



Anorganische Pigmente



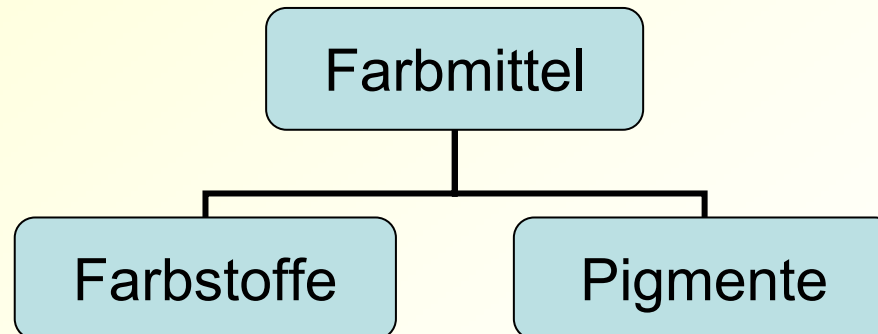
Übersicht

1. Was ist ein Pigment?
2. Historische Entwicklung der Pigmente
3. Klassifizierung
4. Bunte und unbunte Pigmente
5. Spezialpigmente
6. Luminophore

1. Was ist ein Pigment?

Ursprung

- **Pigmentum** (lat.): Malerfarbe, Schminke
→ Alle farbgebende Substanzen
- Heute: **Farbmittel**



1. Was ist ein Pigment?

Demonstration 1: Unterscheidung von Farbstoffen und Pigmenten

- **Heutige Definition (DIN 55944):**

Ein Pigment ist ein im Anwendungsmedium praktisch unlösliches anorganisches oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel.

- Zudem Teilchen mit ...
 - ... schützenden oder
 - ... magnetischen Eigenschaften.

2. Historische Entwicklung

Von den Anfängen bis zu den frühen Hochkulturen

- **Vor 30.000 Jahren:** Höhlenmalereien der Eiszeitmenschen
- Verwendung von **Rotem Ocker**, **Gelbem Ocker**, Kohle



- **Ägypten:** Erste Grün- (**Malachit**) und Blaupigmente (**Ultramarinblau**)
- **2600 v. Chr.:** Erste Synthese eines Pigmentes (**Ägyptisch Blau**)



2. Historische Entwicklung

Beginn der industriellen Herstellung


- **1704:** Zufällige Entdeckung von **Berliner Blau** durch Diesbach (erstes vollsynthetisches Pigment)



- **1749:** Einsatz von Berliner Blau zum Färben von Textilien

2. Historische Entwicklung

Industrielle Herstellung (18. – 20. Jh.)

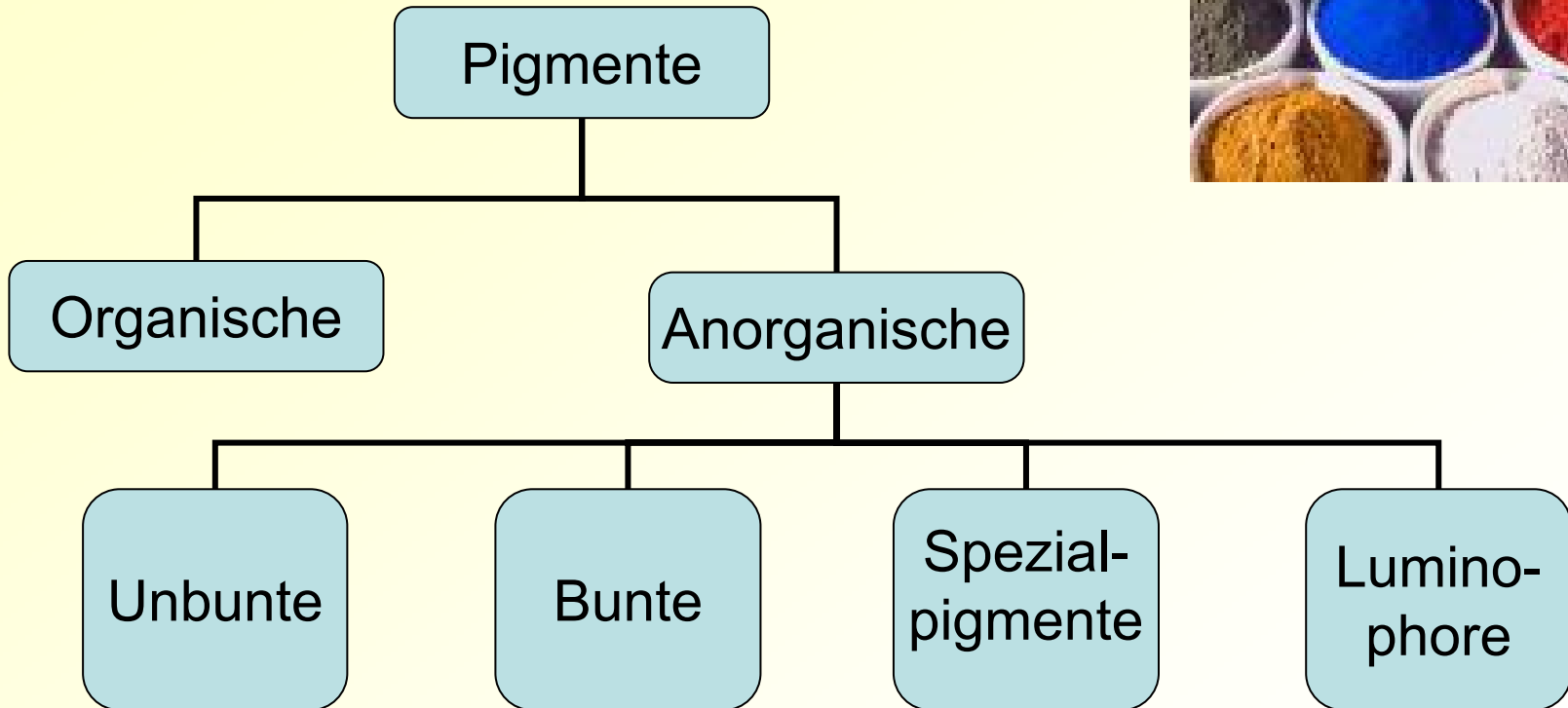
- **18. und 19. Jahrhundert:**
 - Synthese einer Vielzahl von Pigmenten (Thénards Blau, Chromgelb, ...)
- **1826 - 28:** Syntheseverfahren für Ultramarin 
- **1916:** Beginn der techn. Herstellung von Titandioxid
- **1968:** Erste Perlglanzpigmente

