

- [26] W. Himmel, W. Aquila, DOS 2111116 (1971), BASF; Chem. Abstr. 77, 152153 (1972).
- [27] R. Kummer, US-Pat. 4017550 (1977), BASF; Chem. Abstr. 83, 178295 (1975).
- [28] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.
- [29] L. Horner, H. Büthe, H. Siegel, Tetrahedron Lett. 1968, 4023.
- [30] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, Chem. Commun. 1968, 1945.
- [31] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, Angew. Chem. 80, 1034 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 942 (1968).
- [32] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, Chemtech. 1972, 590.
- [33] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, H. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, Tetrahedron Lett. 1961, 161.
- [34] W. Himmel, H. Siegel, W. Aquila, F. J. Müller, DBP 2132314 (1971), BASF; Chem. Abstr. 78, 97328 (1973).
- [35] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 3133.
- [36] C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino, Chimia 26, 141 (1972).
- [37] C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino, Chimia 27, 245 (1973).
- [38] M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, K. Yamamoto, Y. Takegami, Chem. Lett. 1972, 483.
- [39] I. Ogata, Y. Ikeda, Chem. Lett. 1972, 487.
- [40] W. Himmel, H. Siegel, S. Pfohl, J. Paust, W. Hoffmann, K. v. Fraunberg, DOS 2404306 (1974), BASF; Chem. Abstr. 84, 59781 (1976).
- [41] W. Himmel, H. Siegel, unveröffentlicht.
- [42] W. Himmel, H. Siegel, DOS 2452804 (1974), BASF; Chem. Abstr. 85, 78229 (1976).
- [43] S. Pfohl, J. Paust, H. Siegel, W. Himmel, W. Hoffmann, K. v. Fraunberg, DOS 2404305 (1974), BASF; Chem. Abstr. 83, 205780 (1975).
- [44] W. Hoffmann, W. Himmel, J. Paust, K. v. Fraunberg, H. Siegel, S. Pfohl, DOS 2453283 (1974), BASF; Chem. Abstr. 84, 121637 (1976).
- [45] W. Himmel, H. Siegel, Tetrahedron Lett. 1976, 907.

Entwicklungen bei anorganischen Pigmenten^[**]

Von Knut Bittler und Werner Ostertag^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die spezifischen Eigenschaften anorganischer Pigmente resultieren aus dem Zusammenspiel von Festkörpereigenschaften, Teilchengröße und Teilchenform. Für die Verwendung der Pigmente sind aber auch Vorgänge an ihren Grenzflächen von Bedeutung. Nach einer kurzen Begründung der Pigmentklassen werden zwei ausgewählte Beispiele – die transparenten Buntpigmente und die Magnetpigmente – behandelt. Dabei stehen industrielle Entwicklungen und Probleme im Vordergrund.

1. Einleitung

Anorganische Farbpigmente sind schon sehr lange bekannt. Davon zeugen prähistorische Höhlenzeichnungen, z. B. von Pech-Merle in Südfrankreich.

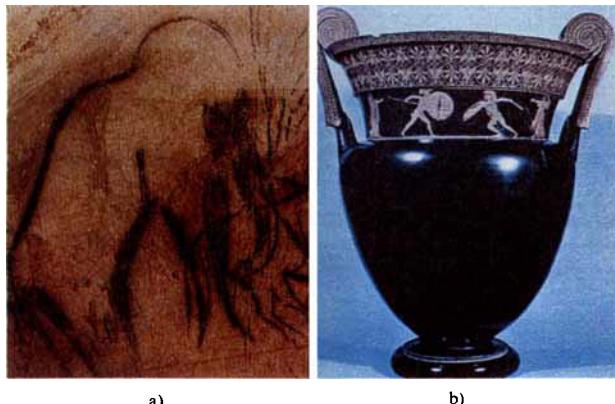


Abb. 1. a) Ausschnitt der Höhlenzeichnungen von Pech-Merle (Frankreich). b) Altgriechische Vase aus dem 5. Jahrhundert vor Christus.

Abbildung 1a gibt einen Ausschnitt dieser Höhlenzeichnungen wieder, die vor etwa 17000 Jahren entstanden sein dürften. Ein anderes Beispiel für die Verwendung anorganischer Farbpigmente sind kunstvolle antike Töpferwaren wie die in Abbildung 1b gezeigte alte

griechische Vase, die aus dem 5. Jahrhundert vor Christus stammt.

Außer für künstlerische Zwecke gewannen die anorganischen Pigmente bald auch Bedeutung als Handelsware und in dieser Hinsicht haben sie in der Folgezeit nichts von ihrer Attraktivität eingebüßt. Sie bilden heute mit einem Weltumsatz von rund 10 Milliarden DM einen bedeutenden Wirtschaftsfaktor.

Die Anfänge der Pigmentindustrie gehen in das 18. Jahrhundert zurück, als Farbpigmente wie Berliner Blau, $\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$, Cobaltblau, CoAl_2O_4 , Scheelles Grün, $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, und Chromgelb, PbCrO_4 , entdeckt und im größeren Maßstab hergestellt wurden. Der eigentliche wirtschaftliche Aufschwung kam aber erst in unserem Jahrhundert u. a. durch modernere Produktionsmöglichkeiten und verfeinerte wissenschaftliche Untersuchungsmethoden zustande. Außerdem wurden neue Anwendungsbereiche erschlossen.

Heute unterscheidet man Farbpigmente, Magnetpigmente, Rostschutzpigmente und Füllstoffe.

Pigmente sind kleine Feststoffpartikel, meistens im Größenbereich von $0.1\text{--}1 \mu\text{m}^{[*]}$, mit sehr unterschiedlicher Gestalt. Sie sind weiter gekennzeichnet durch enge Teilchengrößeverteilung und eine Reihe von Stabilitätskriterien. Dazu zählen thermische Beständigkeit, Unlöslichkeit in Lösungs- und Bindemitteln, Wetterechtheit und Beständigkeit gegen ultraviolette Strahlen.

Die speziellen Eigenschaften eines Pigments, die für seine Verwendung als Farb-, Magnet- oder Rostschutzpigment sowie als Füllstoff ausschlaggebend sind, resultieren im we-

[*] Dr. K. Bittler, Dr. W. Ostertag
BASF AG, Hauptlaboratorium
D-6700 Ludwigshafen

[**] Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung in Berlin am 12. September 1979.

[*] Der Größenbereich ist nicht genau abgegrenzt; man kennt neben Pigmenten mit $0.01 \mu\text{m}$ Teilchengröße auch solche mit $10 \mu\text{m}$ Teilchengröße.

sentlichen aus dem Zusammenspiel von Festkörpereigenschaften, Teilchengröße und Teilchenmorphologie. Vorgänge an der Phasengrenzfläche des Pigments sind für die Verwendung ebenfalls von Bedeutung.

Typische Festkörpereigenschaften, d. h. Eigenschaften, die sich aus der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des Festkörpers ableiten, sind z. B. die Farbe, die Brechzahl und die magnetische Ordnung. Pigmenteigenschaften, die u. a. von der Teilchengröße und der Teilchenmorphologie bestimmt oder mitbestimmt werden, sind der Farbton, die Lichtstreuung und die magnetische Koerzitivfeldstärke.

