

Schwarze Pigmente

Am Ende der chemischen Analytik ?!

Annika Herbst
2006



Allgemeines zu schwarzen Pigmenten

- „Wie bemerkt wurde, mußst du mit dem Zeichnen den Anfang machen“ Cennino Cennini
- Ältesten Darstellungen bekannt als Höhlenmalerei mit Kreide und Holzkohle ausgeführt
- Schwarze Farbtöne enthalten nicht immer „Reinschwarz“, sondern die tiefschwarze Tönung entsteht immer erst in Verbindung mit weißen, blauen, grünen Pigmenten

Einteilung der schwarzen Pigmente

A: Künstliche und natürliche, kohlenstoffhaltige Pigmente:

Flammruss, Rebschwarz, Beinschwarz, Elfenbeinschwarz, Schieferschwarz

B: Künstliche und natürliche, nicht kohlenstoffhaltige Pigmente:

Eisenoxidschwarz und Manganschwarz

Probleme der Identifizierung

- Schwarze Pigmente aus organischen Material werden durch die Verbrennung gewonnen, als Hauptbestandteil bleibt Kohlenstoff mit geringen Nebenprodukten (z.B. Salze, Asche , Phosphate) zurück
- Kohlenstoff ist chemisch stabil
- Eine Identifizierung ist teilweise nur über die Nebenprodukte oder Verkohlungsrückstände möglich (PLM/REM)

A : Rebschwarz

Synonyme:

Pflanzenschwarz, Drusenschwarz, Kernschwarz, Papierschwarz, Kaffeeschwarz, Frankfurter Schwarz, Rabenschwarz, Koksschwarz, Hefeschwarz

Herstellung und zeitliche Verwendung:

- Ursprünglich durch Verkohlung von Weinreben, später dann Pflanzenabfälle aller Art
- Seit dem Altertum bekannt
- Gleiche Herstellung bei Holzkohle, ein Unterschied ist mikroskopisch nicht möglich



Chem. Zusammensetzung:

- 95% reiner Kohlenstoff
- Unlöslichen Kohlenstoffverbindungen
- Anorg. Salzen (Alkali- und Calciumsulfide)
- Aschebestandteile



Beständigkeiten/Verträglichkeiten

- Gegen alle Chemikalien resistent → kein mikrochemischer Nachweis möglich
- In allen Bindemittelsystemen beständig, zu beachten ist allerdings der erhöhte Bindemittelbedarf
- Extrem lichtecht
- Nach Wehlte das einzige brauchbare Schwarzpigment für Stuccolustrotechnik

Polarisationsmikroskopie

Unter dem PLM sind häufig Zellstrukturen von Holz, wie z.B. Tüpfel erkennbar.

Auffallend sind zusätzlich die Nebenprodukte

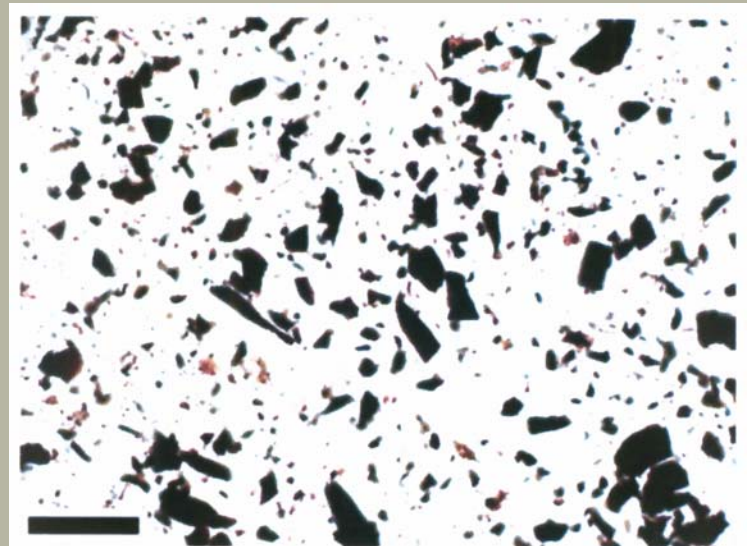
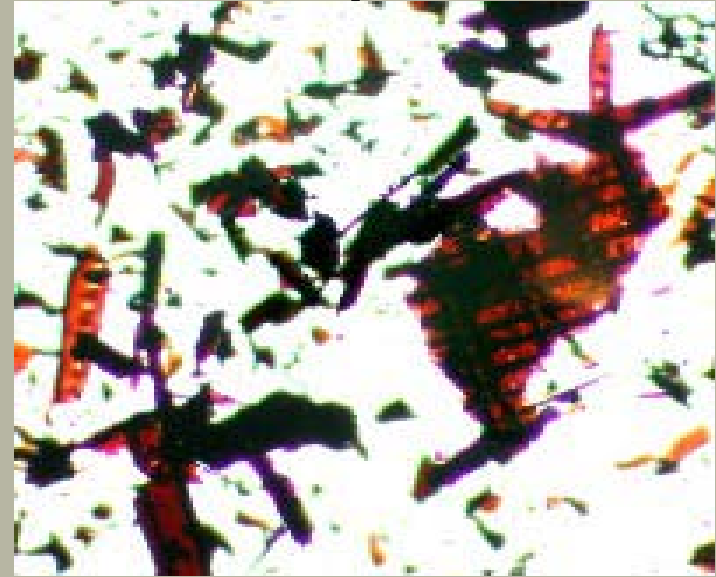


