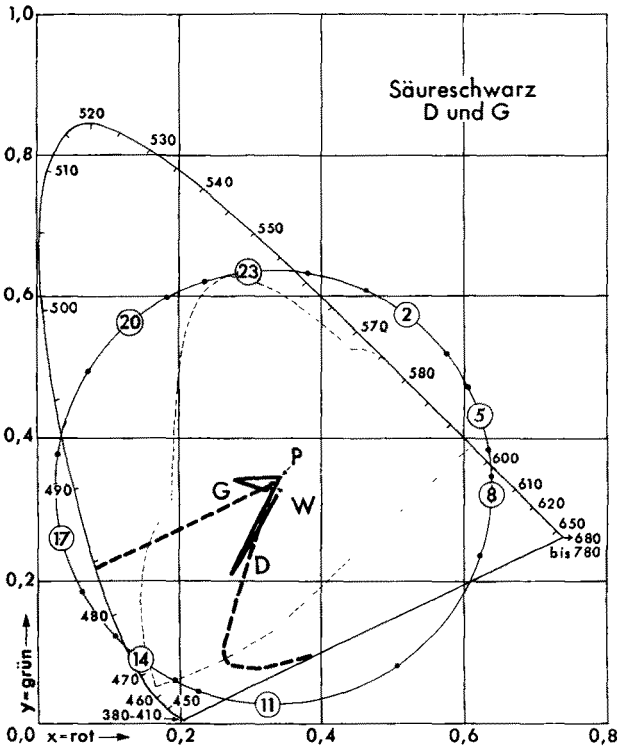


Abb. 17. Farbverlauf der Konzentrationsreihen von Säureschwarz D und G in der Farbtabelle.

<sup>30</sup> Die gegenüberstehenden Farben sind nicht kompensativ.



Farbkurve die zugehörige Optimalfarbe gesondert zu bestimmen. Hierauf werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen.

dass  $v_{\max}$  von Kitionblau Nr. X höher liegt als bei den benachbarten violetten und Türkisfarbstoffen Nr. IX und XI.

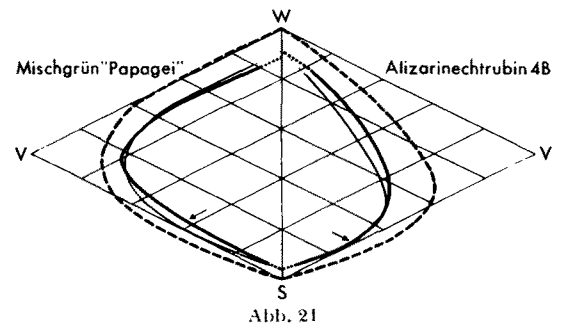
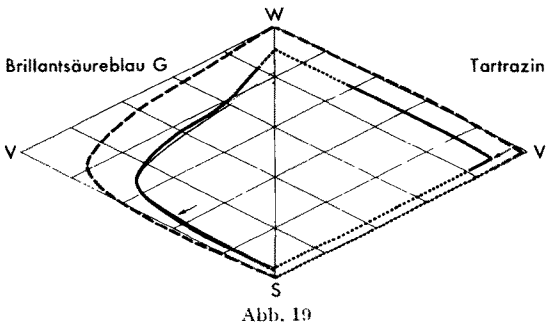
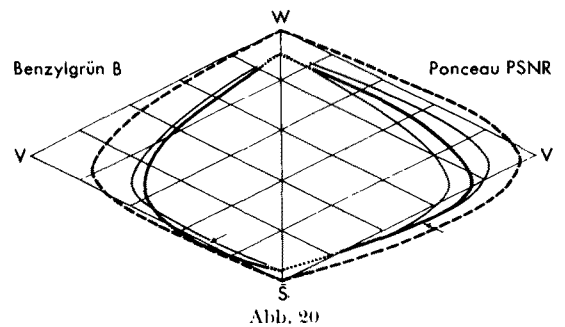
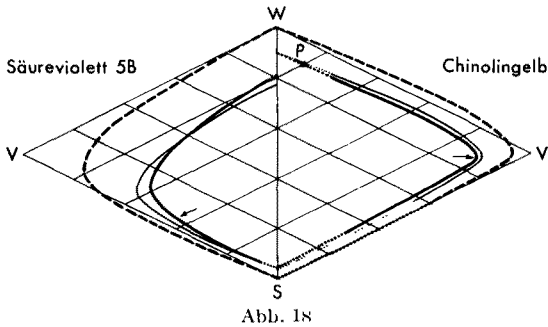