Die Dispergierbarkeit eines Pigments, die Stabilität der Dispersion, aber auch spezielle andere Effekte hängen in der Hauptsache von Vorgängen an der Phasengrenzfläche zwischen Pigment und Bindemittel ab. Pigmente werden stets dispergiert angewendet, denn nur in dieser Form kommen die über die reinen Festkörpereigenschaften der Pigmente hinausgehenden Eigenschaften zur Wirkung. Außerdem sind Dispersionen technisch leicht zu verarbeiten.

2. Eigenschaften der Pigmentklassen

2.1. Farbpigmente

Bei den Farbpigmenten unterscheidet man Weißpigmente und Buntpigmente^[1]. Weißpigmente zeigen im Sichtbaren keine Absorption; Buntpigmente absorbieren bestimmte Wellenlängen des sichtbaren Lichts. Die Farbigkeit hängt von der Molekülstruktur und/oder von der Art des Gitters ab. Dabei können sehr unterschiedliche Absorptionsmechanismen vorliegen^[1].

Im folgenden einige charakteristische Beispiele: Die Farbe des gelben Bleichromats $PbCrO_4$ röhrt von einem Charge-Transfer im Chromat-Ion her. Dieser Elektronenübergang von Sauerstoff auf Chrom wird durch den blauen Teil des sichtbaren Lichts verursacht.

Die Farbe des blauen Cobalt-Aluminium-Spinells, $CoAl_2O_4$, kommt durch das Ligandenfeld der das Co tetraedrisch umgebenden O^{2-} -Ionen des Spinellgitters zustande. Durch dieses Ligandenfeld werden die ursprünglich gleichwertigen d-Niveaus von Co^{2+} aufgespalten und Elektronenübergänge zwischen den aufgespaltenen Energieniveaus infolge Lichtabsorption im Sichtbaren möglich.

Beim roten $Cd(SSe)$ wird die Farbe durch die Absorption von kurzwelligem Licht verursacht, welches Elektronenübergänge zwischen dem Valenzband und dem Leitfähigkeitsband des Festkörpers auslöst.

Schließlich kann auch das Vorhandensein verschiedener Oxidationsstufen eines Elements im Gitter sowie Nichtstöchiometrie die Ursache für die Farbigkeit von Pigmenten sein. Beispiele dafür sind Eisenoxidschwarz, Fe_3O_4 , bzw. Molybdänblau, MoO_3-x , ein nichtstöchiometrisches Molybdänoxid.

Während die Farbe eines Buntpigments durch die Lichtabsorption zustandekommt, hängt die Farbreinheit von der Form des Absorptionsspektrums ab. Abbildung 2 zeigt die Absorptionsspektren von Chromgelb und Eisenoxidgelb^[2]. Ein Farbpigment erscheint um so farbreiner, je schärfer, d. h. je steiler die Absorptionskante ist und je weniger zusätzliche Absorptionsbanden im Sichtbaren vorkommen. Der steilere

Anstieg der Absorption beim Chromgelb bedingt dessen außerordentliche Brillanz. Eisenoxidgelb ist aufgrund seines insgesamt nicht so steilen Absorptionsverlaufs deutlich trüb, d. h. weniger farbrein.

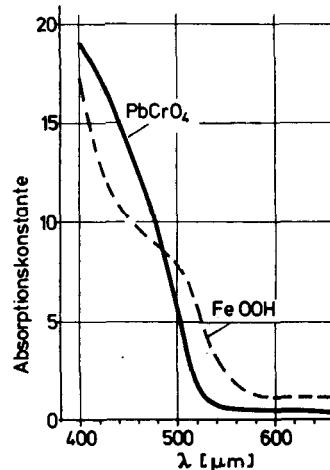


Abb. 2. Absorptionsspektren von Chromgelb, $PbCrO_4$, und Eisenoxidgelb, $FeOOH$, im Bereich 400–660 μm [2].

Farbe und Farbreinheit sind aber nicht die einzigen Forderungen, die ein Farbpigment erfüllen muß; weitere Voraussetzungen sind auch Farbstärke^[1] und Deckvermögen. Das Deckvermögen eines Farbpigments hängt in erster Linie von der Streuung des Lichts an den Pigmentteilchen in der Dispersion ab. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Die Lichtstreuung ist, wie in Abbildung 3 angedeutet, um so ausgeprägter, je größer der Unterschied der Brechzahlen von Pigment und Bindemittel ist.

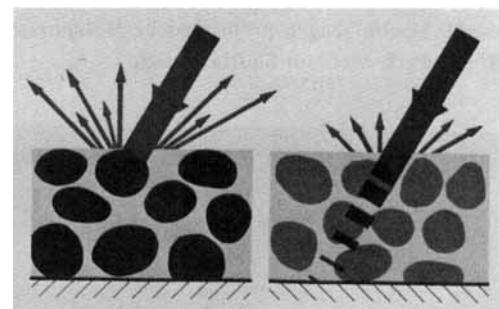


Abb. 3. Schematische Darstellung der Lichtstreuung an Pigmentteilchen in einer Dispersion, links an Teilchen hoher und rechts an Teilchen niedriger Brechzahl. Der graue Untergrund stellt das Bindemittel dar.

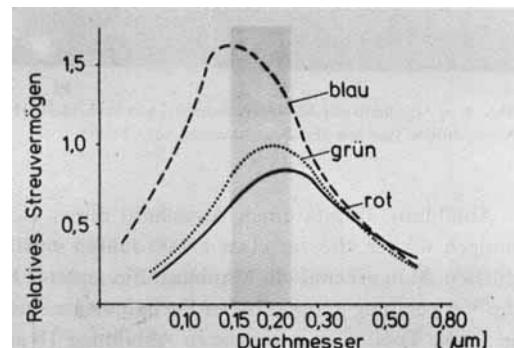


Abb. 4. Abhängigkeit des relativen Streuvermögens einer Rutil-Öl-Dispersion von Lichtart und Teilchengröße [3].

[*] Die Farbstärke wird in der Praxis als relative Farbstärke nach DIN 53254 und DIN 55943 bestimmt; sie resultiert aus den speziellen Absorptions- und Streuverhältnissen des betrachteten Pigments.

[*] Bei dieser Einteilung werden die Schwarzpigmente den Buntpigmenten zugerechnet.

Das Streuvermögen hängt aber auch von der Teilchengröße des Pigments ab; dies wird in Abbildung 4 für eine Rulldispersion in Öl gezeigt^[3]. Man erkennt, daß die optimale Streuung des Lichts für jede Wellenlänge einer bestimmten Teilchengröße bedarf. Beim weißen TiO_2 liegen die optimalen Teilchengrößen zwischen 0.15 und 0.25 μm . In diesem Bereich befinden sich für TiO_2 die Streumaxima für die Wellenlängen des weißen Lichts.