Pigmente heute

- **Jahresproduktion** an Pigmenten: ca. 5 Mio t
 - Davon ca. 3,3 Mio t TiO_2
- **Verwendung:**
 - Anstrichstoffe und Druckfarben, Kunststoffe, Baustoffe, Papier, Keramik, Kosmetik, ...
- **Verbrauch:**
 - Für 1 Auto: ca. 100 g Pigment



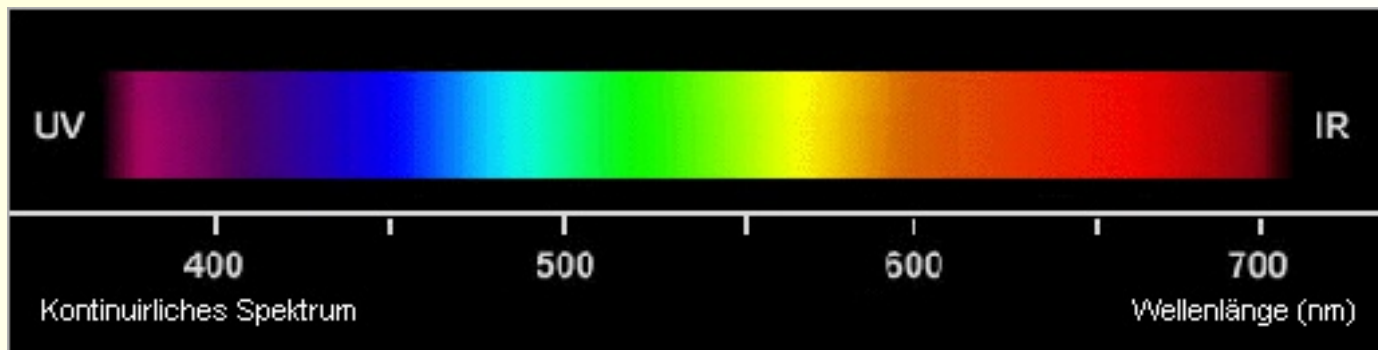
Klassifizierung



4.1 Grundlagen der Farbigkeit

Licht

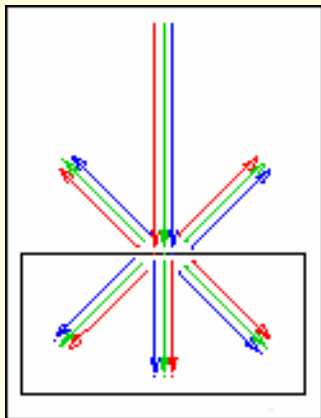
- **Licht:** Elektromagnetische Strahlung; charakterisiert durch die Wellenlänge λ und die Frequenz ν
- **Sichtbares Licht:** Elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich $\lambda = 380 - 700 \text{ nm}$
- **Weißes Licht:** Überlagerung aller Wellenlängen des sichtbaren Lichtes



Farbigkeit von Gegenständen

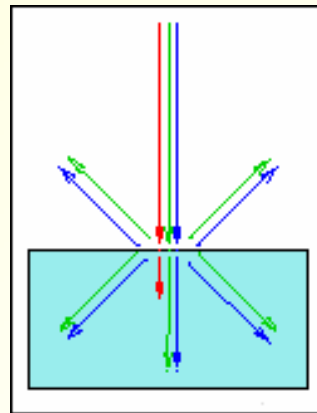
Mögliche Ereignisse beim Auftreffen eines Lichtstrahles auf einen Gegenstand:

- Transmission
- Streuung
- Absorption

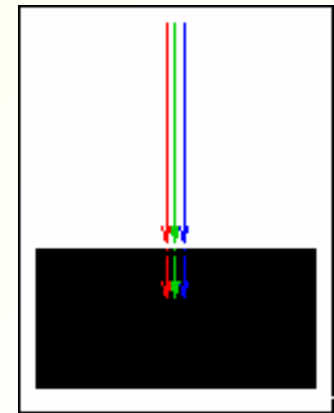


Weißpigment

Chemie in der Schule: www.chids.de



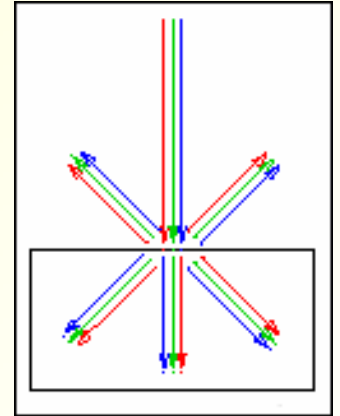
Buntpigment



Schwarzpigment

Farbigkeit der Weißpigmente

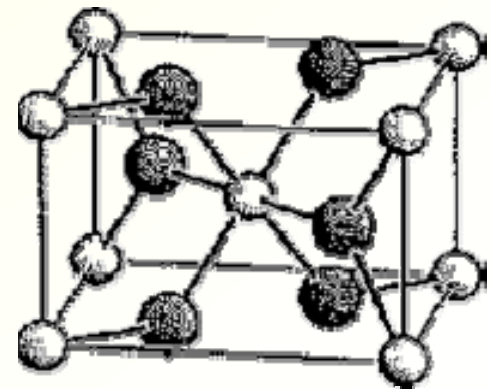
- Optische Eigenschaften resultieren aus der:
 - starken, **nichtselektiven Lichtstreuung**
 - **geringen Lichtabsorption**
- Reflexion groß, wenn
 - die Brechzahlen sich stark unterscheiden
- Brechzahl n :
$$n = \frac{c_0}{c}$$