Abb. 18 bis 21. Farbverlauf der Farbstoffkonzentrationsreihen im Vollfarbdeick.  
— Färbungen auf Papier, - - - - - Lösungen, — abgeleitete Färbungen.

c) Nur die Verdünnungskurven *wärmer* Farben (gelb bis rot) reichen nahe an den Optimalfarbzug heran, wobei Tartrazin das Optimum mit  $v_{\max} = 97,8\%$  erreicht.

e) Der Wert von  $w_p$  schwankt zwischen  $-16,5\%$  (Fullacidrot) und  $56,5\%$  (Chinolingelb)<sup>31</sup> und beträgt im Durchschnitt  $27,1\%$ .

f) Jedem reinen Farbstoff eignet offenbar eine besondere Verdünnungsreihe von mehr oder weniger optimal-analoger Art, die zweckmässig durch Angabe von  $v_{\max}$  des Kurvenscheitels und von  $w_p$  zu charakterisieren ist.  $v_{\max}$  stellt ein direktes mischmetrisches Mass für die Annäherung der Farbreihe an den Optimalfarbzug dar.

2. Papierfärbungen. a) Die Farbkurven der Papierfärbungen verlaufen zwar ähnlich wie diejenige der Farblösungen und gleichen folglich ebenfalls den optimalanalogen Farbreihen, doch sind sie noch mehr nach dem Dreiecksinnern verlagert und  $v_{\max}$  ist im Verhältnis kleiner. Der hellere Ast des Kurvenzugs führt zum (gelblichen) Weisspunkt der Unterlage, während der dunklere Ast auf ein aufgehelltes Schwarz ( $w$  etwa  $4\%$ ) hinweist.

b) Auch bei den Papierfärbungen ist der Vollfarbanteil im Gebiet der *wärmer* Farben am höchsten, erreicht aber bei Tartrazin nur  $v_{\max} = 85\%$ .

c) Das  $v_{\max}$  der Kurven *kalter* Farben sinkt stärker ab und beträgt zum Beispiel beim Alizarinechtrubin 4B bloss noch  $42\%$ .

d) Von Interesse ist das Verhältnis  $k_r$  der  $v_{\max}$ -Werte von Färbung und Lösung:

$$k_r = \frac{v_{\max}^{\text{Lösung}}}{v_{\max}^{\text{Färbung}}} \quad (15)$$

d) Die Kurven *kalter* Farben (grün, blau und violett) sind teilweise erheblich gegen die Grauseite verschoben;  $v_{\max}$  der Scheitelfarbe sinkt zum Beispiel für das violette Alizarinechtrubin 4B bis auf  $59,8\%$  herab. Auffällig ist,

<sup>31</sup> Wenn wir uns auch bemühen, durch Einschaltung weiterer Konzentrationsstufen die Lage von  $v_{\max}$  möglichst genau zu erfassen, ist doch mit einer gewissen Fehlerbreite von  $\pm 2\%$  zu rechnen.

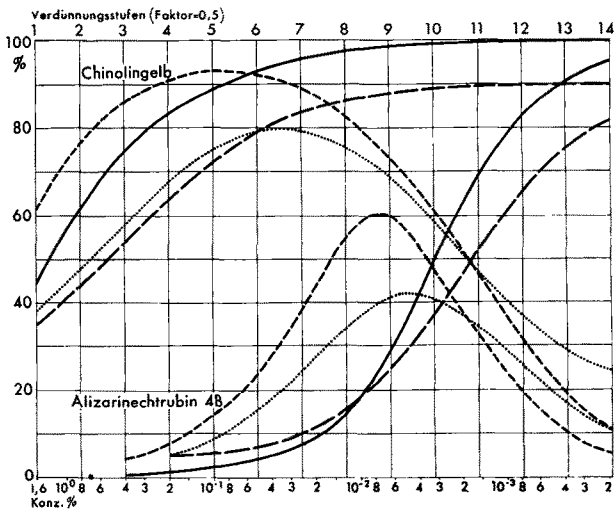


Abb. 22. Verlauf von Vollfarbanteil und Hellbezug in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration.

