

- [56] M. Quinteiro, C. Seoane, J. L. Soto, Tetrahedron Lett. 1977, 1835.
 [57] H. Meyer, unveröffentlicht.
 [58] H. Meyer, F. Bossert, W. Vater, K. Stoepel, DOS 2310746 (1974), Bayer AG; Chem. Abstr. 82, 4226u (1975).
 [59] G. Franckowiak, Liebigs Ann. Chem. 1982, im Druck.
 [60] F. Boberg, R. G. Schultze, Chem. Ber. 88, 74 (1955).
 [61] F. Boberg, R. G. Schultze, Chem. Ber. 90, 1215 (1957).
 [62] J. E. McMurry, J. Melton, H. Padgett, J. Org. Chem. 39, 259 (1974).
 [63] F. Bossert, H. Horstmann, H. Meyer, W. Vater, Arzneim.-Forsch. 29, 226 (1979).
 [64] R. Tacke, A. Bentlage, R. Towart, H. Meyer, F. Bossert, W. Vater, K. Stoepel, Z. Naturforsch. B 35, 494 (1980).
 [65] C. Hansch in C. J. Cavallito: Structure-Activity Relationships, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1973, S. 75.
 [66] R. Rodenkirchen, R. Bayer, R. Steiner, F. Bossert, H. Meyer, E. Möller, Naunyn-Schmiedebergs Arch. Pharmacol. 310, 69 (1979).

Anorganische Pigmente: Grundlagen für Buntes, Unbuntes und Transparentes^{**}

Von Franz Hund^{*}

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Bunte und unbunte anorganische Pigmente werden seit prähistorischen Zeiten zunächst empirisch aus natürlichen Mineralen gewonnen oder durch technische Prozesse aus ihnen hergestellt. Seit Anfang des 18. Jahrhunderts werden sie Schritt für Schritt auch wissenschaftlich untersucht – heute mit den neuesten Methoden der Festkörperphysik und -chemie. Aufgrund der Erkenntnisse über technisch und ästhetisch wichtige Eigenschaften gelang es in den letzten siebzig Jahren, synthetische Pigmente den natürlichen überlegen zu machen, die Produktion unter Konstanthaltung oder Verbesserung der Pigmenteigenschaften drastisch zu steigern und zuvor nicht bekannte synthetische Pigmente der Palette hinzuzufügen. Der nun erreichte Wissensstand ermöglicht im Prinzip, unter Berücksichtigung ästhetischer, technischer, wirtschaftlicher und ökologischer Gesichtspunkte maßgeschneiderte anorganische Pigmente für viele Anwendungsgebiete in ausreichender Menge zur Verfügung zu stellen. Im vorliegenden Aufsatz werden die Abhängigkeit der Streu- und Absorptionskonstanten der Pigmente von Brechungsindex, Lichtwellenlänge und Teilchengröße, die von der Teilchengeometrie pigmentierter Systeme abhängigen Eigenschaften sowie einige von der Atomanordnung im Kristallgitter bestimmte optische Werte erörtert.

1. Geschichtliches

Die willkürliche Farbgebung der Umwelt durch Anwendung von natürlichen oder synthetischen Pigmenten ist eine der ältesten Tätigkeiten des Menschen. Wegen der hohen Beständigkeit anorganischer Pigmente kann man ihre Herstellung und Verwendung über viele Jahrtausende zurückverfolgen. Sie wurden schon sehr früh in den Stadt- und Stromkulturen des Altertums, wie Untersuchungen von Noll et al.^[1] gezeigt haben, synthetisch hergestellt. Synthetische anorganische Pigmente werden heute weltweit in einer Gesamtmenge von mehr als 5 Millionen Tonnen pro Jahr industriell produziert; sie sind damit zu einem wichtigen Wirtschaftsfaktor geworden^[2].

2. Begriffliches

Ein anorganisches Farbpigment^[3a] ist ein in Lösungs- oder Bindemitteln praktisch unlösliches buntes oder unbuntes Farbmittel. Die durch anorganische Pigmente er-

zeugte Farbe^[3b] ist ein durch das Auge vermittelter Sinnes-eindruck, der durch die auf das menschliche Auge auftreffenden Lichtstrahlen ausgelöst wird. Die optischen Eigen-schaften einer pigmentierten Lack- oder Anstrichschicht hängen bei normierter Lichtquelle von den optischen Eigen-schaften der Pigmenteinzelteilchen, ihrer Teilchengröße, Teilchenform und Volumenkonzentration sowie von den optischen Eigen-schaften des meist farblosen Disper-sionsmittels ab. Teilchengröße, Teilchenform und ihre Ver-teilungskurven sind vom Hersteller anorganischer Pig-mente in gewissen Grenzen frei wählbar. Man kann daher von diesen Parametern abhängige Eigen-schaften der Pig-mente variieren, optimieren oder gezielt entwickeln. Bei Außerachtlassung ästhetischer Gesichtspunkte sind die wichtigsten Eigen-schaften unbunter und bunter Pigmente für Weißpigmente das Aufhell- und Deckvermögen, für Schwarz-, Grau- und Buntpigmente das Färbe- und Deck-vermögen. Diese Eigen-schaften^[4] gehen auf die Streu- und Absorptionskonstanten S_λ bzw. K_λ der pigmentierten Sy-steme zurück. Bei praktischer Wellenlängenunabhän-gigkeit überwiegt bei den Weißpigmenten der Einfluß der Streu- und bei den Schwarzpigmenten der Einfluß der Ab-sorptionskonstante. Buntpigmente werden vom Verhältnis der wellenlängenabhän-gigen Absorptions- und Streukon-stanten geprägt. Allgemein gilt, daß bei den Weißpigmen-

^{*} Dr. F. Hund
Bayer AG, D-4150 Krefeld-Uerdingen
Korrespondenzadresse: Scheiblerstraße 89, D-4150 Krefeld 1

^{**} Nach einem Hauptvortrag bei der GDCh-Hauptversammlung in München am 13. September 1977.

ten das Aufhell- und Deckvermögen ganz überwiegend von der Streukonstante, bei den Schwarz- und Buntpigmenten das Färbe- und Deckvermögen überwiegend von der Absorptionskonstante bestimmt werden.

3. Abhängigkeit der Streu- und Absorptionskonstanten von Brechungsindex, Lichtwellenlänge und Teilchengröße

Einen Zusammenhang zwischen dem Reflexionsgrad β_λ einer sehr dicken pigmentierten Schicht und der Absorptionskonstante K_λ sowie der Streukonstante S_λ (beide mit der Einheit μm^{-1}) stellt die Kubelka-Munk-Gleichung^[5a] her:

$$\frac{(1-\beta_\lambda)^2}{2\beta_\lambda} = \frac{K_\lambda}{S_\lambda}$$

Nach der Theorie von *Mie*^[5b] kann man unter vereinfachenden Annahmen ausrechnen, wie die den Streu- und Absorptionskonstanten proportionalen Größen des relativen Streu- (Q_S) und Absorptionsquerschnitts (Q_A) bei Kenntnis des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex ($m_\lambda = n_\lambda - i \cdot k_\lambda$) von Pigment und Dispersionsmittel bei paralleler Bestrahlung von der Teilchengröße kugelförmiger Pigmente und der Lichtwellenlänge abhängen. In Tabelle 1 sind mittlere Brechungsindizes der wichtigsten anorganischen Pigmente und einiger Dispersionsmittel zusammengestellt. Der Realanteil n des Brechungsindex variiert zwischen 1.5000 und 3.0805.

