



# Anorganische Pigmente



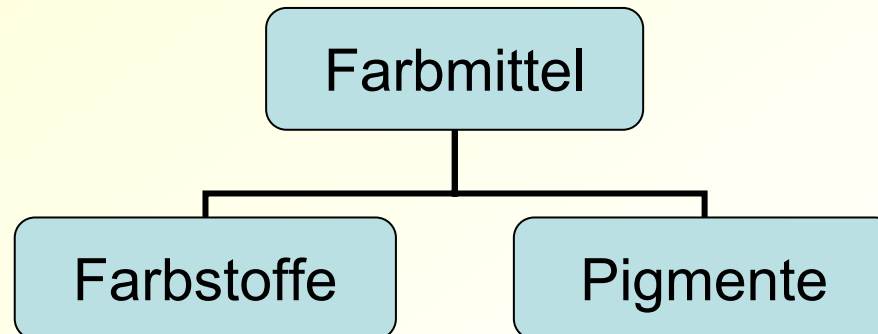
# Übersicht

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

## 1. Was ist ein Pigment?

# Ursprung

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



## 1. Was ist ein Pigment?

# Demonstration 1: Unterscheidung von Farbstoffen und Pigmenten

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

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

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

## 2. Historische Entwicklung

# Von den Anfängen bis zu den frühen Hochkulturen

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



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



## 2. Historische Entwicklung

# Beginn der industriellen Herstellung

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



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

## 2. Historische Entwicklung

# Industrielle Herstellung (18. – 20. Jh.)

- **18. und 19. Jahrhundert:**

- Synthese einer Vielzahl von Pigmenten (Thénards Blau, Chromgelb, ...)

- **1826 - 28:** Syntheseverfahren für Ultramarin



- **1916:** Beginn der techn. Herstellung von Titandioxid

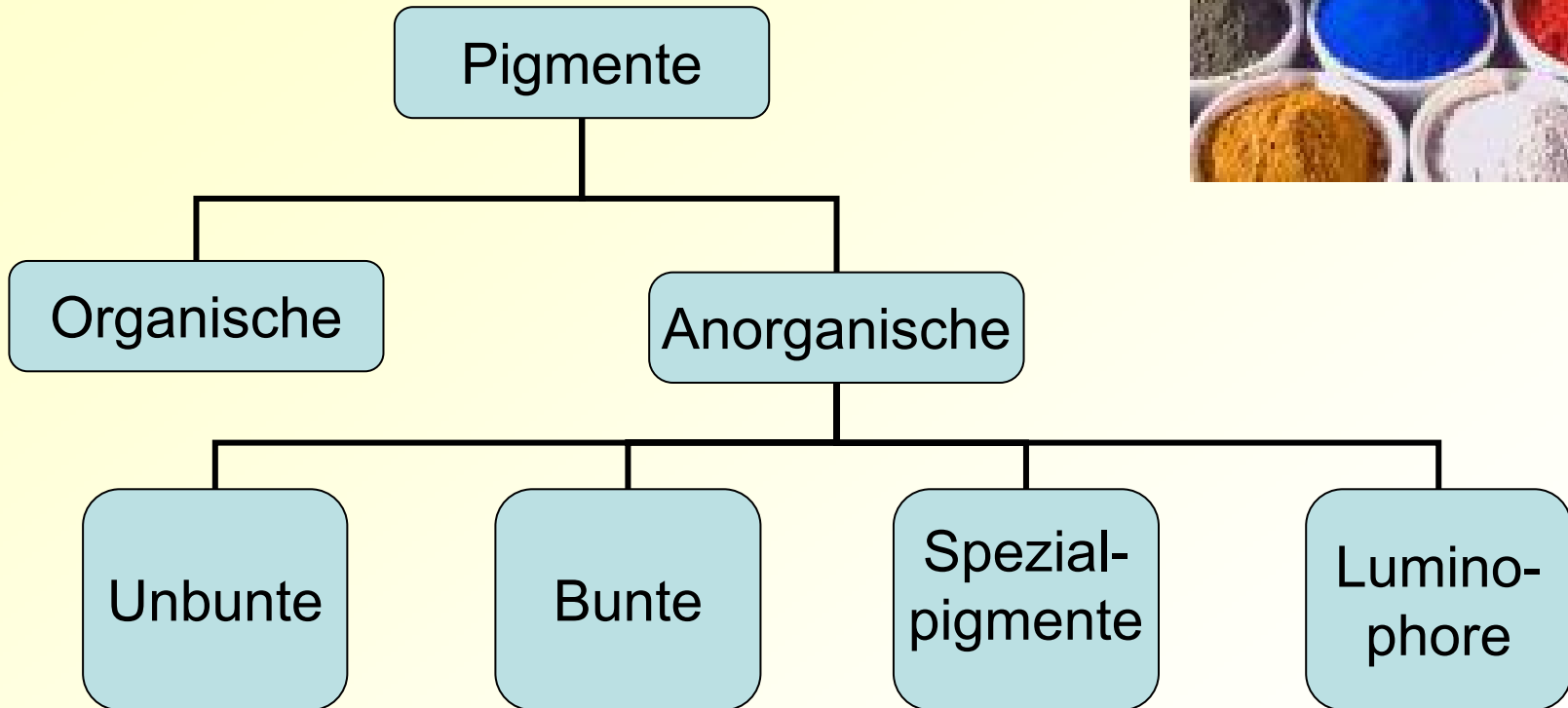
- **1968:** Erste Perlglanzpigmente

# Pigmente heute

- **Jahresproduktion** an Pigmenten: ca. 5 Mio t
  - Davon ca. 3,3 Mio t  $\text{TiO}_2$
- **Verwendung:**
  - Anstrichstoffe und Druckfarben, Kunststoffe, Baustoffe, Papier, Keramik, Kosmetik, ...
- **Verbrauch:**
  - Für 1 Auto: ca. 100 g Pigment