Titandioxid



- Drei natürliche Modifikationen:
Rutil, Anatas, Brookit
- Eigenschaften:
 - Sehr hoher Brechungsindex (z.B. $n(\text{Rutil}) = 2,80$)
 - Chemisch sehr stabil und ungiftig
 - **Hohe Deckkraft**
 - Großes Aufhellvermögen



Rutil-Struktur

Deckvermögen der Weißpigmente

- **Deckvermögen (DIN 55945):**

Vermögen eines Anstriches oder Anstrichstoffes die Farbe oder die Farbunterschiede des Untergrundes zu verdecken.

Demonstration 2: Deckvermögen von TiO_2

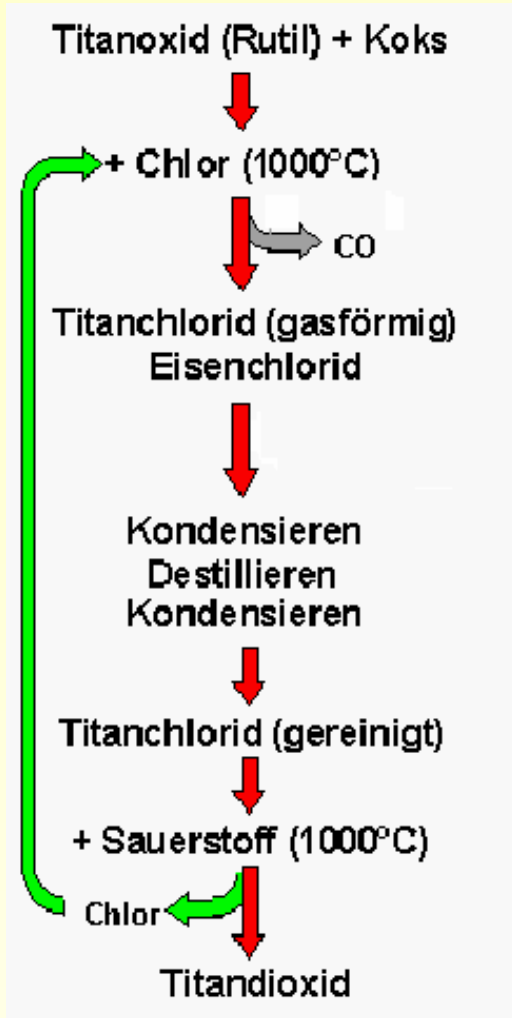
- Entscheidend fürs Deckvermögen:
 - Differenz der Brechungsindizes zwischen Bindemittel und Pigment möglichst groß

$$n(\text{Öl}) \approx 1,4$$

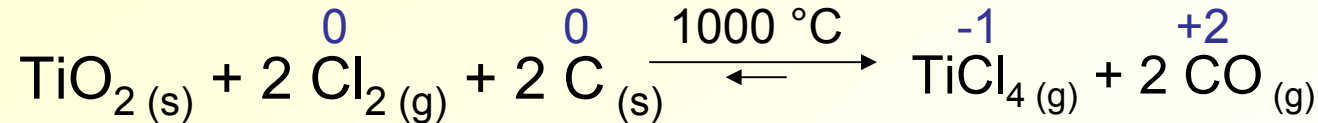
$$n(\text{TiO}_2) \approx 2,8$$

$$n(\text{ZnO}) \approx 2,1$$

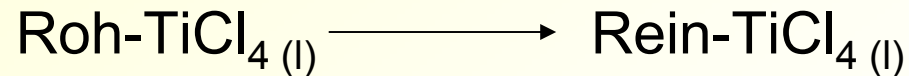
Darstellung von TiO_2 - Chloridverfahren



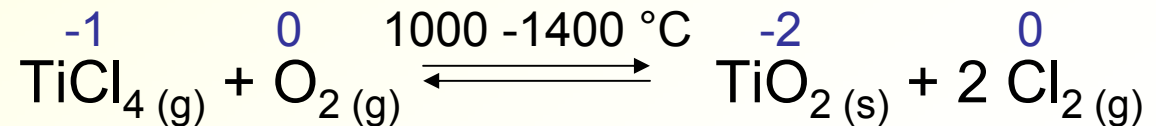
1. Carbochlorierung:



2. Destillation:



3. Verbrennung:



Verwendung von Titandioxid

- Farben und Lacke



- Kunststoffe, Gummi und Linoleum



- Sonnenschutzmittel (Absorption im UV-Bereich)



- Kosmetika (Zahnpasta, Seife, ...)

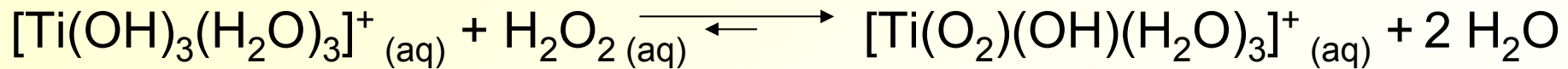
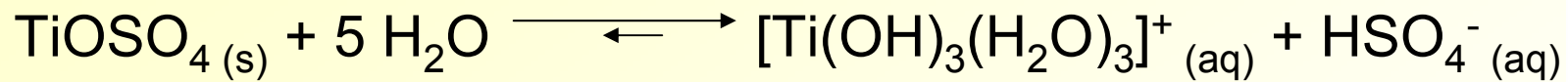
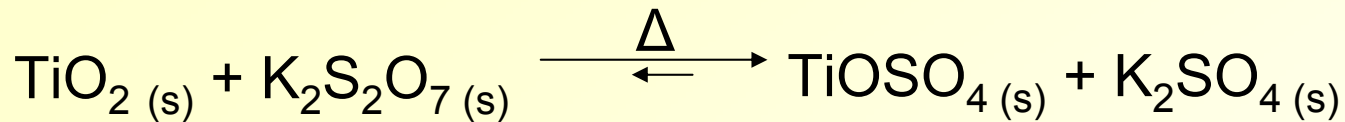


- Lebensmittel (Salami, ...)