Abbildung 1 zeigt den spektralen Verlauf des Brechungsindex von zwei Weißpigmenten und einem Buntpigment. Die von *Völz* nach Angaben von *van de Hulst*^[6] für TiO_2 , ZnS und BaSO_4 , in Leinöl dispergiert, für die Lichtwellenlänge 550 nm berechneten Werte des relativen Streuquerschnitts Q_S/α in seiner Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser gibt Abbildung 2 wieder. Bei ähnlichem Kur-

Tabelle 1. Brechungsindizes der wichtigsten Pigmente und Dispersionsmittel (Mittelwert für NaD -Strahlung).

Trivialname	Formel	\bar{n}
Ultramarin	$\text{Na}_3(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$	1.500
Cobaltblau	CoAl_2O_4	1.76
Titanit	CaTiSiO_5	1.947
Zirkon	ZrSiO_4	1.9548
Bleweiß	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	2.015
Zinkit	ZnO	2.021
Zinnstein	SnO_2	2.0489
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	2.366
Wurtzit	ZnS	2.367
Zinkblende	ZnS	2.3676
Pseudobrookit	Fe_2TiO_5	2.385
Magnetit	Fe_3O_4	2.42
Mennige	Pb_3O_4	2.42
Krokoit	PbCrO_4	2.45
Eskolait	Cr_2O_3	2.50
Greenokit	CdS	2.5175
Anatas	TiO_2	2.5246
Rutil	TiO_2	2.7462
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.873
Zinnober	HgS	3.0805
Leinöl		1.5000
Wasser		1.333
Alkydharze		1.500
Emailfritte (Glas)		1.500
Flintglas		1.575

venverlauf erkennt man, daß mit steigendem Brechungsindex des Pigments sich der optimale Teilchendurchmesser (Maximum des Streuquerschnitts) zu kleineren Werten verschiebt und die Absolutbeträge des Streumaximums beträchtlich zunehmen. Unter den anorganischen Weißpigmenten hat TiO_2 in der Rutil-Form den kleinsten optimalen Teilchendurchmesser (0.19 μm) und den größten relativen Streuquerschnitt.

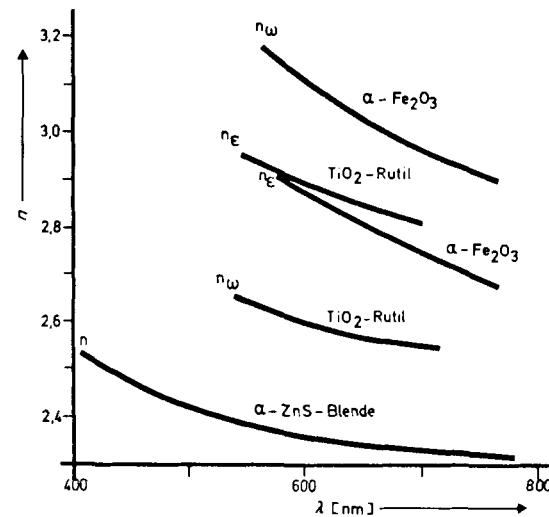


Abb. 1. Brechungsindex n und Wellenlänge λ .

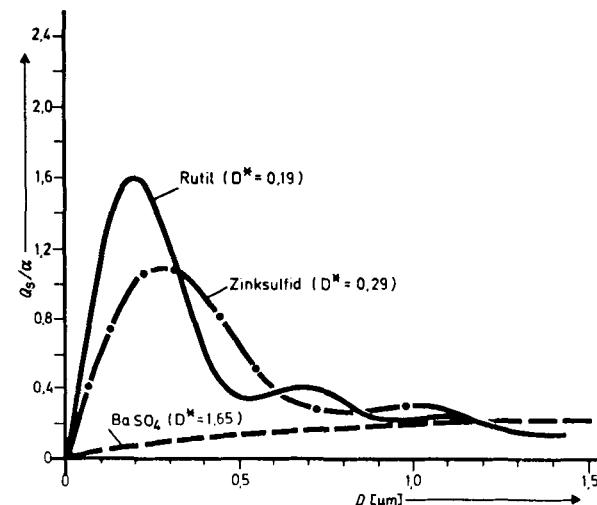


Abb. 2. Streukurven Q_S/α für $\lambda = 550 \text{ nm}$, D^* = optimaler Teilchendurchmesser [μm].

In Abbildung 3 wurde nach Angaben von *Brockes*^[7] für das in sehr großen Mengen hergestellte, im Hämatit-Gitter kristallisierende $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigment der Verlauf der relativen Wirkungsquerschnitte für Streuung ($Q_S/2\alpha$) und für Absorption ($Q_A/2\alpha$) als Funktion des dimensionslosen Teilchengrößenparameters α ^[8] gekennzeichnet. Bei abnehmender Teilchengröße nehmen beide relativen Querschnitte zunächst bis zu einem Maximum zu. Mit weiter abnehmendem Pigmentteilchendurchmesser fällt der relative Streuquerschnitt sehr schnell auf Null, während der relative Absorptionsquerschnitt nach einem flachen Maximum bis in atomare Dimensionen endliche hohe Werte behält.

Es gibt also für anorganische Buntpigmente Teilchengrößebereiche, in denen die Streuung verschwunden ist und die wellenlängenabhängige Absorptionskonstante endliche Werte behält (Transparente Pigmente!).

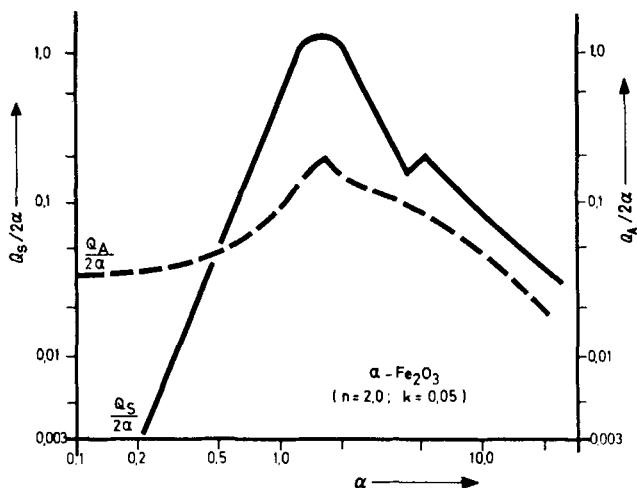


Abb. 3. Streuung, Absorption und Teilchengröße (α [8] ~ D [μm]).

4. Von der Geometrie der Teilchen abhängige Eigenschaften anorganischer Pigmente

Bei gegebener chemischer Zusammensetzung, Kristallstruktur, Pigmentvolumenkonzentration und Verteilung in einem Dispersionsmittel sind optische und viele andere Eigenschaften z. B. einer ideal pigmentierten Lackschicht im wesentlichen bestimmt von der Teilchengröße, der Teilchenform und ihren realen Verteilungen um bestimmte Mittelwerte. Wichtige Eigenschaften pigmentierter Systeme in ihrer Abhängigkeit von der realen Geometrie der Einzelteilchen oder ihrer aktuellen Verteilung im Dispersionsmittel sollen nun exemplarisch behandelt werden.

4.1. Abhängigkeit der Farbe roter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente von der Teilchengröße

Die Farbe von mit isometrischen, roten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmentteilchen eingefärbten Lackdispersionen lässt sich nach Helmholtz^[9] mit der farbtongleichen Wellenlänge λ_f , der spektralen Farbdichte p_c und dem Hellbezugswert A eindeutig zahlenmäßig festlegen.