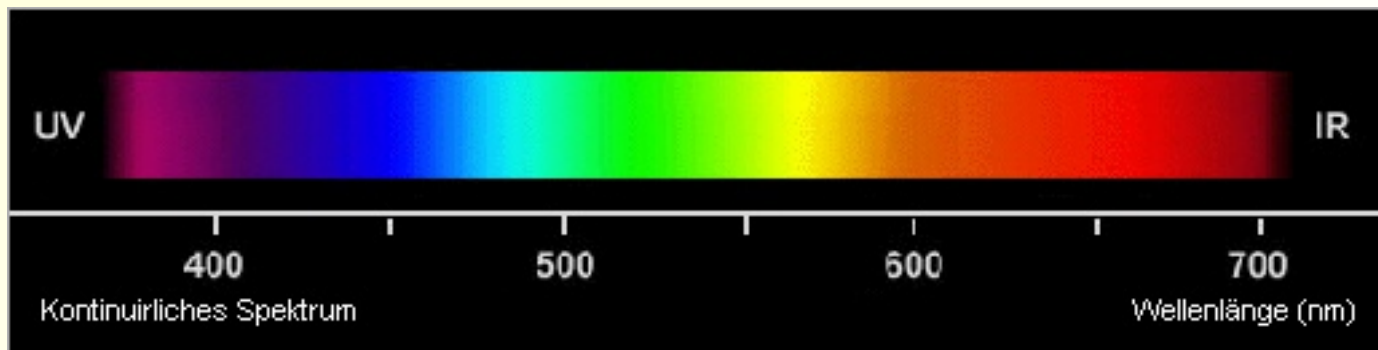
# Klassifizierung



## 4.1 Grundlagen der Farbigkeit

# Licht

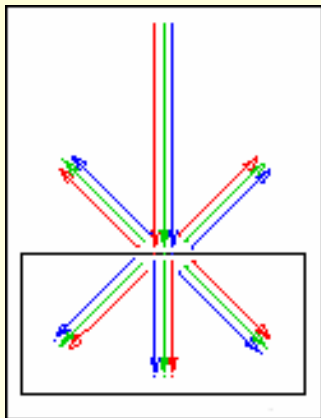
- **Licht:** Elektromagnetische Strahlung; charakterisiert durch die Wellenlänge  $\lambda$  und die Frequenz  $\nu$
- **Sichtbares Licht:** Elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich  $\lambda = 380 - 700 \text{ nm}$
- **Weißes Licht:** Überlagerung aller Wellenlängen des sichtbaren Lichtes



# Farbigkeit von Gegenständen

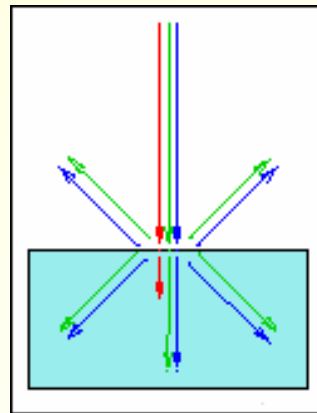
Mögliche Ereignisse beim Auftreffen eines Lichtstrahles auf einen Gegenstand:

- Transmission
- Streuung
- Absorption

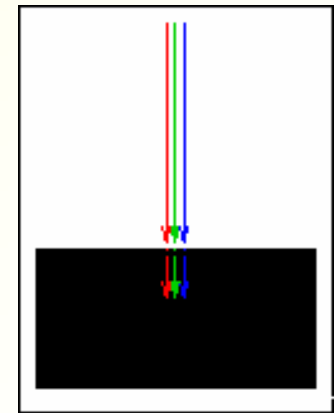


**Weißpigment**

Chemie in der Schule: [www.chids.de](http://www.chids.de)



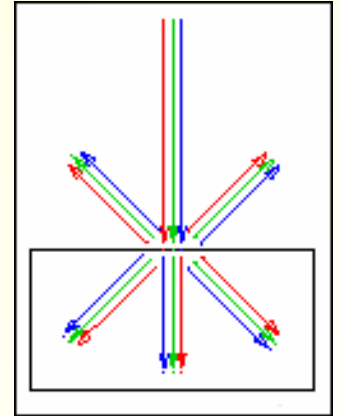
**Buntpigment**



**Schwarzpigment**

# Farbigkeit der Weißpigmente

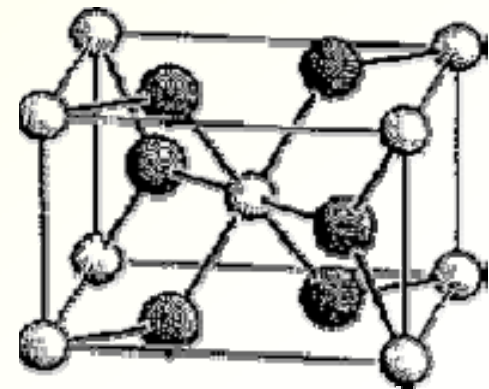
- Optische Eigenschaften resultieren aus der:
  - starken, **nichtselektiven Lichtstreuung**
  - **geringen Lichtabsorption**
- Reflexion groß, wenn
  - die Brechzahlen sich stark unterscheiden
- Brechzahl  $n$ : 
$$n = \frac{c_0}{c}$$



