

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

378

UE: Übungen im Experimentalvortrag für Lehramtskandidaten  
Sommersemester 1987

Veranstaltungsleiter: Dr.J.Butenuth  
Dr.E.Gerstner  
Prof.Dr.U.Müller  
Prof.Dr.F.-W.Steuber

Experimentalvortrag vom 3.6.1987

ANORGANISCHE PIGMENTE

Marlies Weber  
Burgstraße 1  
3572 Amöneburg

## GLIEDERUNG

	Seite
1. Einleitung	1
-Einteilung	
-Geschichte	
2. Farbigkeit der Pigmente	3
3. Weißpigmente	9
4. Buntpigmente	13
5. Korrosionsschutzpigmente	17
6. Literaturverzeichnis	20

## 1. Einleitung

Definition: Als Pigment bezeichnet man ein im Anwendungsmedium praktisch unlösliches anorganisches oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel.

Einteilung:

### I. Natürliche anorganische Pigmente

Man erhält sie durch mechanische Behandlung wie Mahlen, Schlämmen oder Trocknen.

Beispiele: Ocker, Kreide, Umbra, Terra di Sienna, Grünerde oder Graphit

### II. Synthetische anorganische Pigmente

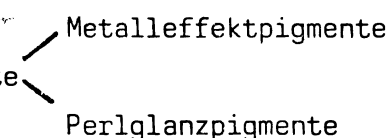
Man erhält sie aus anorganischen Grundstoffen durch chemische und/oder physikalische Umwandlung wie Aufschließen, Fällen oder Glühen.

Diese synthetischen Pigmente kann man in verschiedene Bereiche untergliedern, wobei man feststellt, daß sie nicht nur als Farbmittel verwendet werden.

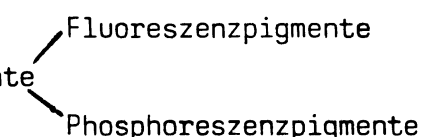
1) Weißpigmente

2) Schwarzpigmente

3) Buntpigmente

4) Glanzpigmente 

5) Aufdampfschichten

6) Leuchtpigmente 

7) Korrosionsschutzpigmente

8) Magnetpigmente

Diese Einteilung untergliedert die Pigmente nach ihrer Farbigkeit bzw. nach ihren Anwendungsgebieten, man kann sie aber auch nach ihrer chemischen Zusammensetzung einteilen. Denn danach gehören sie hauptsächlich zu den Oxiden, Oxidhydroxiden, Sulfiden, Silicaten, Sulfaten und Carbonaten und bestehen im allgemeinen aus Einzelteilchen einheitlicher chemischer Zusammensetzung.

## Geschichte

Natürliche anorganische Pigmente sind schon seit prähistorischer Zeit bekannt, denn etwa vor 60 000 Jahren verwendeten die Eiszeitmenschen das Pigment Ocker. Vielen sind auch die Höhlenzeichnungen der Einwohner Südfrankreichs, Nordspaniens und Nordafrikas bekannt, die vor etwa 30 000 Jahren entstanden. Verwendet wurden dabei hauptsächlich die Pigmente Kohle, Ocker Tone und Manganbraun.

Etwa 2000 Jahre vor Chr. wurden auch Pigmente in der Töpferei benutzt, wobei sich die Farbe meist erst durch das Brennen entwickelte.

Früher verwendete Pigmente waren für

gelb - Arsensulfid, Neapelgelb (Bleiantimonat)

blau - Ultramarin, gemahlene Kobaltglas

grün - Grünerde, Malachit

weiß - Kaolinit (hydratisierte Aluminiumsilikate)

schwarz - Antimonsulfid, Bleiglanz (Bleisulfid)

rot - Zinnober (Quecksilbersulfid).

Die synthetische Herstellung begann jedoch erst im 18. Jahrhundert, so wurde z.B. Berliner Blau 1704 zum ersten Mal synthetisiert. Im 19. und 20. Jahrhundert nahm dann die industrielle Herstellung zu und verdrängte bis auf geringe Prozentteile die Verwendung von natürlichen anorganischen Pigmenten.

Die wichtigsten Anwendungsgebiete für die Pigmente sind die für wässrige Anstriche, Lacke, Künstlerfarben, Druckfarben für Papier und Gewebe, Lederdeckfarben; das Färben von Baustoffen, Gummi, Kunststoffen, kosmetischen Erzeugnissen sowie Email, Keramik und Glas.

Bei den anorganischen Pigmenten handelt es sich im Gegensatz zu den organischen Farbstoffen um Farbmittel, die unlöslich sind, d.h. sie werden in einem Lösungsmittel dispergiert und aufgetragen; das Lösungsmittel verflüchtigt sich und die Pigmentteilchen haften auf dem Untergrund. Es wird jedoch auch z.B. Leinöl als Bindemittel verwendet, wobei die ungesättigten Fettsäuren mit dem Luftsauerstoff Bindungen eingehen und untereinander vernetzen, so daß es zu einer festen Schicht kommt.

## 2. Farbigkeit der Pigmente

Ganz allgemein entsteht Farbe durch die selektive Absorption bestimmter Wellenlängen des sichtbaren Spektrums, welches im Bereich von 400 - 700nm liegt. Nur in seltenen Fällen handelt es sich um Farbe aus Emission wie z.B. bei der Flammenfärbung.

Gefärbte Körper unserer Umgebung erhalten ihre Farbigkeit dadurch, daß sie einen Teil des auf sie fallenden weißen Lichtes absorbieren, worauf der reflektierte (nicht absorbierte) Anteil des eingestrahnten Lichtes dem Auge als Farbe erscheint. Dabei muß man unterscheiden zwischen der Farbe, die der Wellenlänge des absorbierten Lichtes entspricht und der Farbe, wie wir sie sehen, und die auch Körperfarbe genannt wird. Beide zusammen ergeben wiederum den Farbeindruck weiß, es handelt sich um Komplementärfarben.

Wellenlänge nm	Absorbiertes Licht Farbe	Farbeindruck beobachtete Farbe
730	purpur	grün
640	rot	blau-grün
590	orange	blau
540	gelb	indigoblau
530	gelb-grün	violett
510	grün	purpur
490	blau-grün	rot
450	blau	orange
425	indigoblau	gelb
400	violett	gelb-grün

Die wesentlichen physikalisch-optischen Eigenschaften sind Absorptions- und Streuvermögen der Pigmente.

