

Versuch F5

Darstellung und Charakterisierung eines Farbpigments

Einleitung

Historischer Abriss

In der Natur vorkommende anorganische Pigmente sind schon seit prähistorischer Zeit bekannt:

Bereits vor mehr als 20000 Jahren benutzten die Menschen der Eiszeit Naturfarbstoffe wie Ocker, Hämatit, Manganbraun und verschiedene Tone für Höhlenzeichnungen. Zinnober, Azurit, Malachit und Lapislazuli waren schon im 3. Jahrtausend v.Chr. in China bzw. Ägypten bekannt. Um etwa 2000 v.Chr. stellte man bereits durch Brennen von natürlichem Ocker rote und violette Pigmente für Töpferwaren her.

Arsensulfid gilt als das erste reine gelbe Pigment, Ultramarin (Lapis lazuli) und künstlicher Lasurstein (Kupfer-Calciumsilicat = Ägyptischblau) waren die ersten blauen, Grünerde und Malachit die ersten grünen Pigmente. Daneben wurden Antimonsulfid und Bleiglanz als schwarzes, Zinnober als rotes und gemahlenes Kobaltglas als blaues Pigment häufig verwendet.

Plinius der Jüngere beschreibt Auripigment, Realgar, Massikot, Mennige, Grünspan, Bleiweiß und Farblacke mit Alaun. Die industrielle Herstellung von Pigmenten begann im 18. Jh. mit der Entdeckung der Pigmente Berliner Blau (1704; erstes synthetisches Pigment), Kobaltblau, Scheeles Grün und Chromgelb.



Abbildung 1: Verschiedene Farbpigmente (links) und Malerei von Ramses III. (1170 v. Chr.).

Im 19. Jh. gelang die Herstellung des Ultramarins und Guignetgrüns sowie verschiedener Kobalt-, Eisen- und Cadmium-Pigmente. Im 20. Jh. wurden mit dem Aufkommen verfeinerter wissenschaftlicher Methoden und mit der weiteren Verbesserung der technischen Verfahren

dann Pigmente wie Cadmiumrot, Manganblau, Molybdatrot, Molybdatorange, Titandioxid mit Anatas- und Rutil-Struktur, Bleititanat und nadelförmiges Zinkoxid entwickelt.

Phänomen Farbe

Die Farbigekeit der Farbpigmente beruht auf der Absorption von Energie bestimmter Wellenlängen. Weißem Licht werden beim Durchstrahlen der Pigmente die entsprechenden Wellenlängen entzogen und die Summe der verbleibenden Wellenlängen erscheint als charakteristische Komplementärfarbe.

Mit der absorbierten Energie werden elektronische Übergänge in den Pigmenten angeregt. Die wichtigsten in Pigmenten vorkommenden Arten der elektronischen Anregungen sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

d-d-Übergänge

Viele Übergangsmetallkomplexe besitzen ein oder mehrere Elektronen in d-Orbitalen. Diese Elektronen können bei Einstrahlung einer entsprechenden Wellenlänge in ein energetisch angeregtes Niveau gehoben werden.

Als Beispiel dient der Hexaaquatitan(III)-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Das Ti^{3+} -Kation besitzt ein d-Elektron, das sich im Grundzustand in einem der entarteten t_{2g} -Orbitale aufhält. Durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 500 nm erfolgt eine Anregung des d-Elektrons in ein e_g -Orbital. Somit liegt die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (blaugrün) und verursacht die Wahrnehmung einer blaß-violetten Färbung für das menschliche Auge (\rightarrow Komplementärfarbe). Dieser Übergang ist jedoch relativ intensitätsarm, da er im freien Ti^{3+} -Kation verboten ist.

Die Interpretation von d-d-Übergängen in Mehrelektronen-Systemen ist nicht mehr so einfach wie beim $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1 -System), denn die spektroskopischen Terme ergeben sich hier erst nach Berücksichtigung der Wechselwirkungen der d-Elektronen untereinander.

CT-Übergänge

Manche Übergangsmetalle, die eigentlich farblos sind, erscheinen dennoch farbig, wenn bestimmte Redox-Vorgänge optisch anregbar sind. Beispielsweise ist Permanganat intensiv violett gefärbt, obwohl im Mangan der Oxidationsstufe VII ein d^0 -System vorliegt und die vier O^{2-} -Liganden auch keine internen farbgebenden Übergänge aufweisen.