# Titandioxid



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



Rutil-Struktur

# Deckvermögen der Weißpigmente

- **Deckvermögen (DIN 55945):**

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

## Demonstration 2: Deckvermögen von $\text{TiO}_2$

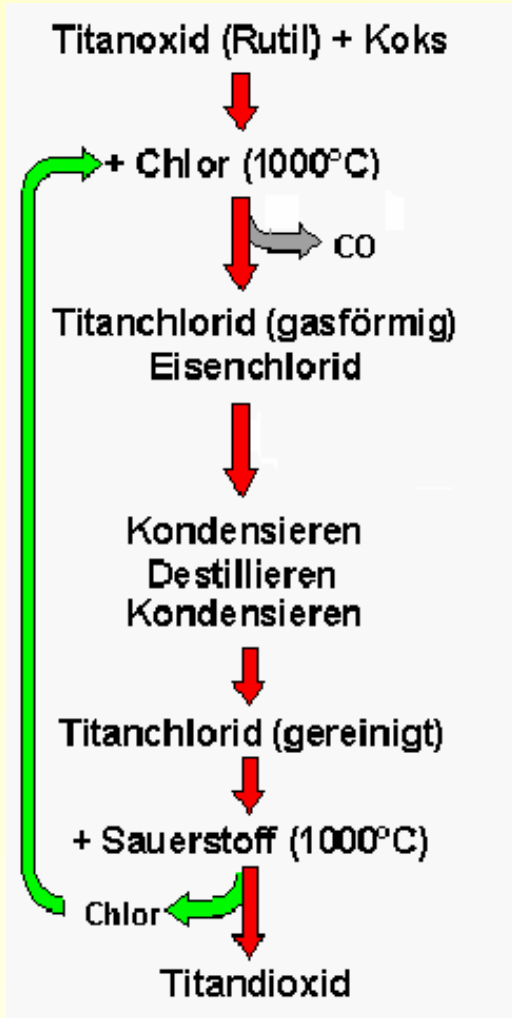
- Entscheidend fürs Deckvermögen:
  - Differenz der Brechungsindizes zwischen Bindemittel und Pigment möglichst groß

$$n(\text{Öl}) \approx 1,4$$

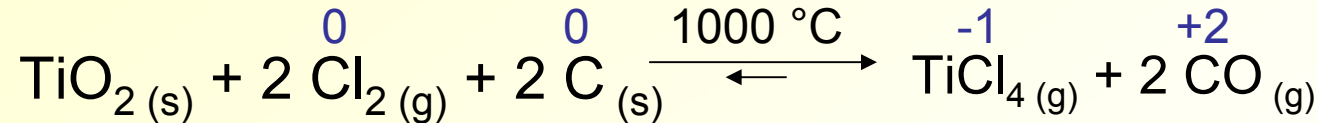
$$n(\text{TiO}_2) \approx 2,8$$

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

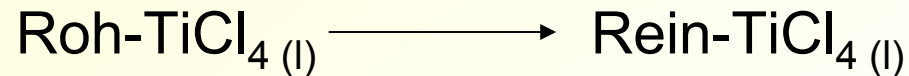
# Darstellung von $\text{TiO}_2$ - Chloridverfahren



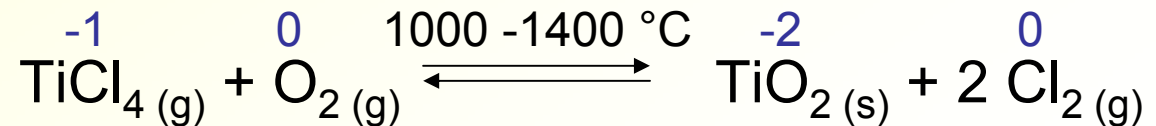
### 1. Carbochlorierung:



### 2. Destillation:



### 3. Verbrennung:



# Verwendung von Titandioxid

- Farben und Lacke



- Kunststoffe, Gummi und Linoleum



- Sonnenschutzmittel (Absorption im UV-Bereich)



- Kosmetika (Zahnpasta, Seife, ...)

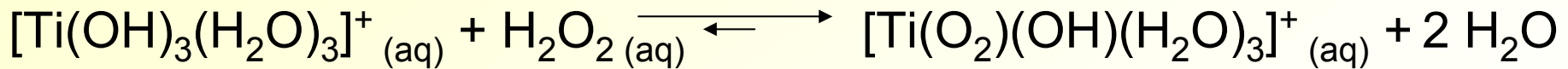
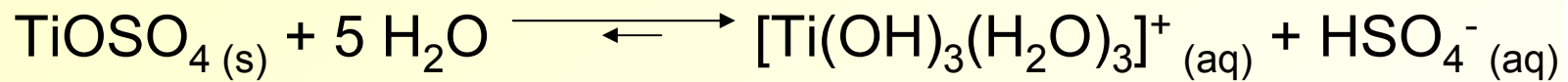
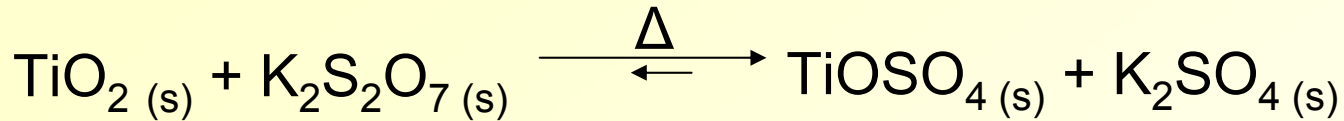


- Lebensmittel (Salami, ...)