Ist die Absorption sehr klein gegenüber der Streuung, so handelt es sich um ein Weißpigment.

Ist sie im ganzen sichtbaren Bereich sehr groß gegenüber der Streuung, so ist es ein Schwarzpigment, während bei einem Buntpigment die Absorption selektiv, d.h. wellenlängenabhängig ist.

Aber wie kommt es zur Absorption ?

Die Prozesse, die zur Absorption führen, sind unterschiedlicher Natur, auf einige Faktoren soll im Folgenden eingegangen werden. In fast allen Fällen beruht die Farbigkeit auf ein und demselben Vorgang, nämlich der Wechselwirkung von Lichtstrahlen mit Elektronen.

1. Beispiel: Berliner Blau, ein Eisen(II), Eisen(III)Cyanokomplex mit folgender Formel  $KFe[Fe(CN)_6]$

Anhand des ersten Versuchs kann man zeigen, wie es zur Farbigkeit der Verbindung kommt.

1. Versuch:

Geräte: 3 große Reagenzgläser, Blumendraht, Schliffflaschen, Spatel

Chemikalien: Mohrsches Salz  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ , verdünnte Salzsäure, Kaliumdichromat  $K_2Cr_2O_7$ .

Durchführung:

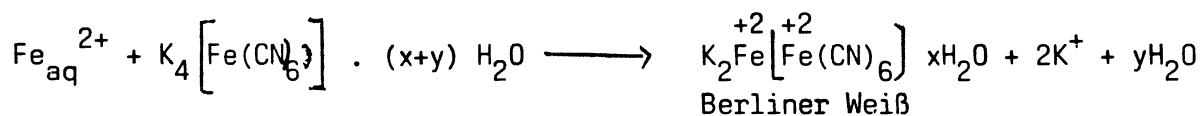
Man löst je eine Spatelspitze  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  und  $K_4[Fe(CN)_6]$  in 10ml sauerstoffarmen Wasser ( $N_2$  durchleiten) und füllt die Lösungen in Schliffflaschen, in denen sich Blumendraht befindet. Man läßt die Lösungen über Nacht stehen, damit möglichst reine Eisen(II)verbindungen vorliegen. Durch längere Lagerung kann Oxidation zu Eisen(III)verbindungen erfolgen, die das Versuchsergebnis verfälschen. Es ist jedoch schwierig reine Eisen(II)verbindungen zu erhalten.

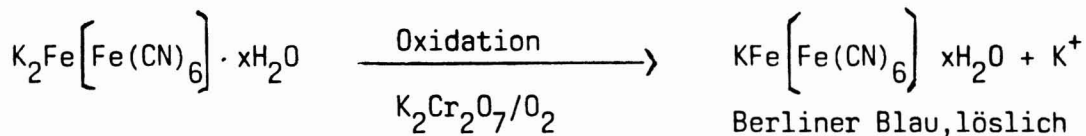
Zu der Lösung des Mohrschen Salzes, die mit 2M Salzsäure angesäuert wird, gibt man einige ml der Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II).

Es bildet sich ein hellblauer Niederschlag, der seine Farbe rasch ändert und in dunklere Blautöne übergeht. Bei reinen Eisen(II)verbindungen wäre der Niederschlag weiß. Zu einem Teil der Lösung gibt man ein Oxidationsmittel ( $K_2Cr_2O_7$ ) und man erkennt, daß es dazu führt, daß die Lösung tiefblau gefärbt ist. Den gleichen Effekt erreicht man, wenn man die Lösung mehrere Stunden an der Luft stehen läßt ( $O_2$  als Oxidationsmittel).

Folgende Vorgänge spielen sich dabei ab:

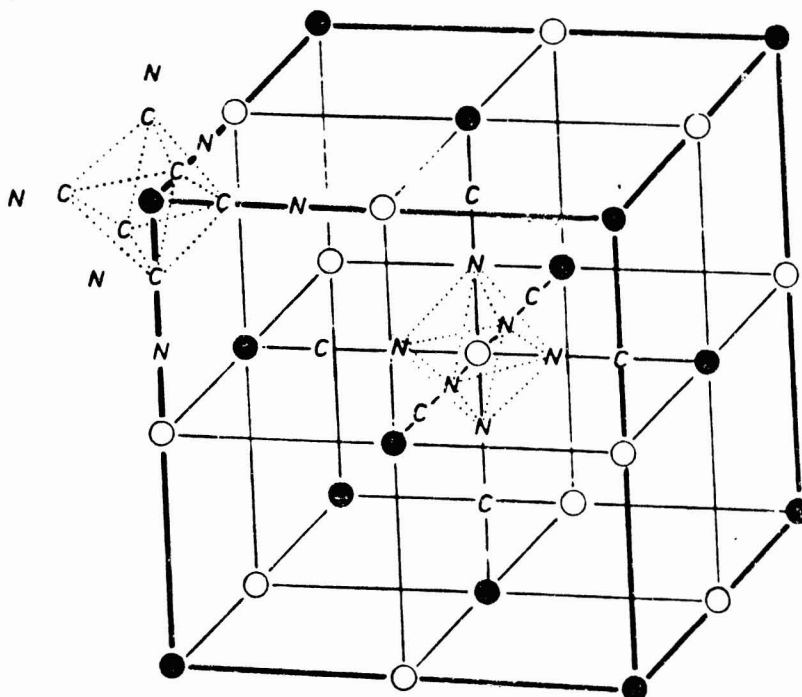
Durch Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat(II) zum Mohrschen Salz bildet sich das sogenannte Berliner Weiß.





Auf diese Weise wird Berliner Blau auch großtechnisch hergestellt, wobei neben Kaliumdichromat auch Natrium- oder Kaliumchlorat ( $\text{NaClO}_3, \text{KClO}_3$ ) als Oxidationsmittel verwendet wird.

Das Berliner Blau bildet dabei folgende Struktur aus:

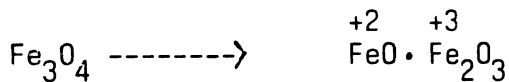


Kristallgitter von Berliner Blau. Die offenen Kreise stellen  $\text{Fe}^{3+}$ , die dunklen  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ionen dar.