In Abbildung 4 sind λ_f - (Farbton) und p_c -Werte verschiedener gefärbter Eisenoxidropfpigmente (Handelsware) gegen ihren Volumenoberflächen-Durchmesser D_3 ^[10] aufgetragen; mit Zunahme des Durchmessers steigt λ_f und fällt p_c linear, wie schon früher beschrieben^[11]. Für Anfang, Mitte und Ende dieser Pigmentreihe sieht man in Abbildung 5a, wie mit zunehmendem Teilchengendurchmesser die Farbtöne sich von einem gelben zu einem blauen Rot verändern und wie die Farbreinheit abnimmt; im unteren Teil ist an einer Mischung von Eisenoxidrot und Rutile (1:5) die außerordentlich stark farbgebende Wirkung dieser Buntpigmente (Färbevermögen) zu erkennen. Abbildung 5b zeigt deren spektrale Remission.

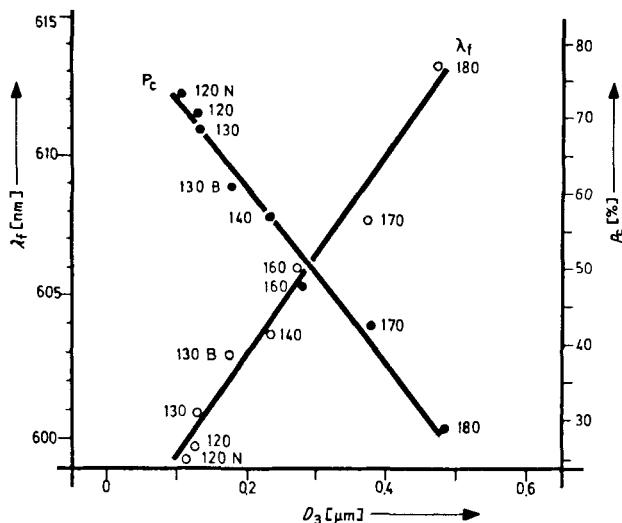


Abb. 4. Farbton λ_f , Farbreinheit p_c und Teilchengendurchmesser D_3 [10] von roten Eisenoxiden.

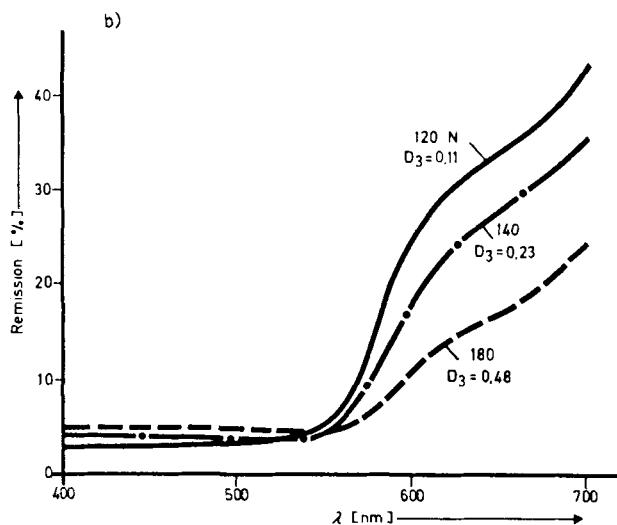
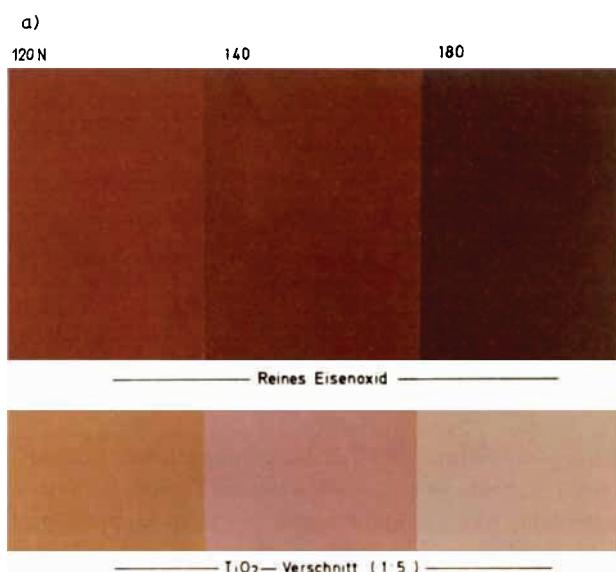


Abb. 5. a) Farbton und Farbstärke roter Eisenoxide (vgl. Abb. 4 und Text); b) spektrale Remission und Teilchengröße.

4.2. Abhängigkeit der Farbe roter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente von der Teilchenform

In Abbildung 6 sind Remissionskurven zweier Eisenoxidpigmente von gleicher Kristallstruktur, gleichem mittleren Durchmesser D_3 ^[10], aber verschiedener Teilchenform wiedergegeben^[12]. Das nadelförmige rote Eisen(III)-oxid 1130 weist im langwelligen Bereich (600–700 nm) eine wesentlich höhere Remission und damit höheres Streuvermögen auf als das Pigment 730 mit seinen isometrischen Teilchen; es hat daher auch einen gelberen Farbton (λ_f), eine höhere Farbreinheit (p_c) und einen höheren Hellbezugswert (A).

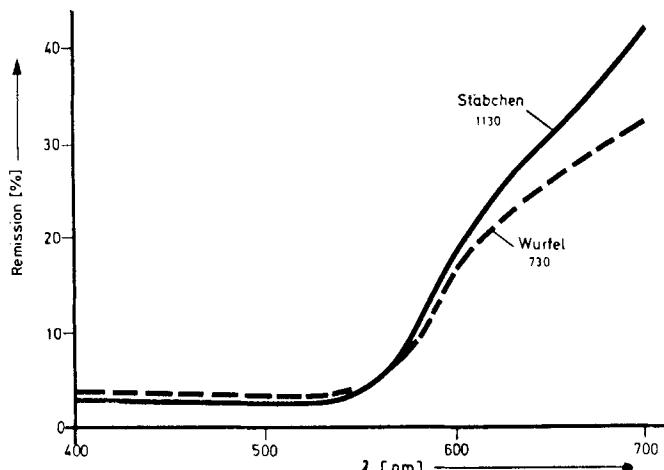


Abb. 6. Spektrale Remission und Teilchenform roter Eisenoxide.

4.3. Abhängigkeit der Farbreinheit roter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente von der Teilchengrößenverteilung

Bei gleicher mittlerer Teilchengröße, gleicher isometrischer Teilchenform und damit gleichem Farbton (λ_f) wurde untersucht, wie die Farbreinheit (p_c) roter Eisenoxidpigmente von der realen Teilchengrößenverteilung SGL um den Mittelwert abhängt. Höchste Farbreinheit sollte nur bei monodisperser Verteilung^[13] auftreten. Entsprechend

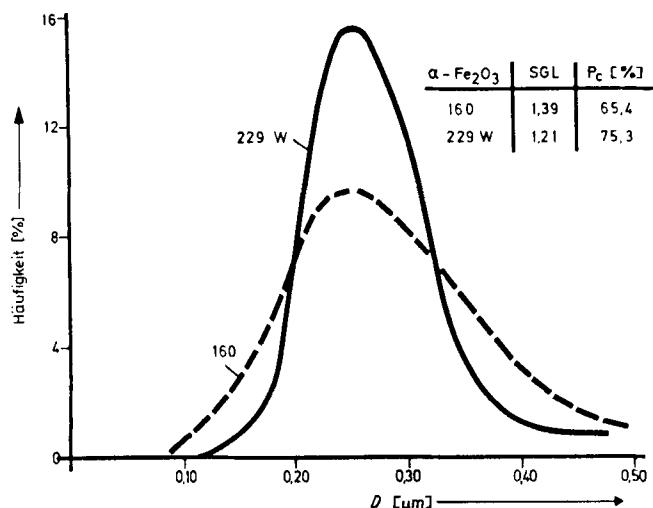


Abb. 7. Teilchengrößenverteilung und spektrale Farbdichte. D = Durchmesser.