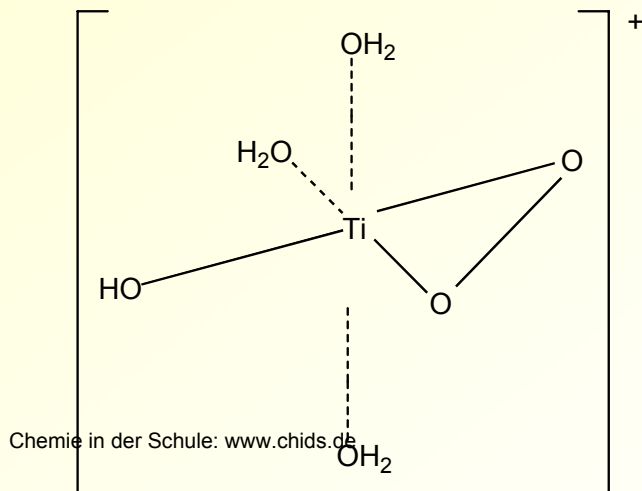


4.2 Weißpigmente

Versuch 1: Quantitative TiO_2 -Bestimmung



gelb-orange



4.2 Weißpigmente

Versuch 1: Quantitative TiO_2 -Bestimmung

Kalibriergerade:

$$y = b \cdot x + c$$

$$\text{wobei: } b = 2,974 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}^{-1}$$

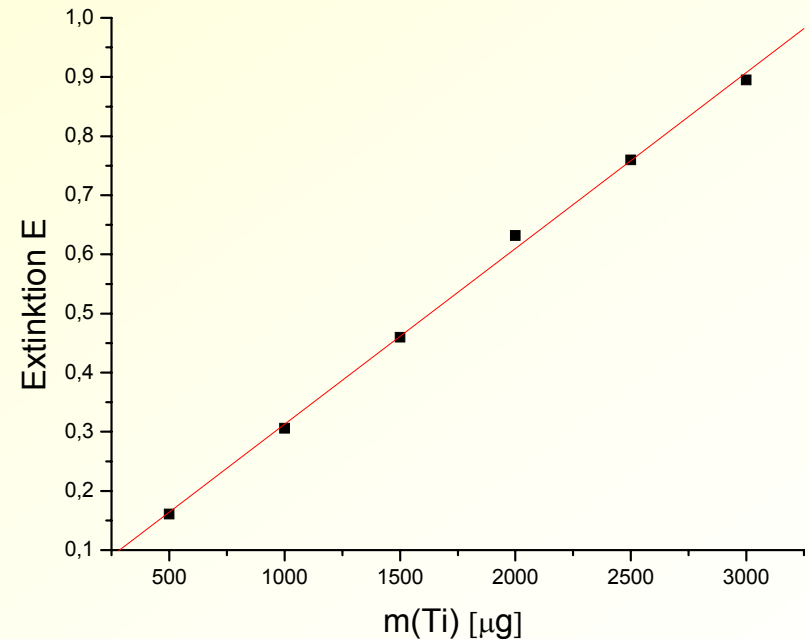
$$c = 0,0153$$

Rechnung:

$$m(\text{Ti}) = \left(\frac{E - 0,0153}{2,974 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}} \right) \cdot 62,5$$

$$1 \text{ mg Ti} \hat{=} 1,67 \text{ mg TiO}_2$$

Einwaage Deckweiß: 0,95 g

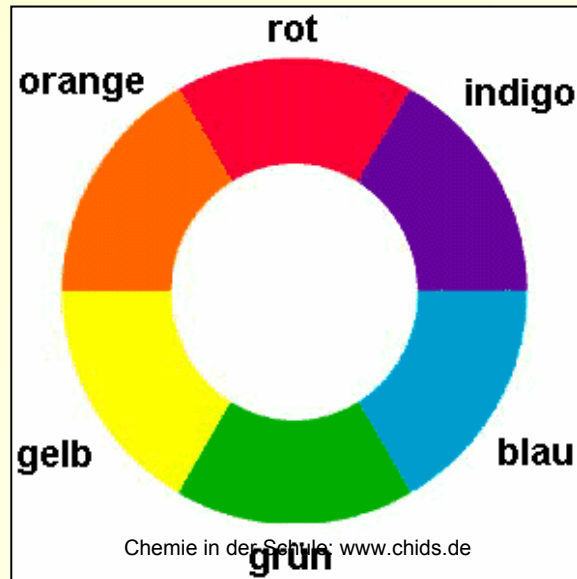
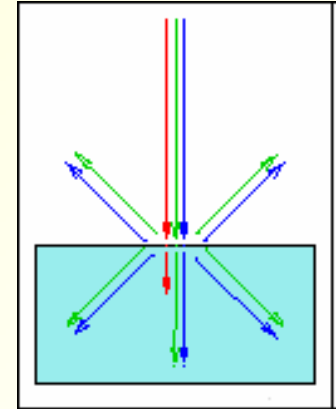


Massenanteil:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m(\text{TiO}_2)}{m(\text{Deckweiß})}$$