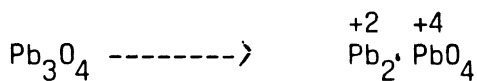
In einem kubisch-flächenzentrierten  $\text{Fe}(\text{II})$ Gitter ist ebenfalls ein kubisch-flächenzentriertes  $\text{Fe}(\text{III})$ Gitter, so daß Würfelgitter entstehen, deren Ecken alle von  $\text{Fe}$ -Ionen besetzt sind. Auf den Würfelkanten zwischen den Eisen(II)- und den Eisen(III)-Ionen sind die Cyanid-Ionen angeordnet, die auf der einen Seite mit dem Eisen(II)-Ion über Kohlenstoff, auf der anderen Seite mit dem Eisen(III)-Ion über Stickstoff verknüpft sind. Die Alkalimetallionen befinden sich wie auch die Wassermoleküle in den Hohlräumen des Gitters, wobei das Kristallwasser Farbton und Farbtiefe mit beeinflusst.

Innerhalb des Gitters haben wir das gleiche Element in verschiedenen Oxidationsstufen, welche über die gleichen Liganden miteinander verknüpft sind.

Daher kommt es innerhalb des Gitters leicht zu Elektronenübergängen zwischen den Eisen-Ionen, die durch das sichtbare Licht angeregt werden. Sogenannte Charge-transfer-Vorgänge liegen auch beim Magnetit vor, in dem das Eisen ebenfalls in zwei Oxidationsstufen vorkommt.



Ein anderes Beispiel dafür ist Mennige, dort liegt das Blei in den Oxidationsstufen +2 und +4 vor.



Der Charge-transfer eines Elektrons erfolgt dabei immer vom Element der niedrigeren auf ein Element der höheren Oxidationsstufe.

Ein Elektronenübergang findet auch bei Bleichromat ( $\text{PbCrO}_4$ ) statt, wobei hier der Übergang vom Ligand Sauerstoff auf das Zentralatom Chrom erfolgt. Verursacht wird der Übergang vom blauen Teil des Lichtes, so daß die Verbindung gelb erscheint.

2. Beispiel: Farbigkeit der Silberhalogenide aufgrund der Polarisierbarkeit der Bindung

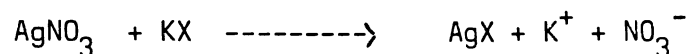
2. Versuch:

Geräte: Reagenzgläser, Pipette

Chemikalien: Lösungen von KI, KBr und KCl ( 2g auf 50ml ),  $\text{AgNO}_3$ -Lösung

Durchführung:

Zu je 25ml einer Lösung von KBr, KI und KCl gibt man einige Tropfen einer Silbernitratlösung ( $\text{AgNO}_3$ ). Dabei fallen die aus der Analytik bekannten Silberhalogenide aus, wobei  $\text{AgCl}$  weiß,  $\text{AgBr}$  hellgelb und  $\text{AgI}$  gelb gefärbt ist.



X:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgI}$
weiß	hellgelb	gelb

----->  
 "Zunahme" der Farbigkeit

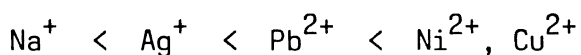
Die Farbigkeit beruht darauf, daß die Bindung zwischen den Ionen polarisiert wird, d.h. die Elektronenschalen werden deformiert. Dabei können kleine Kationen (Metallionen) durch ihre kompakte positive Ladung die Elektronenwolken der Außenelektronen großer Anionen deformieren. In solchen polarisierten Systemen sitzen die Elektronen des Anions weniger fest auf ihren Kugelschalen. Folge dieser Polarisierung ist ein Charge-transfer (Elektronenübergang) vom Anion auf das Kation durch Absorption von Lichtenergie.

Allgemein gilt:

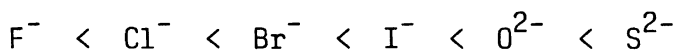
Je kleiner und je positiver ein Kation ist, desto größer ist seine polarisierende Kraft.

Je weiter die Außenelektronen der Anionen von ihrem Kern entfernt sind, desto größer ist die Polarisierbarkeit.

klein <-----Polarisationskraft-----> groß



gering <-----Polarisierbarkeit-----> groß



Anhand der Abbildung kann man erkennen, daß gerade die Oxide und Sulfide der Übergangsmetalle polarisierte Bindungen besitzen müssen und daher Elektronenübergänge leicht angeregt werden können. Die Oxide und Sulfide der Übergangsmetalle sind auch häufig unter den anorganischen Pigmenten zu finden.

Eine Veränderung der Farbe erfolgt z.B. auch durch Mischkristallbildung. Dabei erfolgt Mischkristallbildung zwischen Verbindungen, die in ihrem Kristallaufbau sehr ähnlich sind z.B. Cadmiumsulfid (CdS) oder -selenid (CdSe), man erhält eine chemisch einheitliche Verbindung, die nicht als Stoffgemenge anzusehen ist.

Innerhalb eines chemischen Systems bleibt noch eine breite Variationsmöglichkeit dadurch gegeben, daß man die Teilchengröße verändert.

### 3. Beispiel: Farbabhängigkeit aufgrund von Teilchengröße

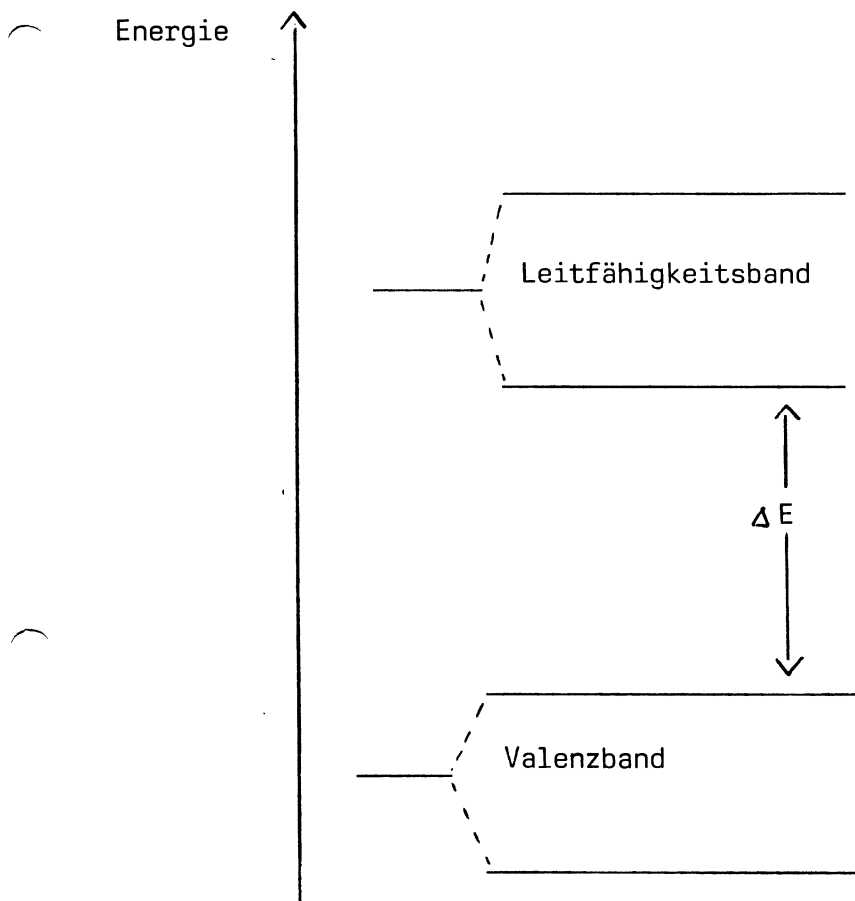
#### 3. Versuch:

Geräte: Mörser mit Pistill

Chemikalien:  $\text{CuSO}_4$

Mit Hilfe des Pistill wird  $\text{CuSO}_4$  im Mörser zerrieben. Je kleiner die Teilchengröße ist, um so größer die Farbaufhellung. Die Farbvariation durch Veränderung der Teilchengröße, wie auch die Veränderung der Teilchengrößenverteilung und Teilchenform beruht dabei auf physikalischen Vorgängen.

Ein weiterer Grund für die Farbigkeit von Verbindungen ist die Eigenschaft des Halbleiters. So kann z.B. ein Halbleiter durch das sichtbare Licht angeregt werden, Elektronen aus dem gefüllten Valenzband in das unbesetzte freie Leitfähigkeitsband anzuheben. Dies ist z.B. der Fall bei Cadmiumsulfid ( $\text{CdS}$ ), -selenid ( $\text{CdSe}$ ) oder Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ).



Bei den Pigmenten beruht die Farbigkeit also auf Kristallfeldeffekten, Übergängen zwischen Molekülorbitalen (Ladungsübertragung), Übergängen in Substanzen mit Energiebändern oder aufgrund von Polarisierung von Bindungen; sowie rein physikalischen Vorgängen: Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Teilchenform.

### 3. Weißpigmente

Die optische Wirkung der Weißpigmente beruht auf der geringen Lichtabsorption und der starken, nichtselektiven Lichtstreuung.

Das Streuvermögen hängt dabei, bei gleichem Bindemittel, von der Brechzahl des Pigmentes ab; d.h. je größer die Brechzahl um so größer ist die Streuung und somit die Farbe.

Zu den Weißpigmenten gehören Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Zinkweiß ( $\text{ZnO}$ ), Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ), Lithophone (ein Mischpigment aus  $\text{ZnS}$  und  $\text{BaSO}_4$ ) und Bleiweiß (basisches Bleicarbonat).

Als Vertreter der Weißpigmente wird das in der heutigen Zeit sehr wichtige  $\text{TiO}_2$  und das schon seit langem bekannte Bleiweiß behandelt.

Bleiweiß:

-basisches Bleicarbonat

-Formel:  $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  (Zusammensetzung kann leicht abgewandelt sein)

Bis zum Beginn des 19. Jahrhundert war es das einzige gute Weißpigment, es konnte auch sehr lange seine Bedeutung aufrechterhalten gegenüber anderen Pigmenten aufgrund seiner Wetterbeständigkeit.

### 4. Versuch: Darstellung von Bleiweiß (a)

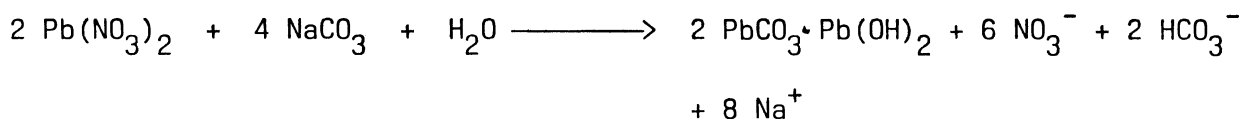
Geräte: Reagenzglas

Chemikalien:  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Durchführung:

Zu einer Lösung von Bleinitrat fügt man einige ml einer Lösung von Natriumcarbonat. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag von Bleiweiß aus. Dieser wird abfiltriert und getrocknet.

Reaktionsgleichung:



#### 4. Versuch: Verhalten gegenüber $\text{HNO}_3$ (b)

Geräte: Erlenmeyer (100ml), Rührfisch, Rührmotor, Plattenstativ, Gärröhrchen

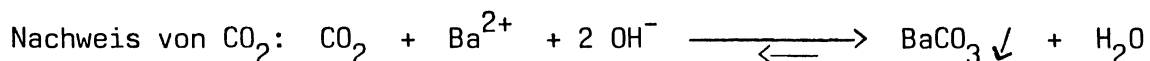
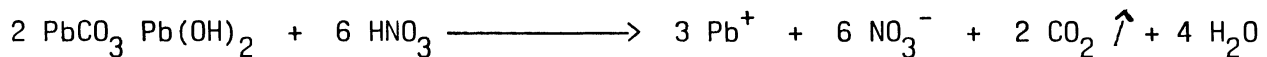
Chemikalien: Bleiweiß,  $\text{HNO}_3$  (1M),  $\text{BaOH}$  (gesättigte Lösung)

Durchführung:

In den Erlenmeyer gibt man neben festen Bleiweiß den Rührfisch, stellt ihn auf den Rührmotor und verschließt ihn mit Hilfe eines Gummistopfen, in dem sich das Gärröhrchen befindet. Der Erlenmeyer wird mit Stativklammern am Plattenstativ befestigt. Mit einer Einwegspritze fügt man etwa 5ml  $\text{HNO}_3$  zu dem Bleiweiß. Rührmotor anstellen! Gesättigte  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung wird vorher in das Gärröhrchen gefüllt.

Man kann sehr schnell eine Gasentwicklung erkennen. Es handelt sich dabei um Kohlendioxid, da sich die Bariumhydroxid-Lösung im Gärröhrchen trübt.

Reaktionsgleichung:



Bleiweiß ist sowohl säure- als auch alkaliempfindlich.

#### 5. Versuch: Verhalten von Bleiweiß gegenüber Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ )

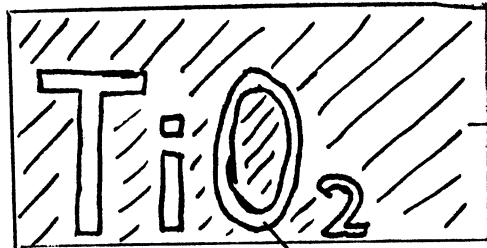
Geräte: Einweckglas (groß), Pipette (5ml), Holzbrett, Tiegelzange

Chemikalien: gelbes Ammoniumsulfid  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , Bleiweiß,  $\text{TiO}_2$

Durchführung:

Auf ein Holzbrett wird mit Hilfe von Klebeband die Formel von  $\text{TiO}_2$  abgeklebt und anschließend eine Aufschlammung von Bleiweiß aufgetragen. Nachdem das Wasser verdunstet ist, wird das Klebeband entfernt und auf die freien Flächen wird eine Aufschlammung von  $\text{TiO}_2$  aufgetragen. In ein großes Einweckglas tropft man einige ml  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (ABZUG!!) und verschließt es. Da  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  eine instabile Verbindung ist, bildet sich aufgrund der weit auseinanderliegenden  $\text{pK}_s$ -Werte des Säure-Base-Systems  $\text{H}_2\text{S}$ .

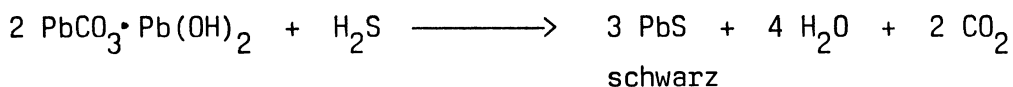
Das trockene Holzbrett stellt man mit Hilfe der Tiegelzange in das Einweckglas. Schon nach wenigen Minuten verfärbt sich der Teil des Brettes schwarz, auf den Bleiweiß aufgetragen wurde. Es entsteht folgendes Bild:



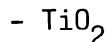
Bleiweiß:  
schwarz gefärbt durch  $H_2S$

Titandioxid:  
weiß, da nicht von  $H_2S$  angegriffen

Reaktionsgleichung:



Titandioxid:



Titandioxid ist im Gegensatz zu Bleiweiß und anderen Weißpigmenten chemisch sehr inert. Es kommt in drei Modifikationen vor (Rutil, Anatas, Brookit), wobei das Titan immer oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben ist, und jedes Sauerstoffatom wiederum 3 Titanatomen zugehörig ist. Durch die unterschiedliche Verknüpfung der Oktaeder über Ecken und Kanten kommt es zu den drei Kristallmodifikationen. Aufgrund der Tatsache, daß Titandioxid chemisch inert ist, d.h. von den meisten Reagenzien nicht oder erst bei hoher Temperatur angegriffen wird, kann es in sehr vielen Bereichen eingesetzt werden, z.B. auch in der Kosmetik oder in der Lebensmittelindustrie aber vor allem als Weißpigment in der Farbenindustrie.

## 6. Versuch: Nachweiß von $\text{TiO}_2$ in Deckweiß und Zahnpasta

Geräte: Porzellantiegel (2), Dreifuß, Bunsenbrenner, Tiegelzange, Becherglas (250ml), Trichter, Filterpapier, Filterstand, Pipette, Reagenzgläser,

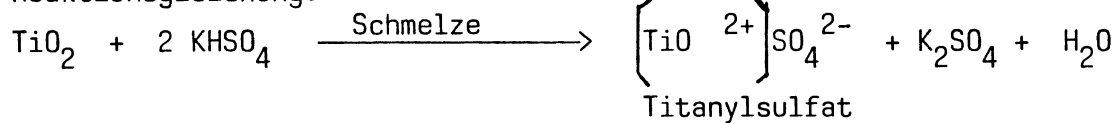
Chemikalien:  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ca. 2M),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , KF Tondreieck

Durchführung:

a) Aufschluß: 0,5g Deckweiß bzw. Zahnpasta werden mit der fünffachen Menge an  $\text{KHSO}_4$  etwa 10 Minuten geschmolzen bis man eine helle Schmelze erhält. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in kaltem Wasser (25ml) gelöst, welches mit etwa 5ml 2M Schwefelsäure versetzt wurde. Anschließend wird von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert.

Bei dem Aufschluß bildet sich das Titanylsulfat  $[\text{TiO}^{2+}]_n \text{SO}_4^{2-}$ , das im festen Zustand als -Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ketten vorliegt und in Lösung als  $\text{Ti(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  Ion.

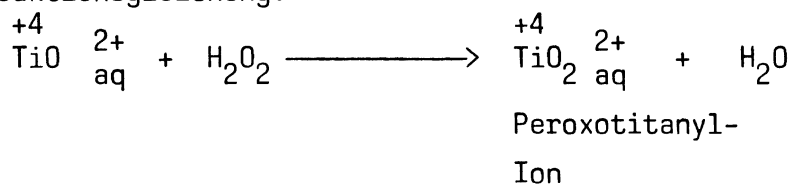
Reaktionsgleichung:



b) Nachweis des Titanylsulfat als Peroxotitanyl-Ion:

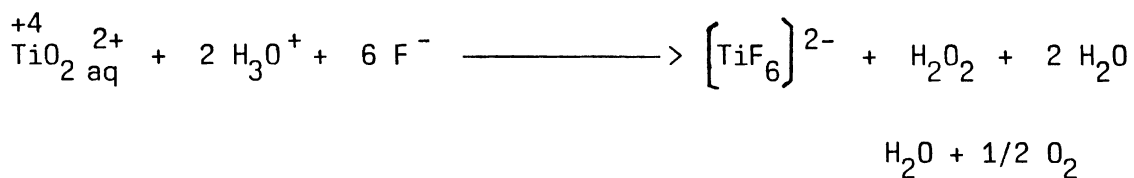
Zu dem Filtrat fügt man einige Tropfen Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Die Lösung färbt sich gelb durch die Bildung des gelben Peroxotitanyl-Ion.

Reaktionsgleichung:



Gibt man zu dieser gelben Lösung eine gesättigte Lösung von Kaliumfluorid (KF), so entfärbt sich die Lösung, da sich der stabile Hexafluorotitanatkomplex bildet.

Reaktionsgleichung:



Hergestellt wird das Titandioxid nach dem Chlorid- und Sulfatverfahren vorwiegend aus Ilmenit, dem Eisenmetatitanat ( $\text{FeTiO}_3$ ). Seinen Einsatz als Pigment verdankt es unter anderem seinem Aufhell- und Deckvermögen, der Licht- und Wetterbeständigkeit und seiner hohen Brechzahl gegenüber anderen Weißpigmenten. Titandioxid hat eine Brechzahl von 2,6 während z.B. Bleiweiß nur 1,9 hat. Die höhere Brechzahl bedeutet ein höheres Streuvermögen und somit einen helleren Farbeindruck.

#### 4. Buntpigmente

##### Eisenoxidpigmente

Die Eisenoxidpigmente weisen nach dem Titandioxid mit  $2720 \cdot 10^3$  t/a die höchste Produktionskapazität auf, nämlich  $630 \cdot 10^3$  t/a.

Natürlich vorkommende Eisenoxide und Eisenoxidhydroxide fanden schon in prähistorischer Zeit Verwendung als Pigmente, z.B. bei der Höhlenmalerei von Altamira. Aber auch die Ägypter, Griechen und Römer verwendeten sie als Farbkörper. Natürliche Pigmente sind der Hämatit ( $\propto$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) als Rotpigment, der Goethit ( $\propto$ - $\text{FeOOH}$ ) als Gelbpigment sowie Sienen und Umbra als Braunpigment. Die natürlichen Pigmente werden noch für billige Farben wie z.B. Schiffsfarben oder zum Einfärben von Baustoffen verwendet, die wirtschaftliche Bedeutung ist jedoch in den letzten Jahren zugunsten der synthetisch hergestellten ständig zurückgegangen.

#### 7. Versuch: Herstellung von Eisenpigmenten durch Oxidation im wäßrigen Milieu

Geräte: Reagenzgläser, Pipetten, Büchnertrichter, Saugflasche, Filterpapier, Wasserstrahlpumpe, Spatel, Becherglas (hoch, 200ml), Bunsenbrenner, Tiegelzange

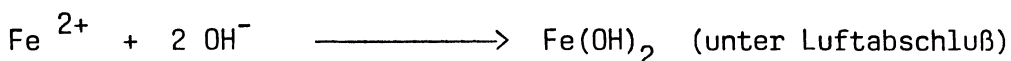
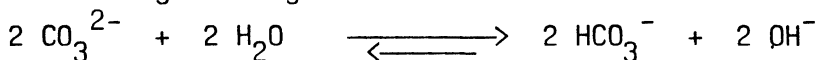
Chemikalien:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (5g/200ml),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  (5g/200ml), NaOH (5ml 2M/50ml  $\text{H}_2\text{O}$ ), Universalindikator

Durchführung:

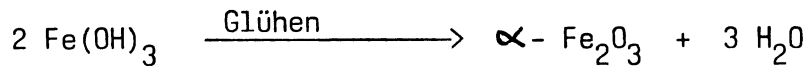
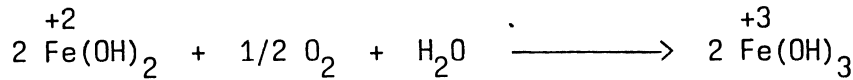
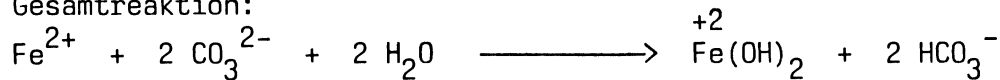
##### a) rotbraunes Eisenoxidpigment

Eine Eisen(II)sulfatlösung wird mit einer Spatelspitze  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus (Eisen(II)hydroxid), der jedoch nur bei völligem Ausschluß von Sauerstoff in der rein weißen Form erhalten wird. Aufgrund des vorhandenen Luftsauerstoff wird der Niederschlag oxidiert und geht dabei über graugrüne, dunkelgrüne und schwärzliche Zwischenstufen in das rotbraune Eisen(III)hydroxid über. Damit man die Zwischenstufen besser erkennen kann, wird nach der Fällung der Niederschlag abfiltriert und an der Luft liegen gelassen. Die dunklen Zwischenstufen stellen die Mischhydroxide des zwei- und dreiwertigen Eisens dar.

Reaktionsgleichungen:



Gesamtreaktion:



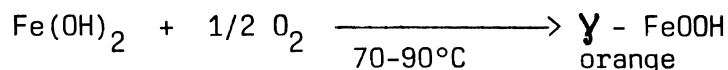
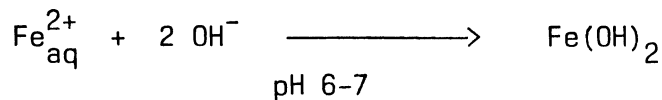
b) orangefarbenes Eisenoxidpigment

Durchführung:

Die Eisensulfatlösung versetzt man mit einigen Tropfen Universalindikator und anschließend mit soviel verdünnter Natronlauge, daß fast der Neutralpunkt erreicht ist. Daraufhin wird die Lösung kurz erhitzt und anschließend zum Abkühlen in Eiswasser gestellt.

Nach wenigen Minuten kann man erkennen, daß sich ein orangefarbener Niederschlag gebildet hat.

Reaktionsgleichung:



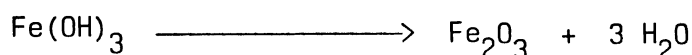
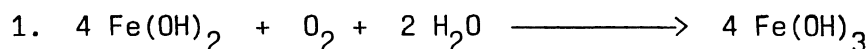
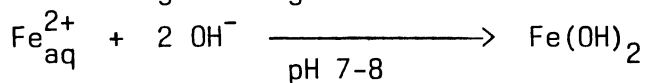
Das  $\gamma$ -FeOOH besitzt Lepidokrokit-Struktur.

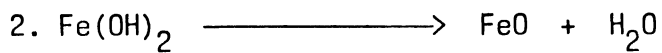
c) schwarzes Eisenoxidpigment

Durchführung:

Man versetzt wiederum die Eisen(II)sulfatlösung mit Universalindikator, dabei gibt man soviel verdünnte Natronlauge hinzu, daß der pH-Wert zwischen 7 und 8 liegt. Die Lösung erhitzt man einige Minuten und es fällt ein schwarzer Niederschlag aus.

Reaktionsgleichung:





Beim Verhältnis von FeO zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von 1:1 bildet sich  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), der sogenannte Magnetit (schwarz).

Der Magnetit ist im Spinellgitter aufgebaut:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$

Allgemeine Spinellformel:  $\text{Me}^{+2} \cdot \text{Me}^{+3}_2\text{O}_4$

Der Magnetit weist dabei einen inversen Spinellaufbau auf, d.h. die Sauerstoffatome bilden annähernd ein kubisch-dichtes Gitter, wobei 8 der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in den tetraedrischen und die übrigen 8  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zusammen mit 8  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in der oktaedrischen Koordination vorliegen.

Bei sorgfältiger Oxidation von Magnetit bzw. durch Erhitzen von  $\gamma\text{-FeOOH}$  kann eine zweite Modifikation von Eisen(III)oxid hergestellt werden, in welcher die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen die kubisch-dichteste Kugelpackung bilden und die Eisen(III)-Ionen unregelmäßig auf die tetraedrischen und oktaedrischen Hohlräume verteilt sind. Diese Verbindung ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ist ferromagnetisch und findet Verwendung bei der Herstellung von Ton- und Videobändern. Auch großtechnisch werden noch einige der Eisenoxidpigmente durch Oxidation im wässrigen Milieu hergestellt.

Die Variation der chemischen Zusammensetzung und somit der unterschiedlichen Farben beruht auf der Fähigkeit des Eisens mit Sauerstoff verschiedene Verbindungen einzugehen. So stehen die Oxide in enger strukturellen Beziehung; sie unterscheiden sich in der Verteilung der Fe(II)- und Fe(III)-Ionen auf die tetraedrischen und oktaedrischen Lücken.

8. Versuch: Nachweis von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in gelber Deckfarbe

Geräte: Becherglas (100ml), Bunsenbrenner, Asbestdrahtnetz, Trichter, Filterpapier, Pipette, Reagenzglas

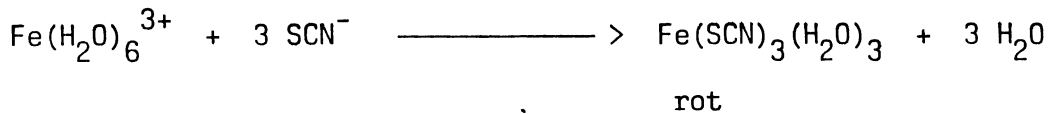
Chemikalien: HCl (4M),  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (1M)

Durchführung:

Eine Probe gelber Deckfarbe wird zerkleinert und mit einigen Millilitern 4M Salzsäure einige Minuten aufgekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung abfiltriert. Man erhält eine leicht gelb gefärbte Lösung. Diese versetzt man mit einigen Tropfen der 1M Ammoniumrhodanidlösung.

————> Rotfärbung durch Eisenrhodanid.

Reaktionsgleichung:



Zu der Gruppe der gelben bzw. roten Farbpigmenten gehören noch die Cadmiumpigmente (z.B. CdS), Molybdänverbindungen (z.B.  $\text{PbMoO}_4$ ) und Chromverbindungen (z.B.  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ).

### Blaupigmente

- Berliner Blau (siehe Seite 4 und 5)
- Ultramarin

Ultramarin wird als Pigment schon seit sehr langer Zeit benutzt, das Mineral, aus dem man es früher gewann, ist der Lapis lazuli. Synthetisch hergestellt wurde es erstmals in 1822.

Summenformel:  $\text{Na}_8 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} \text{S}_x$

Es gehört zu den Alumo-Silicaten, in denen weitmaschige Gerüste von  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern vorliegen. In den Hohlräumen der Gerüste sind Schwefelverbindungen als chromophore Gruppen eingelagert, welche die Farbe bewirken. Es existieren neben den blauen Ultramarin-Pigmenten noch grüne, rote oder violette, diese besitzen zwar im Prinzip das gleiche Gitter, jedoch treten sowohl Verschiebungen im Na- und Si-Gehalt auf, und gleichzeitig sind die in den Hohlräumen enthaltenen Schwefelverbindungen unterschiedlich.

### 9. Versuch: Nachweis von Ultramarin in blauer Fingerfarbe

Geräte: Porzellanschale, Reagenzglas, Pipette

Chemikalien: HCl (4M), Bleiacetatpapier

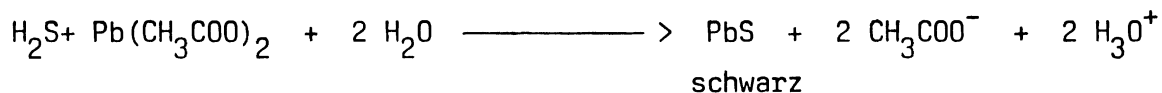
Durchführung:

Die blaue Fingerfarbe wird in einer Porzellanschale im Trockenschrank bei etwa 100°C getrocknet und anschließend zerkleinert. Eine Spatelspitze der Farbe gibt man in eine Reagenzglas und tropft einige ml der 4M Salzsäure hinzu. Das Verschwinden der blauen Farbe und die Entwicklung von Schwefelwasserstoff deuten auf Ultramarin hin.

Zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs wird über die Öffnung des Reagenz-  
glases feuchtes Bleiacetatpapier gehalten. Dieses färbt sich bei Schwefel-  
wasserstoffentwicklung schwarz durch Bleisulfidbildung.

Reaktionen:

Durch Einwirkung von Säure (HCl) auf Ultramarin entsteht Schwefelwasser-  
stoff (H<sub>2</sub>S).



## 5. Korrosionsschutzpigmente

Mennige

Formel: Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Die Farbigkeit des Pigments beruht, wie schon erwähnt, darauf, daß das Blei in  
zwei Oxidationsstufen vorkommt (PbO·PbO<sub>2</sub>). Strukturell ist es so aufgebaut,  
daß PbO<sub>6</sub>-Oktaederketten durch Pb<sup>2+</sup>-Ionen zusammengehalten werden.

### 10. Versuch: Korrosionsschutzwirkung von Mennige

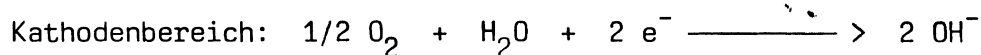
Geräte: Petrischalen, Nägel, Bunsenbrenner, Becherglas (250ml), Tiegelzän-  
ge, Dreifuß, Asbestdrahtnetz

Chemikalien: Agar (1,5g/50ml), Phenolphthalein, rotes Blutlaugensalz  
(K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>), Mennige,

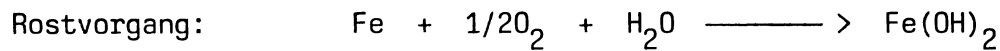
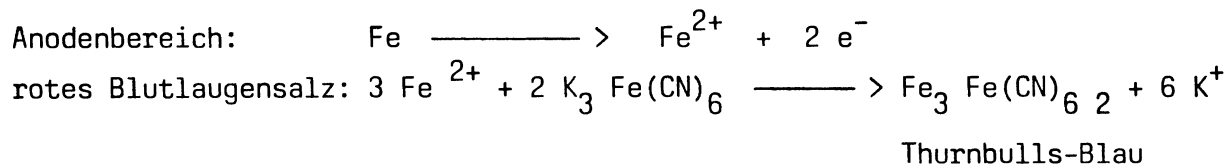
Durchführung:

Man bereitet eine Agar-Agar-Lösung vor, indem man 1,5g des Pulvers mit  
50ml Wasser anrührt und aufkochen läßt. Dieser Lösung fügt man einige  
Tropfen Phenolphthalein und eine Spatelspitze rotes Blutlaugensalz zu.  
Damit gießt man eine Petrischale aus, in der sich zwei Nägel befinden. Der  
eine Nagel ist unbehandelt, der andere wird mit Mennige eingestrichen.  
Nach einiger Zeit weist der unbehandelte Nagel rote und blaue Bezirke  
auf, die aufgrund folgender Reaktionen entstehen:

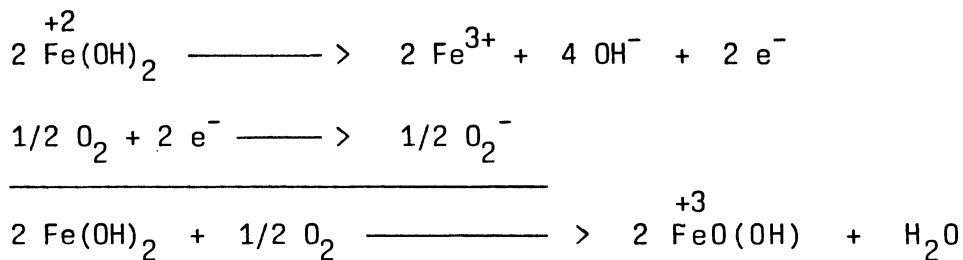
Korrosionsvorgang:



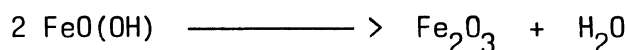
Phenolphthalein: farblos  $\longrightarrow$  rot



Dieses Eisen(II)hydroxid reagiert mit dem Luftsauerstoff weiter zu einem basischen Eisen(III)oxid nach folgender Gleichung:



Die Verbindung Eisen(III)oxidhydrat ist braunschwarz und löst sich leicht von der Eisenoberfläche in krümeliger Form ab, dadurch entsteht die Vorstellung von Rostfraß. Dieser Rost geht bei Trockenheit über in Eisen (III)-oxid.



Die elektrochemische Wirksamkeit beruht wie auch die Farbigkeit auf der 2- und 4-Wertigkeit des Bleis, wodurch sich hohe Oxidationspotentiale ausbilden. Mennige ist jedoch nicht nur elektrochemisch wirksam, sondern auch chemisch, indem es Bleiseifen bildet. Diese entstehen zwischen den Fettsäuren der trocknenden Ölen und der Mennige. Die Bleiseifen durchziehen den Lackfilm lamellenartig und bewirken eine gute mechanische Festigkeit, eine gute Wasserbeständigkeit und eine gute Haftung auf der Eisenoberfläche. Zum zweiten ist die chemische Wirkung darin zu sehen, daß die Korrosionsstimulatoren  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  durch Blei(II)-Ionen zu unlöslichem Bleichlorid bzw. Bleisulfat ausgefällt werden und dadurch nicht mehr in den Korrosionsvorgang eingreifen können. Außerdem ist Mennige in der Lage im Beschichtungssystem einen alkalischen pH-Wert einzustellen, auf Grund der Bleihydroxidionen, die bei der Hydrolyse entstehen.

## Perlglanzpigmente

Beispiel: Bismuthoxidchlorid  $\text{BiOCl}$

Verwendung: Zusatz in Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und dekorativen Kosmetika

Glanzeffekt beruht aufgrund der Blättchenform; mehrfache partielle Reflexion

Zur Verdeutlichung des Glanzeffektes rührt man etwas  $\text{BiOCl}$  unter Körpermilch und streicht sie auf ein Stück Pappe. Nach dem Trocknen kann man den Glanzeffekt gut erkennen.

## 6. Literaturverzeichnis

### Allgemeine Literatur:

Winnacker, KÜchler: Chemische Technologie, Band 3, Anorganische Technologie II  
Carl Hanser Verlag München-Wien 1983

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 18, 1979

Hans Kittel: Pigmente, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1960

Büchner, Schliebs, Winter, Büchel: Industrielle Anorganische Chemie

Spektrum der Wissenschaft 1980, Nr. 12, Seite 65-81, "Wie entstehen Farben"

Angewandte Chemie: 92, 187-194 (1980) "Entwicklung bei anorganischen Pigmenten"

Farbe und Lack: 96. Jahrgang, Nr. 11, 1963 "Eisen(III)oxidhydroxide und -oxide"

Chemie für Labor und Betrieb: 31. Jahrgang, Heft 2/1980 "Anorganische Weißpigmente"

31. Jahrgang, Heft 3/1980 "Anorganische Buntpigmente"

### Literatur mit Versuchsanweisungen:

Lehmann und Jekat: Identifizierung der Farbstoffe und Bestimmung des Schwermetallgehalts in Fingerfarben, Mitteilung der DFG Farbstoffkommission 15, Weinheim: VCH 1985 (Versuch 9)

Naturwissenschaften im Unterricht, Physik/Chemie, 34. Jahrgang, Januar 1986  
Heft 11, Farbstoffe (Versuch 8 und 7)

Studienführer Chemie, Georg Wittke: Farbstoffchemie, Diesterweg Salle (Versuche 1 und 3)

Jander, Blasius, Seite 301 (Versuch 6)