den Gesetzen der Keimbildung, des Keimwachstums und der Festkörperdiffusion gelingt es bei der technischen Herstellung praktisch nie, monodisperse Pigmentteilchenkollektive zu erzeugen. Für die Teilchengrößenhäufigkeit beobachtet man Gauß- oder logarithmische Normalverteilungen, bei denen man mit den Standardabweichungen SG bzw. SGL die Abweichung von der Monodispersität zahlenmäßig erfäßt. In Abbildung 7 sind bei praktisch gleichem Mittelwert Teilchengrößenverteilungskurven mit verschiedener Verteilungsbreite dargestellt. Die berechneten Standardabweichungen SGL und die aus Farbmessungen abgeleiteten Werte der Farbreinheit (p_c) sind in die Abbildung eingetragen. Mit abnehmender Verteilungsbreite (Abnahme des SGL-Wertes) nimmt bei gleichem Teilchengrößenmittelwert die Farbreinheit roter Eisenoxidpigmente erheblich zu.

4.4. Abhängigkeit der Farbstärke von der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung

Die relative Farbstärke^[14] oder das Färbevermögen von Bunt- oder Schwarzpigmenten ist ein Maß für die Fähigkeit des anorganischen Pigmentes, aufgrund seiner Absorptionskonstante K_λ fargebend auf andere lichtstreuende Stoffe zu wirken. Mit dem Bezug der Farbstärke auf K_λ und damit auf den relativen Absorptionsquerschnitt hängt sie auch von der mittleren Teilchengröße und ihrer Verteilungsbreite ab. In Abbildung 8 ist für eine Reihe isometrischer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente die nach dem photometri-

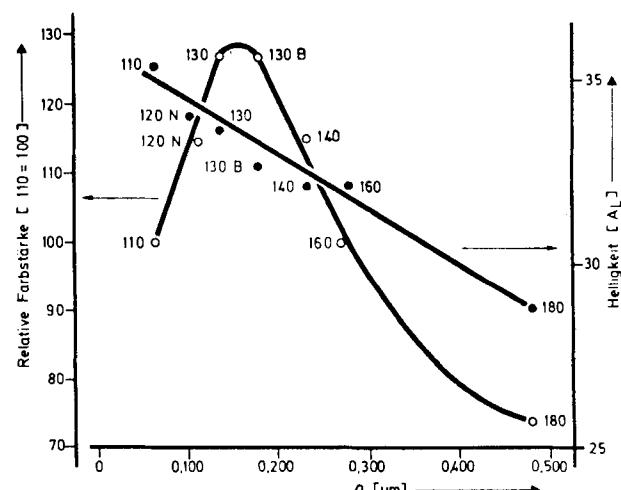


Abb. 8. Relative Farbstärke, Helligkeit und Teilchengröße roter Eisenoxide (vgl. Abb. 4 und Text).

schen Verfahren^[14] bestimmte Farbstärke gegen Volumenoberflächen-Durchmesser D_3 ^[10] aufgetragen. Die gemessene Farbstärke zeigt als Funktion der Teilchengröße einen ähnlichen Verlauf wie der nach Mie^[5b] von Brockes^[17] berechnete relative Absorptionsquerschnitt ($Q_A/2\alpha$) in Abbildung 3. Mit fallendem Teilchendurchmesser D_3 steigt die Helligkeit der Pigmente linear an.

In Abbildung 9 ist für verschiedene isometrische Eisenoxidschwarzpigmente (Fe_3O_4) die Farbstärke gegen den Zentralwert der Volumenverteilungskurve (DZVL) aus ul-

tramikroskopischen Auszählungen aufgetragen. Im oberen Teilchengrößenbereich nimmt – wie in Abbildung 8 für rote $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente – mit abnehmender Teilchengröße die Farbstärke zu. Bei einer bestimmten niedrigen Teilchengröße steigt sie für bestimmte Schwarzpigmente be-

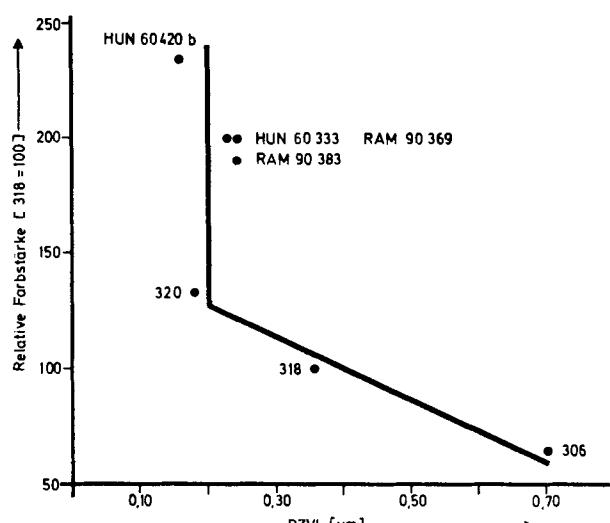


Abb. 9. Farbstärken und mittlere Teilchengröße DZVL schwarzer Eisenoxide.

trächtlich weiter an, ohne daß die Teilchengröße weiter verringert wird. Aus Abbildung 10, in der die realen Teilchengrößenverteilungskurven dieser Pigmente dargestellt sind, erkennt man, daß die bei etwa konstantem Teilchendurchmesser weiter ansteigende Farbstärke ihre Ursache

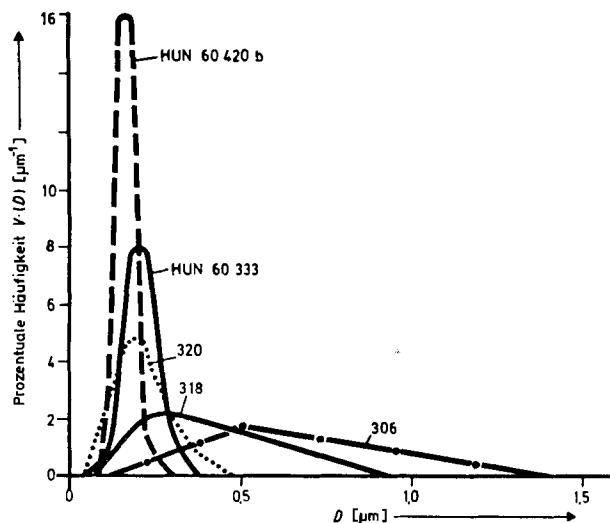


Abb. 10. Teilchengrößenverteilung verschiedener Fe_3O_4 -Pigmente (vgl. Abb. 9). D = Durchmesser.

in der enger werdenden Verteilungsbreite dieser Pigmente hat. Aus dem Ausmaß der Polydispersität dieser Pigmente als Funktion der aus Auszählungen berechneten logarithmischen Standardabweichung SGL in Abbildung 11 geht hervor, wie bei gleicher mittlerer Teilchengröße und gleicher Teilchenform die Farbstärke mit Abnahme der Verteilungsbreite (SGL) etwa linear zunimmt.