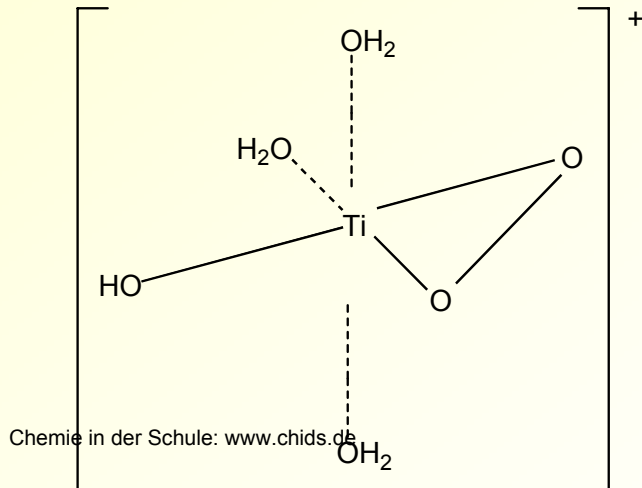


## 4.2 Weißpigmente

# Versuch 1: Quantitative $\text{TiO}_2$ -Bestimmung



gelb-orange



## 4.2 Weißpigmente

# Versuch 1: Quantitative $\text{TiO}_2$ -Bestimmung

## Kalibriergerade:

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

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

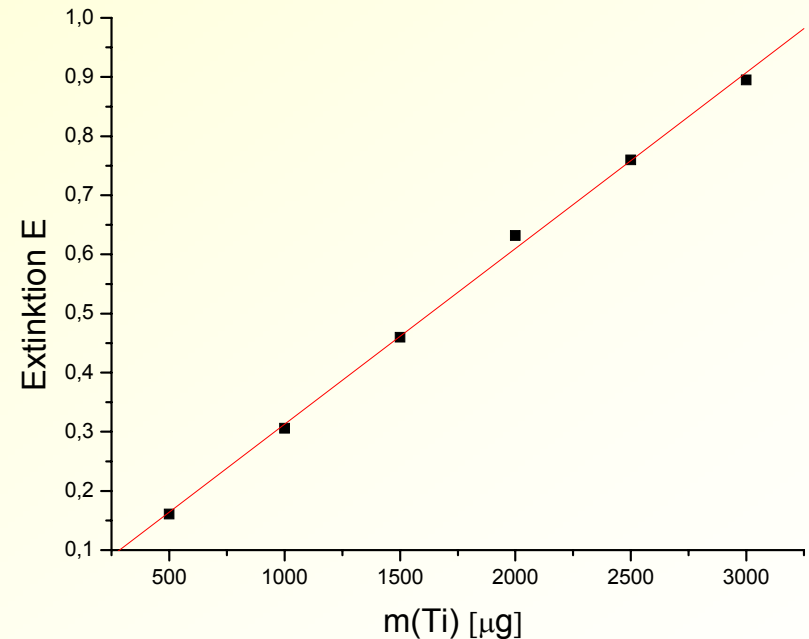
$$c = 0,0153$$

## Rechnung:

$$m(\text{Ti}) = \left( \frac{E - 0,0153}{2,974 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}^{-1}} \right) \cdot 62,5$$

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

Einwaage Deckweiß: 0,95 g

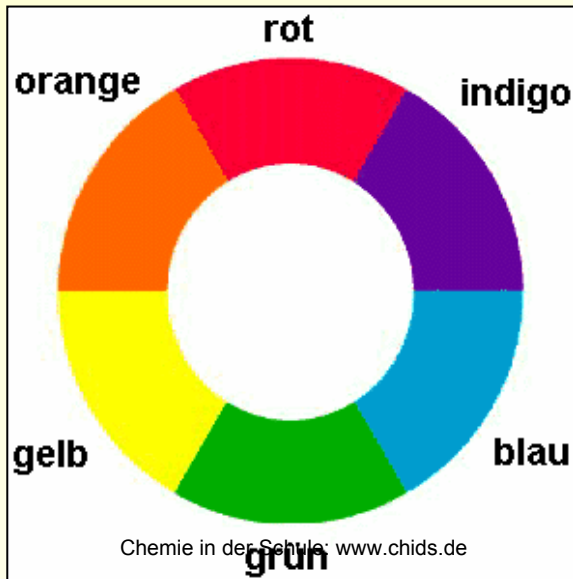
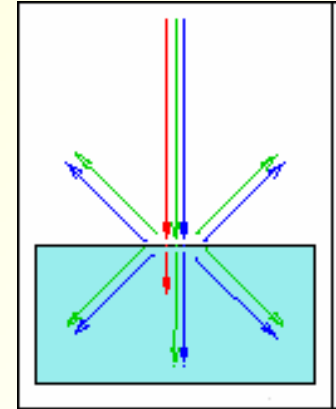


