

BLAU

Farbstoffe – Pigmente – Leuchtstoffe – Laser

LA-FP, 3.2011, C.R.



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

BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

Exkurs: Pigmente

Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

Zusammenfassung

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

BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

Exkurs: Pigmente

Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

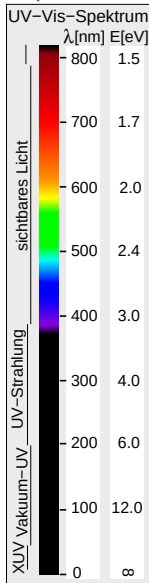
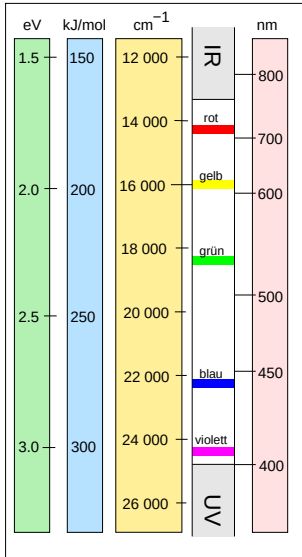
L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

Zusammenfassung

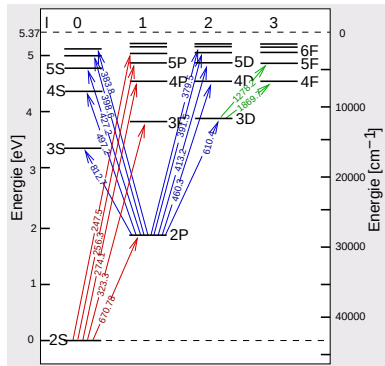
BLAU durch Emission (Energien)



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

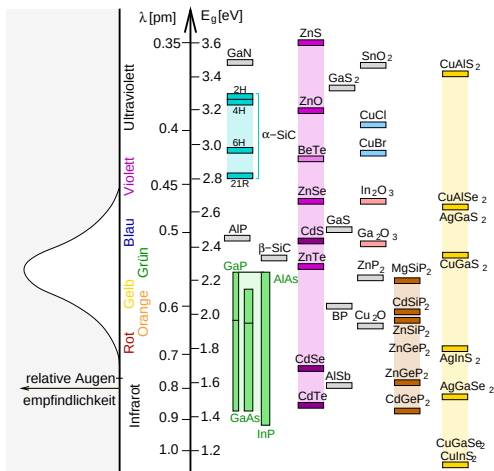
Flammenfärbung: Beispiel Caesium

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



Übergänge im Lithium-Atom

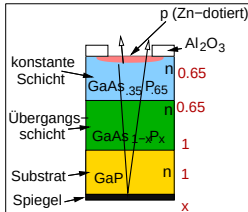
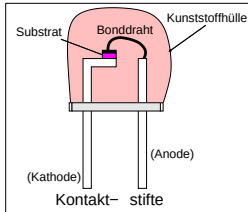
LED: Emission durch Stromfluss



Bandlücken von Halbleitermaterialien

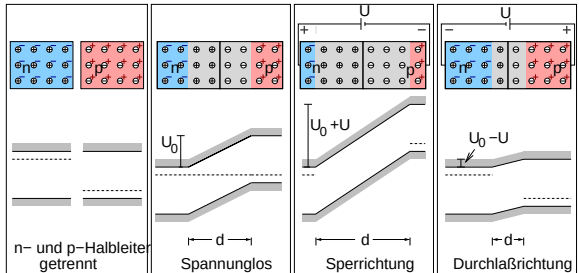
- Population des Leitungsbands eines Halbleiters durch angelegte Spannung
- Auswahlregel $\Delta k=0$ (direkte Bandlücke)
- Materialien mit passender Bandlücke für **BLAU**
 - SiC: erste kommerzielle blaue LED, geringe Effizienz
 - ZnSe: nie bis zur kommerziellen Reife entwickelt
 - InGaN/GaN: UV – violett – blau – grün (je nach In-Gehalt) (InN: 0.7 eV; GaN: 3.4 eV)

LED



Aufbau einer roten LED

- **Light Emitting Diodes**
- pn-Halbleiterdiode, in Durchlassrichtung verschaltet