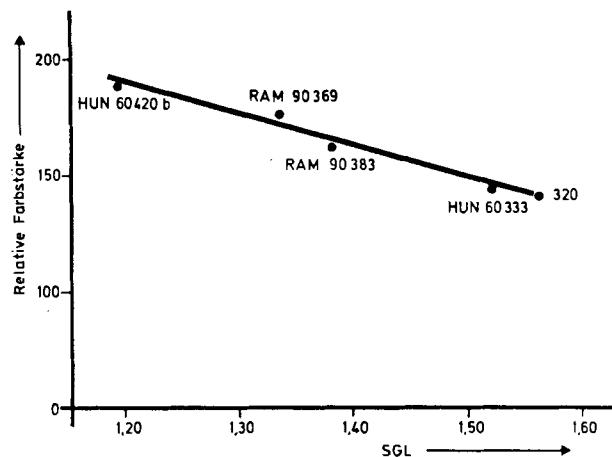


Abb. 11. Farbstärke (normiert $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) und Standardabweichungen von Eisenoxidschwarz (siehe Text).

4.5. Transparenz roter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente^[15] und Teilchengröße

In Abbildung 3 ist die Abhängigkeit der Streuung und der Absorption roter Eisenoxide von der Teilchengröße vorgestellt. Im Bereich links vom optimalen Teilchendurchmesser für den relativen Streuquerschnitt ($Q_s/2\alpha$) sollte bei weiterer Abnahme des Teilchendurchmessers die Streuung abnehmen und schließlich verschwinden. Damit einhergehend sollte die Transparenz von mit solchen Pigmenten eingefärbten transparenten Dispersionsmitteln zunehmen. Da K_λ von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im roten Wellenlängenbereich (600–700 nm) verschwindet, tritt hier transparente rote Einfärbung auf, wie Abbildung 12 zu entnehmen ist. Es ist auch ersichtlich, wie mit abnehmendem Teilchendurchmesser D_3 die Transparenz der Dispersion zunimmt, und wie mit zunehmender Transparenz das ursprüngliche Schwarz-Weiß-Schachbrettmuster besser erkennbar wird.



Abb. 12. Transparentes Eisenoxidrot ($D_3 = 0,021$ und $0,064 \mu\text{m}$).

4.6. Aufhellvermögen, Abhängigkeit von Brechungsindex und Teilchengröße

Das Aufhellvermögen eines Weißpigmentes^[16] ist sein Vermögen, den Remissionsgrad eines an sich schwarzen

oder bunten oder infolge Gehalts an schwarzen oder bunten Stoffen gefärbten Dispersionsmittels zu erhöhen. Das Aufhellvermögen, gewissermaßen die Farbstärke des Weißpigmentes, ist über die Streukonstante S_λ und den relativen Streuquerschnitt ($Q_s/2\alpha$) von Brechungsindex und Teilchengröße abhängig.

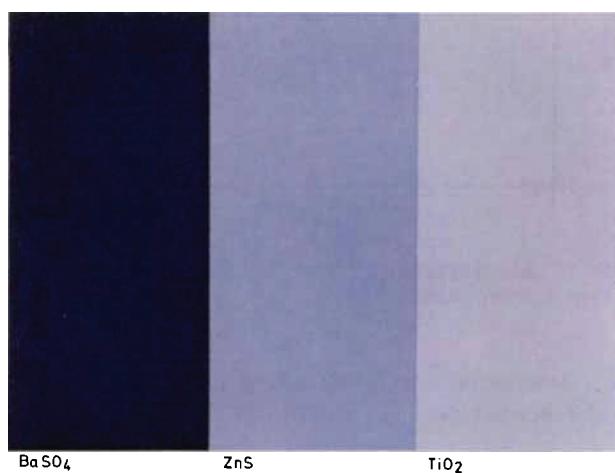


Abb. 13. Aufhellvermögen (Streukonstante) und Brechungsindex von Weißpigmenten (mit Ultramarin 5:1).

Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit des Aufhellvermögens verschiedener Weißpigmente von ihrem Brechungsindeks. Bei Einwaage gleicher Mengen Weiß- und Blaupigment unterscheidet sich qualitativ die aufhellende Wirkung der Weißpigmente als Funktion ihrer unterschiedlichen Brechungsindeces. Das Aufhellvermögen von TiO₂ (Rutil) mit seinem optimalen Teilchendurchmesser von 0.19 µm ist größer als das von ZnS (Zinkblende) mit dem optimalen Durchmesser 0.29 µm und viel größer als das von BaSO₄ (Schwerspat) mit dem optimalen Durchmesser 1.65 µm. Das Aufhellvermögen von Weißpigmenten ist wie die Farbstärke von Bunt- und Schwarzpigmenten eine Ergebigeigenschaft – je höher die Zahlenwerte, um so geringere Gewichtsmengen werden benötigt.

4.7. Deckvermögen^[17] von Weißpigmenten, Abhängigkeit von Brechungsindex und Teilchengröße

Das Deckvermögen eines pigmentierten Lackfilms ist sein Vermögen, Farbe oder Farbunterschiede des Untergrundes zu verdecken. Aus der Mie- und Kubelka-Munk-Theorie^[5] folgt, daß sowohl eine Zunahme der Streukonstante S_λ als auch der Absorptionskonstante K_λ das Deckvermögen erhöht. Die Weißpigmente TiO₂, ZnS und BaSO₄ (vgl. Abschnitt 4.6) mit verschiedenem Brechungsindex wurden unter gleichen Bedingungen in einen Lackfilm über einem Schwarz-Weiß-Schachbrettmuster aufgebracht (Abbildung 14). Man sieht, da bei Weißpigmenten die Absorptionskonstante vernachlässigt werden kann, für das Deckvermögen der drei Weißpigmente eine ähnliche Abstufung wie für das Aufhellvermögen (Abbildung 13). Dies ist verständlich, da beide Eigenschaften über die Streukonstante S_λ in gleicher Weise vom Brechungsindex der Weißpigmente abhängen.

In Abbildung 15 wurden unter gleichen Bedingungen über dem schwarzweissen Untergrund Dispersionen von

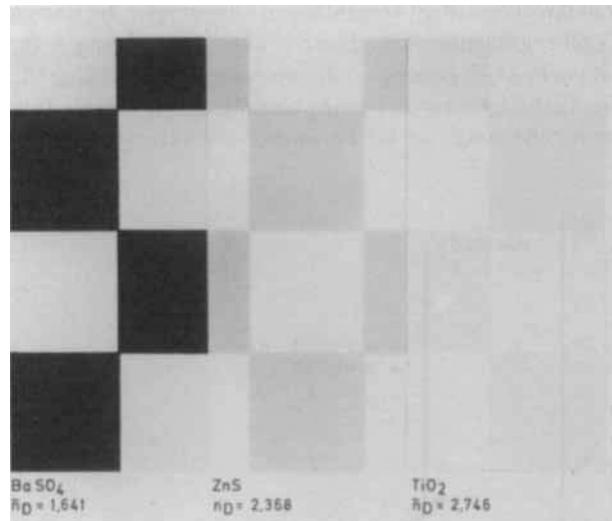


Abb. 14. Deckvermögen (Streukonstante) und Brechungsindex von Weißpigmenten.

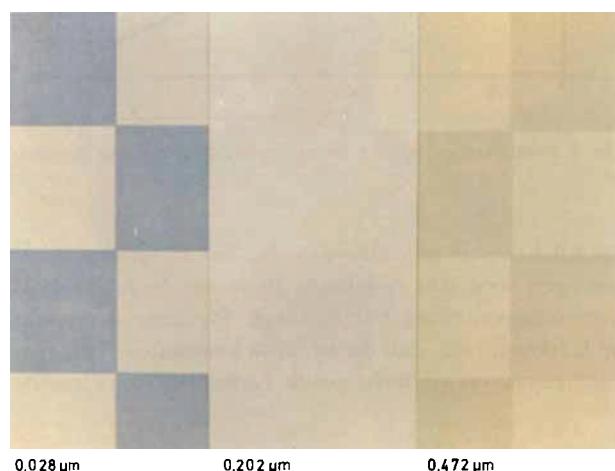


Abb. 15. Deckvermögen (Streukonstante) und Teilchengröße D_3 von TiO₂.