Verantwortlich für die Färbung ist ein sogenannter Charge-Transfer (Ladungsübertragung, partielle Redoxreaktion). Durch die hohe Oxidationsstufe des Mangan(VII) wird eine Elektronenwanderung von den Liganden zum Zentralatom verursacht, die mit einer teilweisen Oxidation der Sauerstoff-Liganden einhergeht. Diese beiden Zustände liegen energetisch so dicht zusammen, daß eine Anregung des Elektronenübergangs mit sichtbarem Licht möglich ist. Man spricht von einem sogenannten CTTM (charge transfer to metal), der immer dann

besonders stark ist, wenn das Zentralatom eine niedrigere Oxidationsstufe anstrebt und der Ligand ein relativ großes Reduktionspotential besitzt.

Auch der umgekehrte Fall des CTTL (charge transfer to ligand) ist möglich, wenn das Zentralatom bereits in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt und der Ligand Elektronen aufnehmen und möglichst auch Ladungen delokalisieren kann (Mesomerie), wie beispielsweise 1,10-Phenanthrolin.

Von einem MLM-CT (metal ligand metal charge transfer) spricht man, wenn zwei Metallzentren unterschiedlicher Oxidationsstufe über einen „elektronisch leitfähigen“ Ligand verbrückt sind wie z.B. im Berliner Blau (Fe(II/III)-cyano-Komplexe).

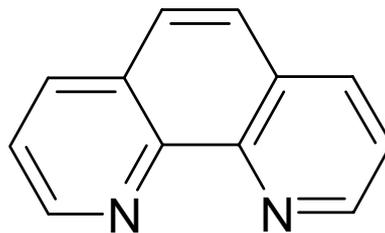


Abbildung 3: 1,10-Phenanthrolin

Inner-Ligand-Übergänge

Hierbei handelt es sich um Elektronenanregungen, die innerhalb eines Liganden stattfinden. Aus besetzten bindenden σ - oder π -Orbitalen oder aus den nichtbindenden n-Orbitalen kann ein Elektron in die leeren, antibindenden π^* - oder σ^* -Orbitale angehoben werden. Diese Übergänge liegen oft im sichtbaren Bereich und haben einen relativ großen Extinktionskoeffizienten. Beispiele für Inner-Ligand-Übergänge sind Porphyrine oder Phthalocyanine.

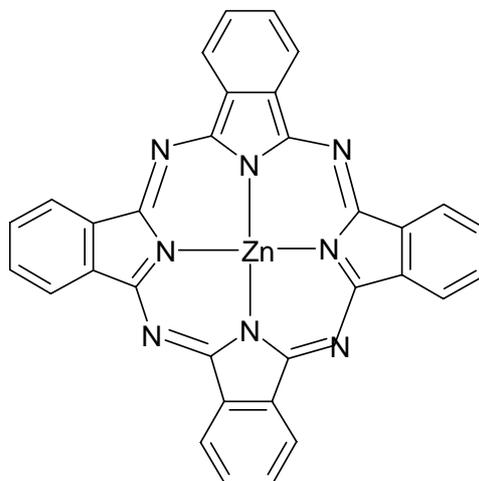


Abbildung 3: Zink-Phthalocyanin

Metallischer Glanz

In Metallen lassen sich die Elektronen beispielsweise durch Wärme oder Licht leicht anregen, was zu einem hohen Absorptions- und Reflexionsvermögen insbesondere von sichtbarem Licht führt. Darauf ist dann der typische metallische Glanz zurückzuführen.

Photohalbleiter

Ein **Fotohalbleiter** ist ein Halbleiterwerkstoff, bei dem durch Lichteinstrahlung die Eigenleitfähigkeit vergrößert wird. Dies geschieht durch eine Energiezufuhr in Form von Licht.

Dabei brechen Kristallbindungen auf und Elektronen werden freigesetzt, die dabei entstehenden offenen Bindungen stellen Löcher dar. Die frei gewordenen Ladungsträger haben eine Vergrößerung der Leitfähigkeit zur Folge. Dieser Vorgang wird auch **innerer fotoelektrischer Effekt** genannt. Dieser Effekt tritt grundsätzlich bei allen Halbleiterbauteilen auf. Da dies bei den meisten Halbleiter-Bauteilen nicht erwünscht ist, werden für "normale" Transistoren etc. zumeist lichtundurchlässige Gehäuse verwendet.

Farbige Halbleiter (Dotierung)

Befinden sich zwei Kationen eines Elements in unterschiedlichen Oxidationsstufen in fester räumlicher Nähe, so können Elektronen vom niedriger zum höher oxidierten Atom wechseln: das Paar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wird so zum Paar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Wenn beide Atome Bestandteile eines Kristallgitters oder eines kristallartigen Gefüges sind, in dem alle Plätze und damit alle Atome gleichwertig und ununterscheidbar sind, ist das entstandene Ionenpaar vom Ausgangspaar nicht zu unterscheiden, wobei der Vorgang beliebig oft stattfinden kann.