Farbigkeit der Buntpigmente

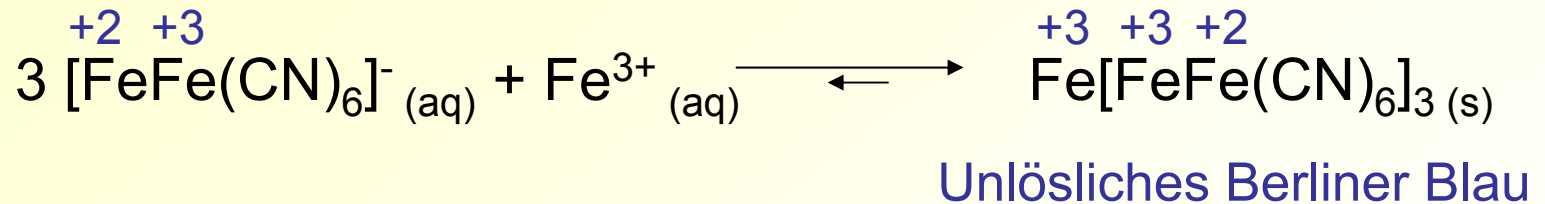
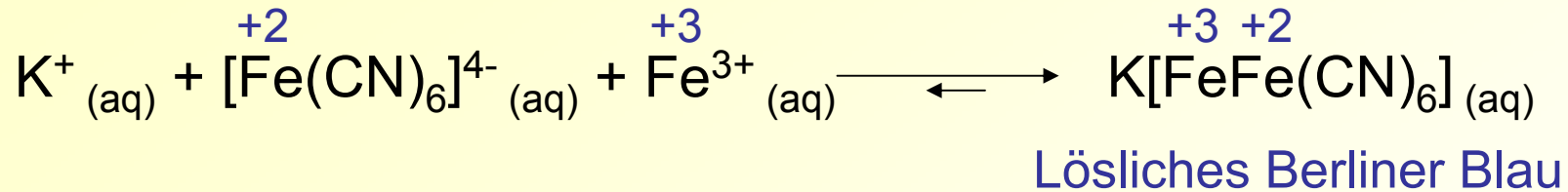
- Selektive Lichtabsorption im sichtbaren Bereich
- Energiequanten des Lichtes (Photonen) definiert durch: $E = h \cdot \nu$



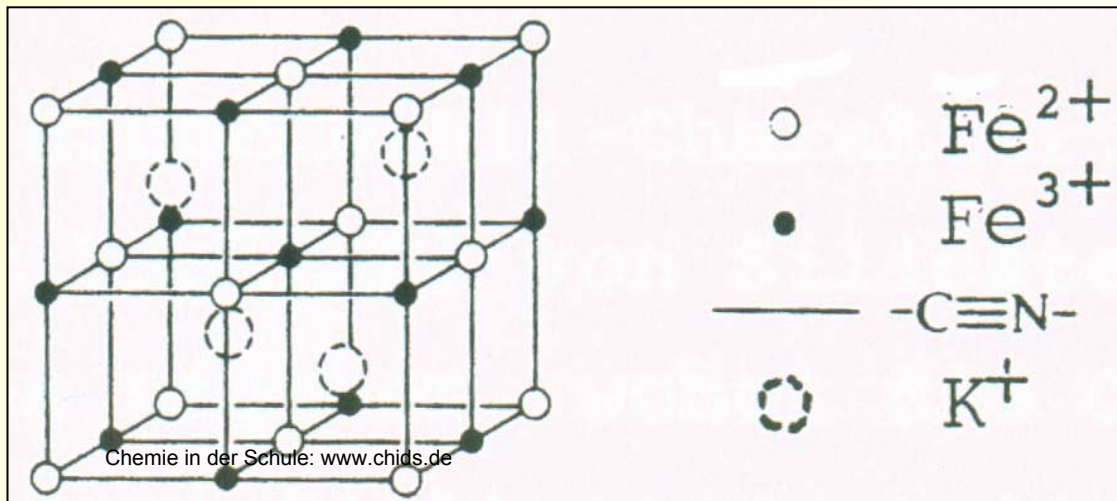
- Durch Absorption: Elektronenanregung (HOMO \rightarrow LUMO)
- Wahrnehmbarer Farbeindruck: Komplementärfarbe

4.3 Buntpigmente

Versuch 2: Synthese von Berliner Blau



Struktur von $\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$:

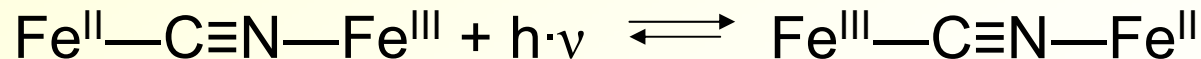


Farbigkeit von Berliner Blau

Metall→Metall-Charge-Transfer-Übergänge:

Ladungsübergänge zwischen Metallzentren in unterschiedlicher Oxidationsstufe.

Hier: Elektronenübertragung von Fe^{2+} nach Fe^{3+} durch Lichtanregung ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$)



4.3 Buntpigmente

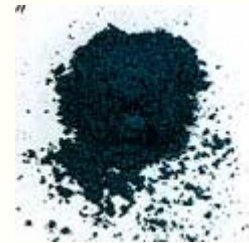
Verwendung und Eigenschaften von Berliner Blau



- **Verwendung:**
 - Malerfarbe
 - Papierdruck (Tapeten)
 - Tinte, Farbbänder, Druckfarben
 - Herstellung von **Chromgrün**

Chromgrün und Chromoxide

- **Chromgrün:**
 - Mischung von **Chromgelb** (PbCrO_4) und **Berliner Blau** ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$)
- **Chrom(III)oxid (Cr_2O_3):**
 - Olivgrün, hitzebeständig
- **Chromoxidhydrat ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$):**
 - Smaragdgrün, weniger hitzebeständig

