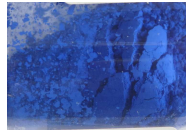


BLAU

Von den alten Ägyptern bis zum 'Oregon-Blue'



AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

22. Oktober 2025

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

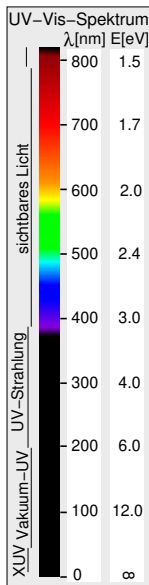
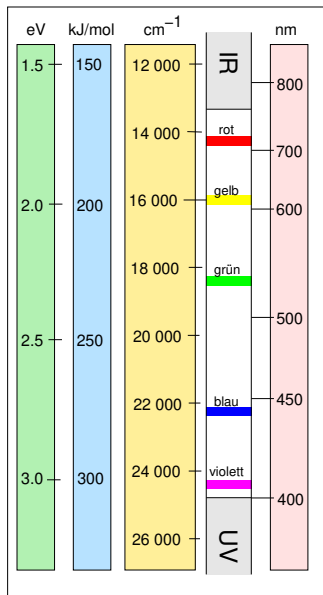
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

BLAU durch Emission (Energien)



- ▶ $\lambda = 450 \text{ nm}$
- ▶ $E = 2.7 \text{ eV} = 270 \text{ kJ/mol}$
- ▶ $\tilde{\nu} = 22\,000 \text{ cm}^{-1}$

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

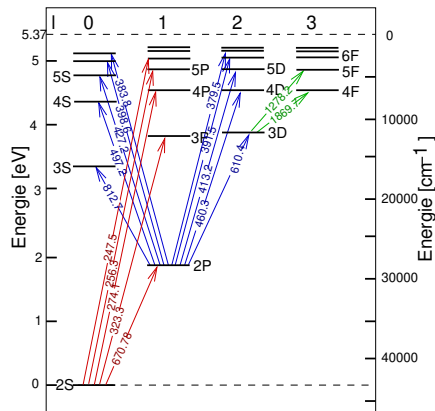
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

Flammenfärbung: Beispiel Caesium

- ▶ caesius (lat.) – himmelblau (Video)
- ▶ Emission nach thermischer Anregung
- ▶ E -Werte für RT (bzw. kT)
 $300\text{ K} = 2.5\text{ kJ/mol} = 0.025\text{ eV}$
 $1500\text{ K} = 12.5\text{ kJ/mol} = 0.125\text{ eV}$
- ▶ Auswahlregeln (Atome)
 $\Delta L = \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$
- ▶ Termsymbole: $^{2S+1}L_J$
- ▶ Cs $6s^1$: $l = L = 0$, $s = S = \frac{1}{2}$, $J = \frac{1}{2}$; $\mapsto {}^2S_{\frac{1}{2}}$
- ▶ Cs $7p^1$: $l = L = 1$, $s = S = \frac{1}{2}$, $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$;
 $\mapsto {}^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$
- ▶ $6s \mapsto 6p$: 850/894 nm (im IR)
- ▶ $6s \mapsto 7p$: 460 nm $\Leftarrow$ BLAU
- ▶ auch schön: Indium (Video)



Übergänge im Lithium-Atom

* $J = |L + S|, \dots, |L - S|$

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

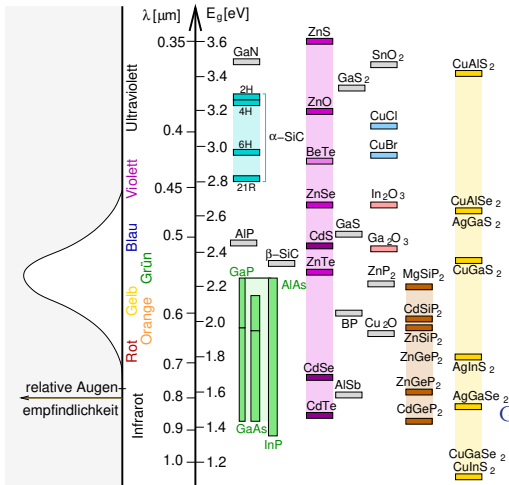
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

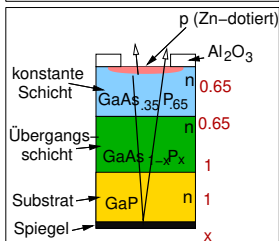
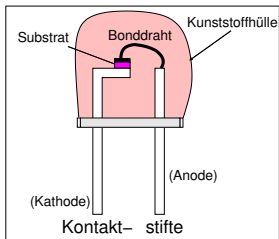
⑤ Zusammenfassung

LED: Emission durch Stromfluss



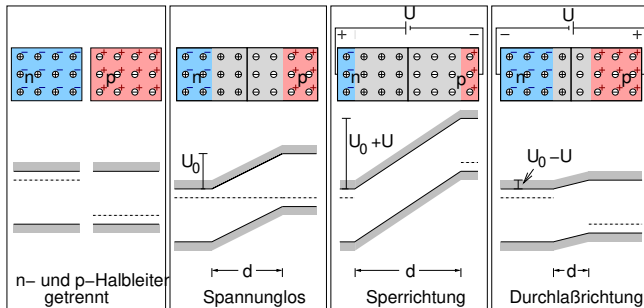
Bandlücken von Halbleitermaterialien

- Population des Leitungsbands eines Halbleiters durch angelegte Spannung
- Auswahlregel: $\Delta k=0$ (sog. direkte Bandlücke)
- Materialien mit passender Bandlücke für **BLAU**
 - SiC**: erste kommerzielle blaue LED, geringe Effizienz
 - ZnSe**: nie bis zur kommerziellen Reife entwickelt
 - $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$** : UV – violett – blau – grün (je nach In-Gehalt: InN: 0.7 eV; GaN: 3.5 eV)