## Massenanteil:

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

# Farbigkeit der Buntpigmente

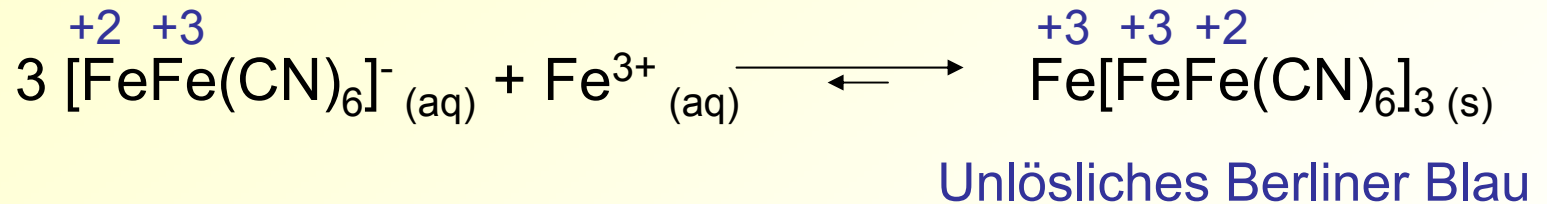
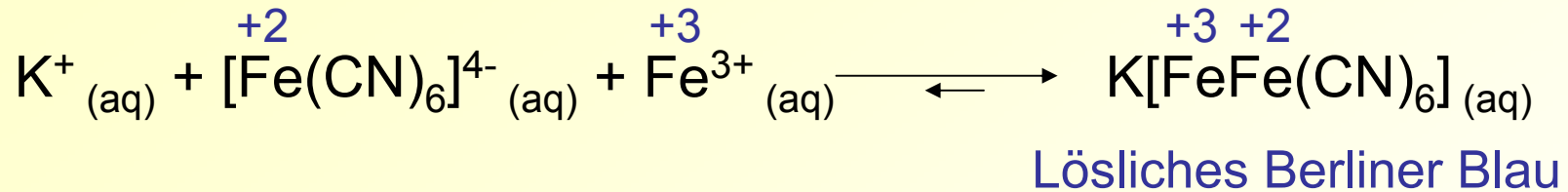
- Selektive Lichtabsorption im sichtbaren Bereich
- Energiequanten des Lichtes (Photonen) definiert durch:  $E = h \cdot \nu$



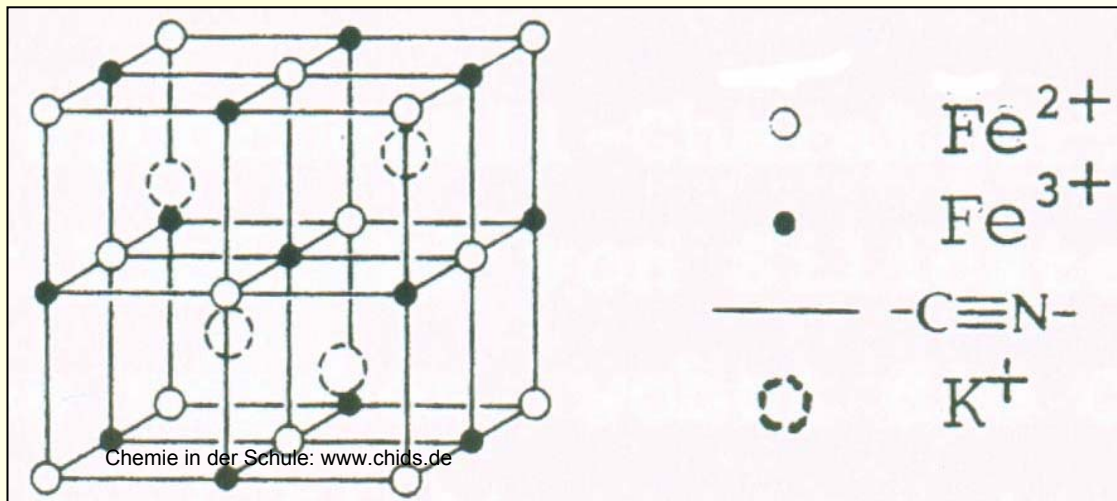
- Durch Absorption: Elektronenanregung (HOMO  $\rightarrow$  LUMO)
- Wahrnehmbarer Farbeindruck: Komplementärfarbe

## 4.3 Buntpigmente

# Versuch 2: Synthese von Berliner Blau



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

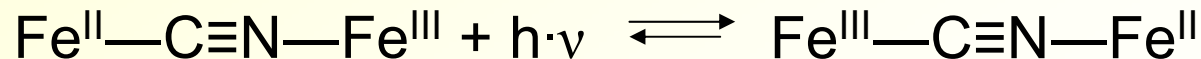


# Farbigkeit von Berliner Blau

Metall→Metall-Charge-Transfer-Übergänge:

Ladungsübergänge zwischen Metallzentren in unterschiedlicher Oxidationsstufe.