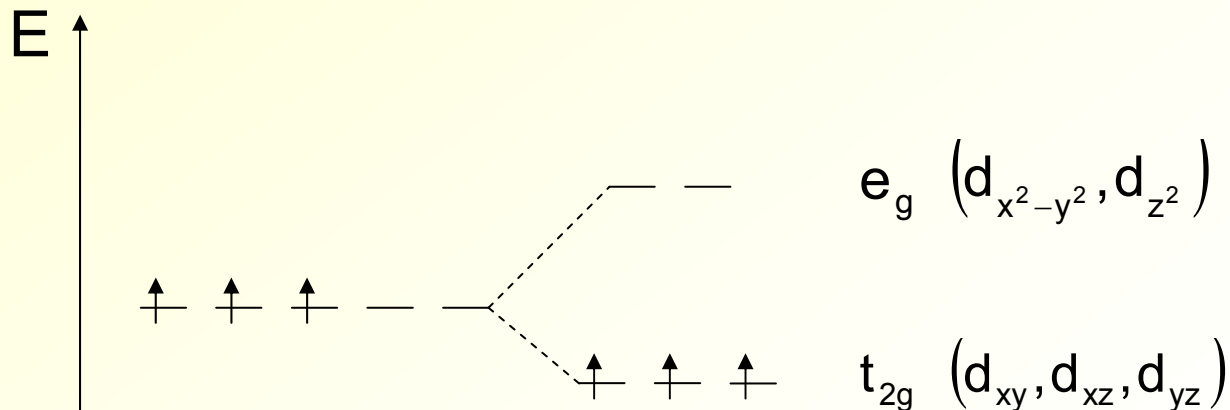


Farbigkeit von Cr_2O_3

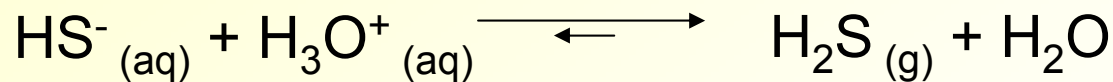
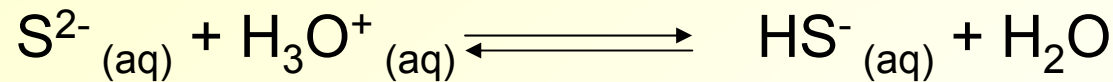
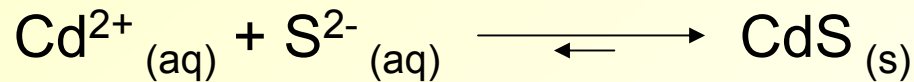
$d \rightarrow d$ -Übergänge:

Anregung eines d-Elektrons der Übergangsmetall-
ionen innerhalb der d-Unterschalen.

Kristallstruktur: hcp O^{2-}
 $\frac{2}{3}$ OL Cr^{3+} (d^3)



Versuch 4: Abhängigkeit des Farbeindruckes von der Teilchengröße



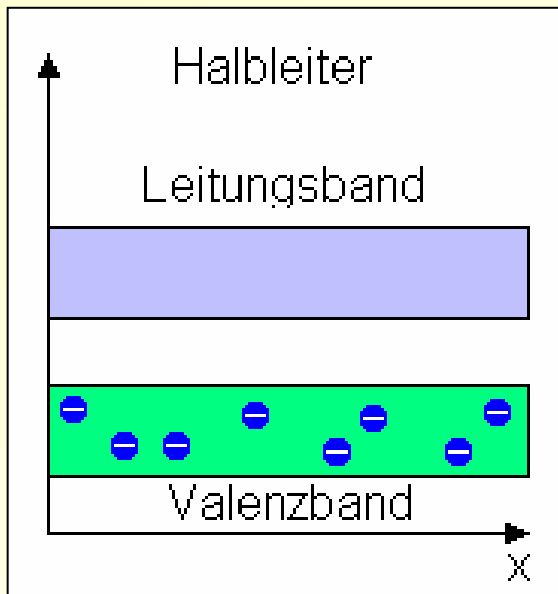
pH \approx 1: $c(\text{S}^{2-})$ sehr niedrig \rightarrow langsame Bildung
 \rightarrow größere Teilchen (gelb)

pH \approx 5: $c(\text{S}^{2-})$ relativ groß \rightarrow Bildung von vielen Einkristallen
 \rightarrow kleinere Teilchen (orange)

Farbigkeit von CdS

Farbigkeit bei Halbleitern:

Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband.



- **Große Teilchen** (pH \approx 1):