► Light Emitting Diodes

► pn-Halbleiterdiode, in Durchlassrichtung verschaltet



pn-Übergang (Dioden)

Aufbau einer roten LED

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

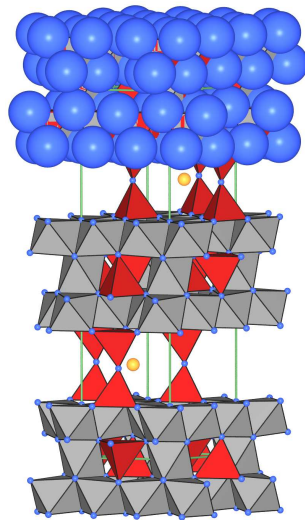
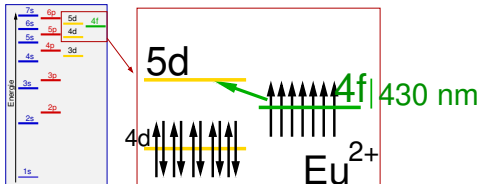
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

- ▶ Verwendung z.B.
 - ▶ Leuchtstoffröhren (Anregung durch UV-Strahlung)
 - ▶ weiße LEDs (LuCoLED) (Anregung durch UV-HL-Diode)
- ▶ **BLAU**: 'BAM' = Eu^{2+} -dotiertes Ba-Mg-Aluminat $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$
- ▶ Struktur des Wirtsgitters: β -Alumina $\Rightarrow$
- ▶ Emissionsspektrum von Eu^{2+}
 ($f \mapsto d$ -Bande): $4f^7 \mapsto 4f^6 5d^1 \downarrow$



Struktur von β -Alumina



① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

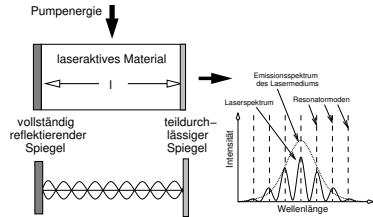
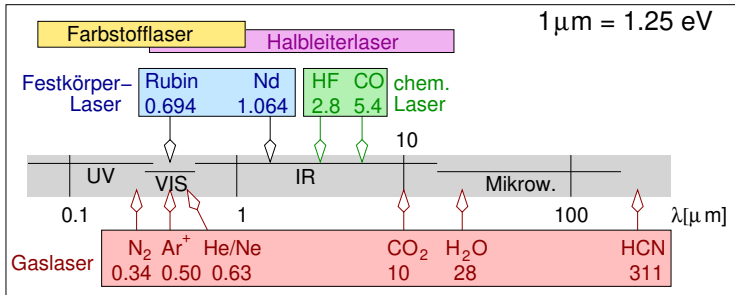
⑤ Zusammenfassung

Laser: Prinzip

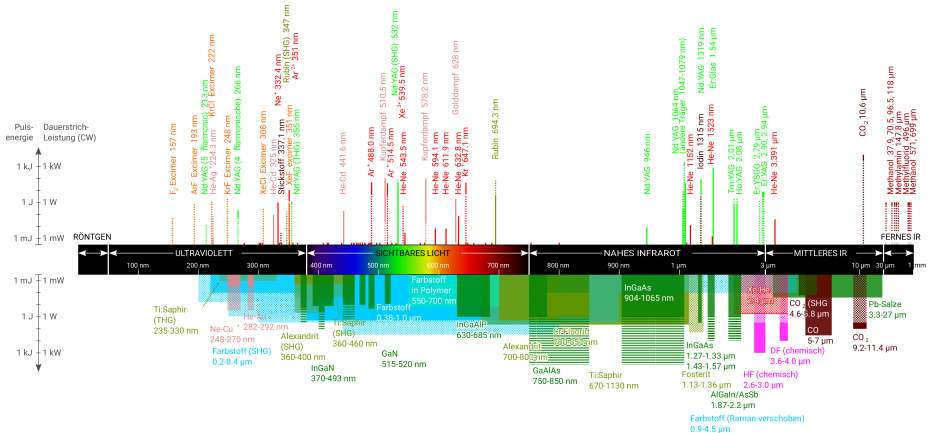
LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

- ▶ monochromatische und kohärente Strahlung
- ▶ CW oder gepulst
- ▶ Leistungen von 1 mW (Laserpointer) bis 3 kW (CO₂-Laser für Materialbearbeitung)

Übersicht Lasermaterialien

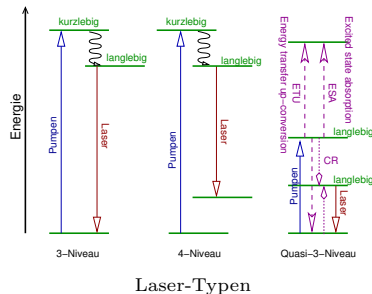


Laser-Materialien: Übersicht*



* Quelle: [Wikimedia Commons](#)

- ▶ Laser-Übergänge: diverse, i.A. Spin-erlaubte $4f \mapsto 4f$ -Übergänge
- ▶ Besetzungsumkehr oberes $\leftrightarrow$ unteres Laser-Niveau
- ▶ Lasertypen, nach Zahl der Niveaus:
 - ▶ 3-Niveau-Laser: z.B. Rubin-Laser $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$
 - ▶ 4-Niveau-Laser: z.B. Nd:YAG (s.u.)
 - ▶ Quasi-3-Niveau-Laser
- ▶ Ln : $\Delta E_{4f \mapsto 4f}$ klein $\mapsto$ IR-Laser
 - ▶ verbreitet in der Medizin, Zahnmedizin
 - ▶ Augen-schonend
 - ▶ Transparenz des Materials (Glas) limitiert Anwendung
 - ▶ $\lambda > 1550 \text{ nm} \mapsto$ unsichtbar für Nachtsichtgeräte (Militär)