TiO₂-Pigmenten mit verschiedenem Teilchendurchmesser D_3 ^[10] aufgezogen. In Übereinstimmung mit den Rechnungen von Völz (vgl. Abb. 2) ist das Deckvermögen, bedingt durch den relativen Streuquerschnitt (Q_s/α) von TiO₂, bei sehr kleinen Teilchen ($D_3 = 0.028 \mu\text{m}$) sehr klein, nahezu beim optimalen Teilchendurchmesser (0.20 µm) sehr groß, und nimmt bei noch größeren Durchmessern (0.472 µm) wieder ab.

4.8. Dispergierbarkeit^[18, 19] (Dispergierhärte) von Pigmenten

Die „Dispergierhärte“ ist eine Kennzahl für den zur Dispergierung eines Pigmentes in einem Dispersionsmittel erforderlichen Aufwand; sie ist ein Qualitätsmerkmal, das vom Pigmenthersteller in bestimmten Grenzen durch Nachbehandlung verändert werden kann. Aus der Geschwindigkeit der Farbstärkeentwicklung von Pigmenten in einem definierten Bindemittel bekommt man einen Zahlenwert für die Dispergierhärte. Im idealen Endzustand der Dispersion sind alle Pigmentagglomerate in Primärteilchen und Aggregate zerfallen, welche beide in jedem Volumenanteil des Mediums statistisch geometrisch gleichmäßig verteilt sind. In Abbildung 16 ist die Farbstärkeent-

wicklung eines Eisenoxidropigmentes gegen die Mahldauer aufgetragen.

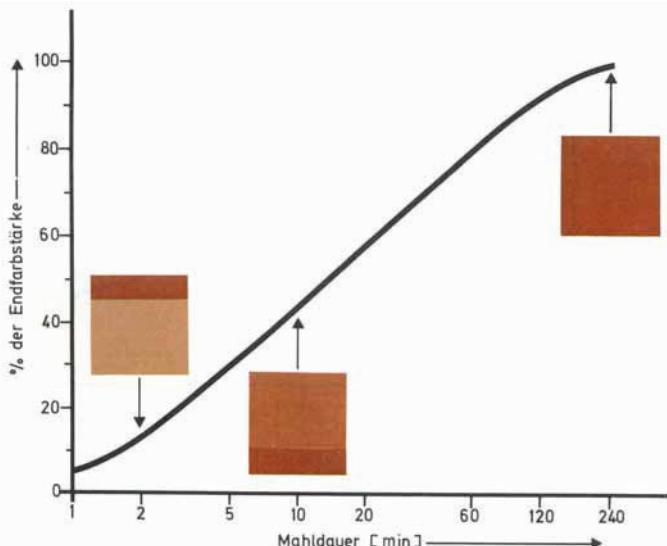


Abb. 16. Dispergierbarkeit von Eisenoxidrot (110).

4.9. Abhängigkeit der Ölzahl^[20] von Teilchengröße und Teilchenform

Die „Ölzahl“ eines Pigmentes entspricht der Menge Öl (in Gramm), die gebraucht wird, um 100 g Pigment unter festgelegten Bedingungen zu einer kittartigen Masse zu verarbeiten. Diese für die praktische Anwendung der Pigmente wichtige Zahl hängt von der Teilchengröße, ihrer Verteilung und ganz besonders von der Teilchenform ab; sie nimmt bei fallender Teilchengröße und stärkerer Ausprägung der Nadelform zu.

5. Von der realen Atomanordnung abhängige Eigenschaften anorganischer Pigmente

Bisher wurden die optischen Eigenschaften anorganischer Pigmente im wesentlichen aus dem Realteil n_λ des komplexen Brechungsindex $m_\lambda = n_\lambda - i \cdot k_\lambda$ erklärt und seine Beziehungen zu Teilchengröße und -form betrachtet. Von der Theorie her sind damit die Möglichkeiten zur Beeinflussung von Pigmenteigenschaften durch Variation von Größe und Form erschöpft. Da die Lichtabsorption K_λ bis zu atomaren Dimensionen endliche und hohe Werte behält, stellt sich für Buntpigmente, deren Farbe von den in Anionen eingebauten d- und f-Elementen herrührt, die Aufgabe, durch Verändern des Ligandenfeldes in atomaren Dimensionen ihre Wirksamkeit hinsichtlich Farbton, Farbreinheit und Farbstärke zu erhöhen. Die Motivation ergibt sich aus dem relativ hohen Preis sowie aus dem beschränkten Vorkommen dieser Elemente in der Natur.

5.1. Einbau von d- und f-Elementen in Wirte mit hohem Brechungsindex

Nach der Theorie von *Mie*^[5b] hat *Brockes*^[7] ausgerechnet, wie der relative Querschnitt für Lichtabsorption ($Q_A/2\alpha$) sich ändert, wenn man eine Substanz mit niedrigem Absorptionskoeffizienten K_λ (kleine d-Elementmenge

in farblosem Wirt) in Systeme $\text{Pigment}(n_1)/\text{Dispersionsmittel}(n_0)$ mit $n_1/n_0 = 1.0$ und 2.0 einbaut.

In Abbildung 17 ist für beide Fälle der relative Absorptionsquerschnitt gegen die Pigmentteilchengröße aufgetragen. Von einer bestimmten Teilchengröße an ist danach die optische Wirksamkeit der Absorptionskonstante ($Q_A/2\alpha$) von d- und f-Elementen in farblosen Wirten mit hohem Realteil des komplexen Brechungsindex wesentlich größer als in farblosen Wirten mit niedrigem Wert. Dies wurde beim Einbau von färbenden Ni^{2+} -Ionen in Spinell- ($n \approx 1.0$) und Rutil-Mischphasen ($n \approx 1.83$) beobachtet, in denen bei gleicher Nickelmenge und optimalem Teilchendurchmesser die Farbstärke der Rutilphase fast doppelt so groß ist. Durch Anwendung der Gesetze heterotyper Mischphasenbildung können alle d- und f-Elemente in farblose Werte eingebaut werden^[21-24].

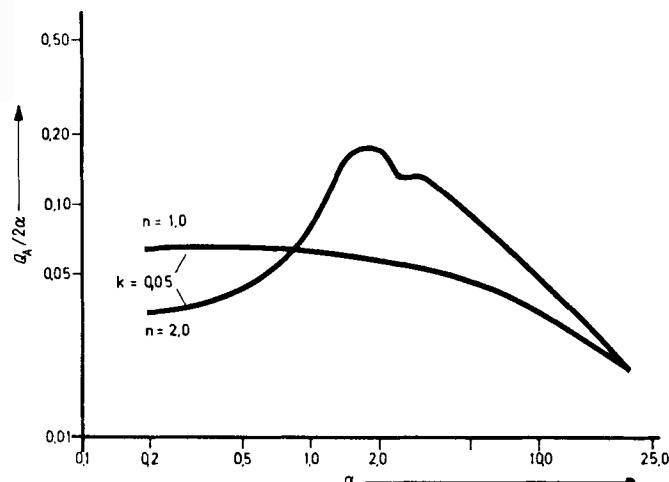


Abb. 17. Absorption, Teilchengröße [α [8]] und Brechungsindexverhältnis ($n = 1.0$ oder 2.0 , $k = 0.05$).