Abb T113 Holzkohlenschwarz, Θ pol (S.243)

B: Eisenoxidschwarz

Synonyme:

Marsschwarz, Magneteisenstein, Magnetit, Universalschwarz

Herstellung und zeitliche Verwendung:

Durch Verbrennen von

Eisenoxidgelb → Eisenoxidrot → Eisenoxidschwarz

Oder Gewinnung aus Eisensalzen, z.B. Eisensulfat (FeSO_4)

Natürl. Magnetit nicht als Pigment benutzt

Synth. Herstellung erst ab 1920

Chemische Struktur:

Kristallgitter aus:

Eisen(II)oxid + Eisen(III)oxid
($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Teilchengröße : 0,1-1 μ
wodurch unterschiedliche
Farbausmischungen
entstehen.



Beständigkeiten/Verträglichkeiten

- licht-, wetter-, und alkaliunbeständig
- in allen Bindemitteln verwendbar
- mit allen Pigmenten mischbar

Chemischer Nachweis:

Aufgrund der guten chem. Beständigkeit kann nur ein Nachweis auf Eisen durchgeführt werden.

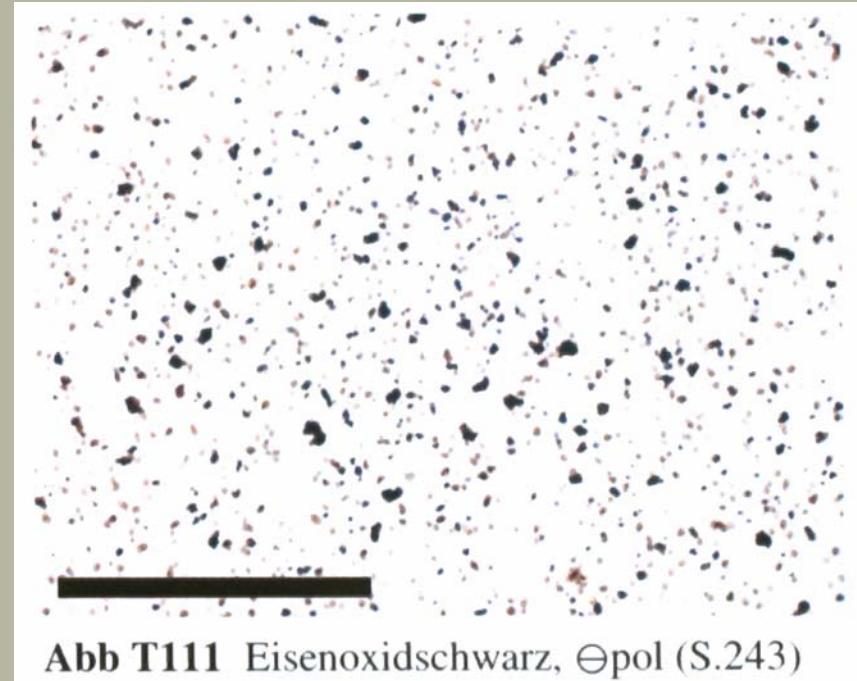
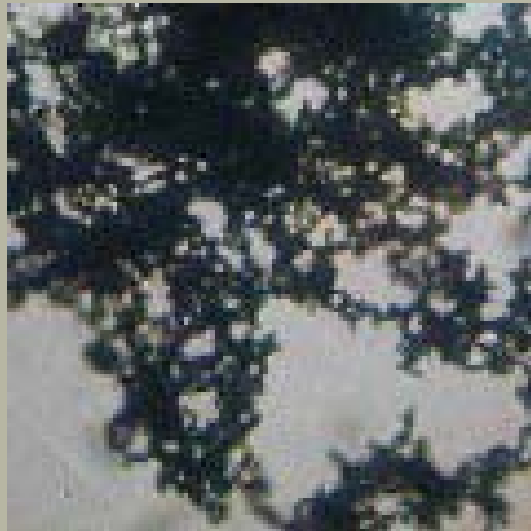
Die Probe muss zuvor in konz. HCl gelöst sein.

Polarisationsmikroskopie

kubisches Kristallsystem

$n = 2.42$

feine, elongierte,
magnetische Partikel und
Agglomerate



Fazit:

- Keine gesicherte Identifizierung möglich
- Nur eine Beschreibung aufgrund der Morphologie und Nebenprodukte
- Bestimmung mittels PLM schwierig
- Weitere Analysen wie REM/Ramanspektroskopie