Der zum Elektronentausch (charge transfer) erforderliche Energiebetrag kann durch Einstrahlung von Licht erbracht werden. Entspricht die benötigte Anregungsenergie einem Bereich des sichtbaren Spektrums, wie es bei Kationen des gleichen Elements oft der Fall ist, so erscheint die Verbindung farbig.

Charge-Transferprozesse treten darüber hinaus auch bei einigen gemischten Ionenpaaren auf, z.B. bei $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ nach $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$. Dieser Übergang ist für die Farbe von Saphiren verantwortlich. Weiterhin können Elektronen auch zwischen organischen Molekülen übertragen werden. Ein bekanntes Beispiel ist das Chinhydron, eine 1:1-Verbindung aus Chinon und Hydrochinon. Durch den Übergang von Elektronen vom Hydrochinon zum Chinon, wobei Chinon und Hydrochinon entsteht, ist das Chinhydron tiefgrün gefärbt.

Anwendungstechnische Fragen

Im Gegensatz zu den meist wasserlöslichen Farbstoffen sind Pigmente immer wasserunlöslich und liegen in der Regel in Form von sehr kleinen Kristallen vor. Der Farbeindruck wird wesentlich durch Lichtstreuung an den Pigmentteilchen beeinflusst. Je kleiner diese sind, um so höher ist die Farbstärke des Pigments. Die Farbstärke ist das Maß für die Fähigkeit eines Pigments die Farbe eines anderen Stoffes zu verändern. Die optimale Kristallgröße liegt zwischen 0,5 und 2 μm .

Die ausgezeichnete Licht-, Wetter- und Temperaturbeständigkeit anorganischer Pigmente ist ein Zeichen ihrer chemischen Stabilität. Lediglich Pigmente, die wie Eisenoxidgelb oder Chromoxidgrün Kristallwasser enthalten, ändern beim Erhitzen den Farbton, wenn das im Feststoff gebundene Wasser abgespalten wird. Ebenso ändert Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4) beim Brennen seine Farbe durch Oxidation zum roten Fe_2O_3 , was bereits die Griechen im Altertum zur Herstellung ihrer rot-schwarz gemusterten Vasen zu nutzen wußten.

Einige anorganische Pigment weisen anwendungstechnische Mängel auf, so ist beispielsweise Ultramarin nicht säurebeständig und Berliner Blau nicht alkalibeständig, was den Einsatz für Anstrichmittel auf basischem Untergrund - wie beim Hausputz - ausschließt. Mit anorganischen Stoffen wie Wasser, Luft, Zement, Kalk, Beton und Glas reagieren anorganische Pigmente meistens nicht.

Sie sollten jedoch auch nicht mit organischen Lösungsmitteln, Leinöl, Kunstharzen, Weichmachern und Kunststoffen reagieren, mit denen sie verarbeitet werden und in die sie eingebettet sind. Das Vergilben von Anstrichen ist ein Zeichen für die Zersetzung des Bindemittels, die vom Pigment verursacht sein kann. Andererseits kann ein Pigment durch Absorption von UV-Strahlung auch die Zersetzung des Bindemittels verhindern.

Analytik

Die Analyse von Pigmenten in mittelalterlichen Gemälden, antiken Vasen und historischen Gegenständen ist ein interessantes Arbeitsgebiet.

Es gibt eine Vielzahl analytischer Methoden, die zur Analyse von Pigmenten verwendet werden können. Dazu gehören: Raster-Elektronenmikroskopie, Röntgenfluoreszenzspektroskopie, Röntgenbeugung, IR-Spektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie und die Raman-Spektroskopie.

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie kann man das Absorptionsverhalten eines Farbpigments untersuchen. Auch läßt sich mit dieser Messung die optische Bandlücke durch eine Kubelka-Munk-Auftragung der Absorptionsbande bestimmen. Die optische Bandlücke dient als Maß für die Farbigkeit einer Substanz.

Bestimmung der optischen Bandlücke mit der Kubelka-Munk-Beziehung:

Trifft ein Strahl auf eine Probe, so finden mehrere Prozesse wie Absorption, Brechung und Reflexion an der Probenoberfläche statt. Einer von ihnen, die diffuse Reflexion, dient zur Ermittlung der optischen Bandlücke und wird durch mehrere Modelle beschrieben. Das bekannteste und zudem meist genutzte Modell ist die Kubelka – Munk – Beziehung, die einen linearen Zusammenhang zwischen der Absorption und diffuser Reflexion herstellt.