In Abbildung 18 ist die Einbaufähigkeit der Elemente des Periodensystems in AO_2 -Wirte mit SiO_2^- , Rutil- und Fluorit-Struktur gezeigt. Eine große Anzahl neuer Buntpigmente^[25] mit TiO_2 , SnO_2 und ZrO_2 als farblosem Wirt und färbenden d- und f-Elementen wurde in den letzten Jahren nach diesem Prinzip entwickelt.

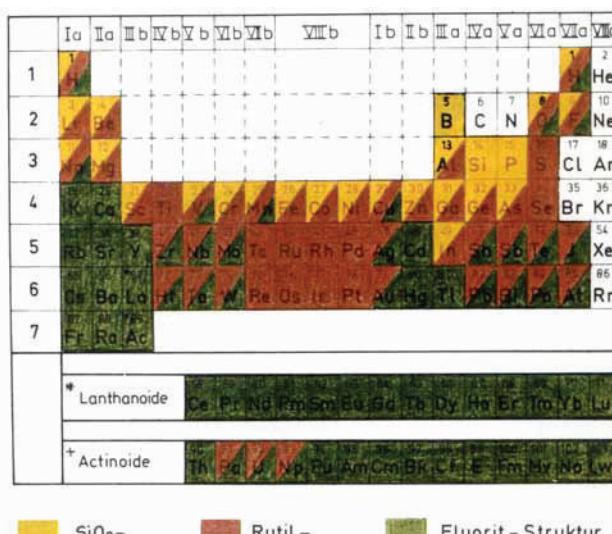


Abb. 18. Einbau der Elemente in Mischphasen.

5.2. Erniedrigung der Kationenkoordinationszahl und Symmetrie – Verzerrung des Koordinationspolyeders

Eine beschränkte Möglichkeit zur Wirksamkeitssteigerung von d- und f-Elementen besteht weiter darin, daß man sie in Wirkung unter Erniedrigung ihrer normalen Koordinationszahl einbaut (bei Oxiden im wesentlichen bestimmt durch den Kation/Anion-Radienquotienten). Abbildung 19 zeigt, wie der molare Extinktionskoeffizient für Cobalt fast um zwei Größenordnungen zunimmt, wenn sich die Koordinationszahl von 6 auf 4 erniedrigt. Bei gleicher Koordinationszahl 6 wird z. B. für Co^{2+} die Absorptionskonstante erheblich erhöht, wenn man das Polyeder verzerrt, wie beim Übergang von $(\text{Mg}, \text{Co})\text{O}^-$ zu $(\text{Mg}, \text{Co})\text{TiO}_3$ -Mischphasen beobachtet werden kann^[26].

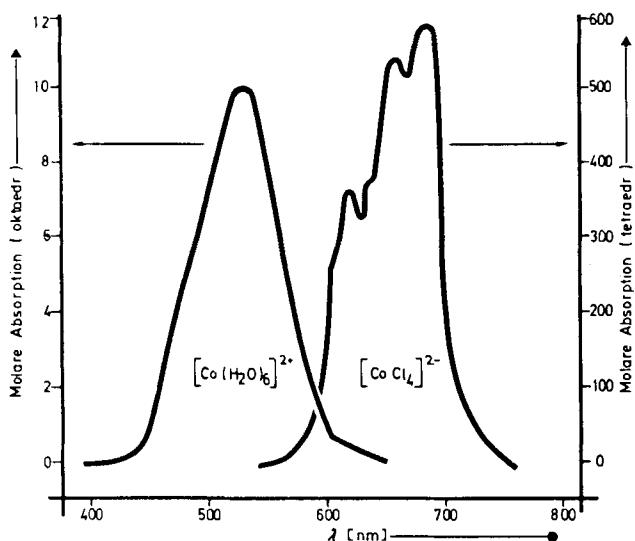


Abb. 19. Co^{2+} -Ionenabsorption und Koordination.

5.3. Veränderung der Ligandenfeldstärke

Bei Übergangsmetall- und Lanthanoid-Ionen ist der Energieunterschied zwischen Grund- und Anregungszustand, die Termdifferenz Δ , so niedrig, daß Lichtabsorption schon im sichtbaren Teil des Spektrums erfolgt, wodurch Farbe hervorgerufen wird. Bei Koordination von d- und f-Elementen mit Oxid-, Sulfid- oder Hydroxid-Ionen bildet sich um das färbende Zentralkation ein Ligandenfeld aus, dessen Feldstärke – umgekehrt proportional zum Abstand – die Termenergiedifferenz Δ der Kationen beeinflußt^[27]. An Abbildung 20 ist die Termaufspaltung für ein oktaedrisches Sauerstoffligandenfeld um ein d¹-Kation in Abhängigkeit von der Ligandenfeldstärke dargestellt. Sie ist um so größer, je stärker das Ligandenfeld, also je kleiner der Abstand Kation-Anion ist. Die Auswirkung einer Änderung der Ligandenfeldstärke kann man an im Wurtzit-Gitter kristallisierenden Cadmiumpigmenten demonstrieren. Abstandsverkürzung bei teilweiser Substitution von Cd^{2+} (1.03 Å) durch Zn^{2+} (0.83 Å) erhöht die Ligandenfeldstärke, verschiebt die Absorption zu kürzeren Wellenlängen und erzeugt ein grünes Gelb. Abstandsverlängerung durch teilweise Substitution von S^{2-} (1.74 Å) durch Se^{2-} (1.91 Å) erniedrigt die Ligandenfeldstärke, verschiebt die Absorption zu längeren Wellenlängen und wandelt den

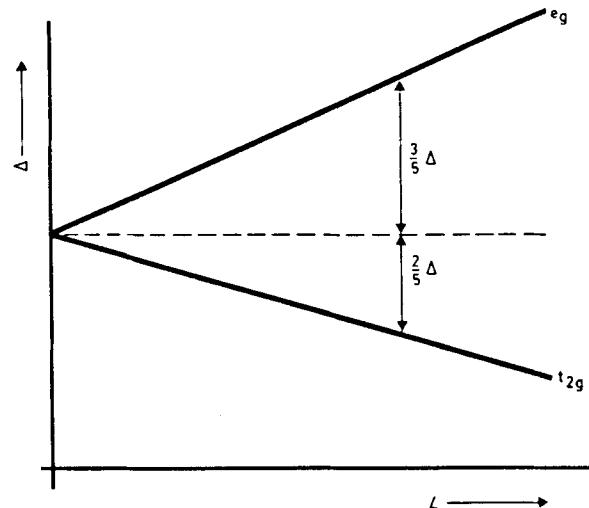


Abb. 20. Termaufspaltung und Ligandenfeld (Feldstärke L proportional zum reziproken Abstand zwischen d¹-Kation und O^{2-} -Liganden, oktaedrische Koordination).

Farbton von Gelb zu einem dunklen Rot. In Abbildung 21 sind die spektralen Remissionskurven von reinem CdS sowie von $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$ - und $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ -Mischphasen zusammen mit den Farbmustern gezeigt.