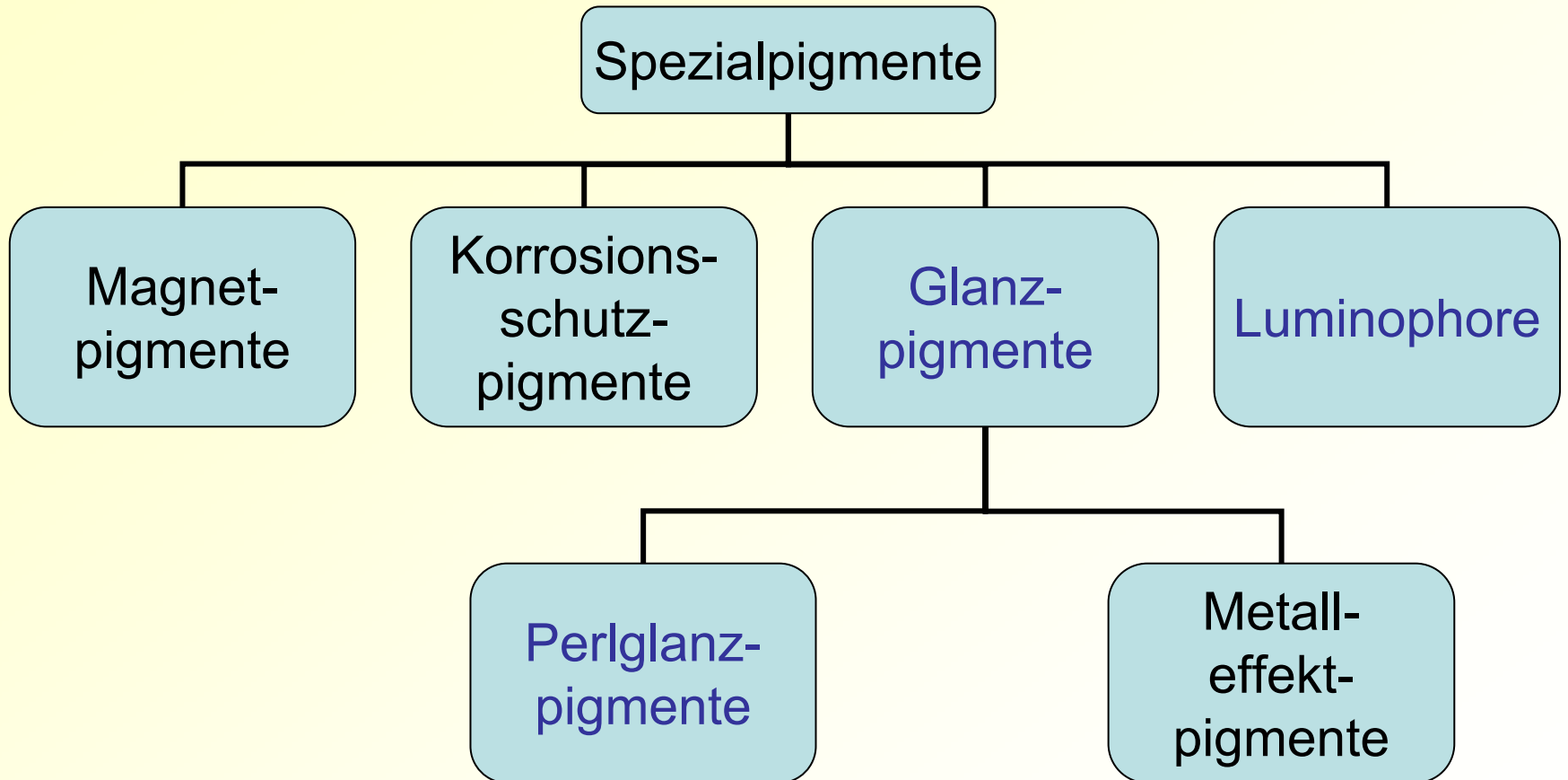
$$\lambda_{\max} = 476 \text{ nm}$$

- **Kleine Teilchen** (pH \approx 5):

Diskretisierung der Energieniveaus;

λ_{\max} bei kürzeren Wellenlängen

Klassifizierung der Spezialpigmente



Definitionen

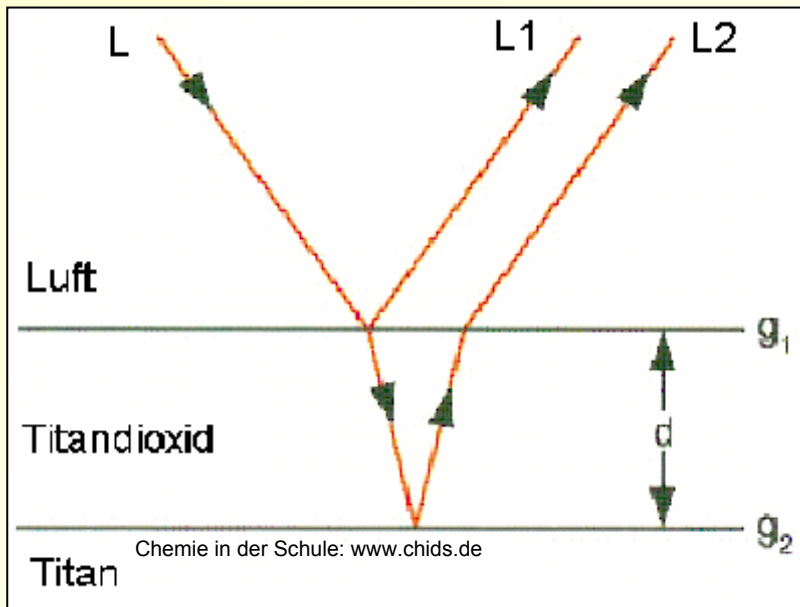
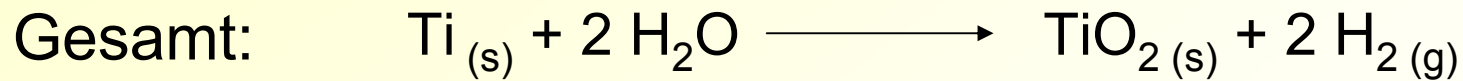
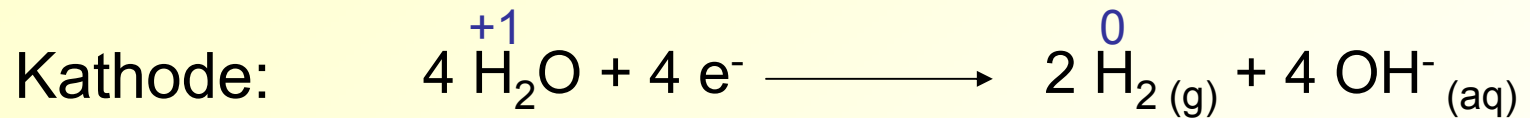
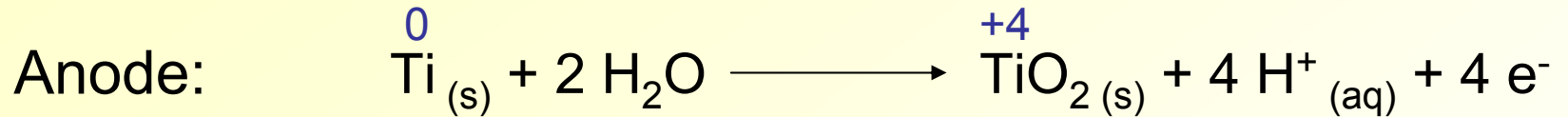
- **Perlglanzpigment:**

Glanzpigment, das aus transparenten Blättchen mit hoher Brechzahl besteht.