Die Kubelka – Munk – Gleichung lautet:
$$F = \frac{K}{S} = \frac{2.303 \cdot \varepsilon \cdot c}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}}$$

mit

- F = Farbstärke (Kubelka – Munk – Faktor),
- K = Lichtabsorptionkoeffizient bzw. auch Absorptionsmodul der Probe,
- S = Lichtstreuoeffizient bzw. auch Streumodul der Probe,
- R = relatives Reflexionsvermögen einer optisch unendlich dicken Probe,
- c = Konzentration des Analyten,
- ε = Absorptionskoeffizient des Analyten.

Diese Gleichung gilt aber nur bei gering absorbierenden und optisch unendlich dicken Proben. Ist die Absorption einer Probe zu stark, so muss sie mit einem nichtabsorbierenden Material wie z.B. BaSO₄ vermischt werden. Das Untergrundspektrum wird mit reinem BaSO₄ aufgenommen. Reproduzierbare Messungen werden aber nur erhalten, wenn das Streumodul S der Probe, das von Teilchengröße, Packungsdichte und Homogenität der Probe abhängt, konstant ist. Um die optisch unendliche Dicke einer Probe feststellen zu können, wird unter die Probe ein stark absorbierendes Material gebracht. Werden in dem erhaltenen Spektrum der Substanz keine Banden mehr beobachtet, so wird die Probe als optisch unendlich dick bezeichnet.

Um die optische Bandlücke bestimmen zu können, wird das Quadrat des Kubelka – Munk – Faktors gegen die Bandlücke in Elektronenvolt aufgetragen. Die Extrapolation der Steigung der Kurve auf Y = 0 liefert die Bandlücke in eV.

Anleitung zur Durchführung einer Kubelka-Munk-Auswertung:

- 1) Importieren der Messdaten in das Programm ORIGIN
- 2) Berechnung der normierten Absorption (normierte Absorption=I(Probe)/I(BaSO₄))
- 3) Anwendung der Kubelka-Munk-Gleichung auf die normierte Absorption
- 4) Umrechnen der Wellenlänge in eV
- 5) Auftragung des Quadrats des Kubelka – Munk – Faktors gegen die Bandlücke in

Elektronenvolt

- 6) Extrapolation der Steigung auf die x-Achse liefert die optische Bandlücke in eV

Aufgaben

1. Darstellung eines Farbpigmentes durch Hochtemperatursynthese.
2. Identifizierung und Homogenitätsbestimmung des Produktes durch Röntgenpulverbeugung sowie durch anschließenden Vergleich des experimentellen und aus Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramms. Wählen Sie dazu die Struktur von Toriumi et al. aus dem Jahre 1978 aus (Spgrp. F d –3 m S).
3. Identifizierung der zusätzlich gebildeten Phasen durch Vergleich mit berechneten Beugungsdiagrammen, falls das Produkt nicht homogen gebildet worden ist.
4. Aufnahme eines UV/VIS-Spektrums und Berechnung der optischen Bandlücke durch Kubelka-Munk-Auftragung.
5. Durchführung einer ESEM/EDX-Analyse.

Chemikalien	Formel	R- und S-Sätze
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	S: 22
Kaliumchlorid	KCl	
Cobalt(II)carbonat	CoCO ₃	R: 49–60–22–43–50/52;; S: 53 – 61

Sicherheitshinweise

Cobalt(II)carbonat ist krebserregend beim Einatmen, fortpflanzungsschädigend und sensibilisierend. Arbeiten unter dem Abzug und mit Handschuhen ist somit zwingend erforderlich. Außerdem ist Cobalt(II)carbonat schädlich für Wasserorganismen.

Durchführung

Zu einer innigen Mischung aus basischem Cobalt(II)carbonat und Aluminiumoxid im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1,3 setzt man die 1,5-fache Gewichtsmenge KCl als Flußmittel zu, wobei die Gesamtmasse aller Komponenten 4 g nicht überschreiten sollte. Das Pulver wird in einen Porzellantiegel überführt und 2 h bei 1100 °C im Ofen geglüht. Die erkaltete Schmelze wird zerkleinert und mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis die Reaktion auf Cl⁻ negativ ausfällt. Das Farbpigment wird anschließend im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Abgabe der Proben zur UV-/VIS-Spektroskopie und zur EDX-/ESEM-Untersuchung erfolgt in 2 unterschiedlichen Rollrandgläschen beim Assistenten.

Protokoll

Ihr Protokoll sollte folgende Dinge enthalten:

1. Kurze Beschreibung der Darstellung Ihres Präparates (mit Berechnungen)
2. Pulverdiffraktogramm und Vergleich mit den aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen.
3. Bestimmung der optischen Bandlücke nach Kubelka-Munk.
4. EDX-Auswertung mit ermittelter Stöchiometrie + Elektronenmikroskopische Aufnahme der Farbpigmente