

**Materialwissenschaftliches Praktikum
5. Semester**



FH MÜNSTER
University of Applied Sciences

CIW

FB Chemieingenieurwesen
Department of Chemical Engineering

Fachbereich Chemieingenieurwesen
Labor für Anorganische Chemie
und Angewandte Materialwissenschaft

Praktikum Funktionsmaterialien Versuch V3

Ägyptischblau Ein historisches Pigment als NIR-Emitter

Version 09/2019

Synthese und Charakterisierung von Ägyptischblau $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Historie und Verwendung

Der Zugang zu farbigen Pigmenten war seit frühester Zeit eine bedeutende Fragestellung der Menschheit, sei es, um zu kommunizieren, oder sei es, um sich künstlerisch auszudrücken. In prähistorischer Zeit waren lediglich die sogenannten Erdfarben (Ocker, Umbra, Zinnober etc.), sowie rot (Blut) und grün (Pflanzengrün) bekannt. Bedeutende prähistorische Höhlenmalereien finden sich in Altamira, Spanien oder in Lascaux, Frankreich. Dagegen waren blaue Pigmente unbekannt, wobei die Beobachtung des blauen Himmels sowie des blauen Meerwassers der Farbe Blau durch ihre Unzugänglichkeit eine göttliche Bedeutung verlieh.

In der frühen Antike konnte dann die Farbpalette durch das blaue Mineral Lapislazuli $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_{12})(\text{S},\text{SO}_4,\text{Cl})$, das in der Provinz Badachschan im heutigen Afghanistan abgebaut wurde, erweitert werden. Das dort gewonnene Lapislazuli gelangte als Handelsgut in Form von unbearbeiteten Blöcken und geschliffenen Schmuckperlen in weit entfernte Regionen Asiens. Für das alte Reich Ägyptens ist der Import seit der 1. Dynastie um ca. 3000 v. Chr. nachgewiesen. Als blaues (himmlisches) Pigment hatte Lapislazuli bereits im Altertum eine immaterielle, symbolisch aufgeladene Bedeutung und trat somit in Pharaonengräbern regelmäßig auf.

Die Verwendung von Ägyptischblau $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ist seit dem Ende der 1. Dynastie um ca. 2900 v. Chr. belegt, wobei das Pigment von der 4. Dynastie (2600 v. Chr.) bis zur ptolemäisch-römischen Zeit im 1. Jahrhundert v. Chr. weite Verbreitung fand. Im antiken China ist seit dem 11. Jahrhundert v. Chr. das chemisch verwandte Pigment Hanblau $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ bekannt.

Die farbgebende Komponente ist in beiden Pigmenten das Übergangsmetallkation Cu^{2+} , das als Kation mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^9$ in einer geeigneten kristallographischen Umgebung eine breite Absorptionsbande im grünen bis roten Spektralbereich aufweist, so dass die Komplementärfarbe blau beobachtet wird. Die Cu^{2+} -Ionen sind in dem Schichtsilikat quadratisch-planar koordiniert (Schönfliessymbol D_{4h}), in der die Kristallfeldaufspaltung zu vier Kristallfeldkomponenten (Grundterm: B_{1g} , angeregte Terme: B_{2g} , E_g , A_{1g}) führt.

Zur Darstellung von Ägyptischblau wurde in der Antike eine Mischung aus Quarzsand, Kalk, Natron (NaHCO_3) sowie einer Kupferquelle bei etwa 850 – 1000 °C kalziniert. Hierbei wirkte das Natron als Flussmittel, so dass aus der Schmelze das blaue silikatische Pigment auskristallisierte. Die moderne Synthese, die im Rahmen dieses Versuchs durchgeführt werden soll, ist hieran angelehnt. Allerdings wird anstelle von Natron als Flussmittel Kochsalz (NaCl) verwendet, da Chloride Kationendefekte in Oxiden erzeugen. Dadurch wirkt Natriumchlorid nicht nur als Schmelzsatz sondern trägt auch zur Erhöhung der Kationenleitfähigkeit bei, wodurch ein homogeneres Produkt erreicht wird.

Literatur

- [1] G.D. Hatton, A.J. Shortland, M.S. Tite, J. Archaeological Science **35** (2008) 1591
- [2] G. Accorsi, G. Verri, M. Bolognesi, N. Armaroli, C. Clementi, C. Miliani, A. Romani, Chem. Commun. (2009) 3392
- [3] Y.-J. Lie, S. Ye, C.-H. Wang, X.-M. Wang, Q.-Y. Zhang, J. Mater. Chem. C **2** (2014) 10395
- [4] Y. Chen, M. Kann, Q. Sun, P. Jena, J. Phys. Chem. Lett. **7** (2016) 399

Versuchsdurchführung

Chemikalien

Kupferpulver (Cu)	M = 63,55 g/mol
Quarzmehl (SiO ₂)	M = 60,08 g/mol
Calciumcarbonat (CaCO ₃)	M = 100,09 g/mol
Natriumchlorid „Kochsalz“ (NaCl)	M = 58,44 g/mol
Konzentrierte Salzsäure (HCl)	M = 36,5 g/mol

Synthesevorschrift

Die Einwaage der Edukte erfolgt stöchiometrisch bei einer gewünschten Stoffmenge des Endproduktes von 0,01 mol. Diese werden unter Zugabe von etwas Aceton und 200 mg NaCl als Flussmittel im Achatmörser unter dem Abzug verrieben und nach vollständigem Trocknen in einen Porzellantiegel überführt. Mit einer Aufheizrate von 3 °C / min. auf 850 °C und einer Haltezeit von 12 h findet die Phasenbildung von Cuprorivaite statt. Um unerwünschte Nebenphasen zu entfernen, ist es erforderlich, das gemörserte Pulver ca. 10 min. in heißer HCl (HCl : H₂O = 70 : 30) unter Rühren zu behandeln. Es wird abfiltriert und mit dest. H₂O neutral gewaschen, zum Schluss noch einmal mit Ethanol zur schnelleren Trocknung.

Charakterisierung

1. Überprüfung der Phasenreinheit mittels Röntgendiffraktometrie (siehe Referenz unten)
2. Ermittlung der Partikelgröße am Sympatec Partikelsizer
3. Messung eines Emissionsspektrums von 800 – 1000 nm mit einer anorganischen LED im orange-roten Spektralbereich als Anregungsquelle.
4. Aufnahme eines Reflexionsspektrums und eines Fotos des Pigments