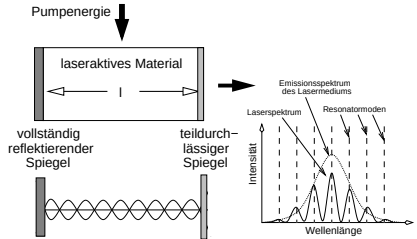
pn-Übergang (Dioden)

Leuchtstoffe

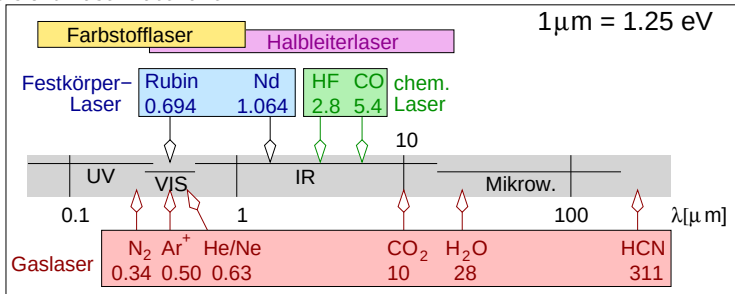
- ▶ z.B. in Leuchtstoffröhren (Anregung durch UV-Strahlung)
- ▶ **BLAU**: 'BAM' = Eu^{2+} -dotiertes Ba-Mg-Aluminat $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$
- ▶ Struktur des Wirtsgitters: β -Alumina
- ▶ Emissionsspektrum von Eu^{2+} (fd-Bande): $4f^7 \longrightarrow 4f^6 5d^1$
- ▶ ca. 420 - 440 nm

Laser: Prinzip

LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation



Übersicht Lasermaterialien



Festkörperlaser

- ▶ Rubin-Laser: Cr^{3+} in Korund, 3-Niveau-Laser
- ▶ BLU(E)-Ray Discs ?
 - ▶ kürzere Wellenlänge $\mapsto$ höhere Datendichten

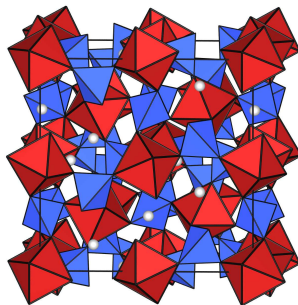
Festkörperlaser

- ▶ Rubin-Laser: Cr^{3+} in Korund, 3-Niveau-Laser
- ▶ BLU(E)-Ray Discs ?
 - ▶ kürzere Wellenlänge $\mapsto$ höhere Datendichten
- ▶ frequenzverdoppelte IR-Laser meist mit Nd^{3+} -Ionen, z.B.
 - ▶ Nd:YAG (946 nm $\mapsto$ 473 nm)
 - ▶ Nd:YVO₄ (914 nm $\mapsto$ 457 nm)
- ▶ NLO-Materialien für Frequenzverdoppelung (z.B. BiB₃O₆, BIBO)
- ▶ $f \mapsto f$ -Übergänge in Nd^{3+}

Wirtsgitter: Granate

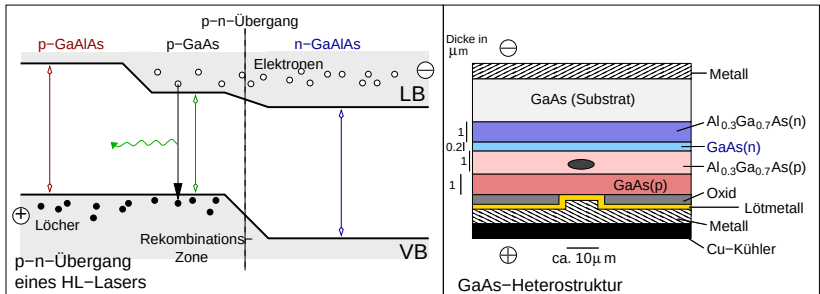
	A ₃	B ₂	C ₃	Magnetismus
Grossular	Ca ₃	Al ₂	Si ₃	-
Uvarovit	Ca ₃	Cr ₂	Si ₃	-
Andradit	Ca ₃	Fe ₂	Si ₃	-
YIG	Y ₃	Fe ₂	Fe ₃	ferrimagnetisch
YAG	Y ₃	Al ₂	Al ₃	

- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ **Struktur:**
 - ▶ AlO_6 -Oktaeder; SiO_4 -Tetraeder
 - ▶ fast linear über O-Liganden verknüpft $\mapsto$ guter Superaustausch



Halbleiter(Dioden)-Laser

- ▶ stimulierte Emission von Photonen im pn-Übergang
- ▶ angeregt durch elektrischen Strom
- ▶ vor allem IR-Bereich, VIS außer rot noch teuer
- ▶ Aufbau:



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

BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

Exkurs: Pigmente

Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

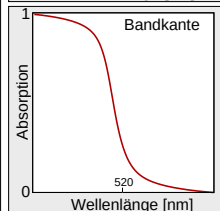
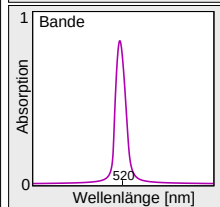
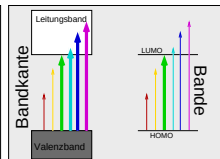
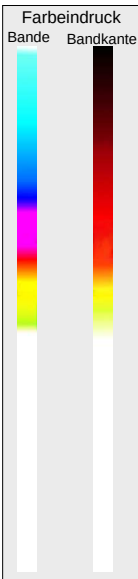
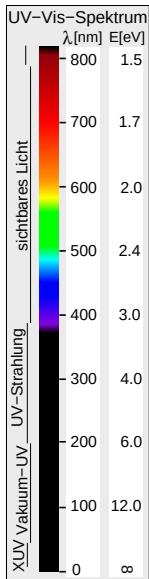
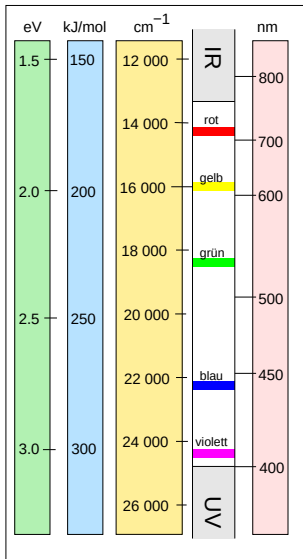
L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

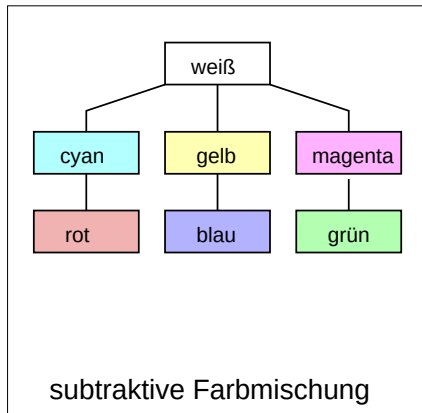
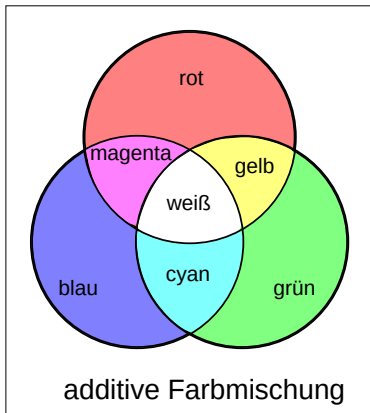
Farbträger Radikal-Ionen