- ▶ Linienbreiten δE
 - ▶ in einkristallinen Materialien: 1-10 nm
 - ▶ in Gläsern: 50-200 nm
- ▶ mit Abstand wichtigstes Laser-Ion: Nd^{3+} (f^3 , ${}^4\text{I}_{9/2}$) $\Downarrow$

Nd-Festkörperlaser

- ▶ optisch gepumpt mit HL-Dioden (z.B. λ : 808, 900 nm) (DPSSLs: Dioden-gepumpte FK-Laser)
- ▶ häufigstes Wirtsmaterial: YAG (Granat)
- ▶ oberes Laser-Niveau: ${}^4F_{3/2}$ (metastabil, 230 μs)
- ▶ Laser-Übergänge (inkl. VIS durch SHG**)

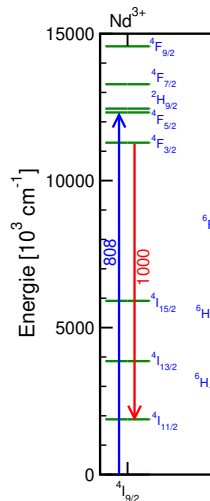
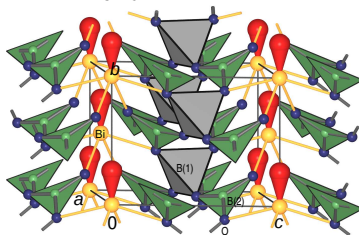
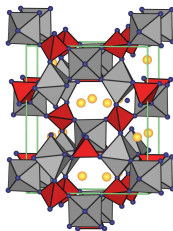
1064 nm ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} \mapsto 532$ nm (grün, z.B. Laserpointer)

946 nm ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} \mapsto 473$ nm (BLAU)

- ▶ NLO*-Materialien für SHG**:

KTP: $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$ (RG $Pna2_1$)

BIBO: BiB_3O_6 (RG $C2$)

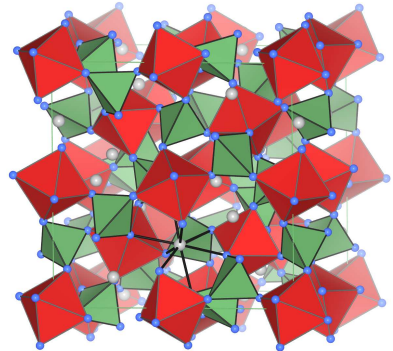


* nicht-linear optisch; ** 'second harmonic generation'

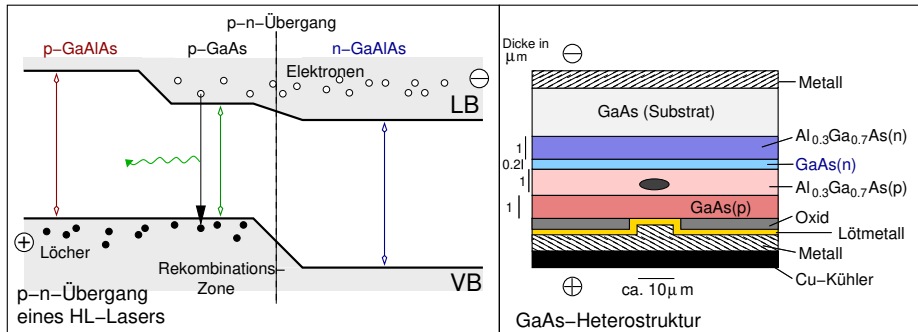
Wirtsgitter: Granat-Struktur (z.B. YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ **Struktur:**
 - ▶ KKP: $[\text{BO}_{6/2}]$ -Oktaeder und $[\text{CO}_{4/2}]$ -Tetraeder
 - ▶ im Verhältnis 2:3
 - ▶ Y/Ln: Wyckoff-Lage 24 c, PG 2.22 $\mapsto$ azentrisch, Paritätsverbot!
 - ▶ Kristallklasse $m\bar{3}m$ (Indikatrix = Kugel $\mapsto$ optisch isotrop)

	A_3	B_2	C_3
Grossular	Ca_3	Al_2	Si_3
Uvarovit	Ca_3	Cr_2	Si_3
Andradit	Ca_3	Fe_2	Si_3
YIG	Y_3	Fe_2	Fe_3
YAG	Y_3	Al_2	Al_3



- ▶ stimulierte Emission von Photonen im pn-Übergang
- ▶ angeregt durch elektrischen Strom, vgl. LED
- ▶ blau: GaInN (s.o.)
- ▶ Laserleistungen (noch) begrenzt
- ▶ Aufbau:



Prinzip und Aufbau einer roten Laserdiode

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

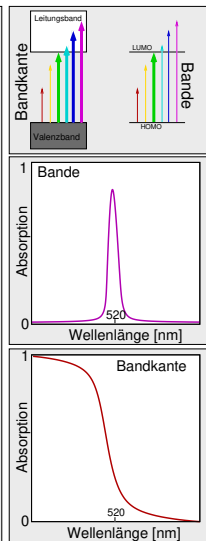
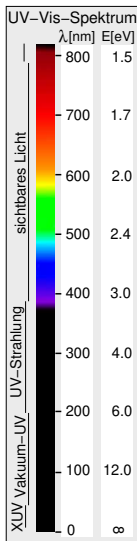
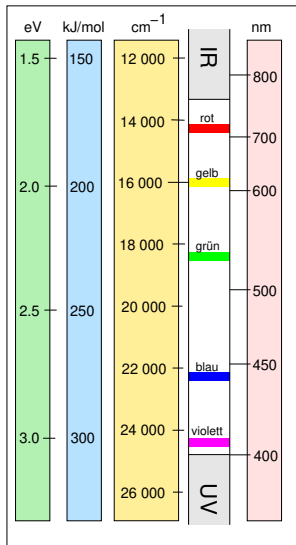
$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

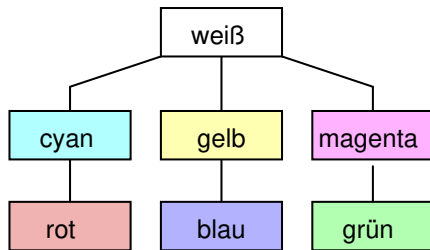
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

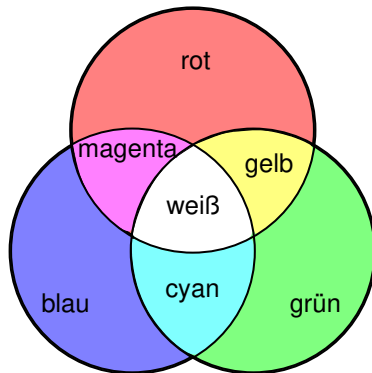
Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung





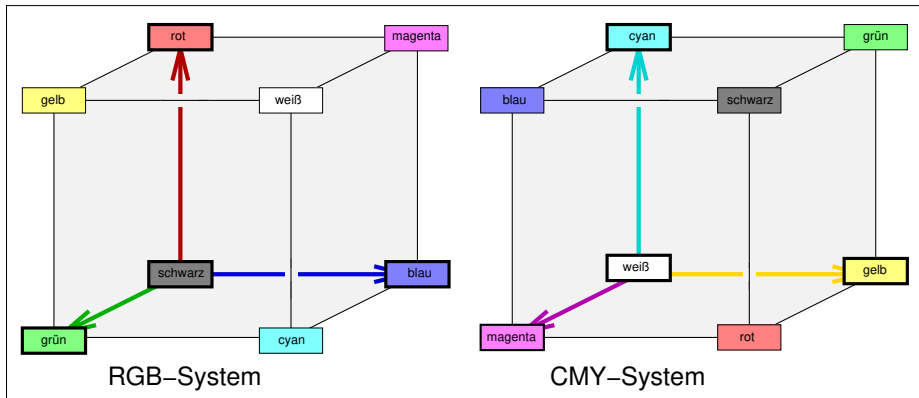
subtraktive Farbmischung



additive Farbmischung

- ▶ additiv: **BLAU** = magenta + cyan
- ▶ subtraktiv: **BLAU** = weiß – gelb

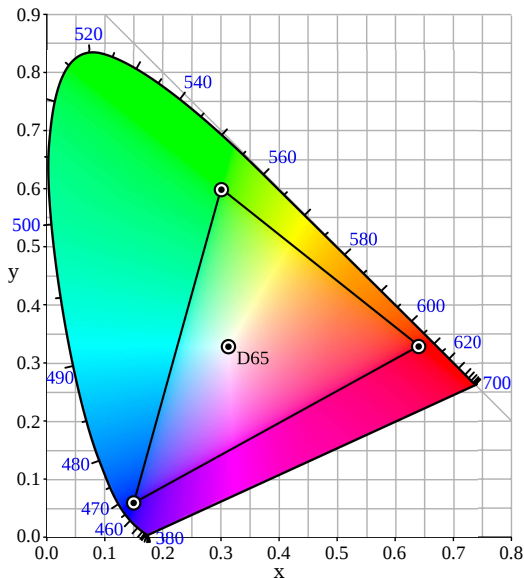
BLAU in verschiedenen Farbräumen



CIE = Commission

Internationale de l'Eclairage

- ◇ $x(\lambda)$ (rot)
- ◇ $y(\lambda)$ (grün)
- ◇ $z(\lambda)$ (blau)



① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **$d \Rightarrow d$ -Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d -Schalen (z.B. Co^{II} -Salze, Cu^{II} -Salze, Cr_2O_3)
 - ▶ Spinregel: $\Delta S = 0$ (Gesamtspin muss erhalten bleiben)
 - ▶ Paritäts/LAPORTE-Verbot: z.B. $d \rightarrow d$ - aber auch $g \rightarrow g$ -Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Metall (LM-CT) (z.B. $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$)
 - ▶ Metall $\Rightarrow$ Metall (MM-CT) (Intervalenzübergänge, z.B. Fe_3O_4 , Berliner Blau)
 - ▶ (Metall $\Rightarrow$ Ligand) (z.B. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n-}$ -Komplexe)
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Ligand (Intraligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikal-Ionen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)
..... $\downarrow$ nicht für BLAU !! $\downarrow$
- ▶ **Valenzband (VB) $\Rightarrow$ Leitungsband (LB)** Übergänge in Festkörpern ($\Delta k=0$)
 - ▶ bei Bandlücken im sichtbaren Bereich (1.6-3.1 eV) z.B. CdS (2.6 eV)
 - ▶ entspricht $L \Rightarrow M$ -CT im isolierten Molekülkomplex
- ▶ Donator-Niveaus eines Übergangsmetall-Ions $\Rightarrow$ LB des Wirtsgitters (z.B. NiTiO_3)

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

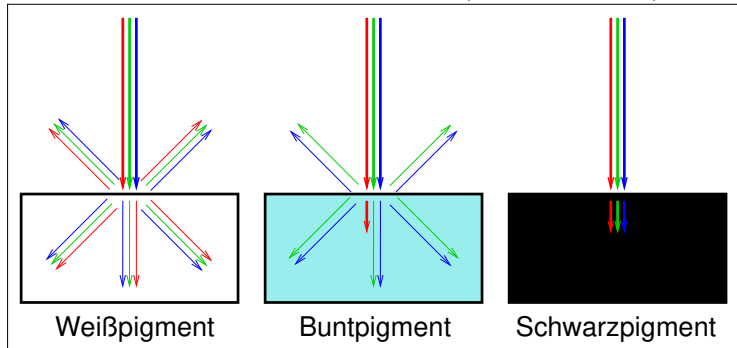
⑤ Zusammenfassung

- ▶ pigmentum (lat.): Malerfarbe
- ▶ Definition (nach DIN 55 944):

Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.
- ▶ Pigment ...
 - ▶ Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate)
 - ▶ Anwendungssystem: Öl, Lack,
 - ▶ neben Farbmitteln auch Funktionspigmente (Magnetpigmente, Korrosionsschutzpigmente)
- ▶ Bezeichnung/Klassifizierung von Pigmenten:
 - ▶ chemische Zusammensetzung (z.B. Chromatpigmente, TiO₂-Pigmente)
 - ▶ optische Wirkung (bei Farbpigmenten)
 - Buntpigmente
 - Weißpigmente
 - Schwarzpigmente
 - Glanzpigmente (Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente)
 - Aufdampfschichten
 - Lumineszenzpigmente (Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Pigmente)

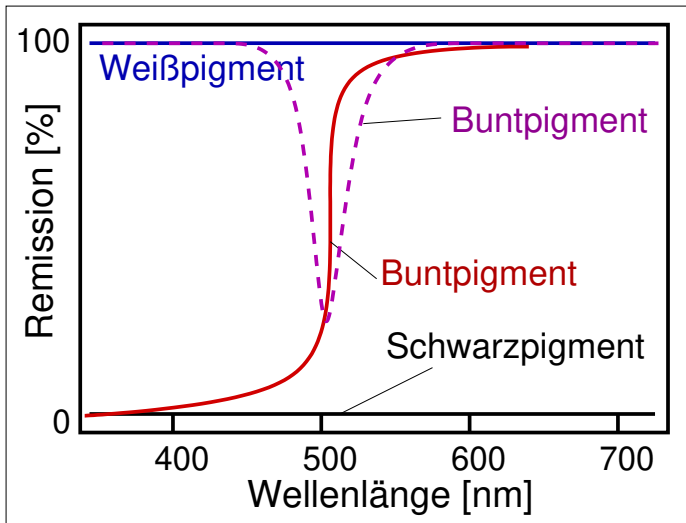
Einteilung der Farbmittel

→ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)



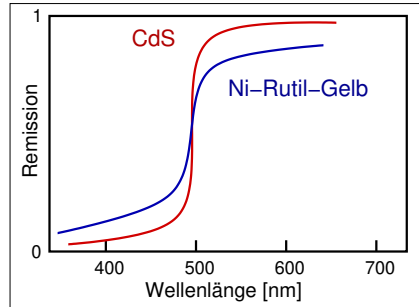
- ▶ Weißpigmente: nichtselektive Streuung
- ▶ Buntpigmente: Absorptionspigmente → subtraktive Farbmischung
- ▶ Schwarzpigmente: nichtselektive Absorption (z.B. Ruß: 99%)

- Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission



Buntpigmente

- ▶ bestimmter Farbton
- ▶ hohes Deckvermögen
- ▶ hohe Sättigung (Buntheit)
- ▶ hohe Farbstärke (Farbreinheit $\mapsto$ scharfe Absorptionskanten)

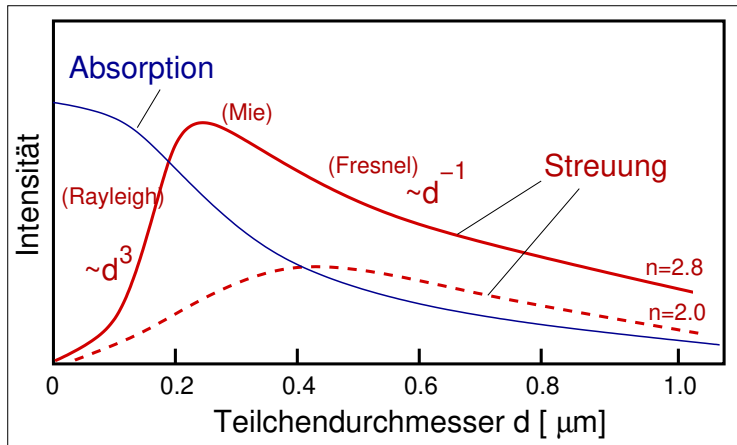


Ni-Rutilgelb



(Zn/Cd)S

- ▶ Absorption = $f(\text{Pigmentvolumenkonzentration, Teilchengröße})$
- ▶ Streuung = $f(\text{Pigmentvolumenkonzentration, Teilchengröße, Brechungsindex})$



① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

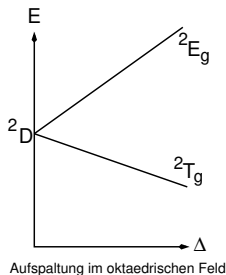
Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

- ▶ Cu(II): d^9 , JAHN-TELLER verzerrtes Oktaeder
- ▶ im idealen Oktaeder: ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$
- ▶ energetisch bei ca. 800 nm (1.55 eV)
- ▶ vgl. d^1 -Systeme nach dem Lochformalismus

$M_L \backslash M_S$	+1/2	-1/2
+2	$\uparrow$ — — — — $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$	$\downarrow$ — — — — $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$
+1	— $\uparrow$ — — — $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$	— $\downarrow$ — — — $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$
0	— — $\uparrow$ — — $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$	— — $\downarrow$ — — $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$
-1	— — — $\uparrow$ — $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$	— — — $\downarrow$ — $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$
-2	— — — — $\uparrow$ $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$	— — — — $\downarrow$ $ =2 \quad =1 \quad =0 \quad =-1 \quad =-2$

Mikrozustände von d^1



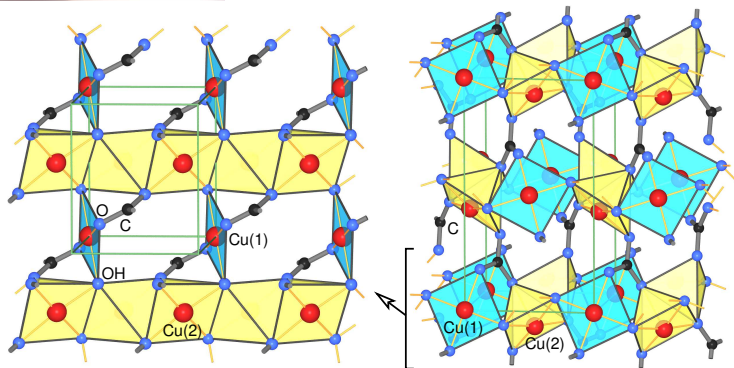
Aufspaltung des d^1 -Grundzustands 2D im oktaedrischen Ligandenfeld

Beispiel I: Azurit



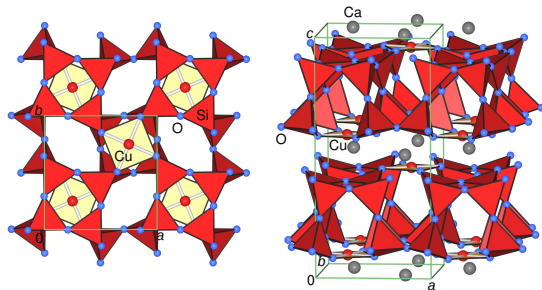
► $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (basisches Kupfercarbonat)

► **Struktur:**

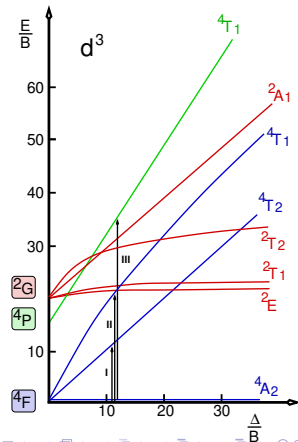
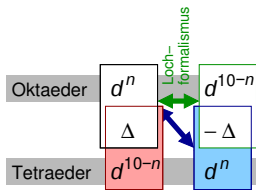
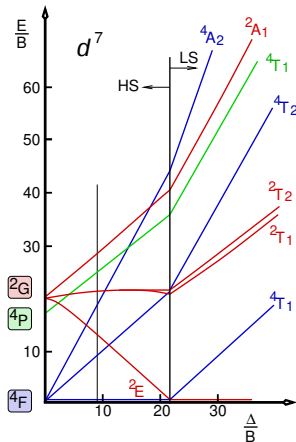


Beispiel II: Ägyptisch Blau

- ▶ Chemische Zusammensetzung: $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
- ▶ Beispiele
 - ▶ Hippo (Ägypten, 2000 v.Chr.)
 - ▶ Nofretete (ca. 1350 v. Chr.)
- ▶ Synthese
 - ▶ ca. 2500 v. Chr. in Ägypten
 - ▶ durch Glühen von CaO (Kalk), SiO_2 (Quarz) und CuO im elektrischen Ofen
- ▶ Struktur

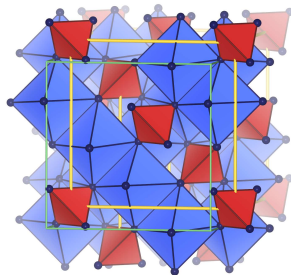
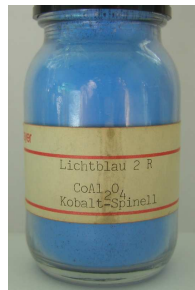


- ▶ Co^{II} : d^7 , in tetraedrischer Koordination
- ▶ $d \Rightarrow d$ -Übergänge ${}^4\text{A}_2 \Rightarrow {}^4\text{T}_1 = {}^4\text{F}_1$ (II)
- ▶ E : ca. 700 nm (1.8 eV; rot/gelb) $\mapsto$ **BLAU**
- ▶ TANABE-SUGANO-Diagramme (z.B. Co^{II} d^7 bzw. d^3 im oktaedrischen LF)



Beispiel I: THENARDS BLAU

- ▶ chemisch: CoAl_2O_4
- ▶ Farbträger: $\text{Co}^{\text{II}}-d^7$, in tetraedrischer Koordination
- ▶ erste Synthese: 1500 v. Chr. in Ägypten
- ▶ in China ab 600 n. Chr. zur Färbung von Tonwaren (Porzellan)
- ▶ 1802 durch THENARD wiederentdeckt (Video)
- ▶ bis heute wichtiges Pigment für Keramik ('Zwiebelmuster')
- ▶ wichtige keramische Farbkörper, sehr temperaturstabil (bis ca. 1500°C)
- ▶ **Struktur:** Normal-Spinell, Co^{II} in Tetraederlücken



Beispiel II: 'Smalte'

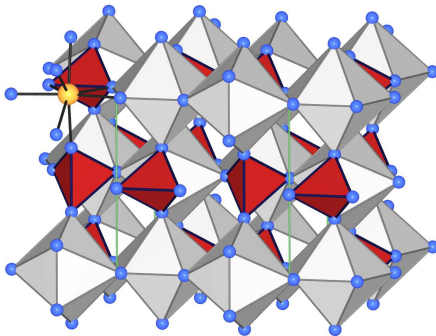
- ▶ **Smalte**: mit Co^{II} -Salzen blau gefärbtes Glas
- ▶ Synthese: aus Quarzsand, Pottasche und Co-Oxid bei ca. 1150°C
- ▶ ca. 950 v. Chr.: 22. ägyptische Dynastie
Fayencen
- ▶ ca. 1600 n. Chr.: Verwendung als Pigment für Ölfarben¹
- ▶ Nachteil: geringe Deckkraft, grobkörnig



¹Colourlex.com: Paintings by Pigments: blue

Farbträger V^{IV} : Zr-Silicat-Pigmente

- ▶ Hochtemperatur-beständige keramische Farbkörper
- ▶ auf Zirkon- $(ZrSiO_4)$ Basis



▶ Struktur:

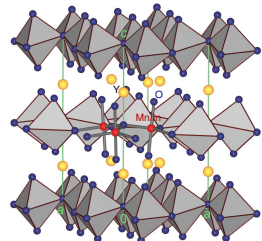
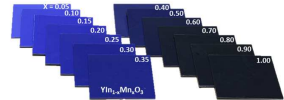
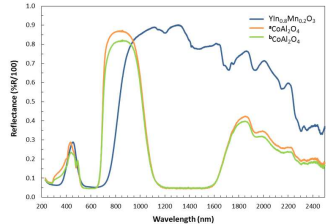
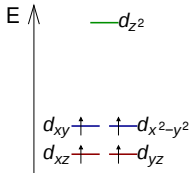
- ▶ Zr-Pr-Gelb: $(Zr, Pr^{4+})[SiO_4]$
- ▶ Zr-V-Blau: $Zr[(Si, V^{IV})O_4] \Rightarrow$
- ▶ Zr-Cd-Rot: $CdSe@Zr[SiO_4]$ (Einschluß-Pigment)

- ▶ Farbträger: $V^{IV} = d^1$ im tetraedrischen LF



Farbträger Mn^{III} : $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

- ▶ 200 Jahre nach CoAl_2O_4 erstes neues, rein anorganisches Blaupigment
- ▶ 2016 durch Zufall entdeckt
 $\mapsto$ Gruppe von Munirpallam Appadorai Subramanian ('Mas'; Oregon State Univ.) $\mapsto$ 'Oregon-Blue'
- ▶ gute thermische und UV-Stabilität
- ▶ blauer Farbträger: $\text{Mn}^{\text{III}} = d^4$ im trigonal-bipyramidalen Ligandenfeld



Struktur: LuMnO_3 -Typ ($P6_3cm$)

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

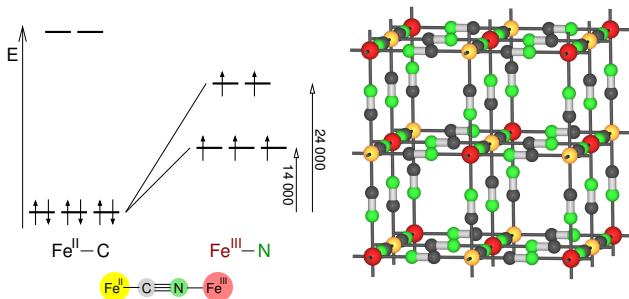
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

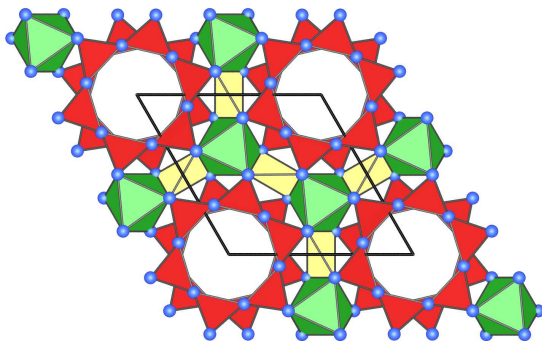
Beispiel I: Berliner Blau

- ▶ Farbigkeit durch $M \Rightarrow M\text{-CT}$ (Gemischtvalenz) (Video)
- ▶ Salze mit $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$ -Anionen (div. Gegenionen, viele H_2O -Moleküle)
- ▶ Bezeichnung: Eisen-Blau, Preußisch Blau, Pariser Blau, TURNBULL's-Blau
- ▶ Herstellung: Fällung der Fe^{II} -Salze, anschließende partielle Oxidation
- ▶ bis 180°C stabil
- ▶ Verwendung: bis heute in Druckfarben für Tiefdruck, für Lacke und zur Buntpapierherstellung
- ▶ Struktur des Anions



Beispiel II: Aquamarin

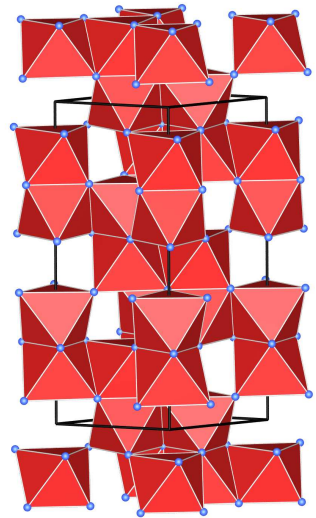
- ▶ Wirtsgitter: Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
- ▶ Farbigkeit durch $\text{Fe}^{2+/3+}$ analog wie bei Berliner Blau
- ▶ als Schmuckstein seit 1848 synthetisch hergestellt¹
(Flux-Methode, z.B. aus MoO_3 -Schmelze)
- ▶ **Struktur** des Wirtsgitters



¹ s. AC-III-'Vorlesung' am 6.12.24

Beispiel III: Saphir

- ▶ Wirtsgitter: Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ▶ Fe^{2+} und Ti^{4+} auf Al^{3+} -Positionen
- ▶ Farbigkeit durch Gemischtvalenz ($M \Rightarrow M\text{-CT}$):
 $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Ti}^{3+}$
- ▶ synthetische Herstellung nach VERNEUILL¹



Struktur des Wirtsgitters

¹ s. AC-III-'Vorlesung' am 6.12.24

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

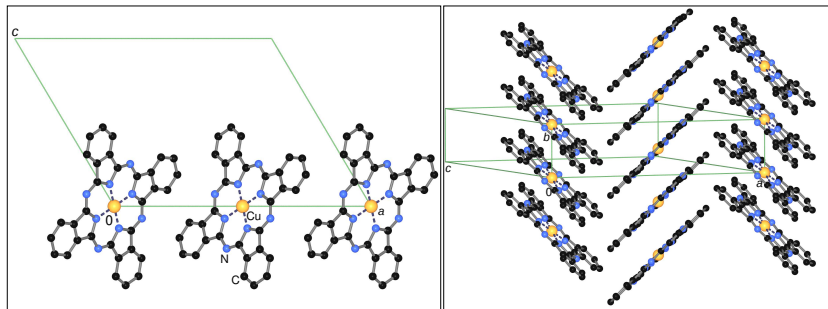
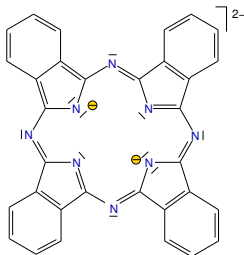
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