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



## 4.3 Buntpigmente

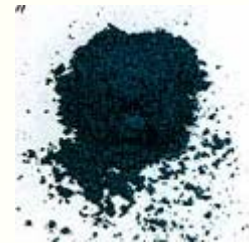
# Verwendung und Eigenschaften von Berliner Blau



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

# Chromgrün und Chromoxide

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



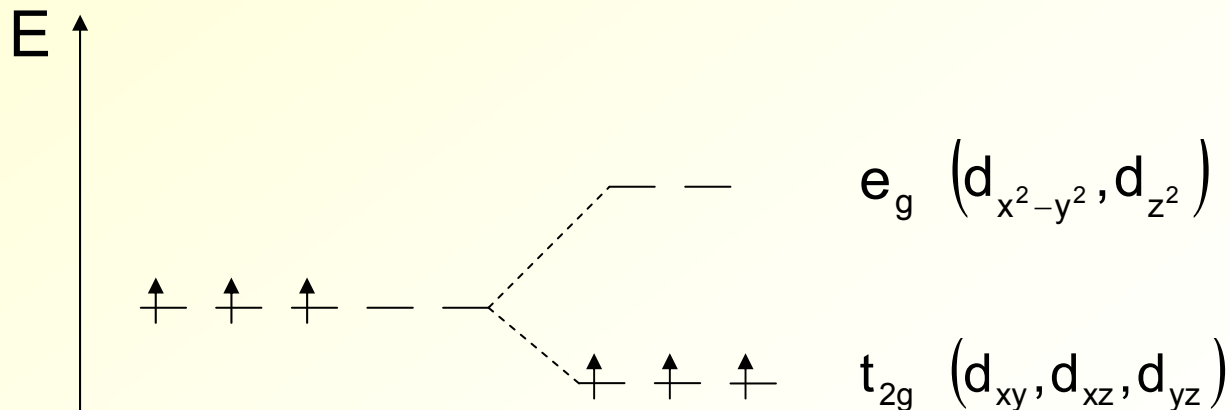


# Farbigkeit von $\text{Cr}_2\text{O}_3$

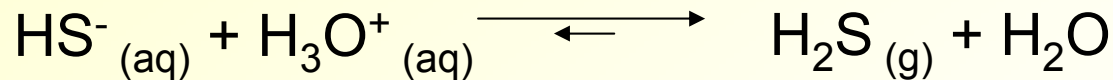
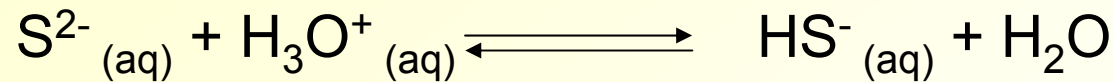
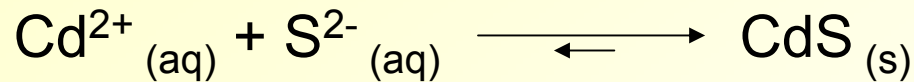
$d \rightarrow d$ -Übergänge:

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

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



# Versuch 4: Abhängigkeit des Farbeindruckes von der Teilchengröße



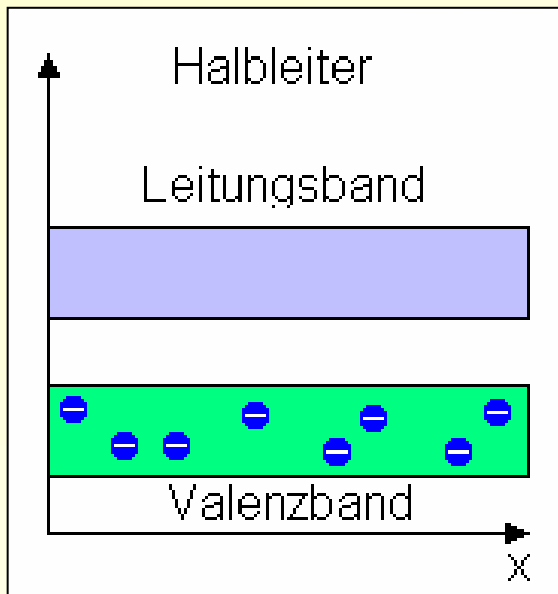
pH  $\approx$  1:  $c(\text{S}^{2-})$  sehr niedrig  $\rightarrow$  langsame Bildung  
 $\rightarrow$  größere Teilchen (gelb)

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

# Farbigkeit von CdS

## Farbigkeit bei Halbleitern:

Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband.



- **Große Teilchen** (pH  $\approx$  1):