2.2. Magnetpigmente

Die wichtigste Voraussetzung für ein Magnetpigment ist Ferro- oder Ferrimagnetismus. Dieser Magnetismus ist bekanntlich an den kristallinen Zustand gebunden und beruht auf der parallelen Ausrichtung der Spindmomente mehr oder weniger großer Bereiche des Kristallgitters.

Ferromagnetisch sind z. B. Eisen oder CrO_2 , ferrimagnetisch Eisenoxide wie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder Ferrite, z. B. CoFe_2O_4 . Für die Herstellung von Magnetpigmenten sind beide Stoffklassen gleichermaßen geeignet.

Das erste Anwendungsgebiet für Magnetpigmente war das Tonband. Heute werden Magnetbänder in weiten Bereichen der Unterhaltung, Information und Datenverarbeitung verwendet.

Das Prinzip der magnetischen Aufzeichnung^[4] ist in Abbildung 5 stark vereinfacht wiedergegeben. Das Band mit der Magnetpigmentschicht wird am Spalt eines hufeisenförmigen Eisen- oder Ferritkerns vorbeigeführt, der mit einer Spule umwickelt ist und den man als Magnetkopf bezeichnet. Die zu speichernde Information wird zunächst in eine elektrische Wechselspannung umgewandelt. Mit dieser Wechselspannung wird über die Spule und den Kern am

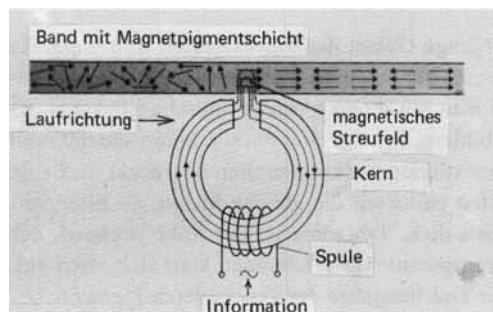


Abb. 5. Prinzip der magnetischen Aufzeichnung. Die Pfeile auf dem Band symbolisieren die magnetischen Bereiche der Pigmentbeschichtung. Der Kern besteht aus Eisen oder einem Ferrit.

Spalt ein magnetisches Streufeld erzeugt, das die magnetischen Bereiche der Pigmentbeschichtung auf dem Band orientiert. Diese Orientierung wird auch nach der Magnetisierung, also nach Verlassen des Streufeldes, beibehalten.

Stärke und Dauerhaftigkeit der magnetischen Aufzeichnung werden im wesentlichen durch drei Größen bestimmt: Curie-Temperatur, Remanenz und Koerzitivfeldstärke. Die Curie-Temperatur gibt die Temperatur an, bei der das Pigment seine Magnetisierung infolge der thermischen Bewegung der Spins verliert und paramagnetisch wird. Die Curie-Temperatur soll für die praktische Anwendung daher möglichst hoch sein. Remanenz und Koerzitivfeldstärke sind charakteristische Kenndaten für das Magnetisierungsverhalten eines Pigments. Das Magnetisierungsverhalten wird in Form einer Hystereseschleife dargestellt (Abb. 6a). Unter

Remanenz M_r versteht man die Magnetisierung, die nach magnetischer Sättigung des Pigments durch das äußere Magnetfeld (M_s = Sättigungsmagnetisierung) zurückbleibt, wenn das Feld abgeschaltet wird. Die Koerzitivfeldstärke H_c beschreibt dasjenige Magnetfeld, das notwendig ist, um das Magnetpigment wieder völlig zu entmagnetisieren. Sie ist also ein Maß für die Fähigkeit eines Pigments, der Entmagnetisierung zu widerstehen, d. h. die einmal angenommene Information zu behalten. – Die Hysteresekurve hat für jedes Pigment eine charakteristische Form.

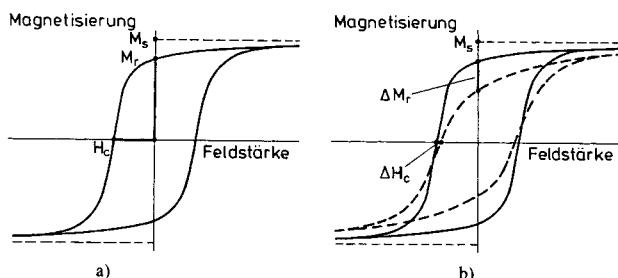


Abb. 6. a) Magnetisierungsverhalten eines Magnetpigments. Ordinate: Magnetisierung des Pigments, Abszisse: Feldstärke eines von außen angelegten Magnetfelds. M_s = Sättigungsmagnetisierung, M_r = Remanenz, H_c = Koerzitivfeldstärke. b) Einfluß der Ausrichtung nadelförmiger Pigmenteilchen. Gestrichelte Kurve ohne, ausgezogene Kurve mit Ausrichtung. ΔM_r = Remanenzgewinn, ΔH_c = Gewinn an Koerzitivfeldstärke.

Erwünscht sind generell Pigmente mit hoher Remanenz, da solche Pigmente starke Aufzeichnungssignale aufweisen und damit die Herstellung von sehr dünnen Magnetbeschichtungen erlauben. Die Koerzitivfeldstärke dagegen darf weder zu groß noch zu klein sein. Ist sie zu niedrig, kann das Band zu leicht entmagnetisiert werden und verliert die Information. Bei zu hohen Werten läßt sich das Band z. B. nicht mehr löschen.

Remanenzwerte und Koerzitivfeldstärken von Magnetbändern sind nun aber nicht bloße Materialkonstanten des verwendeten Festkörpers. Einen großen Einfluß hat auch die Form der Pigmenteilchen. Schon frühzeitig hat man erkannt, daß nadelförmige Teilchen höhere Koerzitivfeldstärken ergeben als kompakte Teilchen. Aber auch in anderer Hinsicht erweist sich die Nadelform als vorteilhaft: Die Pigmenteilchen lassen sich nämlich in der noch fließfähigen Dispersion mit einem Permanentmagneten parallel zur Bandoberfläche und Bandrichtung ausrichten. Dies bewirkt eine Aufweitung der Hysteresekurve und dadurch eine weitere Erhöhung der Koerzitivfeldstärke sowie einen nicht unerheblichen Remanenzgewinn^[5] (Abb. 6b).

2.3. Rostschutzpigmente

Die Wirksamkeit eines Rostschutzpigments beruht auf vielfältigen physikalischen und chemischen Vorgängen an der Oberfläche des Pigmentkorns. Die physikalische Schutzwirkung sei am Beispiel des Rostschutzpigments Eisenglimmer erläutert^[6] (Abb. 7). Die schwarzen Balken auf dem Bild sollen die schuppenartigen Eisenglimmerteilchen darstellen. Zwischen den Teilchen befindet sich das Bindemittel – grau angedeutet. Die Praxis zeigt, daß pigmentierte Lacke eine bessere Untergrundhaftung aufweisen als nichtpigmentierte. Die Untergrundhaftung ist durch Klammern symbolisiert. Außerdem bilden die übereinanderliegenden Schuppen eine Art Labyrinth für eindringende Luft und Feuchtigkeit und verlängern so deren Diffusionsweg an die zu schützende

Oberfläche. Ein weiterer Schutz kommt dadurch zustande, daß das Pigment das organische Bindemittel vor UV-Strahlen abschirmt, zum einen durch Absorption und zum anderen durch Reflexion.