- **Interferenz:**

Gesamtheit der Überlagerungserscheinungen zweier oder mehrerer Wellen.

Versuch 5: Interferenz nach anod. Oxidation



Interferenz von L1 und L2:

- destruktiver Interferenz (Auslöschung)
- konstruktiver Interferenz (Verstärkung)

Versuch 5: Interferenz nach anodischer Oxidation

Spannung/V	Schichtdicke/nm	Farbton
5	30	Gelb
10	35	Bronze
15	40	Purpur
20	46	Violett-blau
25	53	Blau

Verwendung und Beispiele

- **Verwendung:**

Kosmetik, Lacke, Druckfarben, Kunststoffe

- **Beispiele:**

- monokristalline Perlglanzpigmente (z.B. BiOCl ; $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)
- Schicht-Substrat-Pigmente (z.B. TiO_2 auf Glimmer)



Definitionen

- **Luminophore:**

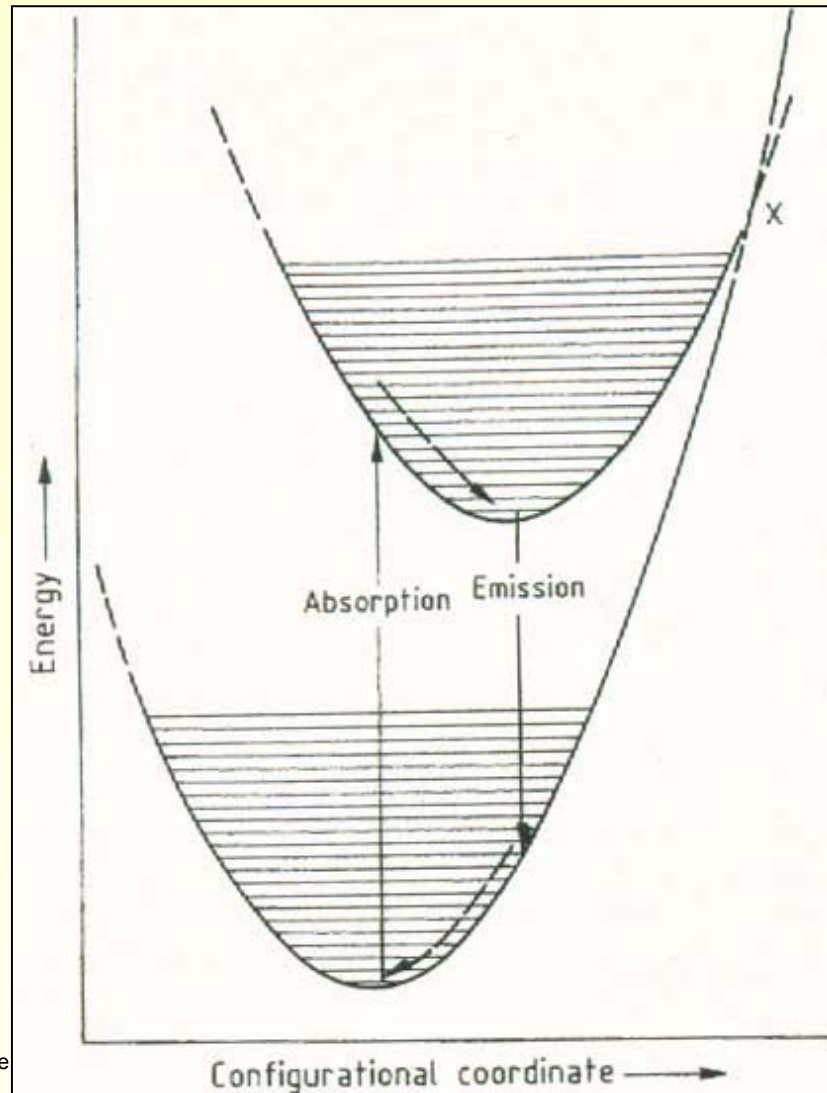
Teilchen, die Energie in irgendeiner Form absorbieren und diese als Licht vollständig oder teilweise wieder emittieren.

- **Lumineszenz:**

- **Fluoreszenz:** Lichtemission während der Anregung und bis zu 10^{-8} s danach
- **Phosphoreszenz:** Lichtemission hält länger als 10^{-8} s an

6. Luminophore

Lumineszenzprozess

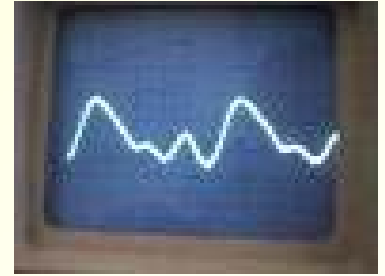


Versuch 6: Herstellung eines Luminophors

- Magnesiumbromid:
 - Absorbiert Photonen einer spezifischen Energie (UV-Licht) nicht effektiv
 - Zugabe von $\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ wird ins Kristallgitter eingebaut (Aktivator)
 - UV-Strahlung kann nun absorbiert werden
- Prinzip:
 - Dotierung („n-Leiter“)

Verwendung von Luminophoren

- Spektroskopie (Fluoreszenzspektroskopie)
- Oszillographenröhren, Computer- und Fernsehbildschirme (ZnS:Ag^+ , ZnS:Cu^+ , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$) (Fluoreszenz)
- Nachleuchtfarben zum Markieren von Fluchtwegen (Phosphoreszenz)





Anorganische Pigmente