----- Lösungen } Vollfarbe    ———— Lösungen } Hellbezug  
..... Färbungen }                - - - - - Färbungen }

$k_v$  beträgt 0,8 bis 0,9 bei warmen Farbstoffen gegenüber 0,6 bis 0,75 bei kalten.

e)  $w_v$  der Färbekurven der Farbstoffe I bis XIII schwankt zwischen 7,3 und 45,6%. Die durchschnittliche Differenz der  $w_v$ -Werte zwischen Farblösung und Färbung beträgt zwar im Mittel bloss 1,2%; es bestehen aber im einzelnen nicht unerhebliche Unterschiede (siehe Tabelle II).

Wegen des empfindungsgemäss grösseren Gewichtes hoher Sättigung gegenüber grossem Vollfarbanteil werden um so farbkraftigere Farben erzeugt, je niedriger  $w_v$  ist. Umgekehrt erlaubt ein hohes  $w_v$  sehr lichte Töne zu erreichen.

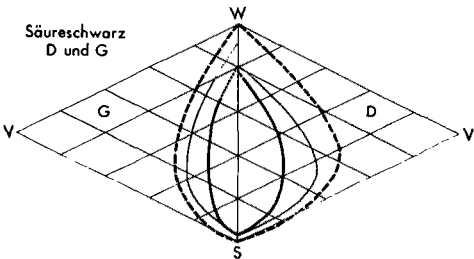


Abb. 23. Farbverlauf von Säureschwarz D und G im Vollfarbdreieck.

Wie aus Abbildung 23 und Tabelle II für das violettstichige Säureschwarz D und das grünstichige Säureschwarz G ersichtlich ist, können Sättigung und  $v_{max}$  sogenannter schwarzer Farbstoffe auf recht erhebliche Werte ansteigen. So beträgt  $v_{max}$  für Säureschwarz D in Lösung 45,7% und als Färbung 20,7%. *Schwarze Farbstoffe, deren Verdünnungskurve der Grauseite folgt, stehen immer noch aus.*

3. Gründe der Abweichung vom Ideal. Farblösungen. Wie schon darauf hingewiesen wurde, wird im Falle der Farblösungen nur im goldgelben Gebiet (Tartrazin) der Optimalfarbzug nahezu erreicht, während die Abweichungen im kalten Gebiet sehr erheblich sein können. Hiefür bestehen mehrere Gründe.

Die Spektren von Lösungen realer Farbstoffe zeigen keine plötzlichen Sprünge wie die Optimalfarben, sondern bloss mehr oder weniger rasche Übergänge, die steilsten wohl bei gelben bis orangeroten Farben. Hier nähern sich die Spektren am ehesten den Kantenspektren der betreffenden Vollfarben.

Die Spektren kalter Farben zeigen in konzentrierterer Lösung im Vergleich zu Vollfarben besonders enge Transmissionsbanden im Gebiet der Eigenfarbe, bei oft gesteigerter Absorption selbst im Bereiche der maximalen Transmission. Beides erhöht den Schwarzanteil.

Ausbreitung der Transmission auf das Gebiet der Gegenfarbe bei fortschreitender Verdünnung verschiebt die Farbe gegen Weiss zu.

Ausfärbungen. Der Verlauf der Färbekurven wird durch das zu färbende Substrat in tiefgreifender (und angenähert voraussehbarer) Weise beeinflusst. Wesentlich sind besonders die Lage des «Weisspunktes» sowie der Betrag der Oberflächenremission des Substrates. Beide bedingen die Ausgangslage der Färbekurven.

Das helle Ende. Da das Substrat praktisch nie rein weiss ist, sondern meist einen erheblichen Schwarzanteil aufweist, so werden die Verdünnungskurven (ähnlich wie bei Optimalfarbreihen gleicher Nigredo) im entsprechenden Verhältnis gegen Schwarz verschoben.

Ist überdies, wie üblich, das Substrat noch gelblich gefärbt, was auch für unser Papier zutrifft, so wird weiterhin der Schwarzanteil, insbesondere am Kurvenscheitel, davon bestimmt, wo sich das Gebiet der Hauptremission des Farbstoffes befindet. Liegt es – wie bei gelben bis orangen Farbstoffen – im gleichen Bereich wie beim (gelblichen) Substrat, so ist der Schwarzanteil relativ gering. Fällt die Hauptremission des Farbstoffes aber in das Hauptabsorptionsgebiet des Substrates (im blauen bis grünen Gebiet des Spektrums), dann erhöht sich der Schwarzanteil entsprechend. Die Remission unseres Papiers fällt von 92% am roten Spektralende bis gegen 70% am violetten Ende<sup>32</sup> ab. Entsprechend ist die Färb-

<sup>32</sup> Das Remissionsspektrum unseres gelatinierten Färbepapiers ist aus Abbildung 24 ersichtlich.