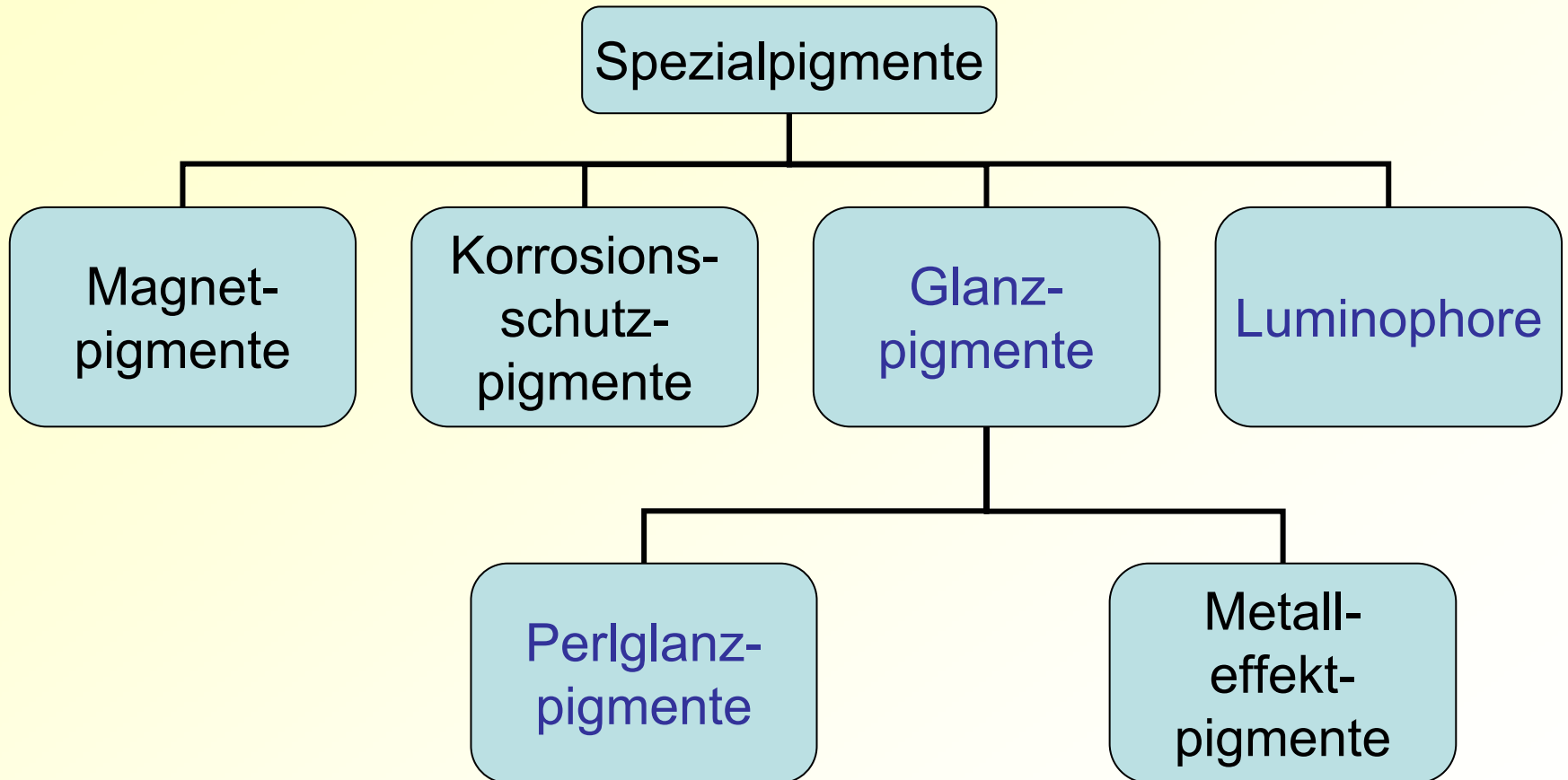
$$\lambda_{\max} = 476 \text{ nm}$$

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

Diskretisierung der Energieniveaus;

$\lambda_{\max}$  bei kürzeren Wellenlängen

# Klassifizierung der Spezialpigmente



# Definitionen

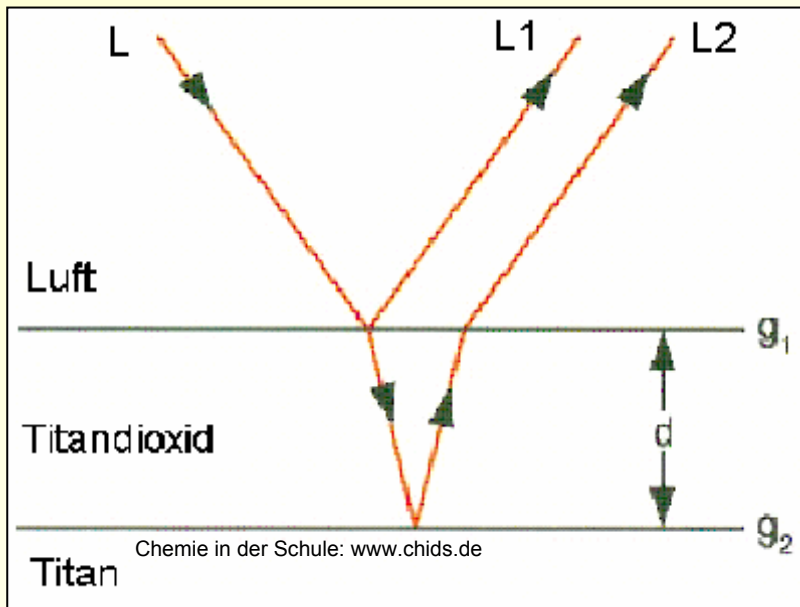
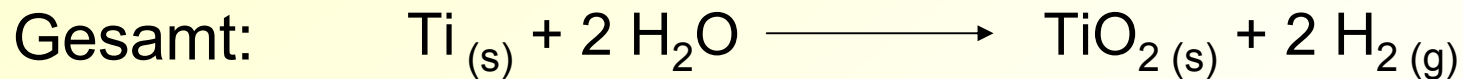
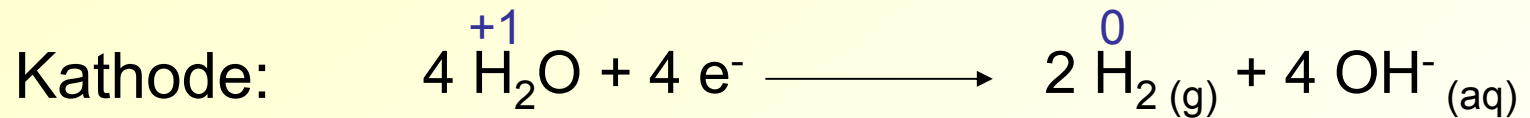
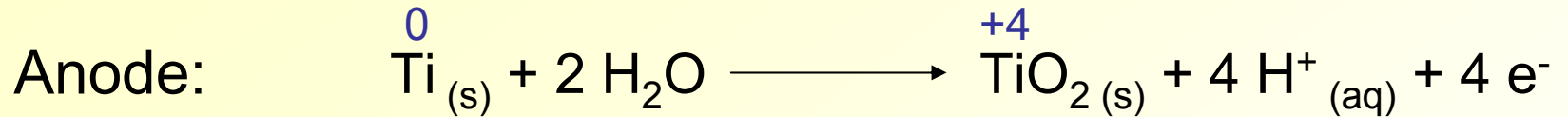
- **Perlglanzpigment:**