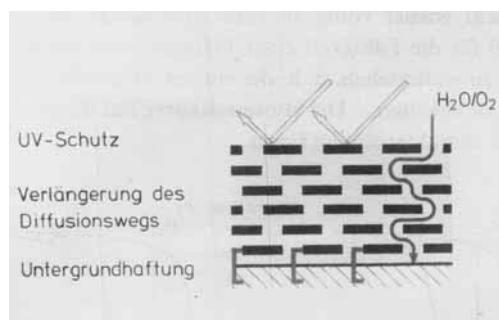


Abb. 7. Schematische Darstellung der physikalischen Rostschutzwirkung am Beispiel von Eisenglimmer [6].

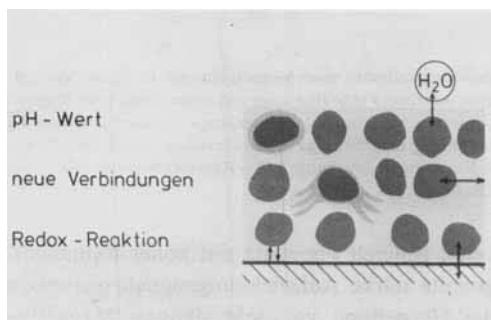


Abb. 8. Schematische Darstellung der chemischen Rostschutzwirkung.

Die chemische Schutzwirkung von Pigmenten basiert, wie in Abbildung 8 schematisch gezeigt, auf chemischen Wechselwirkungen im Grenzflächenbereich zwischen Pigment und Untergrund, Pigment und Bindemittel sowie Pigment und eingedrungener Feuchtigkeit. Dabei spielen sich z. B. Redoxreaktionen ab, neue schützende Verbindungen werden gebildet oder ein bestimmter pH-Wert wird in der Umgebung der Pigmentteilchen eingestellt.

Bei Mennige weiß man^[7], daß sich durch Redoxreaktion zwischen vierwertigem Blei und Eisenuntergrund Schutzschichten bilden, die unlösliche Pb²⁺- und Fe³⁺-Ionen enthalten. Daneben entstehen aus Mennige und den Fettsäuren des Bindemittels „Bleiseifen“, die ebenfalls als Schutzfilm wirken. Die Hydrolyse ergibt schließlich Pb(OH)₂, das in der Umgebung der Partikelchen für ein basisches Milieu sorgt und damit die Korrosion zusätzlich verzögert.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß das ideale Rostschutzpigment eine Fülle von Funktionen übernehmen muß. Das Problem des Rostens wäre gelöst, wenn es möglich wäre, mechanisch unverletzbare, festhaftende, wasser- und luftundurchlässige Überzüge herzustellen. Dies ist bisher aber nicht gelungen. Mit Pigmenten bekämpft man das Korrosionsproblem nach wie vor noch am besten.

2.4. Füllstoffe^[*]

Füllstoffe dienen als Verschnittmittel zum Strecken und Verbessern von Pigmentdispersionen^[8]. So kann man mit

[*] Die Übergänge zwischen Füllstoffen und Pigmenten sind fließend. Nach deutscher (DIN 55943) und internationaler Norm (ISO-Stand 3262) bezeichnet man weiße Pulver mit Brechzahlen über 1.7 als Pigmente, solche mit Brechzahlen unter 1.7 als Füllstoffe.

Füllstoffen das Fließverhalten von Lacken und Dispersionen einstellen und deren Verarbeitbarkeit verbessern; auch Härte und Untergrundhaftung einer Pigmentdispersion lassen sich oft durch Zusatz von Füllstoffen optimieren. Hydrophilierung oder Hydrophobierung von Oberflächen ist ebenfalls möglich. In manchen Fällen werden Füllstoffe zur Fixierung von Farbstoffen zugesetzt. Bekannte Füllstoffe sind pyroge-ne Kieselsäure, SiO₂, und Blanc-fixe, BaSO₄.

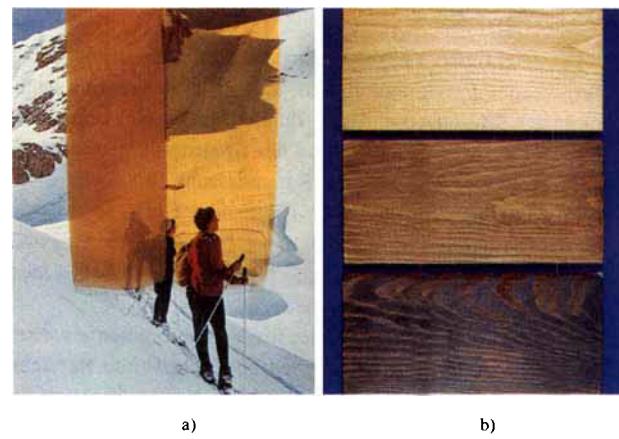


Abb. 9. a) Photographie mit zwei eisenoxidpigmentierten Lackfilmstreifen (gleiche Eisenoxidmengen und gleiche Dicke des Lackfilms). Linker Lackfilmstreifen deckend, rechter transparent. b) Holzmuster mit verschiedenen transparenten Pigmentdispersionen behandelt.

3. Neuere Entwicklungen

3.1. Transparente Buntpigmente

Das relativ junge Gebiet der transparenten Buntpigmente hat in den letzten zehn Jahren wirtschaftliches Interesse gewonnen, weil man mit ihnen spezielle optische Effekte erzielen kann. Abbildung 9a zeigt eine Photographie, die mit zwei eisenoxidpigmentierten Lackfilmstreifen überdeckt ist. Beide Lackfilmstreifen enthalten die gleiche Menge an Eisenoxid und sind gleich dick. Trotzdem ist der linke deckend, der rechte aber transparent. Das Phänomen klärt sich rasch auf, wenn man die Teilchengröße der verwendeten Pigmente betrachtet: Die deckende Dispersionsschicht enthält Pigmentteilchen mit Durchmessern um 0.5 µm, während die Teilchen der transparenten Schicht wesentlich kleiner sind.

Das Deckvermögen eines pigmentierten Lackfilms ist – wie in Abschnitt 2.1 angedeutet – von der Teilchengröße des verwendeten Pigments abhängig. Die größeren Teilchen zeigen hohe Lichtstreuung und damit gutes Deckvermögen. Die wesentlich kleineren Teilchen haben dagegen die Fähigkeit, das Licht zu streuen, weitgehend verloren; der entsprechende Lackfilm ist transparent. Weil die Lichtabsorption und damit die Farbigkeit jedoch auch bei den kleinen Teilchen erhalten bleiben, können mit transparenten Pigmenten interessante Effekte erzielt werden. So lassen sich Gegenstände färben, ohne daß dabei die Struktur des Untergrunds abgedeckt wird und verlorengeht. Dieser Effekt wird in Abbildung 9b an drei Holzmustern gezeigt, die mit transparenten Pigmentdispersionen behandelt sind.

Welche Pigmente kommen nun für transparente Lacke und Lasuren überhaupt in Frage? Grundsätzlich sind alle

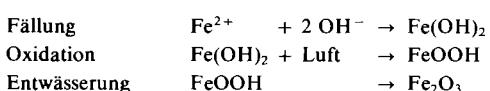
Buntpigmente geeignet, die sich feinteilig genug herstellen lassen. Tabelle 1 zeigt Verbindungen, mit denen bisher transparente Einfärbungen erhalten werden konnten. Es sind im wesentlichen Übergangsmetallocide.

Tabelle 1. Transparente anorganische Buntpigmente.

FeOOH	Eisenoxidgelb
Fe ₂ O ₃	Eisenoxidrot
Cr ₄ O ₃ (OH) ₆	Chromhydratgrün
Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	Chromoxidgrün
CoAl ₂ O ₄	Cobaltblau

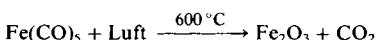
Von diesen Pigmenten haben vor allem die Eisenoxidpigmente wirtschaftliche Bedeutung. Gründe dafür sind u. a. das gute Färbevermögen und die Eigenschaft des Eisenoxids, UV-Strahlen zu absorbieren und damit die organischen Dispersionsmittel vor raschem Abbau zu schützen. Unter den transparenten Eisenoxiden hat das thermisch besonders stabile Eisenoxidrot den breitesten Anwendungsbereich.

Transparente Eisenoxidrotpigmente werden technisch nach einem naßchemischen Fällungsverfahren und einem pyrolytischen Verfahren hergestellt. Das Fällungsverfahren^[10] erfordert drei Schritte:



Auf diesem Wege erhaltene Pigmente haben die in Abbildung 10a gezeigte typische Nadelform. Die Teilchengröße liegt im Mittel bei 0.1 μm . Durch die Art der Herstellung bedingt, sind gefällte Eisenoxidpigmente nur schwer dispergierbar. Der Anwender muß das feinteilige, zur Agglomeration neigende Oxid oft sehr lange deglomerieren; Agglomerate wirken optisch wie größere Teilchen und mindern den Transparenzeffekt.

Ein besser dispergierbares, feinteiliges Pigment erhält man nach dem pyrolytischen Verfahren^[10]:



Bei diesem Verfahren besteht die Kunst darin, Sinterprozesse zu vermeiden. Die Teilchen des pyrogenen Eisenoxidrotpigments sind um eine Zehnerpotenz kleiner als die Teilchen des Fällungsprodukts. Dies ist auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 10b) zu erkennen.

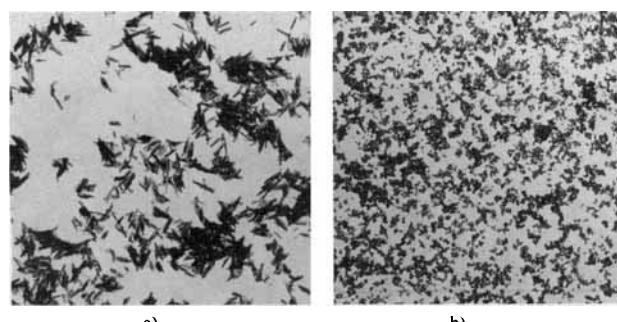


Abb. 10. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von transparenten Eisenoxidrotpigmenten. a) Pigment aus dem naßchemischen Fällungsverfahren. 15 mm auf der Abbildung entsprechen 1 μm . b) Pigment aus dem pyrolytischen Verfahren.

pischen Aufnahme (Abb. 10) zu erkennen. Im Gegensatz zum nadelförmigen Fällungsprodukt haben die pyrolytisch hergestellten Teilchen eine runde Form.

Tabelle 2. Vergleich einiger Eigenschaften von transparenten Eisenoxidrotpigmenten (Fe_2O_3).

Produkt	Oberfläche BET [m^2/g]	Farbton	rel. Farb- stärke [%]	Dispergier- zeit [min]
Pyrolyse- produkt	160	gelbrot	85	5
Fällungs- produkt	100	rot	100	40

In Tabelle 2 werden weitere Eigenschaften von Pyrolyse- und Fällungsprodukt verglichen. Die enorme Feinteiligkeit des Pyrolyseprodukts kommt in seiner größeren spezifischen Oberfläche und in einem stärker gelblichen Farbton zum Ausdruck. Die kleineren Teilchen führen zu besserer Transparenz, haben aber zwangsläufig eine geringere Farbstärke. In der Praxis besonders wichtig ist die ausgezeichnete Dispergierbarkeit des pyrolytisch hergestellten Pigments, erkennbar an der kurzen Dispergierzeit, die zur Erzielung der vollen Farbstärkeentwicklung nötig ist.

Transparente Eisenoxide werden in erster Linie in hochwertigen Metalleffekt-Lacken in der Automobilindustrie verwendet. Außerdem dienen sie zum Tönen von Holz, zum Bedrucken von Verpackungen sowie zur Kunststoff- und Ledereinfärbung.

Abbildung 11 zeigt einen mikroskopischen Schnitt durch eine Metallic-Lackierung. Über der Grundierungsschicht befindet sich eine Schicht aus Aluminiumplättchen, die mit transparentem Eisenoxidrot pigmentiert sind.

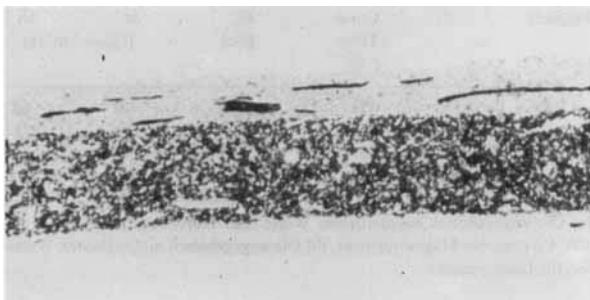


Abb. 11. Mikroskopischer Schnitt durch eine Metallic-Lackierung. Unten: Grundierungsschicht, oben: mit transparentem Eisenoxidrot pigmentierte, Aluminiumplättchen enthaltende Lackschicht. 12,5 mm auf der Abbildung entsprechen 25 μm .

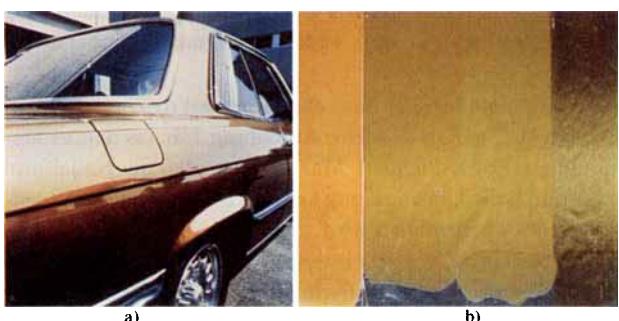


Abb. 12. a) Hell-Dunkel-Effekt bei Metallic-Lackierungen. b) Hell-Dunkel-Effekt in Abhängigkeit von der Teilchengröße des Pigments. Links Lackfilmstreifen mit deckendem Pigment (größere Teilchen), rechts mit transparentem Pigment (sehr kleine Teilchen), dazwischen zwei Lackfilmstreifen mit halbtransparenten Pigmenten.

findet sich die mit transparentem Eisenoxidrot pigmentierte Lackschicht, die außerdem etwa 10–50 μm große Aluminiumplättchen enthält (als dünne Striche in Abb. 11 zu erkennen). Diese Aluminiumplättchen wirken wie Miniaturspiegel und führen zum bekannten Metallic-Effekt. Sie ermöglichen ferner, daß die Autooberfläche, mit ausgeprägtem Hell-Dunkel-Effekt gesehen werden kann (vgl. Abb. 12a). Derartige Hell-Dunkel-Effekte können nur mit besonders feinteiligen Pigmenten erzielt werden.

Das wird in Abbildung 12b an einer leicht gewölbten Aluminiumfolie demonstriert. Auf diese Folie sind vier Lackfilmstreifen aufgebracht; links ein Lackfilm mit einem dekgenden Pigment, dann zwei Lackfilme mit halbtransparenten Pigmenten und schließlich rechts ein Lackfilm mit einem transparenten Pigment. Die Helligkeitsänderung Hell-Dunkel ist nur beim rechten Lackfilmstreifen deutlich ausgeprägt; bei den mittleren kann man sie gerade noch feststellen, beim linken ist sie verschwunden.

3.2. Fortschritte bei Magnetpigmenten

Hörfunk, Fernsehen und nicht zuletzt die elektronische Datenverarbeitung verdanken ihre stürmische Entwicklung letztlich den Magnetpigmenten. Diese Entwicklung, die in den frühen dreißiger Jahren begann, entsprang der Zusammenarbeit der AEG mit der Ludwigshafener Forschung der damaligen IG Farben. In der Folge hat sich das Interesse auf vier Pigmenttypen konzentriert. Tabelle 3 zeigt ihre charakteristischen Kenngrößen^[11].

Tabelle 3. Magnetpigmenttypen und einige ihrer charakteristischen Kenndaten: Curie-Temperatur, Koerzitivfeldstärke (H_c), Sättigungsmagnetisierung (M_s) und Remanenz (M_r). Die Werte (Durchschnittswerte) gelten für nadelförmige Pigmente.

Pigment	Curie-Temp. [°C]	H_c [Oe]	M_s [Gauss cm^3/g]	M_r
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	600	340	76	60
CrO_2	120	570	100	75
$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [a]	580	630	90	70
Fe (Co, Ni) [b]	800	1000	217	160

[a] Die angegebenen magnetischen Werte sind Durchschnittswerte für ein mit 10% Co dotiertes Magnetpigment. [b] Die angegebenen magnetischen Werte gelten für Eisenpigment.

Der Klassiker unter den Magnetpigmenten ist $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die Herstellung von nadelförmigen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmenten erfordert einen mehrstufigen komplizierten Prozeß^[5, 12], der über Eisenoxidhydrat, FeOOH , und Magnetit, Fe_3O_4 , führt. Schlüsselprodukt ist dabei FeOOH , das leicht nadelförmig zu erhalten ist und dem späteren Pigment seine Gestalt gibt.

Abbildung 13a zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme von FeOOH -Nadeln, Abbildung 13b das daraus hergestellte $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigment. Man erkennt, daß die Nadelform zwar durch die Umwandlung leidet, jedoch – und das ist entscheidend – beibehalten wird.

Der besondere Vorteil von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmenten liegt in ihrer chemischen und thermischen Stabilität sowie in der geringen Temperaturabhängigkeit der magnetischen Werte. Die in Tabelle 3 gezeigten magnetischen Werte von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ermöglichen seine Anwendung auf allen Gebieten, z. B. in Computer-, Fernseh- und Rundfunkbändern. So wundert es nicht, daß dieses Pigment lange Zeit eine Monopolstellung

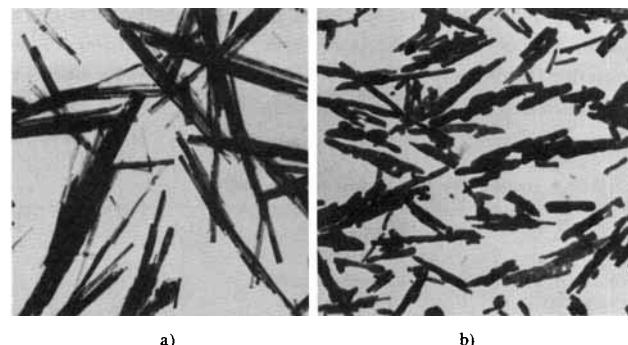


Abb. 13. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Eisenoxidpigmenten, a) ein FeOOH -Pigment, b) das daraus hergestellte $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigment. 16 mm auf der Abbildung entsprechen 1 μm .

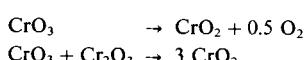
einnahm. Mitte der sechziger Jahre setzte dann aber die Miniaturisierung im Audio- und Videobereich ein; das Zeitalter der Cassetten begann.

Um in den kleinen handlichen Cassetten die gewünschte Laufdauer von mehreren Stunden zu erreichen, ist es quasi aus Platzgründen erforderlich, die Bänder besser zu nutzen, d. h. enger zu beschreiben. Die hohe Aufzeichnungsdichte der Cassettenbänder wird u. a. dadurch erreicht, daß man die Geschwindigkeit, mit der das Band am Aufnahme- oder Wiedergabekopf vorbeigeführt wird, drastisch reduziert. Die für diese Technik benötigten hohen Aufzeichnungsdichten lassen sich aber mit den herkömmlichen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmenten nicht ohne Qualitätseinbuße erreichen; man benötigt hierfür Pigmente mit höheren Koerzitivfeldstärken.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, weisen die drei anderen Pigmenttypen die geforderten höheren Koerzitivfeldstärken auf.

Anfang der siebziger Jahre wurde das Chromdioxidpigment eingeführt. Chromdioxid ist chemisch metastabil; es enthält Chrom in der Oxidationsstufe vier. Trotzdem ist es technisch verwendbar, da es erst bei höheren Temperaturen merklich Sauerstoff abgibt.

Chromdioxidmagnetpigmente lassen sich auf zwei Wegen herstellen^[13]:



Beide Reaktionen müssen unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt werden. Abbildung 14 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Chromdioxidpigments. Man erkennt die außerordentliche Gleichförmigkeit der Teilchen; es liegen praktisch Einkristalle vor.

Auffallend ist die niedrige Curie-Temperatur von CrO_2 , die bei etwa 120 °C liegt. Dies hat sich aber in der Praxis



Abb. 14. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines CrO_2 -Pigments. 14 mm auf der Abbildung entsprechen 1 μm .

nicht als Nachteil erwiesen. Im Gegenteil – gerade dadurch ergibt sich eine besonders interessante Anwendung für CrO_2 -Pigmente: Die niedrige Curie-Temperatur und die bis zur Curie-Temperatur beträchtliche Stabilität der Magnetisierung ermöglichen nämlich das thermoremanente Kopieren. In Abbildung 15 ist dieser Vorgang, der nur mit Chromdioxidpigmenten möglich ist, stark vereinfacht dargestellt.

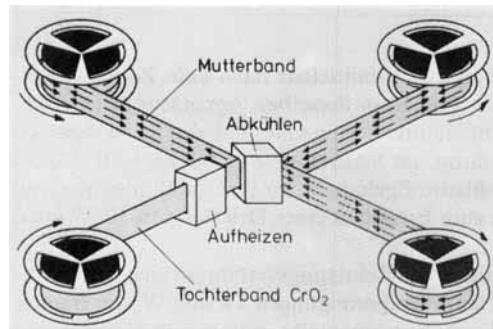


Abb. 15. Schematische Darstellung des thermoremanenten Kopierens.

Das Mutterband enthält die Information in spiegelbildlicher Anordnung. Man bringt das Mutterband mit dem Tochterband, das knapp über die Curie-Temperatur erwärmt ist, in engen Kontakt. Beim Abkühlen richten sich die magnetischen Bereiche der Pigmentnadeln des Tochterbandes entsprechend denen im Mutterband aus, d. h. das Tochterband übernimmt die Information.

Bei den Audio- und Videocassetten bekam Chromdioxid jedoch schon bald Konkurrenz durch die cobaltdotierten Eisenoxide, die ähnliche magnetische Werte wie CrO_2 aufweisen. Etwa seit Mitte der fünfziger Jahre war bekannt, daß durch Dotierung von Eisenoxidpigmenten mit Cobalt die Koerzitivfeldstärke dieser Pigmente beträchtlich erhöht werden kann^[14]. Die Dotierung wurde zunächst in der Weise vorgenommen, daß man bei der Fe_3O_4 -Stufe einen Teil der Fe^{2+} -Ionen auf den oktaedrischen Gitterplätzen im Magnetit statistisch durch Co^{2+} ersetzte. Da sich die Dotierung über das gesamte Gitter erstreckt, spricht man hier auch von Masse-Dotierung.

Bei dieser Art der Dotierung läßt jedoch mit steigendem Kobaltgehalt die thermische Stabilität der magnetischen Aufzeichnung beträchtlich nach. Die mit so dotierten Eisenoxidpigmenten ausgerüsteten Magnetbänder konnten daher nicht zufriedenstellen.

Den Durchbruch brachte erst die Oberflächendotierung^[15]. Abbildung 16 zeigt das Prinzip. Man versieht z. B. nadelförmige $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente mit einem Überzug z. B. aus Cobalferrit. Auf diese Weise können sich die Vorteile beider Pigmenttypen auswirken: Man erhält durch den $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kern eine thermisch stabile Magnetisierung und zugleich eine hohe Koerzitivfeldstärke durch den cobalthaltigen Mantel.

Das große Ziel der Magnetpigmentforschung waren schon immer Metallpigmente, da sich Metalle durch attraktive magnetische Werte auszeichnen. Daß Metallpigmente nicht schon längst angewendet werden, liegt an der Schwierigkeit, stabile, längliche, möglichst nadelförmige Metallpigmentteilchen herzustellen. Das ist erst in allerjüngster Zeit geglückt.

Das bevorzugte Element für die Metallpigmentherstellung ist Eisen. Der Hauptgrund ist der hohe Remanenzwert dieses

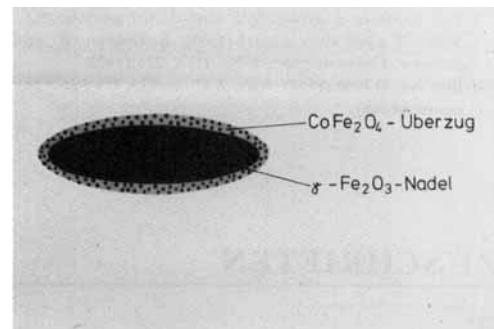


Abb. 16. Prinzip der Oberflächendotierung.

Metalls. Eisenmetallpigmente^[16] entstehen allerdings in pyrophorer Form, was zu erheblichen Problemen führt. Die Teilchen müssen nicht nur beim Herstellungsvorgang vor Oxidation geschützt werden; es muß vor allem auch sicher gestellt sein, daß das Pigment später im Band stabil bleibt.

Betrachtet man die magnetischen Werte der Metallpigmente (Tabelle 3), dann ist zu folgern, daß die Zukunft den Metallpigmenten gehört. Wie schnell aber das Metallpigmentband in der Magnettechnik Fuß fassen kann und wie breit die Anwendung sein wird, hängt nicht zuletzt von den Geräteherstellern und vom Erfolg ihrer Bemühungen ab, die Gerätetypen optimal an diese Pigmente anzupassen.

Die Bandhersteller haben erste Metallpigmentbänder bereits der Öffentlichkeit vorgestellt – erstmals 1978 auf der „Consumers Electronic Show“ in Chicago und zuletzt 1979 auf der Funkausstellung in Berlin.

4. Ausblick

Die anorganischen Pigmente haben ihre heutige Bedeutung zu einem nicht unbeträchtlichen Teil den ständig feiner gewordenen Untersuchungsmethoden und präparativen Techniken auf dem Festkörpergebiet zu verdanken. Die Fortschritte, die in Physik und Chemie der Oberflächen und Festkörper zu erwarten sind, sollten auch in Zukunft zu neuen Anwendungsmöglichkeiten führen und dem Gebiet der anorganischen Pigmente seine Dynamik erhalten.

Eingegangen am 19. Dezember 1979 [A 311]

- [1] W. Feitknecht: *The Theory of the Colour of Inorganic Substances. Pigments – An Introduction to their Physical Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1967.
- [2] P. Hauser, BASF, unveröffentlicht.
- [3] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 13. Urban & Schwarzenberg, München 1962, S. 740; 4. Aufl., Bd. 18, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 554; R. J. Brühman, L. W. Thomas, E. Gonick, Off. Dig. Fed. Paint Varn. Prod. Clubs 433, 252 (1961).
- [4] E. A. Sobotta: Die Hysterese und andere Grundbegriffe des Magnetismus zum Verständnis der magnetischen Speicherung. Die BASF – Aus der Arbeit der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG 27, Okt., S. 65 (1977); E. Köster: Grundlagen der magnetischen Datenaufzeichnung. NTG-Fachberichte Bd. 58. VDE-Verlag, Berlin 1977.
- [5] Broschüre BASF Tonband, Herstellung und Eigenschaften, S. 5 ff. (Best.-Nr. M 058 268 2).
- [6] G. v. Pokorny, DEFAZET Dtsch. Farben-Z. 12, 588 (1973).
- [7] J. Ruf: Korrosion/Schutz durch Lacke + Pigmente. Verlag W. A. Colom, Stuttgart 1972, S. 76 ff.
- [8] D. Hunkar, DEFAZET Dtsch. Farben-Z. 20, 39 (1966).
- [9] T. C. Patton: *Pigment Handbook*. Vol. I. Wiley, New York 1973, S. 343; G. C. Marcot, W. J. Cauwenberg, S. A. Lamanna, US-Pat. 2558302 (1951), American Cyanamid.
- [10] F. L. Ebenhöch, K. P. Hansen, H. Stark, DBP 2210279 (1977), BASF; W. Ostertag, F. L. Ebenhöch, G. Wunsch, D. Werner, G. Bock, K. Opp, DOS 2344196 (1973), BASF.
- [11] E. Köster, BASF, unveröffentlicht.
- [12] C. D. Mee: *Physics of Magnetic Recording*. Vol. II. North Holland, Amsterdam 1964, S. 180.

- [13] T. J. Swoboda, P. Arthur, N. L. Cox, J. N. Ingraham, A. L. Oppgard, M. S. Sadler, *J. Appl. Phys.* 32, 374 (1961); W. Ostertag, W. Stumpf, R. Falk, M. Ohlinger, *Elektroanzeiger* 4, Nr. 11, S. 225 (1972).
- [14] Brit. Pat. 717269 (1954). Agfa; J. C. Jeschke, US-Pat. 3243375 (1966). Minnesota Mining.
- [15] S. Umeki, T. Uebori, M. Motegi, DBP 2410517 (1979), TDK-Electronic Tokyo; H. J. Becker, Ch. Jäckh, E. Köster, W. Löser, M. Ohlinger, W. Steck, DOS 2705967 (1978). BASF.
- [16] Siehe [12], S. 197 ff.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Extreme Analytik: Bestimmung von Cr, Fe und Co im ppb- und ppt-Bereich zur Prüfung der Herstellungsverfahren für hochreines Niob^[**]

Von Werner G. Faix, Viliam Krivan und Klaus Schulze^[*]

Das Interesse an hochreinem Niob ist in den letzten Jahren wegen seiner wissenschaftlich und technologisch bedeutenden Eigenschaften und seiner möglichen Verwendung in der Kerntechnik und Fusionsforschung sowie auf dem Supraleitungsgebiet sprunghaft angestiegen^[1]. Viele Eigenschaften des Niobs können schon durch kleinste Gehalte an Verunreinigungen beeinflußt werden^[2]. Deshalb kommt der Entwicklung von leistungsstarken Herstellungs- und Analyseverfahren entscheidende Bedeutung zu.

Wir konnten erstmalig extrem reines Niob herstellen und zuverlässig analytisch charakterisieren. Die Konzentration der untersuchten Elemente Cr, Fe, Co, Ta und W liegt im ppb- und ppt-Bereich. Andere derart weit gereinigte hochschmelzende Metalle sind nicht bekannt.

Im Stuttgarter Arbeitskreis wurde ein dreistufiges Reinigungsverfahren entwickelt. 1. Reines käufliches Niob wird in einer ternären Alkalimetallfluoridschmelze bei $T = 750^\circ\text{C}$ unter Zusatz von 3 Mol-% Nb^{4+} einer Raffinationselektrolyse mit gleichzeitiger kathodischer Abscheidung als Einkristall unterzogen. 2. Diese Einkristalle werden durch Zonenschmelzen nach der „floating-zone“-Methode im Ultrahoch-

vakuum gereinigt. 3. Unmittelbar nach dem Zonenschmelzen werden die Proben in derselben Apparatur mit Gleichstrom auf Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunkts von Niob erwärmt, im Sauerstoffstrom bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ mbar wird der Kohlenstoffgehalt verringert, und anschließend wird 48 h bis zum Erreichen eines Druckes von 10^{-10} mbar geäugt.

Zur Beurteilung des Reinigungsverfahrens sind erstens die Gehalte der Hauptverunreinigungen Ta und W von Interesse, welche durch instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse bestimmt werden können, und zweitens die Gehalte einiger anderer Spurenelemente wie Cr, Fe und Co, deren Allgegenwartskonzentration relativ hoch ist, so daß sogar eine Kontamination während des Reinigungsprozesses stattfinden kann.

Da bei den nichtaktivierungsanalytischen Methoden im wesentlichen die Blindwerte die Nachweisgrenzen und die Richtigkeit bestimmen, erschien uns zur Bestimmung von Cr, Fe und Co die Anwendung der Neutronen-Aktivierungsanalyse sinnvoll, die einzigartige Vorteile bietet^[3].

Im Ulmer Arbeitskreis wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: Probe und Standard werden durch Langzeitbestrahlung in einem Mittel- oder Hochflußreaktor aktiviert (in unserem Falle: 42tägige Bestrahlung am FR-2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe mit einem thermischen Neutronenfluß von $8 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Nach Bestrahlung und Oberflächendekontamination der Niob-Probe werden je 2 mg Cr, Fe und Co als Trägerelemente zugesetzt und die Probe in HF/HNO₃ gelöst. Zur Abtrennung der Matrix und der Hauptverunreinigungen sowie der daraus entstandenen Radionuklide (ausgehend von ^[4] erarbeitet) dient ein stark basischer Anionenaustauscher (Dowex 1, X4, 50/100 mesh) in Fluorid-Form. Das Eluat (50 ml 2 N HF) nach dieser Trennung enthält die Indikatorradionuklide (IRN) der Elemente Cr, Fe und Co und kann zu deren quantitativer Bestimmung durch Gamma-Spektroskopie verwendet werden. Die spezifische Trennung der IRN (ausgehend von ^[5] erarbeitet) gelingt nach Überführung der Probelösung in salzaures Medium (ca. 8 N) an einem mit Chlorid gesättigten, stark basischen Anionenaustauscher durch Elution mit HCl unterschiedlicher Konzentration (50 ml 8 N HCl \rightarrow Cr; 50 ml 4 N HCl \rightarrow Co; 50 ml 0.1 N HCl/0.1% N₂H₄ \rightarrow Fe). Die Element-Fraktionen werden mit einem NaI-Bohrlochdetektor (7.6 \times 7.6 cm) in einer 11 cm starken Abschirmung aus strahlungssarmem Blei ausgemessen.

Bei einem Probengewicht von ca. 100 mg konnten Nachweisgrenzen von nur 10 ppt für Cr, 1.5 ppb für Fe und 4.0 ppt für Co erreicht werden.

Mit diesem Analysenverfahren wurden die Cr-, Fe- und Co-Konzentrationen in mehreren hochreinen Niob-Proben bestimmt. Die Ergebnisse und die durch in instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse bestimmten Ta- und W-Gehalte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Ausgangsmaterial für die hochreinen Niob-Proben ist Nb-WCT (Firma Teledyne Wah Chang, Albany, Oregon (U.S.A.)), welches im Elektronenstrahlöfen unter Vakuum umgeschmolzen wurde. Dabei verdampfen die niedriger schmelzen-

[*] Prof. Dr. V. Krivan, Dipl.-Chem. W. G. Faix
Sektion Analytik und Höchstreinigung der Universität
Oberer Eselsberg N 26, D-7900 Ulm

Dr. K. Schulze
Laboratorium für Reinststoffe, Max-Planck-Institut für Metallforschung
Seestraße 92, D-7000 Stuttgart 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.