Zusammenfassung

Energien – Farben

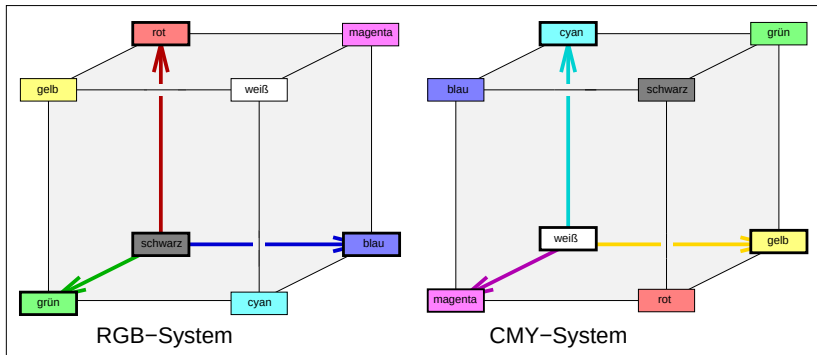


BLAU durch Farbmischung



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

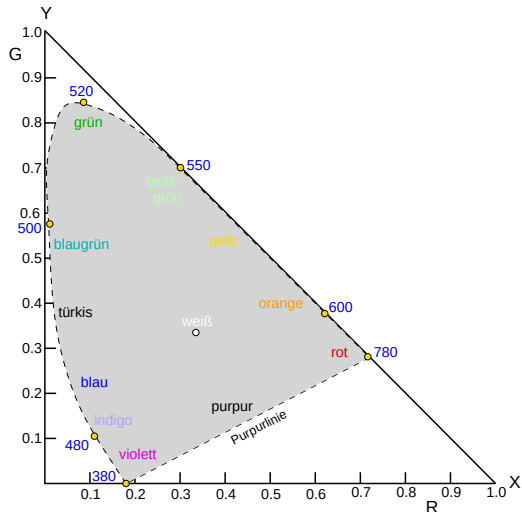
BLAU in verschiedenen Farbräumen



BLAU im CIE-Farbraum

CIE = Commission
Internationale de l'Eclairage

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



Farbzentren in NaCl, Na in Ammoniak

- ▶ ge'trapte' Elektronen
- ▶ Farbträger: Elektronen im Potential von NH_3 -Liganden bzw. Na^+
- ▶ breite Absorption: 650 - 1100 nm (gelb-rot) $\mapsto$ BLAU



Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-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-d- aber auch g-g-Übergänge verboten

Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-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-d- aber auch g-g-Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Metall (LMCT) ($[\text{CrO}_4]^{2-}$)
 - ▶ Metall $\Rightarrow$ Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe_3O_4 , Berliner Blau)
 - ▶ (Metall $\Rightarrow$ Ligand) (z.B. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n+}$ -Komplexe)
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Ligand (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)

Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-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-d- aber auch g-g-Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Metall (LMCT) ($[\text{CrO}_4]^{2-}$)
 - ▶ Metall $\Rightarrow$ Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe_3O_4 , Berliner Blau)
 - ▶ (Metall $\Rightarrow$ Ligand) (z.B. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n+}$ -Komplexe)
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Ligand (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikationen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)

Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-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-d- aber auch g-g-Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Metall (LMCT) ($[\text{CrO}_4]^{2-}$)
 - ▶ Metall $\Rightarrow$ Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe_3O_4 , Berliner Blau)
 - ▶ (Metall $\Rightarrow$ Ligand) (z.B. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n+}$ -Komplexe)
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Ligand (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikationen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)
- ▶ **Valenzband (VB) $\Rightarrow$ Leitungsband (LB)** Übergänge in Festkörpern ($k=0$)
 - ▶ bei Bandlücken im sichtbaren Bereich (1.6-3.1 eV) z.B. CdS (2.6 eV)
 - ▶ entspricht $\text{L} \Rightarrow \text{M-CT}$ im isolierten Molekülkomplex

Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-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-d- aber auch g-g-Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Metall (LMCT) ($[\text{CrO}_4]^{2-}$)
 - ▶ Metall $\Rightarrow$ Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe_3O_4 , Berliner Blau)
 - ▶ (Metall $\Rightarrow$ Ligand) (z.B. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n+}$ -Komplexe)
 - ▶ Ligand $\Rightarrow$ Ligand (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikationen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)
- ▶ **Valenzband (VB) $\Rightarrow$ Leitungsband (LB)** Übergänge in Festkörpern ($k=0$)
 - ▶ bei Bandlücken im sichtbaren Bereich (1.6-3.1 eV) z.B. CdS (2.6 eV)
 - ▶ entspricht $\text{L} \Rightarrow \text{M-CT}$ im isolierten Molekülkomplex
- ▶ Donator-Niveaus eines Übergangsmetallions $\Rightarrow$ LB des Wirtsgitters (z.B. NiTiO_3)

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

BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

Exkurs: Pigmente

Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

Zusammenfassung

Pigmente: Definition/Klassifizierung

- ▶ 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.

Pigmente: Definition/Klassifizierung

- ▶ 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)

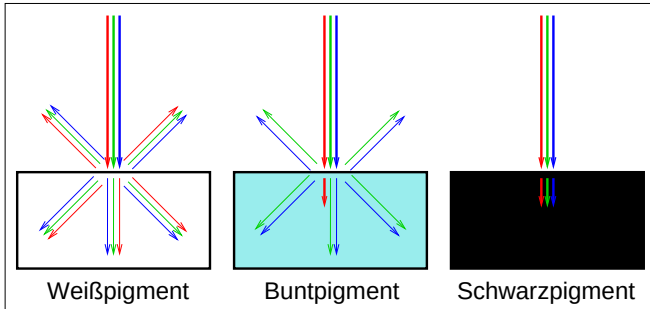
Pigmente: Definition/Klassifizierung

- ▶ 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, TiO_2 -Pigmente)
 - ▶ optische Wirkung (bei Farbpigmenten)
 - ▶ Buntpigmente
 - ▶ Weißpigmente
 - ▶ Schwarzpigmente
 - ▶ Glanzpigmente (Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente)
 - ▶ Aufdampfschichten
 - ▶ Lumineszenzpigmente (Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Pigmente)

Einteilung der Farbmittel

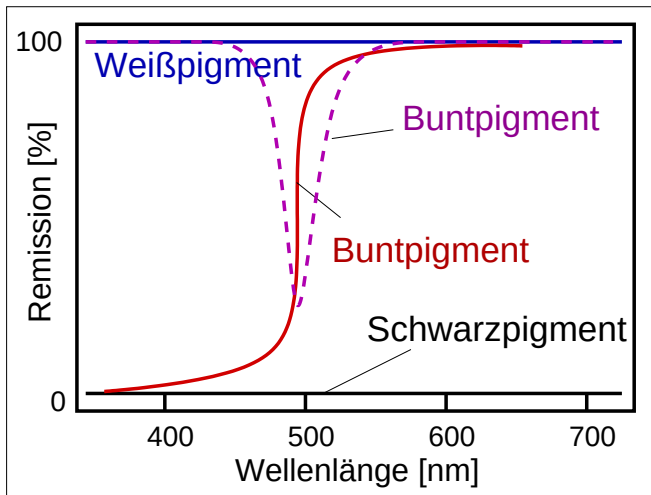
↳ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)



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

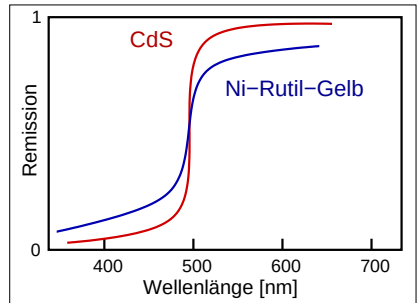
Schwarz/Weiß/Bunt ?

- Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission



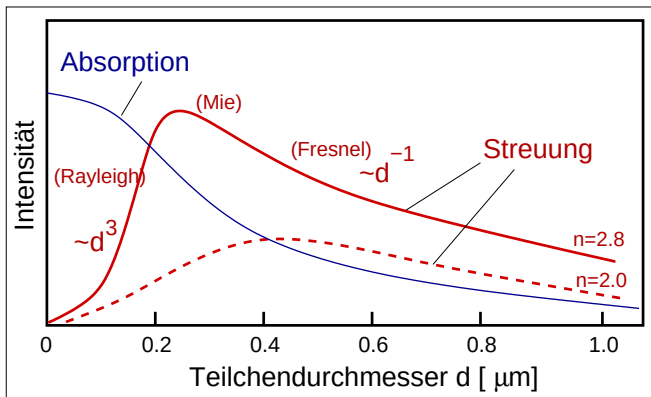
Buntpigmente

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



Teilchengröße: Absorption/Streuung

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



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

BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

Exkurs: Pigmente

Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

L-L-Übergänge

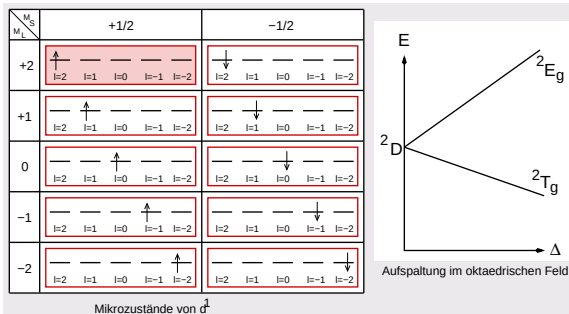
Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

Zusammenfassung

Farbträger Cu(II)

- ▶ Cu(II): d^9 , Jahn-Teller verzerrtes Oktaeder
- ▶ im idealen Oktaeder: ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$
- ▶ energetisch bei ca. $12\,500\text{ cm}^{-1}$
- ▶ vgl. d^1 -Systeme nach dem Lochformalismus



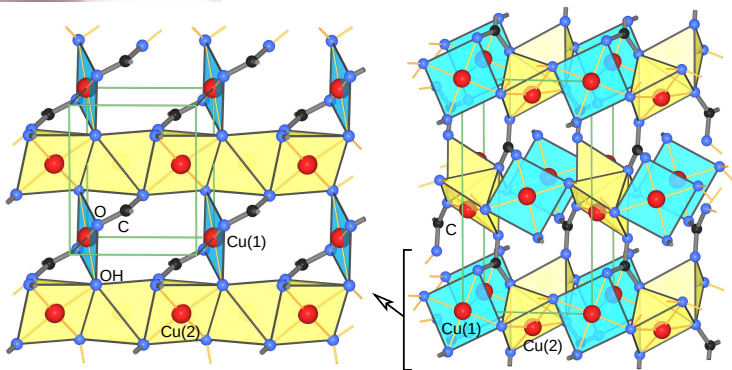
Aufspaltung des d^1 -Grundzustands 2D im oktaedrischen Ligandenfeld

Azurit



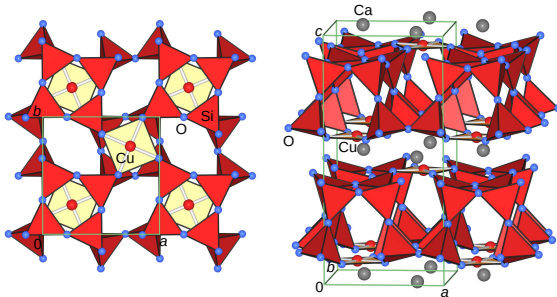
► $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (basisches Kupfercarbonat)

► Struktur:



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

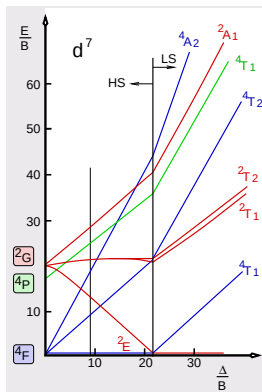


Farbträger Co(II)

- ▶ Farbträger: Co(II) (d^7 , in tetraedrischer Koordination)
- ▶ $d \Rightarrow d$ -Übergänge ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$
- ▶ energetisch bei ca. $13\,000\text{ cm}^{-1}$ (rot/gelb) $\mapsto$ BLAU

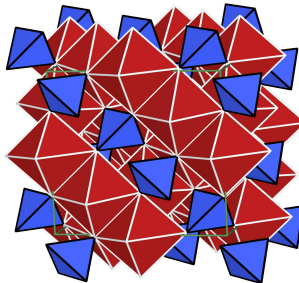
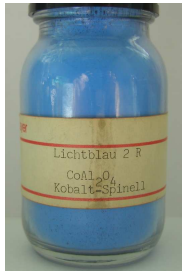
Farbträger Co(II)

- ▶ Farbträger: Co(II) (HS- d^7 , in tetraedrischer Koordination)
- ▶ $d \Rightarrow d$ -Übergänge ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$
- ▶ energetisch bei ca. $13\,000\text{ cm}^{-1}$ (rot/gelb) $\mapsto$ **BLAU**
- ▶ Tanabe-Sugano-Diagramme (Co(II) im oktaedrischen (!) LF)



Thenard's Blau

- ▶ chemisch: CoAl_2O_4
- ▶ Farbträger: Co(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 Thenards wiederentdeckt
- ▶ bis heute wichtiges Pigmente für Keramik (Zwiebelmuster)
- ▶ wichtige keramische Farbkörper, da sehr temperaturstabil (bis ca. 1500°C)
- ▶ Struktur: **Normal-Spinell**, Co(II) in Tetraederlücken



Smalte



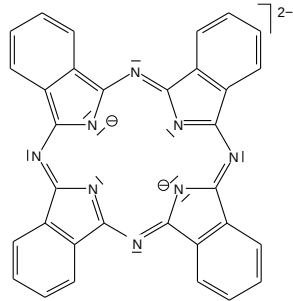
- ▶ **Smalte**: mit Co(II)-Salzen blau gefärbtes Glas
- ▶ Synthese: aus Quarzsand, Pottasche und Co-Oxid bei ca. 1150°C
- ▶ ca. 100 v. Chr.: römisch-ägyptische **Fayencen**
- ▶ ca. 1600 n. Chr.: Verwendung als Pigment für Ölfarben
- ▶ Nachteil: geringe Deckkraft, grobkörnig

Zr-Silicat-Pigmente

- ▶ Hochtemperatur-beständige keramische Farbkörper
- ▶ auf Zirkon-(ZrSiO_4) Basis
 - ▶ Zr-Pr-Gelb: $(\text{Zr}, \text{Pr}^{4+})[\text{SiO}_4]$
 - ▶ Zr-V-Blau: $\text{Zr}[(\text{Si}, \text{V}^{+IV})\text{O}_4]$
 - ▶ Zr-Cd-Rot: $\text{Zr}[\text{SiO}_4]/\text{CdSe}$ (Einschluß-Pigment)
- ▶ blauer Farbträger: $\text{V}^{IV} = d^1$ im tetraedrischen LF

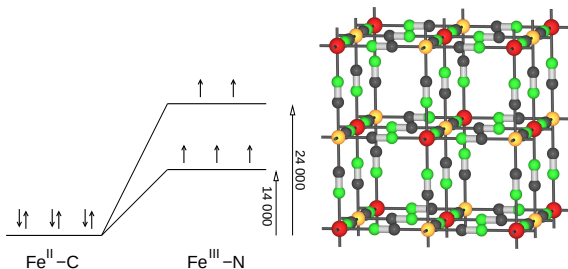
Phthalocyanine

- ▶ $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Ligand
- ▶ im Kristall bei M^{2+} neutrale Stapel $\mapsto$ echtes Pigment



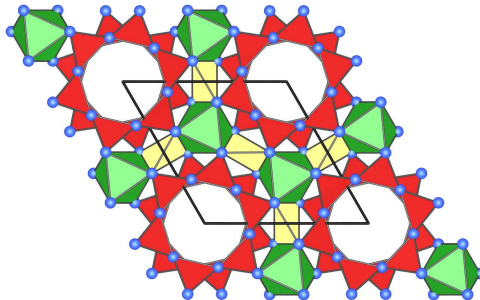
Berliner Blau

- ▶ Farbigkeit: Gemischtvalenz ($M \Rightarrow M-CT$)
- ▶ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ genauer: $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot n H_2O$; $n = 14-16$
- ▶ Bezeichnung: Eisen-Blau, Preußisch Blau, Pariser Blau, Turnbells Blau
- ▶ Herstellung über Fällungsreaktionen von $Fe(II)$ und anschließende partielle Oxidation
- ▶ bis $180^\circ C$ stabil
- ▶ Verwendung bis heute in Druckfarben für Tiefdruck, für Lacke und zur Buntpapierherstellung
- ▶ **Struktur** des Anions



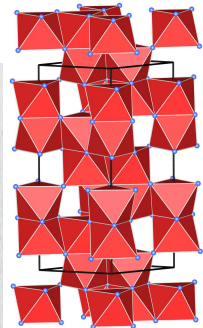
Aquamarin

- ▶ 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 hergestellt (Flux-Methode, z.B. aus MoO_3 -Schmelze)
- ▶ **Struktur** des Wirtsgitters



Saphir

- ▶ Wirtsgitter: Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ▶ Farbigkeit durch Gemischtvalenz ($\text{M} \Rightarrow \text{M-CT}$):
$$\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Ti}^{3+}$$
- ▶ **Struktur** des Wirtsgitters
- ▶ synthetische Herstellung nach Verneuil



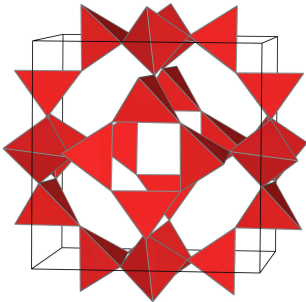
Ultramarine/Lapis-Lazuli

- ▶ Fotografien des Minerals: [Bild 1](#), [Bild 2](#)
- ▶ 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 Pigmente für Kunststoffe, Lacke, Farben, Papier, Kosmetik



Ultramarine/Lapis-Lazuli: Struktur

- ▶ Sodalith-Gerüst
- ▶ **Alumosilicat-Teilverband** $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3-}$ (Darstellung mit SiO_4 -Tetraedern)
- ▶ β -Käfige (Si-Atome als Polyederecken)

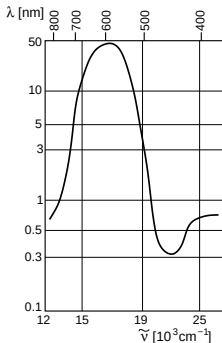


Ultramarine/Lapis-Lazuli (Forts.)

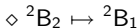
Farbtr.: Radikal-A.

$[S_x]^-$

- ▶ $[S_2]^-$: gelbgrün
- ▶ $[S_3]^-$: blau
- ▶ $[S_4]^-$: rot-violett

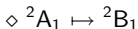


Übergänge:



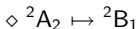
(aber:

Symmetrieverboten)

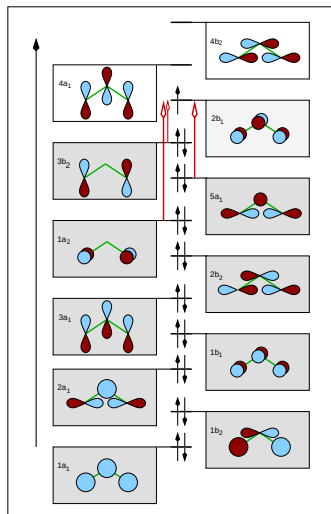


(aber: sehr kleines

Übergangsmoment)



(stark, $17\,000\text{ cm}^{-1} = 600\text{ nm}$)



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

BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

Exkurs: Pigmente

Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

Zusammenfassung

Zusammenfassung

- ▶ Emissions-BLAU: Aussenden von Strahlung mit $\lambda \approx 450\text{nm}$
- ▶ Beispiele: Flammenfärbung (thermische Anregung), LEDs (elektrische Anregung), Leuchtstoffe (optische Anregung im UV-Bereich)
- ▶ Absorptions-BLAU: Übergänge im roten-gelben Spektralbereich $\mapsto$ BLAU 'bleibt übrig'
- ▶ Farbträger: Elektronen, d-d-Übergänge in Co(II), Cu(II), V(IV)
- ▶ Gemischtvalenz (M-M-CT-Übergänge)
- ▶ L- π - π^* , auch in Pigmenten (nicht nur bei Farbstoffen)
- ▶ Spinerlaubte Übergänge in Radikalen (Ultramarine)

Literatur

- ▶ A. R. West: Solid State Chemistry and Its Applications, Wiley 1984 (das deutsche ist nur teilweise identisch)
- ▶ Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (div. schöne Aufsätze zu einzelnen Pigmenten) (Online über DBIS)
- ▶ G. Buxbaum, G. Pfaff (ed.): Industrial Inorganic Pigments, Wiley VCH, 2008. (sehr gut verständliches und aktuelles Buch zu Pigmenten).
- ▶ W. Göpel, Chr. Ziegler: Einführung in die Materialwissenschaften, Teubner 1996.
- ▶ W. Moore: Der feste Zustand, Vieweg 1977. (gut verständliche Kapitel zu Lasern (Rubin) und Halbleitern, allerdings nicht sehr aktuell)
- ▶ G. Steffen, Farbe und Lumineszenz von Mineralien, Enke (2000). (sehr gut verständliches Büchlein für mineralogisch interessierte).
- ▶ Vorlesung *Methoden der Anorganischen Chemie* auf Web-Server ruby... (besonders Kapitel zu UV/VIS-Spektroskopie)



DANKE!