Phthalocyanine

- ▶ $\pi \Rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Ligand
- ▶ im Kristall bei M^{2+}
 - ↳ neutrale Stapel
 - ↳ echtes Pigment
- ▶ Kristallstruktur von Cu^{II} -Phthalocyanin ↓



① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

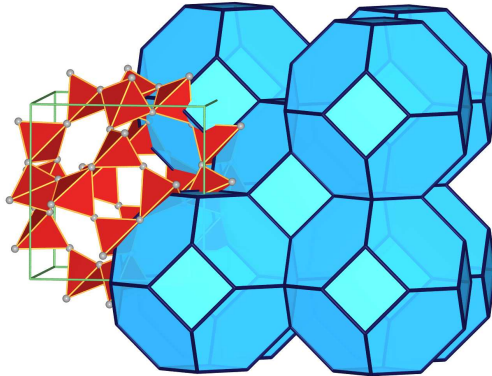
Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

- ▶ Chemische Zusammensetzung: $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}][\text{S}_x]$ ($x = 2, 3, 4$)
- ▶ Gewinnung/Bedeutung
 - ▶ früher: natürliche Vorkommen in Afghanistan (sehr wertvoll!)
 - ▶ ca. 1825: erste synthetische Ultramarine
 - ▶ bis heute wichtiges Pigment für Kunststoffe, Lacke, Farben, Papier, Kosmetik



- ▶ Sodalith-Gerüst = Alumosilicat-Polyanion $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3-}$
- ▶ Strukturen: Abbildungen der Anionen-Struktur
 - ▶ mit $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern
 - ▶ mit β -Käfigen (Si-Atome als Polyederecken)

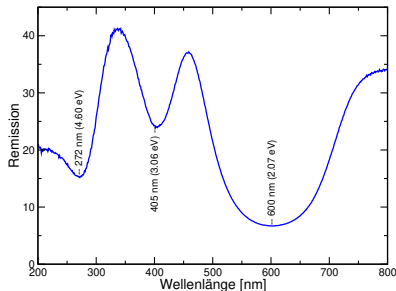


► Farbträger: Radikal-Anionen $[S_x]^-$

$x=2$ $[S_2]^-$: gelbgrün

$x=3$ $[S_3]^-$: blau

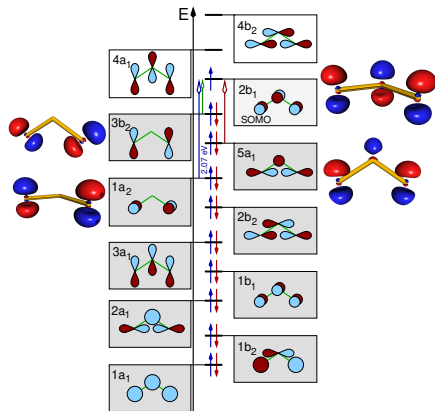
$x=4$ $[S_4]^-$: rot-violett



UV/VIS-Spektrum von $[S_3]^-$ *

► Übergänge (in 2b_1 /SOMO)

- $^2b_2 \Rightarrow ^2b_1$, aber: Symmetrieverboten
- $^2a_1 \Rightarrow ^2b_1$, kleines Übergangsmoment
- $^2a_2 \Rightarrow ^2b_1$, stark, 2.07 eV (600 nm)



vereinfachtes MO-Schema von $[S_3]^-$

(MOs aus Orca-Rechnung, E nicht massstabsgetreu)

*Danke an T. Segerer, AGP WS 24/25

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

- ▶ Emissions-BLAU: Aussenden von Strahlung mit $\lambda \approx 450 \text{ nm}$
 - ▶ Flammenfärbung (thermische Anregung)
 - ▶ LEDs (elektrische Anregung)
 - ▶ Leuchtstoffe (optische Anregung im UV-Bereich)
- ▶ Absorptions-BLAU: Übergänge im roten-gelben Spektralbereich $\mapsto$ BLAU 'bleibt übrig'
- ▶ Pigmente (selektive Absorption von Festkörper-Partikeln)
- ▶ Farbträger
 - ▶ $d \Rightarrow d$ -Übergänge in Co(II), Cu(II), V(IV), Mn(III)
 - ▶ $M \Rightarrow M$ -CT-Übergänge in gemischtvalenten Verbindungen
 - ▶ $\pi \Rightarrow \pi^*$ im Liganden, auch in Pigmenten (nicht nur bei Farbstoffen)
 - ▶ Spin-erlaubte Übergänge in Radikalen (Ultramarine)

- ▶ G. Pfaff: Inorganic Pigments, DeGruyter (2017).
(sehr schönes und aktuelles Buch zu Pigmenten)
- ▶ G. Buxbaum, G. Pfaff (ed.): Industrial Inorganic Pigments, Wiley (2008).
- ▶ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH
(div. Aufsätze zu einzelnen Pigmenten, ab 1.1.25 wieder Online über DBIS)
- ▶ G. Steffen, Farbe und Lumineszenz von Mineralien, Enke (2000).
(gut lesbares Büchlein für mineralogisch Interessierte)
- ▶ A. R. West: Solid State Chemistry and Its Applications, Wiley (2014).
- ▶ W. Moore: Der feste Zustand, Vieweg (1977).
(gut verständliche Kapitel zu Lasern, z.B. Rubin)
- ▶ Vorlesung **Methoden der Anorganischen Chemie**
(besonders Kapitel zu UV/VIS-Spektroskopie)
- ▶ **Colourlex.com: Pigment Analysis of Paintings**
(tolle Web-Seite für die Freunde der darstellenden Kunst)



DANKE!