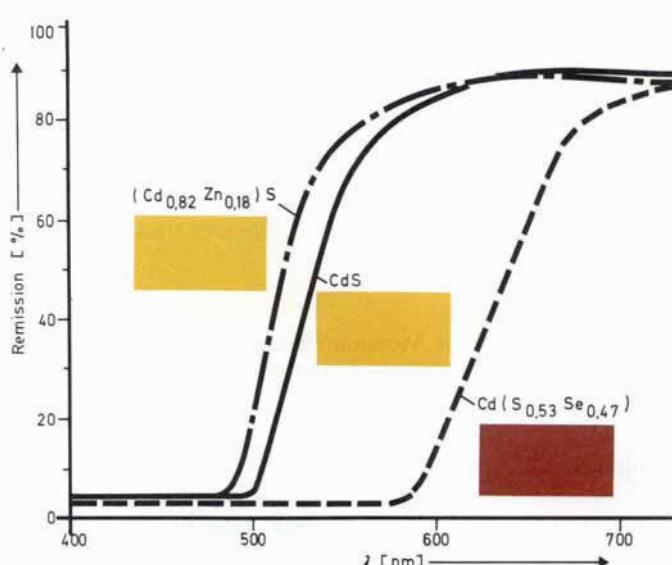


Abb. 21. Spektrale Remission von Cadmiumpigmenten.

Eingegangen am 21. Januar 1980 [A 378]

- [1] W. Noll, R. Holm, L. Born, Angew. Chem. 87, 639 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 602 (1975).
- [2] Siehe auch K. Bittler, W. Ostertag, Angew. Chem. 92, 187 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 190 (1980).
- [3] Vgl. a) DIN 55945 (November 1968), DIN 55944 (Juni 1971); b) DIN 5033 (Juli 1970).
- [4] Zur Prüfung und Bewertung siehe H. G. Völz, Angew. Chem. 87, 721 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 688 (1975).
- [5] a) P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys. 12, 593 (1931); b) G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) 45, 377 (1908); vgl. auch [4].
- [6] H. C. van de Hulst: Light Scattering by Small Particles, Wiley, New York 1957; H. G. Völz, unveröffentlichte Resultate.
- [7] A. Brockes, Optik (Stuttgart) 21, 550 (1964).
- [8] $\alpha = 2\pi n_s/\lambda$; r = Teilchenradius, n_s = Brechungsindex des Dispersionsmittels, λ = Lichtwellenlänge.
- [9] Vgl. DIN 5033 (April 1972).
- [10] $D_s = 6/\rho \cdot S$; ρ = Dichte, S = spezifische Oberfläche.

- [11] F. Hund, Chem. Ing. Tech. 38, 423 (1966).
 [12] F. Hund in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 13, Urban & Schwarzenberg, München 1962, S. 740; 4. Aufl., Bd. 18, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 554.
 [13] G. Kämpf, Farbe + Lack 71, 353 (1965).
 [14] DIN 53234 (Juni 1971): Relative Farbstärke ist das %-Verhältnis der Farbstärke des Prüflings zur Farbstärke des Bezugspigments; vgl. auch [4].
 [15] Zur quantitativen Messung der Transparenz anorganischer Pigmente siehe H. G. Völz, XIII. Fatipac-Kongreß 1976 in Juan-les-Pins, Kongreßbuch S. 639.
 [16] DIN 53191, DIN 53192 (beide August 1960): Aufhellvermögen eines Bezugsweißpigments wird = 100 gesetzt; vgl. auch [4].
 [17] DIN 53162 (Juli 1967); vgl. auch [4].
 [18] DIN 53238 (März 1974): Bestimmung der Dispergierhärt aus der Farbstärkeentwicklung.
 [19] L. Gall, U. Kaluza, DEFAZET Dtsch. Farben-Z. 29, 102 (1975).
 [20] DIN 53199 (August 1965).
 [21] F. Hund, Angew. Chem. 74, 23 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 41 (1962).
 [22] F. Hund, Z. Anorg. Allg. Chem. 321, 2 (1963).
 [23] F. Hund, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42, 251 (1965).
 [24] F. Hund, Farbe + Lack 73, 111 (1967).
 [25] F. Hund, US-Pat. 3022186 (1962), Bayer AG.
 [26] O. Schmitz-Du Mont et al., Forschungsber. des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1389, 50 (1964).
 [27] L. E. Orgel: An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Methuen, London 1960.

Phospha-alkene und Phospha-alkine, Genese und Charakteristika ihrer (p-p) π -Mehrfachbindung

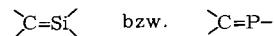
Von Rolf Appel, Fritz Knoll und Ingo Ruppert^[*]

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie die Oktettregel der Entdeckung der Edelgasverbindungen im Wege stand, so behinderte die Doppelbindungsregel lange Zeit die systematische Suche nach Phosphor-Kohlenstoff- und Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit (p-p) π -Mehrfachbindungen. Auf die erste Synthese mesomeriestabilisierter Kohlenstoffverbindungen von Phosphor mit der Koordinationszahl 2 vor siebzehn Jahren, die neun Jahre später beschriebene Herstellung von Iminophosphanen, deren Erforschung bis heute andauert, folgt nun eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Phospha-alkene und -alkine. Etliche Mitglieder dieser Stoffklassen, für die ein Bündel von Syntheseverfahren bereitsteht, erweisen sich als erstaunlich stabil. Typische Ylid-Reaktionen, wie die Wittig-Reaktion, gehen die Phospha-alkene nicht ein. Vielmehr zeigt sich eine Verwandtschaft der PC-Doppelbindung zu Olefinen, welche durch das Auftreten von *E,Z*-Isomeren sowie durch pericyclische Reaktionen an Phospha-1,5-hexadien-Derivaten bestätigt wird.

1. Einleitung

Bis heute findet man in vielen Lehrbüchern den als Doppelbindungsregel bezeichneten Satz, wonach Verbindungen mit (p-p) π -Bindungen zwischen Elementen der ersten Achterperiode und Elementen höherer Perioden nicht existieren sollen^[1,2]. Verbindungen des Kohlenstoffs mit Silicium oder Phosphor, die das Strukturelement



enthalten, sollten danach nicht als stabile Spezies, sondern allenfalls als kurzlebige Zwischenstufen vorliegen können. Untersuchungen in den letzten beiden Jahrzehnten haben indes den Beweis erbracht, daß zumindest für Phosphor und auch für Silicium in seiner Kombination mit Kohlenstoff und Stickstoff diese Regel nicht gilt.

Über die Amino(imino)phosphane $-\text{N}=\text{P}=\text{N}-$ ^[3] und mesomeriestabilisierte Phosphor-Kohlenstoff-Verbindun-

gen, in denen Phosphor die Koordinationszahl 2 hat^[4], ist bereits mehrfach zusammenfassend berichtet worden^[5]. Unser Fortschrittsbericht beschränkt sich deshalb auf die jüngste Entwicklung im Gebiet der Phospha-alkene und -alkine. Vorangestellt sei ein knapper historischer Rückblick auf Höhepunkte der Manifestation von PC-Mehrfachbindungen des niedrigkoordinierten dreibindigen Phosphors, die Wegbereiter der jüngsten Entdeckungen sind.

Die Untersuchung, in der erstmals (p-p) π -Wechselwirkungen angenommen wurden, stammt von Gier^[6] aus dem Jahre 1961. Beim Durchleiten von PH₃ durch einen zwischen Graphitelektroden erzeugten Lichtbogen erhielt er Phosphaacetylen (1) als ein nur bei tiefer Temperatur beständiges Gas. 1964 beschrieben Dimroth und Hoffmann die erste bei Raumtemperatur stabile Verbindung, der mesomere Grenzstrukturen mit Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung des zweifach koordinierten Phosphoratoms zugeschrieben werden^[7]. In den Phospha-methincyanin-Kationen (2) konnte das Vorhandensein einer delokalisierten (C₂p-P₃p) π -Bindung durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert werden^[8]. 1966 veröffentlichte Märkl die Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols (3a)^[9]. 1971 ge-

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoll, Dr. I. Ruppert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn