

Philipps-Universität Marburg

Fachbereich Chemie

Sommersemester 2005

Seminar: Übungen im Experimentalvortrag

Leitung: Prof. Dr. U. Koert, Prof. Dr. U.

Müller, Prof. Dr. B. Neumüller, Dr. P. Reiß

Hinweis:

Dieses Protokoll stammt von der Seite www.chids.de (Chemie in der Schule).

Dort können unterschiedliche Materialien für den Schulunterricht herunter geladen werden, unter anderem hunderte von Experimentalvorträgen so wie der vorliegende:

http://online-media.uni-marburg.de/chemie/chids/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html

Anorganische Pigmente

Experimentalvortrag vom 07.07.2005

Vorgelegt von:

Christina Schmidt

Inhaltsverzeichnis:

1	Was ist ein Pigment?	3
	Demonstration 1: Unterteilung der Farbmittel in Farbstoffe und Pigmente ...	3
2	Historische Entwicklung der Pigmente	4
3	Klassifizierung der Pigmente	7
4	Licht und Farbeindruck	8
5	Bunte und unbunte Pigmente	9
	5.1 Schwarzpigmente	9
	5.2 Weißpigmente	9
	Demonstration 2: Vergleich des Deckvermögens von TiO_2 und ZnO	10
	Versuch 1: Quantitative Titandioxid-Bestimmung in Deckweiß	12
	5.3 Buntpigmente	18
	Versuch 2: Synthese von Berliner Blau	19
	Versuch 3: Qualitativer Cr-Nachweis in Lidschatten	21
	Versuch 4: Abhängigkeit des Farbeindruckes von der Teilchengröße	24
6	Spezialpigmente	26
	6.1 Glanzpigmente	26
	Versuch 5: Interferenz durch anodische Oxidation	28
	6.2 Luminophore	31
	Versuch 6: Herstellung eines Luminophors	32
7	Literaturverzeichnis	35

1 Was ist ein Pigment?

Der Begriff „Pigment“ leitet sich von dem lateinischen Wort „pigmentum“ ab, was übersetzt Malerfarbe oder Schminke bedeutete und als Sammelbegriff für alle farbgebenden Substanzen diente. Heute wird der Begriff „Pigment“ jedoch nicht mehr in dieser ursprünglichen Bedeutung verwendet. Stattdessen wird die Gesamtheit aller farbgebenden Stoffe mittlerweile unter der Bezeichnung Farbmittel zusammengefasst, wobei die Klasse der Farbmittel unterteilt wird in die Gruppe der Pigmente und die Gruppe der Farbstoffe. Die Unterscheidung von Farbstoffen und Pigmenten erfolgt nach einem einfachen Kriterium.

Demonstration 1: Unterteilung der Farbmittel in Farbstoffe und Pigmente

Chemikalien:

Substanz	Gefahrenzeichen	R-Sätze	S-Sätze
Ultramarinblau	Keine Angabe	Keine Angabe	Keine Angabe
Methylenblau	Xn	22	---

Geräte: 2 Reagenzgläser, Spatel, Reagenzglasständer

Durchführung:

Zwei Reagenzgläser werden zur Hälfte mit entionisiertem Wasser gefüllt. In das eine Reagenzglas wird eine kleine Spatelspitze Methylenblau, in das andere Reagenzglas eine Spatelspitze Ultramarinblau gegeben.

Beobachtung:

Das Methylenblau löst sich sofort in dem Wasser. Es entsteht eine blaue Lösung. Das Ultramarinblau löst sich nicht in dem Wasser. Es setzt sich nach einiger Zeit am Boden ab.

Auswertung:

Ultramarinblau löst sich nicht im Anwendungsmedium (hier Wasser) und wird daher zu der Klasse der Pigmente gezählt. Methylenblau löst sich hingegen im Anwendungsmedium und gehört daher zu der Gruppe der Farbstoffe.

Das für die Unterteilung der Farbmittel entscheidende Kriterium ist ihre Löslichkeit im Anwendungsmedium. Nach heutiger Definition (DIN 55944) ist ein Pigment ein im Anwendungsmedium praktisch unlösliches, anorganisches oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel. Diese Unterscheidung ist zunächst nur bedingt aussagekräftig, da auch Farbstoffe – je nach Eigenschaft – sich in einigen Anwendungsmedien nicht lösen. Dennoch findet diese Unterscheidung ihre berechnigte Anwendung in Industrie und Technik.

Zusätzlich zu den farbgebenden Teilchen werden mittlerweile auch Substanzen mit schützenden oder magnetischen Eigenschaften zu der Gruppe der Pigmente gezählt.

2 Historische Entwicklung der Pigmente

Wie Funde belegen, wurden Pigmente bereits vor 50.000 Jahren zur Körperbemalung bei der Bestattung verwendet. Weitere Zeugnisse für die frühe Verwendung sind außerdem die Höhlenmalereien der Eiszeitmenschen, die vor ca. 30.000 Jahren entstanden sind. Eingesetzt wurden hier natürliche Pigmente wie Roter Ocker, Gelber Ocker und Kohle. Später wurden zusätzlich Kalk bzw. Kreide und Manganoxide verwendet.



Abb.1 Felszeichnung in der Höhle von Lascaux

Als antike Hochburg der Pigmententwicklung kann das frühe Ägypten bezeichnet werden. Den Ägyptern standen eine Vielzahl natürlich vorkommender Pigmente wie Auri pigment (As_2S_3 , gelb), Realgar (As_4S_4 , rot), Gips (CaSO_4 , weiß), Bleiglanz (PbS , schwarz), Antimonsulfid (Sb_2S_3 , schwarz), Mennige (Pb_3O_4 , orange) und Zinnober (HgS , rot) zur Verfügung. Zudem wurden hier erstmals auch Grün- und Blaupigmente verwendet.



Abb.2 Totenmaske von Tutanchamun

Das erste Grünpigment war der Malachit, ein basisches Kupfercarbonat ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), das erste Blaupigment das Ultramarinblau, ein schwefelhaltiges Natrium-Aluminium-Silikat, welches aus dem Halbedelstein Lapislazuli gewonnen wurde und dementsprechend teuer war. Ein Beispiel für die Verwendung von Ultramarinblau ist die Totenmaske von Tutanchamun, die mit diesem Pigment bemalt worden ist.

Um 2600 v. Chr. trat ein weiteres Blaupigment, das Ägyptisch Blau, erstmals auf. Bei diesem handelt es sich um ein Kupfer-Calcium-Silikat, welches durch Schmelzen von Quarzsand mit Kalk, Kupfercarbonat und Alkalicarbonaten hergestellt wurde. Es stellt somit das erste halbsynthetische Pigment dar. Das Ägyptisch Blau erreichte eine Verbreitung innerhalb des gesamten griechisch-römischen Kulturraumes, verschwand jedoch mit dem Untergang des Römischen Reiches wieder. Zwischen 1500 und 1000 v. Chr. gewann ein weiteres Blaupigment, das Kobaltaluminat (CoAl_2O_4) an Bedeutung. Im Anschluss an diese Periode geriet es jedoch für fast 3000 Jahre wieder in Vergessenheit, bevor es im Jahre 1802 durch den Franzosen Louis-Jacques Thénard wieder entdeckt wurde und ihm zu Ehren den Namen Thénards Blau erhielt.



Abb.3 Ägyptischer Schmuck, bemalt mit Ägyptisch Blau



Abb.4 Grünspan

Den Griechen und Römern stand bereits eine Vielzahl von Pigmenten zu Verfügung. Wichtige, neue Entwicklungen waren jedoch einzig die Herstellung von Grünspan, Bleiweiß und Massicot. Zur Herstellung von Grünspan wurden Kupferplatten mit Weinessig in Tontöpfe gestellt, wobei sich

das blaugüne, basische Kupferacetat bildet. Bleiweiß, ein basisches Bleicarbonat ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), wurde von den Griechen durch Einwirkung von Essig auf Blei hergestellt. Durch mäßiges Erwärmen wurde daraus das gelbe Massicot (PbO) erhalten.

Die eigentliche Pigmentindustrie begann im 18. Jahrhundert als der Berliner Maler und Farbenfabrikant Diesbach bei der Herstellung des oft benötigten Florentiner Lackes zufällig das Berliner Blau entdeckte. Für die Herstellung des Florentiner Lackes wurde eine Cochenille-Lösung mit Eisen-Vitriol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), Alaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) und Pottasche (K_2CO_3) gefällt.

Da Dippel jedoch keine saubere Pottasche mehr besaß, verwendete er eine Pottasche, die von seinem Kollegen Johann Conrad Dippel zuvor zum Reinigen von Tieröl verwendet worden war. Statt der erwarteten Rotfärbung erhielt er jedoch einen blauen Niederschlag, der später als Berliner Blau bekannt werden sollte und zugleich das erste vollsynthetische Pigment darstellte. Diesbach entwickelte ein gewerbliches Produktionsverfahren für Berliner Blau und im Jahre 1710 wurden in einer Berliner Zeitung die Vorteile dieses Pigmentes für die Mal- und Färbetechnik gepriesen. In England wurde 1724 ein Rezept, ausgehend von Ochsenblut, veröffentlicht und seit 1749 wurde Berliner Blau zum Färben von Textilien eingesetzt. Da auch die Uniformen der preußischen Soldaten mit Berliner Blau gefärbt wurden, wurde das Pigment oftmals auch Preußisch Blau genannt.



Abb.5 Preußischer Soldat

Im Anschluss an die Entdeckung des Berliner Blaus kam es zur synthetischen Herstellung einer Vielzahl weiterer Pigmente. Darunter die Pigmente Rinmanns Grün (ZnCo_2O_4 , grün, 1780), Bleichromat (PbCrO_4 , gelb, 1797), Thénards Blau (CoAl_2O_4 , blau, 1802), Chromgelb ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$, gelb, 1809) und Cadmiumsulfid (CdS , gelb, 1818). Besondere Bedeutung hat die Entdeckung eines Syntheseverfahrens für Ultramarinblau durch Guimet, Gmelin und Köttig (1828).



Abb.6 Ultramarinblau und Lapislazuli

Wichtig war dies, da Ultramarinblau das bis dahin mit Abstand teuerste Pigment war. Der Wert dieser Entdeckung ist auch heute noch anhand der Preise für natürliches und künstliches Ultramarinblau zu erkennen. 1000 g natürliches Ultramarinblau kosten heute beinahe 16.000,- Euro, wohingegen 1000 g künstliches Ultramarinblau gerade einmal 20,- Euro kosten.

1916 wurde mit der technischen Darstellung von Titandioxid, einem Weißpigment, begonnen. Zudem wurden im 20. Jahrhundert bereits vorhandene Syntheseverfahren weiter verbessert und ausgebaut, beispielsweise die Syntheseverfahren zur Erzeugung der Eisenoxid-Pigmente in den Jahren 1925 bis 1950. In diesem Zeitraum kam es zudem zu einer Vielzahl von neuen, synthetischen Verbindungen, in Form von plättchenförmigen Kristallen von Zink-, Quecksilber-, Blei- und Wismutverbindungen, den ersten synthetischen Perlglanzpigmenten.

Der entscheidende Durchbruch zu Perlglanzpigmenten mit universellen Einsatzbereichen kam jedoch erst in den 60er Jahren mit der Erfindung der Glimmer-Metalloxid-Pigmente. Heute werden weltweit jährlich ca. 5 Mio. t anorganische Pigmente hergestellt. Ein Großteil der Pigmentherstellung fällt dabei auf die Synthese von Titandioxid (ca. 3,3 Mio. t). Ein weiteres wichtiges Pigment ist der Ruß. Die wichtigsten, heute verwendeten Buntpigmente sind in folgender Tabelle dargestellt:

Rot	α -Fe ₂ O ₃ , CdSe, PbMoO ₄ , PbCrO ₄ /PbSO ₄ , ZrSiO ₄ /CdSe
Orange	PbCrO ₄ /PbO
Gelb	γ -Fe ₂ O ₃ , PbCrO ₄ , NiTiO ₃ , BiVO ₄ , CdS, (Zr,Pr)SiO ₄
Grün	Cr ₂ O ₃ , BiVO ₄
Blau	Ultramarinblau, Berliner Blau, Zn _x Co _{1-x} O, Zr(Si,V)O ₄ , CrOOH

Pigmente werden heute in einer Vielzahl von Gebieten, beispielsweise der Farb- und Lackindustrie, der Kunststoffindustrie, der Baustoffindustrie, der Kosmetikindustrie und der Papierindustrie, eingesetzt. Die Menge Pigment, die für die verschiedenen Anwendungen benötigt wird, ist meist sehr gering: zum Lackieren eines Autos genügen beispielsweise schon ca. 100 g.

Entwicklungen in der Pigmentindustrie gehen heute dahin, bereits bekannte Pigmente zu verbessern, toxikologisch bedenkliche Substanzen zu ersetzen und umweltschädliche Herstellungsverfahren durch umweltschonendere zu ersetzen. Des Weiteren liegt die Zukunft in der Weiterentwicklung von Funktionspigmenten und der Erschließung neuer Einsatzgebiete.

3 Klassifizierung der Pigmente

Zur Klassifizierung der Pigmente bieten sich eine Vielzahl von Kriterien an. Zum einen können die Pigmente in die Gruppe der synthetischen Pigmente und die Gruppe der natürlichen Pigmente unterteilt werden. Zum anderen ist eine Gliederung nach dem Farbeindruck denkbar.

Die heute gängige Klassifizierung unterteilt die Pigmente zunächst in die Klasse der organischen Pigmente und die Klasse der anorganischen Pigmente. Die Anorganischen Pigmente werden wiederum in die unbunten Pigmente (Schwarz- und Weißpigmente), die Buntpigmente, die Spezialpigmente und die Luminophore unterteilt, wobei die Luminophore auch zu der Gruppe der Spezialpigmente gezählt werden können.

4 Licht und Farbeindruck

Grundvoraussetzung dafür, dass ein Gegenstand farbig erscheint, ist zunächst einmal das Licht. Licht ist elektromagnetische Strahlung mit Wellencharakter und kann durch die Frequenz ν und die Wellenlänge λ charakterisiert werden. Das für das menschliche Auge wahrnehmbare Licht besitzt eine Wellenlänge zwischen ungefähr 380 nm und 700 nm. Jede Wellenlänge dieses Bereiches ist durch einen bestimmten Farbton gekennzeichnet. Beispielsweise erscheint Licht der Wellenlänge 700 nm rot, Licht der Wellenlänge 450 nm hingegen blau. Weißes Licht kommt durch die Überlagerung aller Wellenlängen des sichtbaren Bereiches zustande.

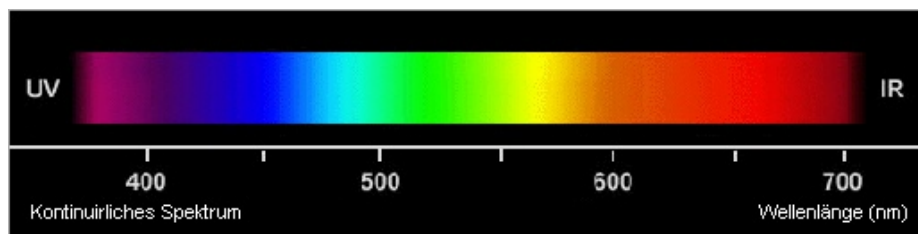


Abb.7 Kontinuierliches Spektrum des Lichtes

Treffen Lichtstrahlen auf einen Gegenstand, so können verschiedene Ereignisse eintreten. Zum einen können die Lichtstrahlen in den Gegenstand eindringen und unverändert hindurch treten, wobei man von Transmission spricht. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Lichtstrahlen am Gegenstand gestreut werden. Als Streuung wird dabei die allseitige Ablenkung der Lichtstrahlen bezeichnet. Allgemein wird bei der Lichtstreuung zwischen Lichtbrechung und Lichtreflexion unterschieden. Bei der Reflexion tritt der Lichtstrahl nicht in das Pigment ein, sondern wird an der Grenzfläche zurückgeworfen. Bei der Lichtbrechung tritt der Lichtstrahl in das Pigment ein und wird dort abgelenkt.

Als letzte Möglichkeit kann Licht beim Auftreffen auf einen Gegenstand von diesem absorbiert werden. In den meisten Fällen sorgen mehrere dieser Ereignisse gemeinsam für den beobachtbaren Farbeindruck.

5 Bunte und unbunte Pigmente

5.1 Schwarzpigmente

Bei den Schwarzpigmenten wird Licht des gesamten Spektrums gleichmäßig absorbiert. Der nach außen sichtbare Farbeindruck ist daher „schwarz“. Wichtigstes Schwarzpigment ist der Ruß (über 90% Marktanteil).

5.2 Weißpigmente

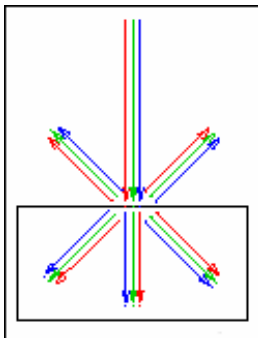


Abb.8 Wechselwirkung zwischen Licht und Weißpigment

Die optischen Eigenschaften der Weißpigmente resultieren aus einer starken, nichtselektiven Lichtstreuung, verbunden mit einer sehr geringen Lichtabsorption. Für den Farbeindruck der Weißpigmente entscheidend ist bei der Lichtstreuung eine starke Lichtreflexion. Diese findet statt, wenn sich die Brechungsindizes zwischen Pigment und Umgebung stark unterscheiden.

Der Brechungsindex n ist wie folgt definiert:

$$n = \frac{c_0}{c}$$

c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($c_0 = 2,998 \cdot 10^8$ m/s),

c : Lichtgeschwindigkeit im betreffenden Medium.

Das bei weitem wichtigste und meistverwendete Weißpigment ist Titandioxid (TiO_2). In der Natur kommt es in den drei Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor. Industrielle Verwendung finden jedoch allein die Modifikationen Rutil und Anatas. Die Rutil-Struktur kann als eine etwas verzerrte hexagonal-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen beschrieben werden, wobei die Hälfte der Oktaederlücken mit Ti^{4+} -Ionen (KZ 6) gefüllt ist.

In eine Richtung der Gitterachse ergeben sich so lange Ketten von TiO_6 -Oktaedern, in denen jedes Oktaeder zwei gegenüberliegende Kanten mit zwei anderen Oktaedern gemeinsam hat. Diese langen Ketten sind untereinander über die sechs Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Bei der Brookit- und der Anatas-Struktur liegt eine kubisch-dichteste Packung der O^{2-} -Ionen zugrunde, wobei auch hier die Hälfte der Oktaederlücken mit Ti^{4+} -Ionen besetzt ist. Bei der Brookit-Struktur hat jedes daraus resultierende TiO_6 -Oktaeder drei Kanten mit anderen TiO_6 -Oktaedern gemeinsam, beim Anatas sogar vier.

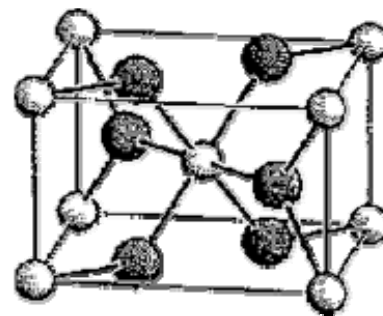


Abb.9 Rutil-Struktur

Eine herausragende optische Eigenschaft des Titandioxids ist die hohe Deckkraft. Unter dem Deckvermögen einer Substanz wird definitionsgemäß das Vermögen eines Anstriches oder Anstrichstoffes verstanden, die Farbe oder die Farbunterschiede des Untergrundes zu verdecken. Um das Deckvermögen von Titandioxid im Versuch zu demonstrieren, wird daher ein schwarz-weiß-gestreifter Tonkarton als Untergrund verwendet.

Demonstration 2: Vergleich des Deckvermögens von Titandioxid und Zinkoxid

Chemikalien:

Substanz	Gefahrenzeichen	R-Sätze	S-Sätze
TiO_2 (s)	---	---	22
ZnO (s)	N	50/53	60-61
Distelöl	---	---	---

Geräte: 2 Porzellanschalen, Waage, Spatel, 2 Pinsel, Messzylinder (10 mL), 2 Tonpapierquadrate (20x20 cm, schwarz-weiß-gestreift),

Durchführung:

In die erste Porzellanschale werden 1,6 g Titandioxid, in die zweite 1,6 g Zinkoxid gegeben (entspricht in etwa gleichen Stoffmengen). Zu beiden Pigmenten werden nun je 7 mL Distelöl gegeben und das Ganze wird innig verrührt. Mit den beiden angerührten Farben werden die beiden vorbereiteten Tonpapierquadrate gleichmäßig gestrichen.

Beobachtung:

Das angerührte Titandioxid verdeckt die Farbunterschiede des Untergrundes wesentlich besser als das angerührte Zinkoxid.

Auswertung:

Entscheidend für das Deckvermögen eines Anstriches ist die Differenz der Brechungsindizes zwischen Bindemittel und Pigment. Damit ein Stoff stark deckt, muss diese Differenz sehr groß sein. Im durchgeführten Versuch wurde in beiden Fällen Distelöl als Bindemittel verwendet (ein oft verwendetes Bindemittel ist Leinöl; aufgrund der bräunlichen Eigenfarbe ist Leinöl für diesen Versuch jedoch nur schlecht geeignet; Distelöl hingegen ist beinahe farblos und somit gut geeignet). Der Brechungsindex des Distelöls liegt bei ca. 1,4. Zinkoxid, ein weiteres Weißpigment, besitzt einen Brechungsindex von $n = 2,1$, so dass die Differenz der Brechungsindizes zwischen Pigment und Bindemittel hier bei 0,8 liegt. Titandioxid hingegen besitzt einen Brechungsindex von $n = 2,8$, so dass die Differenz der Brechungsindizes zwischen Pigment und Bindemittel in diesem Fall bei 1,4 liegt. Aufgrund dessen besitzt Titandioxid ein größeres Deckvermögen als Zinkoxid.

Weitere herausragende Eigenschaften von Titandioxid sind das große Aufhellvermögen, welches ebenfalls mit dem hohen Brechungsindex zusammenhängt, die chemische Beständigkeit, die Ungiftigkeit und die günstigen Produktionskosten.

Titandioxid wird in Lacken, Anstrichstoffen, Kunststoffen, Druckfarben, Fasern, Papier, Baustoffen, Emaille, Keramik, Puder, Salben, Zahnpasten, Salmis (Kunstdarm), Zigarren und vielen weiteren Produkten eingesetzt.

Versuch 1: Quantitative TiO_2 -Bestimmung in Deckweiß

Chemikalien:

Substanz	Gefahrenzeichen	R-Sätze	S-Sätze
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (s)	---	---	22-24/25
H_2SO_4 (aq) (c = 3 mol/L)	C	35	26-30-36/37/39-45
H_2SO_4 (aq) (c = 4,5 mol/L)	C	35	26-30-36/37/39-45
H_2O_2 (aq) (w(H_2O_2) = 0,3)	Xn	22-41	26-39
Titan- Stammlösung (2 mgTi/mL)	Keine Angabe	Keine Angabe	Keine Angabe
Deckweiß	---	---	---
H_2O (bidest.)	---	---	---

Geräte: 7 Messkolben (50 mL), Eppendorfpipette mit Spitzen, 2 Vollpipetten (5 mL), Quarzküvetten, Photometer, Porzellantiegel (groß, glasiert), Tondreieck, Bunsenbrenner mit Schlauch, Dreifuß, Waage, Tiegelzange, Spatel, Magnetrührer, Becherglas (250 mL), Rührfisch, Vollpipette (30 mL), Glastrichter, Filterpapier, Messkolben (250 mL)

Durchführung:

a) Aufarbeitung des Probenmaterials:

In einen Porzellantiegel werden 0,95 g Deckweiß (aus gewöhnlichem Wasserfarbkasten; hier: Pelikan) eingewogen. Das Deckweiß wird mit 4,75 g Kaliumdisulfat ($K_2S_2O_7$) versetzt, gut vermenget und in der Bunsenbrennerflamme langsam bis zur Schmelze erhitzt. Die Schmelze wird anschließend für ca. 30 Minuten gut durchgeglüht. Die erkaltete Schmelze wird in einem Becherglas mit 30 mL Schwefelsäure ($c(H_2SO_4) = 4,5 \text{ mol/L}$) und etwas bidestilliertem Wasser versetzt und unter leichtem Erwärmen aufgeschlämmt. Im Anschluss wird die Probe filtriert und das Filtrat in einen 250 mL Messkolben überführt. Der Messkolben wird mit bidestilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

b) Erstellen der Kalibriergerade:

Zu Beginn werden Eichlösungen mit den Massenkonzentrationen 500, 1000, 1500, 2000, 2500 und 3000 $\mu\text{g Ti}/50 \text{ mL}$ hergestellt. Dazu pipettiert man in sechs 50 mL-Messkolben jeweils das entsprechende Volumen einer Titan-Stammlösung (2 mg Ti/mL). Zu den einpipettierten Stammlösungsproben fügt man je 5 mL Schwefelsäure ($c(H_2SO_4) = 3 \text{ mol/L}$) hinzu, verdünnt mit bidestilliertem Wasser auf circa 40 mL und setzt dann 5 mL Wasserstoffperoxid-Lösung ($w(H_2O_2) = 0,03$, aus Wasserstoffperoxid-Lösung mit $w(H_2O_2) = 0,3$) hinzu. Die Lösungen werden anschließend mit bidestilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die homogenen, farbigen Standardproben werden in 1-cm-Quarzküvetten bei 405 nm gegen Wasser im Photometer gemessen.

c) Gehaltsbestimmung von Titan bzw. Titandioxid im Probenmaterial:

Von der Probelösung im 250-mL-Messkolben werden 4 mL entnommen und in einen 50-mL-Messkolben überführt. Mit der Probelösung wird des Weiteren wie bei der Herstellung der Eichproben verfahren. Anschließend wird die Extinktion bei 405 nm gemessen und mit Hilfe des Eichdiagrammes der Titan- bzw. Titandioxidgehalt bestimmt.

Beobachtung:

Nach dem Abkühlen der Schmelze wird ein grau-weißer Rückstand erhalten, der sich bei leichtem Erwärmen in der Schwefelsäure-Lösung teilweise wieder löst. Die bei der Filtration aufgefangene Lösung ist farblos. Bei Zugabe der Wasserstoffperoxid-Lösung zu der angesäuerten Probelösung wird eine gelb-orange Lösung erhalten.

Gemessene Extinktion der Probelösung bei 405 nm:

$$E = 0,308$$

Auswertung:

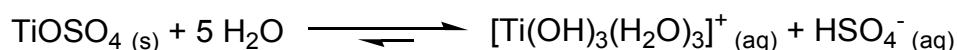
a) Aufarbeitung des Probenmaterials:

Die Schmelze dient dazu, das im Deckweiß enthaltene Titandioxid aufzuschließen. Es läuft folgende Reaktion ab:

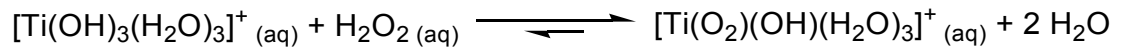


Aus Titandioxid und Kaliumdisulfat bildet sich Titanoxidsulfat (Titanylsulfat) und Kaliumsulfat. In Titanoxidsulfat liegen lange -Ti-O-Ti-O- Zickzackketten vor, wobei die Titanatome zusätzlich mit Sulfat und Wasser koordiniert sind, so dass sich die Koordinationszahl 6 für jedes Titanatom ergibt.

In schwefelsaurer Umgebung löst sich das entstandene Titanoxidsulfat unter Bildung von $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ - und $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ -Ionen, die zusätzlich komplexgebundenes Wasser und/oder Hydrogensulfat enthalten. Vereinfacht lässt sich der Vorgang durch folgende Reaktionsgleichung darstellen:



Es bildet sich hier der oktaedrische Triaquatrihydroxotitan(IV)-Komplex. Bei Zugabe von Wasserstoffperoxid zu der Lösung kommt es in dem Komplex zu einem Ligandenaustausch. Es bildet sich der gelb-orange Triaquahydroxoperoxotitan(IV)-Komplex.



gelb-orange

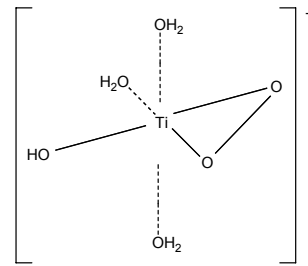
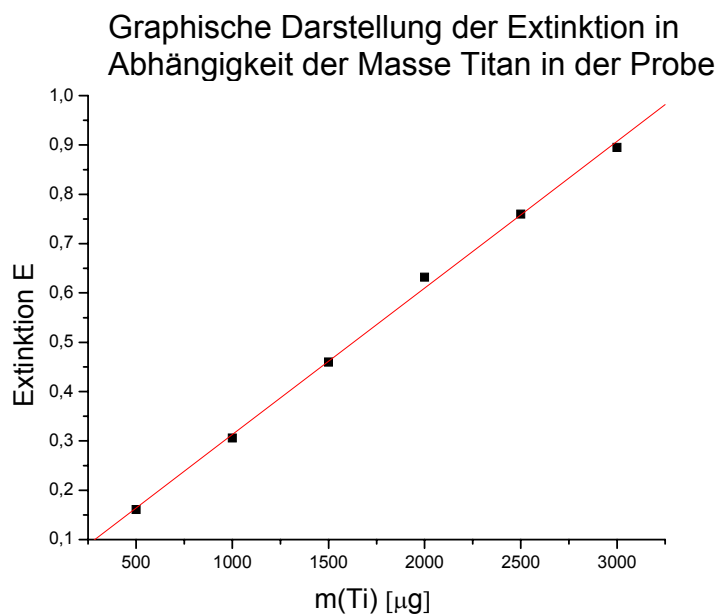


Abb. 10
Triaquahydroxoperoxo-
titan(IV)-Komplex

b) Kalibriergerade:



Die erstellte, oben abgebildete Kalibriergerade wird durch folgende Funktion beschrieben:

$$E = 2,974 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}^{-1} \cdot m(\text{Ti}) + 0,0153$$

c) *Gehaltsbestimmung von Titan bzw. Titandioxid im Probenmaterial:*

Durch Messung der Extinktion kann nun die Masse Titan in der Probe nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$m(\text{Ti}) = \left(\frac{0,308 - 0,0153}{2,974 \cdot 10^{-4}} \mu\text{g} \right) \cdot 62,5 = 61,5 \text{mg}$$

Da 1 mg Ti umgerechnet 1,67 g TiO₂ entsprechen, ergibt sich für den Titandioxidgehalt in der Probenlösung:

$$m(\text{TiO}_2) = 1,67 \cdot m(\text{Ti}) = 1,67 \cdot 61,5\text{mg} = 102,7\text{mg}$$

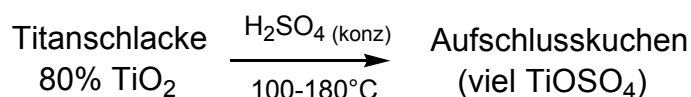
Für den Massengehalt an Titandioxid im Deckweiß (Einwaage: 0,95 g) ergibt sich daraus:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m(\text{TiO}_2)}{m(\text{Deckweiß})} = \frac{102,7\text{mg}}{950\text{mg}} = 0,108$$

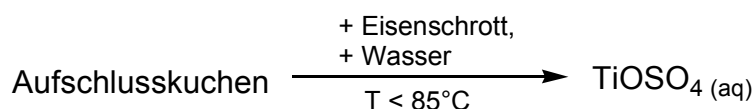
In handelsüblichem Deckweiß sind also 10,8 Gew.-% Titandioxid vorhanden.

Natürlich vorkommendes Titandioxid ist meist mit Eisenoxiden verunreinigt und daher dunkel bis schwarz. Vor der Verwendung als Weißpigment muss es daher gereinigt werden. Neben der Reinigung von natürlichem Titandioxid spielt auch die Herstellung von Titandioxid aus Ilmenit (FeTiO₃) technisch eine große Rolle. Dies geschieht entweder nach dem älteren Sulfatverfahren oder nach dem Chloridverfahren.

Beim Sulfatverfahren wird der Ilmenit zunächst im elektrischen Lichtbogenofen bei Temperaturen über 1200°C mit Koks reduziert. Bei diesem Vorgang entsteht flüssiges Eisen, welches sich am Boden des Ofens sammelt und periodisch abgestochen wird. Durch Abstechen der auf dem Eisen schwimmenden flüssigen Ti-haltigen Phase wird die sogenannte Titanschlacke, mit einem Titandioxidgehalt von 80-87% erhalten. Im nächsten Schritt wird die Titanschlacke mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100-180°C behandelt.

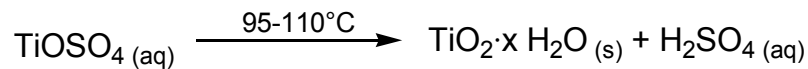


Der hierbei gewonnenen Aufschlusskuchen, der viel Titanoxidsulfat enthält, wird unter Zusatz von Eisenschrott - zur Reduktion des enthaltenen dreiwertigen Eisens - bei Temperaturen unterhalb 85 °C mit Wasser behandelt.



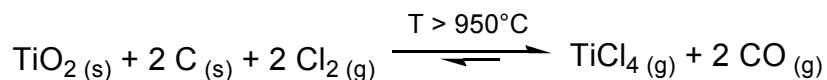
Beim Abkühlen der Lösung fällt Grünsalz (FeSO₄·7 H₂O) aus, das abgetrennt wird und zum Teil über SO₂ für die Schwefelsäureproduktion verwendet wird.

Die restliche Lösung wird anschließend auf Temperaturen zwischen 95 und 110°C erwärmt, wobei Titandioxid-Hydrat entsteht, welches durch Eindampfen abgetrennt wird.

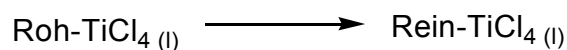


Durch Brennen des Titandioxid-Hydrates in Drehöfen bei Temperaturen von 800 - 1000°C wird feinkörniger Anatas, durch Brennen bei Temperaturen oberhalb 1000°C grobkörniger Rutil und durch Brennen bei Temperaturen von 800-1000°C unter Zusatz von Rutilkeimen feinkörniger Rutil erhalten.

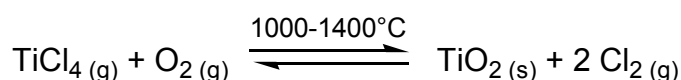
Bei der Darstellung von Titandioxid nach dem Chloridverfahren wird im ersten Schritt Ilmenit oder natürlicher Rutil bei Temperaturen über 950°C mit Chlorgas und Koks umgesetzt (Carbochlorierung).



Es entsteht gasförmiges Titantetrachlorid (TiCl₄), welches jedoch mit anderen Chloriden (vor allem FeCl₃) verunreinigt ist und daher im Anschluss durch fraktionierende Destillation gereinigt wird.



Das so erhaltene Rein-Titantetrachlorid wird nun bei Temperaturen von 1000 - 1400°C mit Sauerstoff umgesetzt.



Es entstehen auf diese Weise ein Molekül Titandioxid und zwei Moleküle Chlorgas, die in den Prozess der Carbochlorierung (erster Schritt) zurückgeführt werden können.

5.3 Buntpigmente

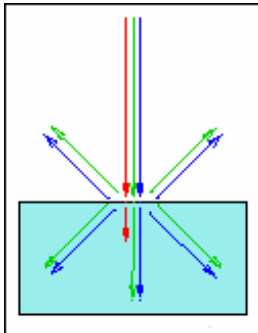


Abb. 11 Wechselwirkung zwischen Licht und Buntpigment

Die Farbigkeit der Buntpigmente resultiert aus einer selektiven Lichtabsorption im sichtbaren Bereich. Licht stellt eine Energieform dar, wobei die Energie nicht kontinuierlich, sondern gequantelt ist. Die Energiequanten – auch Photonen genannt – sind durch folgende Gleichung definiert:

$$E = h \cdot \nu$$

wobei h für das Plancksche Wirkungsquantum steht. Durch die Absorption des Lichtes und der damit verbundenen

Energieaufnahme wird ein Elektron vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben. Dabei kann es sich beispielsweise um den Übergang eines Elektrons vom HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) in das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) handeln. Welche Wellenlänge des gesamten Lichtspektrums von einem farbigen Gegenstand absorbiert wird, hängt davon ab, welche Energie zur Elektronenanregung benötigt wird. Die nicht absorbierten Wellenlängen werden gestreut und der wahrnehmbare Farbeindruck, die so genannte Komplementärfarbe, ergibt sich aus der Überlagerung der gestreuten Lichtstrahlen. Der Zusammenhang zwischen absorbierter Farbe und Komplementärfarbe kann vereinfacht durch den Farbkreis dargestellt werden. Absorbierte Farbe und zugehörige Komplementärfarbe werden hier gegenüberliegend dargestellt. Die Komplementärfarbe von grün ist demnach purpur, die Komplementärfarbe von gelb ist blaurot, die Komplementärfarbe von gelbrot ist blau und umgekehrt.

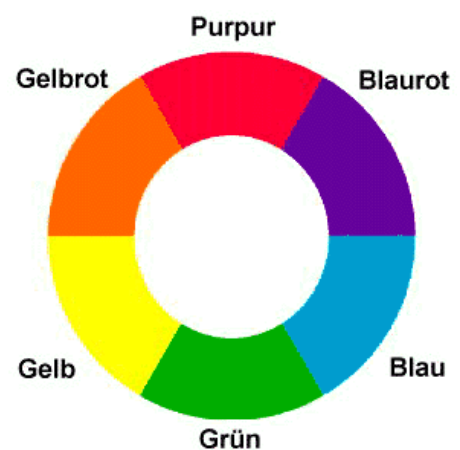


Abb. 12 Goethes Farbkreis

Das erste vollsynthetische Buntpigment war – wie bereits oben beschrieben – das Berliner Blau. Dieses kann auf einfache Weise im Versuch dargestellt werden.

Versuch 2: Synthese von Berliner Blau

Chemikalien:

Substanz	Gefahrenzeichen	R-Sätze	S-Sätze
FeCl ₃ (s)	Xn	22-38-41	1/2-26-39
K ₄ [Fe(CN) ₆]·3 H ₂ O (s)	---	52/53	50.1-61

Geräte: Spatel, Petrischale, Overhead-Projektor

Durchführung:

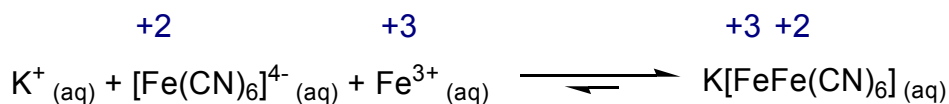
Eine Petrischale wird auf einen Overhead-Projektor gestellt und ca. 1 cm hoch mit entionisiertem Wasser gefüllt. Auf die eine Seite wird eine Spatelspitze Eisen(III)chlorid gegeben, auf die gegenüberliegende Seite eine Spatelspitze Kaliumhexacyanoferrat(II). Die Petrischale darf nun nicht mehr bewegt werden.

Beobachtung:

Nach ungefähr einer Minute bildet sich in der Mitte der Petrischale eine blaue „Zone“ aus.

Auswertung:

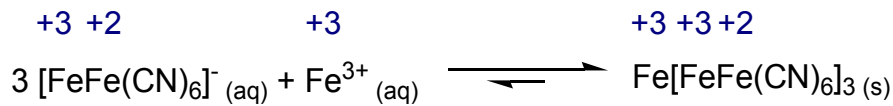
Zunächst löst sich das Kaliumhexacyanoferrat(II) und das Eisen(III)chlorid im Wasser. Durch Diffusionsbewegungen treffen sich die Ionen nach kurzer Zeit. Es kommt zu folgender Reaktion:



Lösliches Berliner Blau

Es bildet sich zunächst das Lösliche Berliner Blau, welches kolloidal in Lösung bleibt.

Diese Reaktion läuft ab, wenn Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen im Verhältnis 1:1 vorliegen. Sind hingegen die Fe^{3+} -Ionen im Überschuss vorhanden, so reagiert das Lösliche Berliner Blau weiter unter Bildung des Unlöslichen Berliner Blaus, welches schwerlöslich ist und ausfällt:



Unlösliches Berliner Blau

Die Kristallstruktur des löslichen Berliner Blaus leitet sich von einem einfachen Würfelgitter ab, dessen Ecken abwechselnd mit Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen besetzt sind. Auf den Kanten befinden sich die Cyanid-Ionen. Die Cyanid-Ionen ordnen sich nach dem Pearson-Prinzip zwischen den Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen

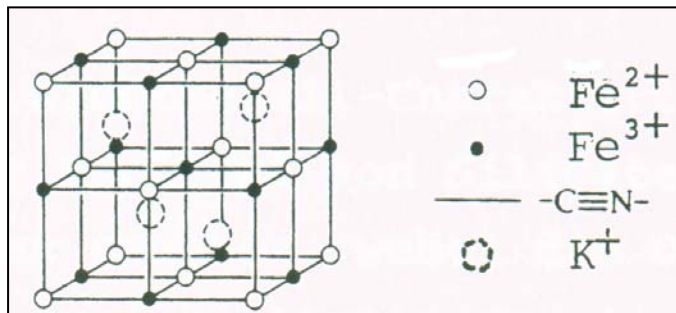


Abb. 13 Kristallstruktur von Löslichem Berliner Blau

so an, dass das härtere Lewis-basische Stickstoffende des Cyanids zum härteren Lewis-sauren Eisen(III)-Ion gerichtet ist, das weichere Lewis-basische Kohlenstoffende hingegen zum weicheren Lewis-sauren Eisen(II)-Ion. Die Oktanten der

Elementarzelle können durch Wassermoleküle (Kristallwasser) oder wie beim Löslichen Berliner Blau zur Hälfte mit Kalium-Ionen besetzt sein. Das Unlösliche Berliner Blau tritt immer als Hydrat ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14$ bis $16 \text{ H}_2\text{O}$) auf und leitet sich von der oben beschriebenen Kristallstruktur ab. Im Unterschied zur Struktur des Löslichen Berliner Blaus bleibt jedoch $1/4$ der Fe^{2+} -Plätze frei und $3/4$ der Fe^{3+} -Ionen werden von nur vier Cyanid-Ionen und dafür zwei Wassermolekülen koordiniert. Die Wassermoleküle zeigen in das leere Innere der Elementarzellen, die Oktanten sind zusätzlich mit Wassermolekülen gefüllt.

Die Farbigkeit des Berliner Blaus kommt durch Metall-Metall-Charge-Transfer-Übergänge zustande. Darunter werden Ladungsübergänge zwischen Metallzentren in unterschiedlicher Oxidationsstufe verstanden. Im Falle des Berliner Blaus wird durch Lichtanregung ein d-Elektron vom Eisen(II)- auf das Eisen(III)-Ion übertragen.

Die Übertragung des Elektrons führt zu einem energetisch ungünstigeren Zustand, da sich das Cyanid-Ion in der Bindung nicht drehen kann und so das harte Lewis-basische Stickstoffende an das weiche Lewis-saure Eisen(II)-Ion koordiniert. Das Absorptionsmaximum des Berliner Blaus liegt bei einer Wellenlänge von 680 nm.

Berliner Blau ist ein extrem farbstarkes Pigment und zudem kurzfristig bis 180°C thermostabil. Es zeichnet sich durch eine hohe Lichtechtheit aus. Verwendet wird es auch heute noch, vor allem in Druckfarben, Lacken (insbesondere Automobile), Buntpapieren, Tinten und in Anstrichmitteln in der Kunstmalerei. Durch Mischen von Unlöslichem Berliner Blau und Chromgelb (Bleichromat, PbCrO_4) wird Chromgrün erhalten, welches ebenfalls in Lacken und Druckfarben Verwendung findet. Aufgrund des Blei- und Chromatgehaltes ist Chromgrün allerdings sehr giftig und scheidet somit für die Anwendung in vielerlei Gebieten aus.

Grünpigmente, die so ungefährlich sind, dass sie auch in der Kosmetikindustrie zur äußeren Anwendung verwendet werden, sind zum einen das olivgrüne, hitzebeständige Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3) und das smaragdgrüne, weniger hitzebeständige Chrom(III)-oxidhydrat ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Beide Pigmente können mit Hilfe einer Oxidationsschmelze in grünem Lidschatten qualitativ nachgewiesen werden.

Versuch 3: Qualitativer Chrom-Nachweis in Lidschatten

Chemikalien:

Substanz	Gefahrenzeichen	R-Sätze	S-Sätze
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	Xi	36	2-22-26
$\text{KNO}_3_{(s)}$	O	8	16-41
Grüner Lidschatten	Keine Angabe	Keine Angabe	Keine Angabe

Geräte: Mörser mit Pistill, Spatel, Magnesiumrinne, Bunsenbrenner mit Schlauch

Durchführung:

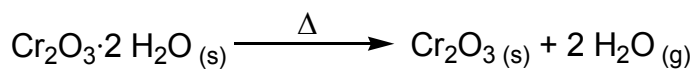
In einen Mörser wird zu einer Spatelspitze grünen Lidschatten ein Teelöffel Kaliumnitrat und ein Teelöffel Natriumcarbonat gegeben. Das Ganze wird mit dem Pistill gut verrieben. Als nächstes wird etwas der Mischung auf eine Magnesiumrinne gegeben und in der Brennerflamme erhitzt.

Beobachtung:

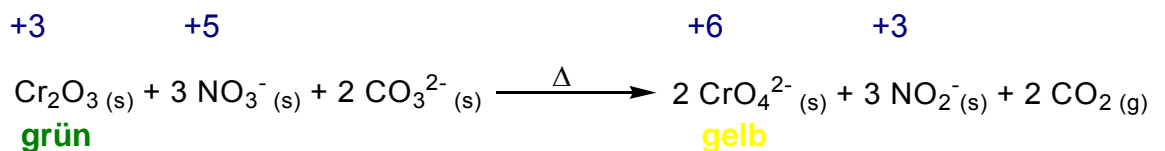
Die zu Beginn grüne Mischung färbt sich mit der Zeit gelb. Nach längerem Erhitzen verschwindet die grüne Farbe vollständig und es bleibt ein gelber Feststoff zurück.

Auswertung:

Bei Erhitzen wird aus dem im Lidschatten enthaltene Chrom(III)oxidhydrat ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) zunächst Wasser abgespalten:



Das so entstandene sowie das bereits im Lidschatten vorhandene Chrom(III)oxid reagiert dann wie folgt weiter:



In einer Redoxreaktion entsteht aus dem grünen Chrom(III)oxid das gelbe Chromatanion. Die Chromatome werden dabei von der Oxidationszahl +3 zur Oxidationszahl +6 oxidiert. Die Stickstoffatome aus dem Nitrat werden hingegen von der Oxidationszahl +5 zur Oxidationszahl +3 reduziert. Das Carbonat dient bei der Reaktion als „Sauerstoffspender“.

Die Farbigkeit von Chrom(III)-oxid kommt durch d-d-Übergänge zustande. Darunter wird die Anregung eines d-Außenelektrons der Übergangsmetallionen innerhalb der d-Unterschalen verstanden. Chrom(III)-oxid kristallisiert in der Korundstruktur, was bedeutet, dass zunächst eine hexagonal-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen vorliegt, wobei 2/3 der Oktaederlücken mit Chrom(III)-Ionen besetzt werden. Dadurch, dass sich die Chrom(III)-Ionen in den Oktaederlücken befinden, kommt es zu einer oktaedrischen Ligandenfeldaufspaltung der fünf d-Orbitale des Chroms. Cr^{3+} verfügt über drei d-Elektronen, so dass die drei t_{2g} -Orbitale je einfach besetzt sind, die beiden e_g -Orbitale hingegen leer sind. Durch Absorption von Licht kann nun ein Elektron aus einem t_{2g} -Orbital in ein e_g -Orbital angehoben werden.

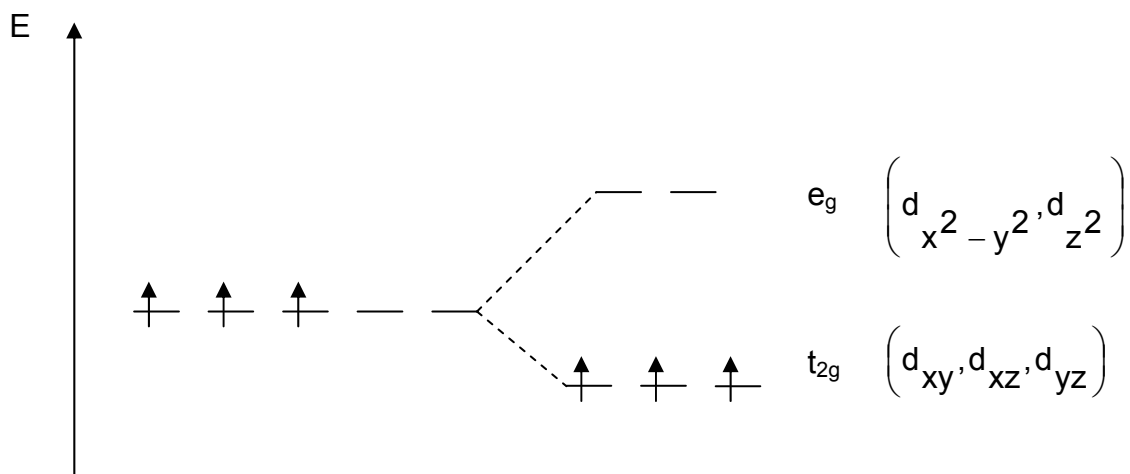


Abb. 14 Schematische Darstellung der Energieniveaus der d-Orbitale bei kugelsymmetrischer Ligandenumgebung und bei oktaedrischem Ligandenfeld

Die Farbigkeit der Buntpigmente kann jedoch zusätzlich durch Pigmenteigenschaften, wie beispielsweise die Größe der Pigmentteilchen beeinflusst werden.

Versuch 4: Abhängigkeit des Farbeindrucks von der Teilchengröße

Chemikalien:

Substanz	Gefahrenzeichen	R-Sätze	S-Sätze
CdSO_4 (s)	T+, N	45-46-60-61-50/53 E25-E26- E48/23/25	45-53-60-61
H_2SO_4 (aq); (c = 1 mol/L)	Xi	36/38	2-16
$\text{Na}_2\text{S} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (s)	C, N	31-34-50	26-45-61

Geräte: Waage, Messzylinder, 2 Demoreagenzgläser, Demoreagenzglasständer, 2 Demoreagenzglasstopfen, Spatel, Pipette (20 mL), Tropfpipette, Pipette (10 mL), Magnetrührer, Rührfisch

Durchführung:

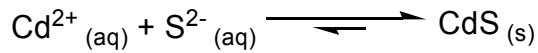
Auf dem Magnetrührer werden als erstes 5 g Cadmiumsulfat in 60 mL entionisiertem Wasser gelöst, anschließend 5 g Cadmiumsulfat in 80 mL entionisiertem Wasser. Beide Lösungen werden in je ein Demoreagenzglas überführt. Zu Reagenzglas 1 werden nun 20 mL Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$) gegeben, zu Reagenzglas 2 hingegen nur zwei Tropfen Schwefelsäure. Beide Demoreagenzgläser werden kurz geschüttelt und dann mit jeweils 2 mL gesättigter Natriumsulfid-Lösung versetzt.

Beobachtung:

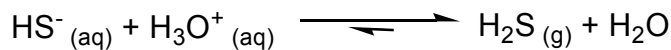
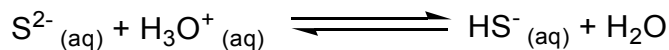
In beiden Demoreagenzgläsern bildet sich bei Zugabe der Natriumsulfid-Lösung sofort ein Niederschlag. In Demoreagenzglas 1 (stark sauer) ist dieser gelb, in Demoreagenzglas 2 (schwach sauer) hingegen orange.

Auswertung:

Bei Zugabe der Natriumsulfid-Lösung zur Cadmiumsulfat-Lösung bildet sich das schwerlösliche Cadmiumsulfid, welches als Niederschlag sichtbar wird:



Bei hoher Protonenkonzentration in der Lösung stellt sich jedoch gleichzeitig folgendes Gleichgewicht zwischen Sulfid-Ionen, Hydrogensulfid-Ionen und Schwefelwasserstoff ein:



Als Folge ist die Sulfid-Konzentration in der Lösung bei niedrigem pH-Wert sehr gering, wodurch es zu einer langsameren Bildung von Cadmiumsulfid kommt und somit große Teilchen entstehen. Bei fast neutralem pH-Wert ist die Sulfid-Konzentration in der Lösung hingegen wesentlich größer, wodurch es zur Bildung vieler Einkristalle kommt und die Teilchengröße damit sehr gering ist.

Cadmiumsulfid (auch Postgelb genannt) ist ein Halbleiter und die Farbigkeit kommt durch die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband zustande. Liegen große Teilchen vor, so entspricht die Energie des absorbierten Lichts der Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband. Das Absorptionsmaximum liegt bei 476 nm, was blauem Licht entspricht. Die sichtbare Komplementärfarbe ist daher gelb. Bei sehr kleinen Teilchen kommt es zu einer Diskretisierung der Energieniveaus. Es kann nicht mehr von Valenz- und Leitungsband gesprochen werden. Die Energiedifferenz wird dabei größer, das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen, wodurch sich der Farbeindruck zu längeren Wellenlängen verschiebt.

6 Spezialpigmente

Die Gruppe der Spezialpigmente beinhaltet die Magnetpigmente, die Korrosionsschutzpigmente und die Glanzpigmente. Zusätzlich können die Luminophore zu den Spezialpigmenten gezählt werden.

6.1 Glanzpigmente

Die Gruppe der Glanzpigmente kann in die Klasse der Perlglanzpigmente und die Klasse der Metalleffektpigmente unterteilt werden.

Perlglanzpigmente bestehen aus farblosen, hochlichtbrechenden Blättchen. Bei paralleler Anordnung in Farben oder Lacken wird durch Mehrfachreflexion ein weicher Glanzeffekt, der Perlglanz, erzeugt. Natürliche Perlen wachsen in Muscheln, wenn ein Fremdkörper in die Muschel eingedrungen ist. Die Muschel kapselt den Fremdkörper ab, indem sie ihn abwechselnd mit hauchdünnen Schichten von Proteinen und Calciumcarbonat umhüllt. Treffen Lichtstrahlen auf die Muschel, so reflektiert die erste Schicht einen Teil des Lichtes, lässt den Großteil jedoch passieren. Nach dem Durchdringen der ebenfalls transparenten Proteinschicht trifft der Lichtstrahl auf die Oberfläche der zweiten Calciumcarbonatschicht, wo erneut ein Teil reflektiert wird, der Großteil jedoch durchgelassen wird. Nach vielen Reflexionen entsteht so der charakteristische Glanz von Perlen. Als erstes Perlglanzpigment wurde in den vergangenen Jahrhunderten in und um Paris Perlessence hergestellt und verwendet. Perlessence ist eine konzentrierte Suspension von Guaninblättchen, die aus Fischschuppen (vor allem Heringe und Sardinen) gewonnen wird. Da die Gewinnung äußerst umständlich ist, ist Perlessence relativ teuer. Dennoch wird es auch heute noch in hochwertigen Nagellacken eingesetzt.

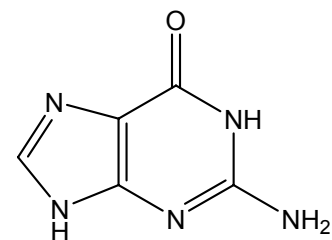


Abb. 15 Guanin

Erste synthetische Perlglanzpigmente waren monokristalline Verbindungen, wie Quecksilberchlorid und Bleiarsenat, die aufgrund ihrer Toxizität heute jedoch keine Bedeutung mehr haben. In den 30er Jahren wurde erstmals basisches Bleicarbonat ($2 \text{Pb}(\text{CO})_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) eingesetzt, welches trotz des Bleigehaltes auch heute noch in Knöpfen und Kunstperlen verwendet wird.

Seit den 60er Jahren dient auch monokristallines Wismutoxychlorid (BiOCl) als Perlglanzpigment. Es hat jedoch den Nachteil am Licht zu vergrauen.

Aufgrund des hohen Brechungsindex wäre auch Titandioxid ein ideales Perlglanzpigment. Bisher ist es jedoch nicht gelungen Titandioxid in Blättchenform zu züchten. Wird jedoch ein blättchenförmiges Substrat verwendet und auf dieses Titandioxid in sehr dünner Schicht aufgebracht, so werden silberweiß glänzende Plättchen erhalten. Diese werden allgemein als Schicht-Substrat-Pigmente bezeichnet. Häufig wird als Substrat Glimmer verwendet, da dieser transparent, chemisch inert, temperaturstabil und relativ preiswert ist. Die Beschichtung mit Titandioxid erfolgt nasschemisch durch Hydrolyse von Titansalzlösungen in einer Glimmersuspension entweder nach dem Verfahren der homogenen Hydrolyse oder nach dem Titrationsverfahren.

Voraussetzung für den charakteristischen Perlglanz ist eine parallele Anordnung der Pigmentblättchen zur Oberfläche. Ist dies nicht der Fall, wird das Licht nicht in eine Vorzugsrichtung, sondern diffus nach allen Seiten reflektiert. In loser Pulverform liegen die Pigmentteilchen vollkommen ungerichtet zusammen. Zu sehen ist allein ein weißes Pulver. Beim Aufstreichen auf eine Oberfläche, orientieren sich die Blättchen selbständig parallel zur Oberfläche, da sie versuchen allen horizontalen Strömungen einen möglichst geringen Widerstand entgegenzusetzen. Als Folge kann der charakteristische Perlglanz beobachtet werden.

Perlglanzpigmente werden heute sehr vielfältig eingesetzt. Beispiele für die Verwendung sind Lacke (Autolacke, Möbellacke, Fahrradlacke, Lacke für Flugzeuge und Schienenfahrzeuge, Dosenlacke, Fassadenfarben, Innen- und Außenanstriche von Gebäuden, künstliche Perlen und Bijouteriewaren, ...), Druckfarben, Kunststoffe und Kosmetika.

Wird die Beschichtung des Glimmers mit Titandioxid nicht bei Auftreten des intensiven Silberglanzes abgebrochen, so beginnen die Pigmentteilchen allmählich goldgelb zu glänzen. Bei weiterer Belegung verschwindet diese Farbe, stattdessen ist zunächst eine kupferrote, dann mehr lila erscheinende Farbe zu sehen. Es folgt ein glänzendes blau, das über türkis schließlich in grün übergeht. Der Grund für diese auftretenden Farben sind Interferenzerscheinungen, die bei Erreichen einer gewissen Schichtdicke auftreten.

Unter Interferenz wird die Gesamtheit der Überlagerungserscheinungen zweier oder mehrerer Wellen verstanden. Pigmente, die Interferenzerscheinungen zeigen, werden als Interferenzpigmente bezeichnet. Das Phänomen der Interferenz kann leicht durch anodische Oxidation eines Titanbleches erzeugt werden.

Versuch 5: Interferenz durch anodische Oxidation

Chemikalien:

Substanz	Gefahrenzeichen	R-Sätze	S-Sätze
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \text{ (s)}$	Xi	36/38	---

Geräte: Becherglas (600 mL, hohe Form), Schmirgelpapier, Stahlwolle, Kreppband, Hebebühne, Stativstange mit Stativplatte, 2 Stativklammern, 2 Doppelmuffen, 2 Krokodilklemmen, 5 Strippen, Spannungsmessgerät, Trafo, Titan-Blech, Platin-Spirale

Durchführung:

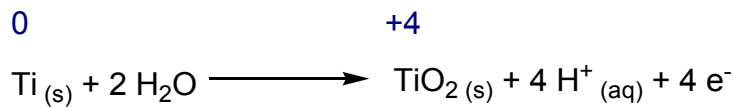
Das Titanblech wird zunächst mit Schmirgelpapier von seiner Oxidschicht befreit, anschließend mit Stahlwolle poliert und mit Seifenlauge gereinigt. Anschließend wird eine Elektrolysezelle aufgebaut, in der die Platin-Spirale als Kathode, das Titanblech als Anode geschaltet ist. Als Elektrolyt dient eine 10%ige Trinatriumphosphat-Lösung. Es wird nun eine Spannung von 20 V eingestellt und die Elektrolyse begonnen. Nach wenigen Sekunden kann die Spannung bereits wieder abgestellt werden.

Beobachtung:

Während der Elektrolyse ist an der Platin-Spirale eine Gasentwicklung zu beobachten. Das Titanblech färbt sich violett-blau.

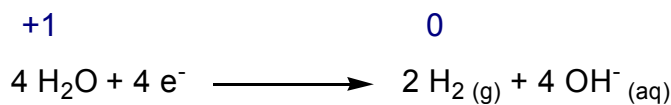
Auswertung:

An der Anode findet eine Oxidation statt:

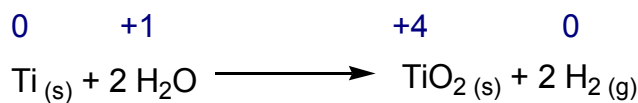


Die Titan-Atome des Titanblechs werden oxidiert und ändern dabei ihre Oxidationszahl von 0 nach +4. Es entsteht eine Titandioxid-Schicht auf dem Titanblech.

An der Kathode findet gleichzeitig eine Reduktion statt:



Die Wasserstoff-Atome des Wassers werden reduziert und ändern ihre Oxidationszahl von +1 nach 0. Es entsteht Wasserstoffgas, was auch durch die Gasentwicklung an der Pt-Spirale beobachtet werden kann. Als Gesamtgleichung ergibt sich somit:



Das verwendete Titanblech ist nun mit einer Titandioxidschicht überzogen. Es kommt zu Interferenzerscheinungen.

Trifft Licht (L) auf die Grenzfläche zwischen Luft und Titandioxid, so wird ein Teil des Lichtes reflektiert (Lichtstrahl L1), während der übrige Teil des Lichtes in die Titandioxid-Schicht eintritt und gebrochen wird. Der gebrochene Strahl durchläuft die Titandioxid-Schicht und trifft auf die Grenzfläche zwischen Titandioxid und Titan, wo eine zweite Reflexion stattfindet.

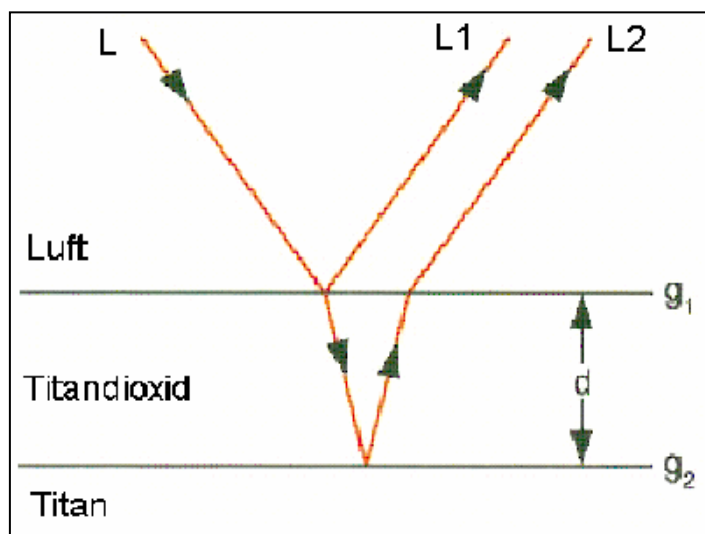


Abb.16 Interferenzerscheinung am Titanblech nach anodischer Oxidation

Der Lichtstrahl durchläuft erneut die Titandioxid-Schicht und wird an der Grenzfläche Titandioxid/Luft gebrochen (Lichtstrahl L2). Es kommt nun zur Interferenz der Lichtstrahlen L1 und L2. Trifft für eine bestimmte Wellenlänge Wellental des einen Lichtstrahles auf Wellenberg des anderen Lichtstrahles, so kommt es zur Auslöschung (destruktive Interferenz). Trifft für eine bestimmte Wellenlänge hingegen Wellenberg des einen Lichtstrahles genau auf Wellenberg des anderen Lichtstrahles, so kommt es zur Verstärkung (konstruktive Interferenz). Folge dieser Interferenzen ist, dass jeweils ein Teil des sichtbaren Spektrums abgeschwächt oder ausgelöscht wird, während ein anderer Teil noch verstärkt wird. Es kommt so zu einem Farbeindruck. Der Vorgang kann auch als selektive Reflexion bezeichnet werden. Welche Wellenlänge verstärkt und welche abgeschwächt wird, hängt direkt von der Dicke der Titandioxidschicht ab. Durch Variation der Spannung, in oben durchgeführtem Versuch, kann eine unterschiedlich dicke Titandioxidschicht erzeugt werden. Bei Anlegen einer Spannung von 20 V erscheint das Metallblech dementsprechend violett-blau.

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

Abb. 17 Zusammenhang zwischen angelegter Spannung, erzeugter Schichtdicke TiO₂ und erhaltenem Farbton

Wichtiges und interessantes Einsatzgebiet von Interferenzpigmenten ist der Photokopierschutz. Ein mit Interferenzpigmenten bedrucktes oder beschichtetes Papier (Bsp.: Geldscheine) kann nicht durch eine einfache Photokopie gefälscht werden. Der Farb-Flip-Flop-Effekt dieser Pigmente kann selbst durch moderne Farbkopierer nicht wiedergegeben werden.

6.2 Luminophore

Luminophore sind Teilchen, die Energie in irgendeiner Form absorbieren und diese als Licht vollständig oder teilweise wieder emittieren. Je nach Art der Anregungsenergie unterscheidet man zwischen Photolumineszenz (Anregung durch Licht), Elektrolumineszenz (Anregung durch Anlegen eines elektrischen Feldes), Chemolumineszenz (Anregung entsteht aus chemischer Reaktion), Thermolumineszenz (Anregung durch Wärme) und Radiolumineszenz (Anregung durch Beschießen mit geeigneten Teilchen). Des Weiteren wird zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden. Bei der Fluoreszenz tritt die Lichtemission während der Anregung und bis zu 10^{-8} s danach auf. Bei der Phosphoreszenz tritt die Lichtemission auch noch später als 10^{-8} s nach Abklingen der Anregung auf.

Zu Beginn befindet sich das Molekül im elektronischen Grundzustand. Durch Absorption wird es jedoch in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Das angeregte Molekül erfährt nun Stöße mit seiner Umgebung, wobei Energie abgegeben wird.

Auf diese Weise klettert es auf der Leiter seiner Schwingungsniveaus immer weiter nach unten, bis der Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes erreicht ist (strahlungslose Desaktivierung). Der Energiebetrag, der nun freigegeben würde, um in den elektronischen Grundzustand zu gelangen, ist allerdings zu groß, als dass er von der Umgebung ohne weiteres aufgenommen werden könnte. Aus diesem Grund existiert der angeregte Zustand lange genug, um die verbleibende Anregungsenergie durch spontane Emission abzugeben. Die Fluoreszenz erfolgt dementsprechend normalerweise bei einer kleineren Frequenz als die Absorption, da die Emission erst stattfindet, nachdem das Molekül einen Teil der Anregungsenergie an die Umgebung abgegeben hat. So ist auch zu erklären, dass die Absorption oftmals im Ultravioletten Bereich stattfindet, die Fluoreszenz jedoch im Sichtbaren Bereich.

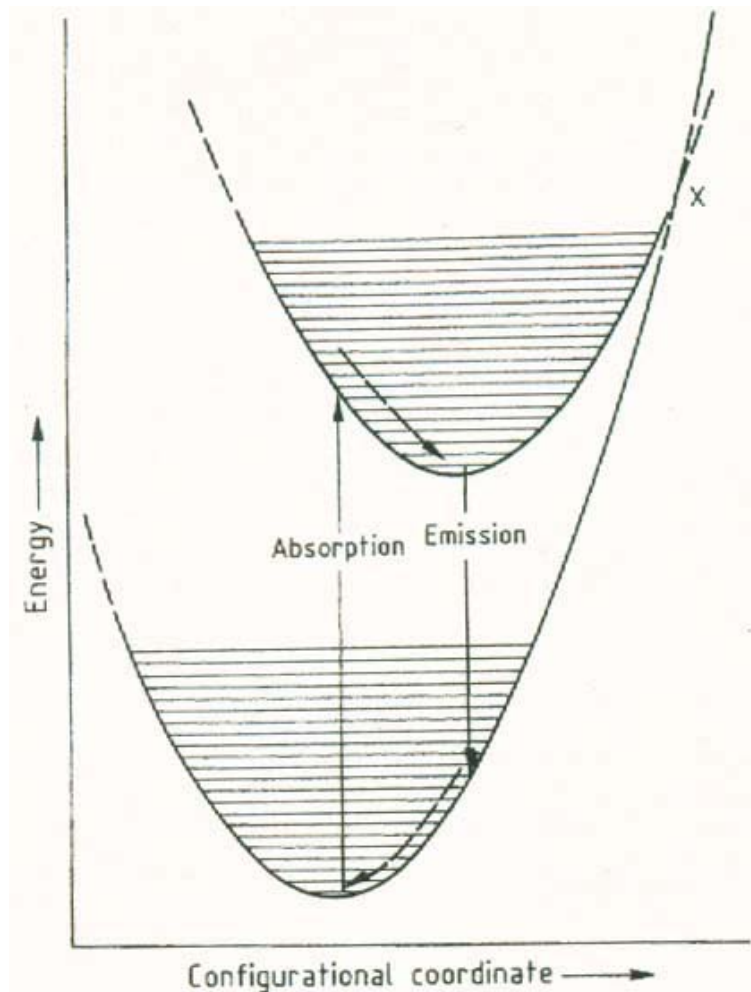


Abb.18 Konfigurations-Energie-Diagramm

Versuch 6: Herstellung eines Luminophors

Chemikalien:

Substanz	Gefahrenzeichen	R-Sätze	S-Sätze
$\text{MgBr}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	Keine Angabe	Keine Angabe	Keine Angabe
$\text{SnCl}_2_{(s)}$	Xn	22-36/37/38	2-26

Geräte: Mörser mit Pistill, UV-Lampe, Spatel

Durchführung:

2-3 Löffel Magnesiumbromid werden im Dunkeln im Mörser zerrieben. Es wird nun eine Spatelspitze Zinnchlorid hinzugegeben und diese mit dem Magnesiumbromid verrieben. Das Gemisch wird unter der UV-Lampe betrachtet.

Beobachtung:

Bei Verreiben des Magnesiumbromids mit dem Zinnchlorid ist nach kurzer Zeit eine hellgelbe Lumineszenz zu beobachten.

Auswertung:

Magnesiumbromid absorbiert die Photonen des UV-Lichtes nicht effektiv. Bei Zugabe von Zinnchlorid wird ein Teil der Magnesium-Ionen durch Zinn-Ionen ersetzt. Die Sn^{2+} -Ionen werden in das Kristallgitter mit eingebaut und dienen als Aktivatoren. Die UV-Strahlung wird absorbiert und es kommt zur beobachteten Lumineszenz.

Der Mechanismus der Aktivierung ist mit der n-Dotierung eines Halbleiters vergleichbar. Die Magnesium-Ionen besitzen keine Valenzelektronen. Die Energie des UV-Lichtes reicht nicht aus, um ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuheben. Durch den Einbau von Sn^{2+} -Ionen (zwei Valenzelektronen) in das Kristallgitter werden Störstellen erzeugt. Im Energiebändermodell liegen die Energieniveaus der Sn^{2+} -Ionen in der verbotenen Zone dicht unterhalb des Leitungsbandes. Nun werden schon durch Zufuhr kleinerer Energiemengen (UV-Licht) Elektronen in das Leitungsband überführt.

Die Verwendung der Luminophore ist sehr vielseitig. Sie werden beispielsweise in der Spektroskopie (Fluoreszenzspektroskopie), in Leuchtstofflampen und in Fernseh- und Computerbildschirmen (Bildröhren) eingesetzt.

Für Farbfernseher werden drei Luminophore verwendet: als blaues Luminophor Zinksulfid dotiert mit Silber(I)-Ionen, als grünes Luminophor Zinksulfid dotiert mit Kupfer(I)-Ionen und als rotes Luminophor Y_2O_2S , dotiert mit Europium(III)-Ionen. Weitere Anwendungsgebiete sind Oszillographenröhren und Röntgen-Durchleuchtungsschirme. Phosphoreszierende Luminophore werden zum Teil in Nachleuchtfarben zum Markieren von Fluchtwegen eingesetzt. Hauptsächlich wird hier Zinksulfid dotiert mit Kupfer(I)-Ionen verwendet. Bei dunkel adaptiertem Auge kann das Leuchten noch nach 20 Stunden erkannt werden.

6 Literaturverzeichnis

- CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0. Georg Thieme Verlag. Stuttgart/New York, 1995
- Wiberg, N. (Hg.): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Verlag Walter de Gruyter. Berlin/New York, 1995
- Buxbaum, G.: Industrial Inorganic Pigments. Wiley-VCH. Weinheim, 1998
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A20. VCH Verlagsgesellschaft. 1992
- Winnacker, K.: Chemische Technologie. Band 3: Anorganische Technologie II. Carl Hauser Verlag. München/Wien, 1983
- Maisch, R. und Weigand, M.: Die Bibliothek der Technik. Band 56: Perlglanzpigmente. Verlag moderne Industrie. Landsberg/Lech, 1991
- Bayer AG: Technisches Ringbuch: Anorganische Pigmente für Anstrich- und Beschichtungsstoffe.
- Fonds der Chemischen Industrie: Informationsserie 15: Farbstoffe und Pigmente. Frankfurt am Main, 1993
- Schunk, A.: Vom Roten Ocker zum Titanweiß – 60.000 Jahre Farbstoffe und Pigmente. Universitätsverlag Ulm GmbH. Ulm/Donau, 1999
- Lexikon der Farbstoffe und Pigmente auf:
<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/FLexikon.htm>
- Alte Pigmente, Nichtbunte Pigmente und Füllstoffe, Moderne Pigmente auf:
http://www.emrath.de/rest_ix.html
- Vorlesung über anorganische Pigmente auf:
<http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Farben/pigmente.html>
- www.kremer-pigmente.de
- Demski, C. : Farbpigmente und Künstlermalfarben – Thema eines die Fächer Chemie und Kunst verbindenden Unterrichts. In: PdN-Ch. 2 (1999), S. 19 – 24
- Ludi, A.: Berliner Blau. In: Chemie in unserer Zeit. Nr. 4 (1988). S. 123 - 127
- Pfaff, G.: Perlglanzpigmente. In : Chemie in unserer Zeit, Nr. 1 (1997), S. 6-15

Literatur zu den Versuchen:

- Begriff Farbstoff/Pigment auf:
http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/experimente/HS_farben.htm
- Griebler, W.-D. und Gesenhues, U.: Demonstrationsversuche zu Titandioxid auf:
<http://www.theochem.uni-duisburg.de/DC/material/chonline/b31s60.htm>
- Gerstner, E.: Versuchsvorschriften zum Hauptpraktikum – Quantitative Analyse. Marburg, 1993
- Seilnacht, T.: Die Herstellung von Berliner Blau auf:
<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/FLexikon.htm>
- Jander, G. und Blasius, E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. S. Hirzel Verlag. Stuttgart, 1995
- Angewandte Chemie 46 (1933), S. 538
- Rotter, H. W., Hoch, T. und Röhr, C.: Skript zum Praktikum „Farben anorganischer Verbindungen – Synthesen und Analytik“. GDCh-Fortbildungskurs, Herbst 2003
- Schülerexperimentiertag Chemie - Herstellung eines einfachen Luminophors auf:
http://www.pronat.ipn.uni-kiel.de/index04_chemie.htm

Literatur zu den Bildern:

- <http://www.landschaftsmuseum.de/Seiten/Lexikon/Kunst-Pal.htm>
- http://www.land-der-pharaonen.de/spezielles/tutanchamun/body_tutanchamun.html
- <http://www.1000and1.de/picture/archaeo/egyptblue1.jpg>
- <http://www.atelierleonhardt.de/farben.htm>
- <http://www.planet-wissen.de/pw/Artikel,,,,,,,,,B4BE09B86F8074FFE034080009B14B8F,,,,,,,,,,,,,.html>
- <http://www.seilnacht.com/Lexikon/Lapis.htm>
- <http://www.thoba-versand-edelsteine.de/assets/s2dmain.html?http://www.thoba-versand-edelsteine.de/diefarben/>

- <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Farben/pigmente.html>
- Gerstner, E.: Versuche zur Chemie der Nichtmetalle auf der Basis von E. Fluck/C. Mahr, Anorganisches Grundpraktikum, Weinheim (1985). Marburg, 1987
- <http://www.seilnacht.com/Lexikon/Farbe.htm>
- Maisch, R. und Weigand, M.: Die Bibliothek der Technik. Band 56: Perlglanzpigmente. Verlag moderne Industrie. Landsberg/Lech, 1991