Glanzpigment, das aus transparenten Blättchen mit hoher Brechzahl besteht.

- **Interferenz:**

Gesamtheit der Überlagerungserscheinungen zweier oder mehrerer Wellen.

## Versuch 5: Interferenz nach anod. Oxidation



Interferenz von L1 und L2:

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

# Versuch 5: Interferenz nach anodischer Oxidation

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

# Verwendung und Beispiele

- **Verwendung:**

Kosmetik, Lacke, Druckfarben, Kunststoffe

- **Beispiele:**

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



# Definitionen

- **Luminophore:**

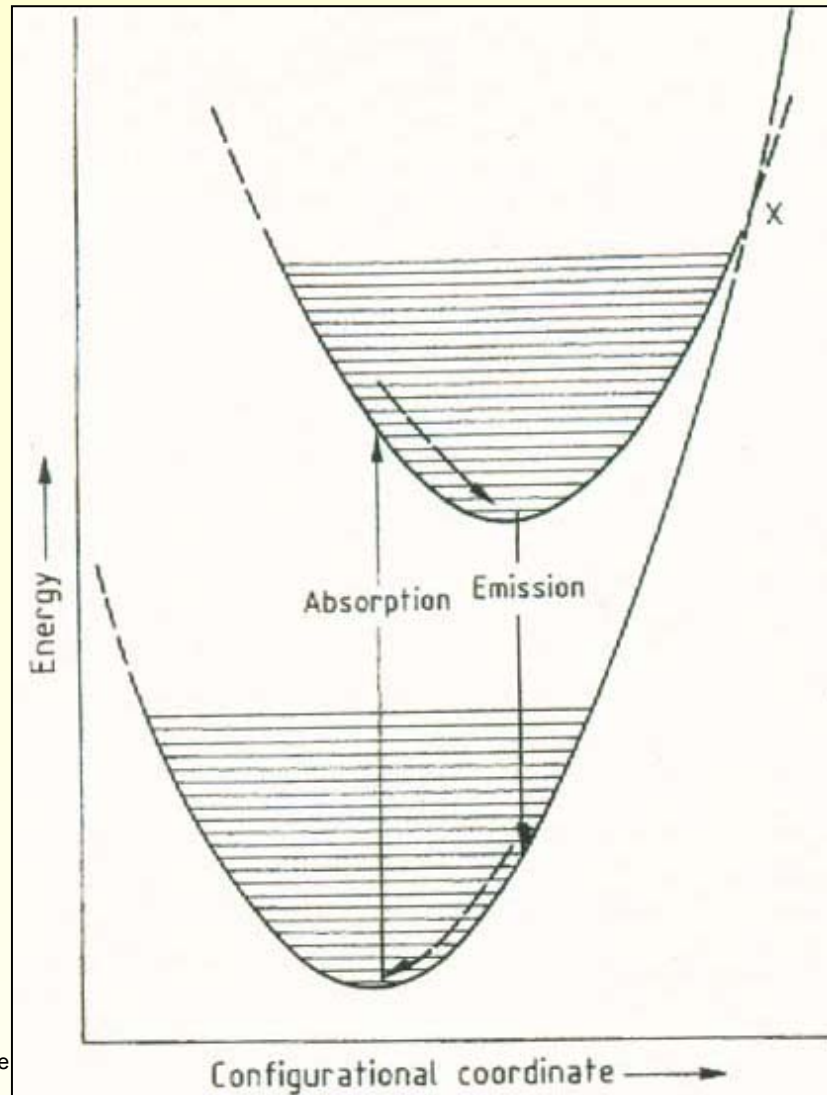
Teilchen, die Energie in irgendeiner Form absorbieren und diese als Licht vollständig oder teilweise wieder emittieren.

- **Lumineszenz:**

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

## 6. Luminophore

# Lumineszenzprozess

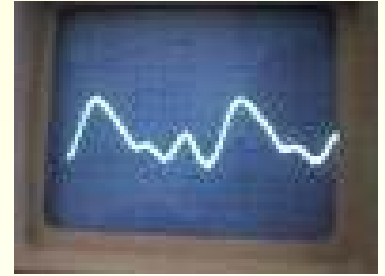


## Versuch 6: Herstellung eines Luminophors

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

# Verwendung von Luminophoren

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





# Anorganische Pigmente