Tabelle II

Farbstoff	$v_{\max}$ in %		$kv^1$	$\lambda_d^2$ m $\mu$	$w_\gamma$ in %		Färbekurven		
	Lösung	Färbung			Lösung	Färbung	$R_{\min}^3$	Aufhängepunkte.	
								$w_{\min}^4$	$w_{\max}^4$
I. Chinolingelb . . . . .	93,1	79,2	0,85	572,0	56,5	40,4	4,2	4,5	90,0
II. Tartrazin . . . . .	97,8	85,0	0,87	576,3	36,3	34,0	4,3	4,6	91,0
III. Orange II . . . . .	96,0	81,8	0,85	590,7	25,0	30,2	4,0	4,5	90,5
IV. Ponceau PSNR . . . . .	93,7	75,2	0,80	614,5	19,0	7,3	3,8	4,3	90,0
V. Fullacidrot 3B . . . . .	89,7	62,8	0,70	498,5	16,5	9,4	3,8	4,7	91,5
VI. Alizarinechtrubin 4B . . . . .	59,8	42,0	0,70	528,5	16,2	24,1	4,0	4,2	91,5
VII. Brillantalizarinechtviolett 6R . . . . .	70,0	42,0	0,60	564,5	24,3	26,0	4,0	4,2	79,0
VIII. Säureviolett 5B . . . . .	76,2	50,9	0,67	456,7	22,3	24,4	3,5	4,2	81,0
IX. Brillantsäureblau G . . . . .	74,0	54,2	0,73	476,0	31,9	24,7	2,8	3,1	82,0 <sup>5</sup>
X. Kitonblau AR . . . . .	82,6	54,9	0,67	484,7	35,6	29,5	2,6	3,0	90,0
XI. Benzylgrün B . . . . .	75,1	54,4	0,72	489,6	27,3	25,0	2,5	4,0	90,5
XII. Grün (XI : I = 1 : 2,18) . . . . .	70,8	52,8	0,75	524,0	21,6	33,5	4,3	4,0	91,0
XIII. Papagei (XI : I = 1 : 15,39) . . . . .	71,3	63,8	0,90	559,0	42,5	45,6	4,1	4,0	89,0
XIV. Säureschwarz D . . . . .	45,7	20,7	0,45	444,0	31,5	31,5	3,6	3,5	78,0
XV. Säureschwarz G . . . . .	28,4	13,5	0,48	495,0	33,2	38,2	3,3	3,5	80,0
Durchschnittswerte: . . . . .					27,1	28,3	3,7	4,0	

<sup>1</sup> Quotient der  $v_{max}$ -Werte von Färbung und Lösung.  
<sup>2</sup>  $\lambda_d$  der  $v_{max}$  entsprechenden Färbung.  
<sup>3</sup> In %. Durch Färbung erreichbares tiefstes Remissionsminimum.

<sup>4</sup> In %. Durch Extrapolation auf die Grauseite hin bestimmt. In Wirklichkeit sind Anfang und Ende durch die Papierfarbe gegeben.  
<sup>5</sup> Siehe Abbildung 19.

kurve gelber bis gelbroter Farbstoffe gegenüber der Lösungskurve um etwa 10% gegen Schwarz zu verschieben, was sich besonders am helleren Kurvenast bemerkbar macht. Die Verschiebung nimmt bei roten Farbstoffen zu und erreicht mit über 20% im Violett ihr Maximum; in der Tat liegt hier das gelbliche Papierweiss in der Nähe der Gegenfarbe. Auch bei Säureschwarz D endet der extrapolierte helle Kurvenast bei einem Grau mit 22% Schwarzanteil. Bei blaugrünen Farbstoffen dagegen rückt die Hauptremissionsbande bei der Verdünnung wegen der gelblichen Farbe des Substrates relativ rasch, unter entsprechender Verschiebung des Farbtons, von der violetten Seite nach längeren Wellenlängen, womit der Schwarzanteil des helleren Kurvenendes wieder sinkt<sup>33</sup>.

*Das dunkle Ende.* Das dunkle Kurvenende der Färbekurven weist, nicht ganz einheitlich, auf ein Schwarz hin, dessen  $w_{min}$  zwischen 3 bis gegen 5% liegt. Dies gilt auch für die schwarzen Farbstoffe ( $w_{min} = 3,5\%$ ). Dieser kleine Weissanteil, der aber empfindungsmässig stark in Erscheinung tritt, ist durch Reflexion von unverändertem Licht an der Faseroberfläche bedingt<sup>34</sup>. Entsprechend findet eine Verschiebung der gesamten Färbekurve gegen Weiss zu statt, wie wir dies bei den Optimalfarbreihen gleicher Albedo sahen. Die Verschiebung ist hier am dunkleren Kurvenast besonders ersichtlich. Eigentlicher Oberflächenglanz des Substrates würde dieses Phänomen bei Sicht unter dem Spiegelwinkel noch wesentlich erhöhen.

4. *Abgeleitete Färbekurven.* Um von den Lösungskurven zu den entsprechenden Färbekurven zu gelangen, müssten die spektralen Transmissionswerte der Lösungsfarben mit den Remissionswerten des Substrates in Funktion der Wellenlänge multipliziert werden. Aus den derart bestimmten Remissionskurven wären weiterhin die trichromatischen und Vollfarbkoordinaten der Farbstufen der Färbekurve zu ermitteln<sup>35</sup>.

Ein wenigstens bezüglich des Verlaufs im Vollfarbdreieck angenähertes Bild lässt sich aber, trotz Erschwerung durch die gelbliche Färbung des Substrates, auch einfacher gewinnen, wie dies die dünn ausgezogenen Kurven in den Abbildungen 18 bis 21 und 23 zeigen.

Die abgeleiteten Färbekurven erhielten wir durch affine Transformation der Lösungskurven, wobei der Verlauf wesentlich durch die neue Lage des Scheitels und der Aufhängepunkte bestimmt wird. Zu deren Ermittlung dienten folgende Gesichtspunkte:

a) Einheitlich wählten wir als «schwarzen» Aufhängepunkt  $w_{min} = 4\%$ , was auch mit dem mittleren minimalen Remissionswert der Spektren sämtlicher konzentrierter Ausfärbungen übereinstimmt (siehe Tabelle II).

b) Da alle Färbekurven beim Verdünnen nach dem hellen Gelb des Färbepapiers zielen, verwendeten wir der Einfachheit wegen die mittlere Remission des Färbepapiers auf der spektralen Langendseite – sie betrug bei

$\lambda = 600 \text{ m}\mu$   $w_{max} = 91\%$  – als (weissen) Aufhängepunkt auf der Grauseite<sup>36</sup>.

Einzig bei violetten bis blauen Färbungen, die zu Gelb mehr oder weniger kompensativ sind (siehe zum Beispiel Abbildungen 18 und 19), weist der helle Ast nach dem Gelbpunkt des entgegenstehenden Dreiecks hin. Hier ist der Remissionswert des Färbepapiers bei der Wellenlänge der Transmissionsbande am Kurzende des Spektrums als Weisspunkt zu wählen (etwa 80%).

c) Die Bestimmung der abgeleiteten gelbgrünen, gelben, orangen sowie der violettblauen Färbekurven erfolgt durch doppelte affine Transformation der entsprechenden Lösungskurven nach den gemäss a) und b) ermittelten Aufhängepunkten.

Für die übrigen Farbtöne ist aber vorerst der Scheitel der abgeleiteten Färbekurve gesondert zu bestimmen. Massgebend für die Verschiebung des Scheitels der Lösungskurve gegen Schwarz ist dabei der Betrag der Papierremission am Ort des Transmissionsmaximums auf der violetten Seite, während die weitere Verschiebung des Scheitels nach dem neuen Weisspunkt im Verhältnis 1:87 (das heisst 91 – 4) zu erfolgen hat. Die affine Transformation der Lösungskurve kann nunmehr in gewohnter Weise geschehen.

Die Übereinstimmung zwischen beobachteter und abgeleiteter Färbekurve ist beim Tartrazin eine vollständige. Im übrigen treten aber, wie zu erwarten war, besonders in Grenzgebieten Abweichungen auf. Dies ist zum Beispiel bei Ponceau PSNR der Fall, wo bereits ein Nebenmaximum am Kurzende des Spektrums auftritt. Hier befindet sich der Scheitel der beobachteten Kurven gerade in der Mitte der nach b) und c) bestimmten Lagen. Unbefriedigend ist das Ergebnis bei «schwarzen» Farben (Abbildung 23), wo der Schwarzanteil der Scheitelfarbe stärker zunimmt als berechnet, eine Tatsache, die noch weiterer Untersuchung bedarf. Trotz solcher Grenzfälle vermögen unsere Faustregeln zur Ermittlung des Verlaufs der Färbekurve in vielen Fällen, wenigstens überschlagsmässig, nützlichen Aufschluss zu geben.

5. *Natürlicher Schwarzanteil.* Erniedrigter Vollfarbanteil und erhöhter Schwarzanteil gehen bei kalten Farben parallel. Auf den sogenannten natürlichen Schwarzgehalt konzentrierter Ausfärbungen kalter Farben hat OSTWALD bereits vor 40 Jahren aufmerksam gemacht<sup>37</sup>. Das Phänomen ist schon bei Farbstofflösungen zu sehen, viel ausgesprochener aber bei den Färbungen (Abbildung 24). Befindet sich das spektrale Remissionsminimum auf seinem untersten, durch Oberflächenremission bedingten Wert (etwa 4%), so kann bei warmen Farben trotzdem das Remissionsmaximum mit demjenigen des Substrates zusammenfallen (über 90%), während es bei kalten Farben bloss Werte von 50 bis 60% und selbst weit darunter erreicht.

Der erhöhte Schwarzanteil kalter Färbungen geht, wenigstens teilweise, auf die meist recht erheblich herabgesetzte Remission des Substrates am kurzwelligen Ende zurück.

Durch Bleichung, gegebenenfalls durch sogenannte optische Bleichmittel zur Erzeugung möglichst gleichmässig hoher Remission, lässt sich dieser Anteil vermin-

<sup>33</sup> Der Übergang ist aus der in der Abbildung 19 wiedergegebenen Färbekurve von Brillantsäureblau G an der Ausbiegung des hellen Astes zu ersehen.

<sup>34</sup> A. ATHERTON, D. A. GARRET und T. VICKERSTAFF, *The Textile Institute* (Manchester 1954), geben in einer interessanten einschlägigen Arbeit 2% für die Oberflächenreflexion von Textilien an, betonen aber die Variabilität dieses Betrages; siehe auch T. VICKERSTAFF, *Proc. Roy. Soc.* 57, 15 (1945). Bei Seidensamt kann der Wert bis auf 0,24% herabsinken, wie schon ROSENSTIEHL, *l. c.* S. 28, angibt.

<sup>35</sup> Über die Ermittlung des Remissionsverlaufs nach KUBELKAMUNK siehe D. B. JUDD, *Color in Business, Science and Industry* (1952), p. 340.

<sup>36</sup> In Wirklichkeit liegt er bei der gelblichen Farbe des verwendeten Papiers.

<sup>37</sup> W. OSTWALD, *Physikalische Farbenlehre* (Verlag Unesma, Leipzig 1919) S. 199.

dern. Der auch bei Lösungen auftretende Anteil ist aber im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass bei kalten Farben zwei nahe beieinanderliegende Absorptionsbanden gerade im Gebiete der Maximalre- bzw. -transmission übereinandergreifen<sup>38</sup>.

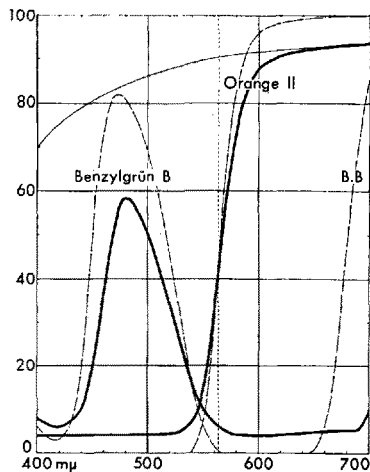


Abb. 24. Erhöhter Schwarzanteil einer «kalten» Farbe gegenüber einer komplementären «warmen».

— Färbekurven, ---- Lösungskurven, ..... ungefärbtes Papier, - - - - - Vollfarbgränze

Auf kaltem Gebiete wäre somit nach Farbstoffen zu suchen, die steilere Absorptions- bzw. Remissionsbanden zeigen. Möglicherweise wird es gelingen, Farbstoffe mit neuartigen Oszillatorsystemen zu finden, die den Anforderungen besser entsprechen.

Der sogenannte natürliche Schwarzanteil ist mit die Ursache dafür, warum gerade kalte Farben für die Schwarzfärberei bevorzugt werden, ganz abgesehen davon, dass die «spezifische Helligkeit» dieser Farbtöne besonders niedere Werte erreicht. So beträgt sie für die urblaue Vollfarbe etwa  $\frac{1}{20}$  derjenigen der dazu angenhärt komplementären urgelben Vollfarbe.

### III. Schluss

Abschliessend lässt sich sagen, dass unsere theoretischen Erwägungen, die auf dem Optimalfarbzug als idealisierter Konzentrationsreihe beruhen, in der Lage sind, ein objektives Vergleichsmass zur Beurteilung der mit realen Farbstoffen zu erzeugenden Farbreihen abzu-

<sup>38</sup> Dies zeigt der Vergleich der Kurven in Abbildung 24 besonders deutlich, sofern man sie um 180° gedreht betrachtet. Siehe auch R. ROMETSCH und K. MIESCHER, *Exper.* 9, 309 (1953), Abb. 3.

geben<sup>39</sup>. Insbesondere tragen sie mit dazu bei, die beim Färben auftretenden vielfältigen Verhältnisse besser zu verstehen. So erlauben sie in relativ einfacher Weise gewisse Voraussagen über den Einfluss der oft von Fall zu Fall wechselnden Beschaffenheit des Substrates (Papier, Textilfasern, Kunststoffe wechselnder Struktur [Glanz] und wechselnden Bleichungsgrades) auf die zu erwartenden Farben, sofern man den Farbverlauf der Lösungskurve des Farbstoffes<sup>40</sup> sowie die Remissionsverhältnisse des Substrates kennt. Dabei wird zu prüfen sein, ob nicht die unterschiedliche Affinität der Farbstoffe zum Substrat einfach durch eine Verschiebung des Farborts innerhalb der vorausgesehenen Färbekurve zum Ausdruck kommt.

Nachdem die vorliegenden Probleme auf mischmetrischer Ebene die erstrebte Abklärung gefunden haben, werden wir die Zusammenhänge der von uns theoretisch abgeleiteten und der experimentell ermittelten Farbreihen unter sinngemässer Übertragung auch auf stufenmetrischer Ebene verfolgen, soweit es der heutige Stand einer empfindungsgemässen Farbmeterik erlaubt. Hier werden anstelle mischmetrischer Begriffe wie zum Beispiel Vollfarbe und Vollfarbanteil entsprechende stufenmetrische, wie farbkraftigste Optimalfarbe und Farbkraftanteil (Chroma nach MUNSELL<sup>41</sup>, Farbintensität nach HESSELGREEN oder dgl.), treten. Auch ist die lineare Koordinatenteilung durch eine stufenmetrische zu ersetzen.

Übrigens ist bereits in den Abbildungen 15, 16 und 18 bis 21 jeweils die farbkraftigste Farbe innerhalb der Farbreihen, wie sie im Durchschnitt von zahlreichen Versuchspersonen bestimmt wurde, durch Pfeile besonders hervorgehoben. Sie befindet sich beim Sättigungsmaximum. Hierauf sowie auf die Konstruktion eines spektralen Farbintegrators zur vergleichswisen Erzeugung von spektral beliebig zusammengesetzten Farben werden wir in folgenden Arbeiten eingehen.

### Summary

The theory of optimal colours is extended and it is shown that affinic transformation of optimal colour paths leads to colour series similar to concentration series of Dyestuffs. A relatively simple relationship between such concentration series in solution and dyed on a substrate allows certain predictions over the colour course of the dyes provided the spectral remission of the substrate is known.

<sup>39</sup> Eine andersartige interessante Idealisierung optimaler Farbreihen ist von Dr. GANZ, *Z. A. M. P.* 8, 318 (1957), in der CIBA unternommen worden, indem er die Farbenfolge bestimmt, die sich durch gesetzmässige Änderung der Absorptionsbanden bei Gaußscher Verteilung ergibt.

<sup>40</sup> Die Lösungskurve stellt eine feststehende Charakteristik des Farbstoffs dar, sofern dieser einheitlich ist.

<sup>41</sup> Siehe zum Beispiel D. NICKERSON und S. NEWHALL, *J. opt. Soc. Amer.* 33, 419 (1943).