



TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

A U S Z U G A U S D E R D I S S E R T A T I O N  
D U R C H G E F Ü H R T V O N

Bernadette Frühmann (geb. Hochleitner), November 2002

---

**Identifizierung und Charakterisierung von historischen  
Farbpigmenten mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD),  
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)  
und Fouriertransformierter Infrarotspektroskopie (FTIR)**

---

**Kapitel 6:** Auswertung der Experimente

Auswahl: Gelbe Farbmittel  
Ergebnisse der Messungen mit RFA, XRD und FTIR

## 6.2 Gelbe Farbmittel

Als Beispiel der gelben Farbmittel wird Chromgelb herausgegriffen, das als Künstlerfarbe zu den wichtigsten modernen gelben Pigmenten zählt. Es handelt sich dabei um eine Bleisulfat/Bleichromat-Verbindung mit der allgemeinen Formel  $2PbSO_4 \cdot PbCrO_4$ .

1779 entdeckte L.N. Vauquelin im Krokoid das Element Chrom, doch erst 1809 wurde ein Weg gefunden, Chromgelb erstmals herzustellen [Gettens und Stout, 1966]. Die Herstellung erfolgt durch Fällen von neutralen und basischen Bleisalzen, wie Acetat, Nitrat, Chlorid, Hydroxyd, Formiat, Sulfat mit Chromat oder Bichromat bzw. durch direkte Umsetzung von Glätte mit Chromaten [Feller, 1986]. Als Rohmaterial dienen die meist im Betrieb selbst aus Glätte und Essigsäure gewonnenen Acetate, ferner Bleinitrat, das zuweilen auch durch Lösen von Glätte in Salpetersäure oder aus dieser Säure mit Bleiweiß gewonnen wird.

Zur Streckung von Chromgelb werden meist leichte Substrate wie Lenzin und Kaolin verwendet, die die Farbtiefe sehr rasch beeinträchtigen [Kittel, 1960]. Chromgelb wird allerdings auch zur Herstellung von grünen Mischfarben mit Preußisch Blau gebraucht [Newmann, 1979]. Auch zur Mischung mit Ocker zu Chromocker wird Chromgelb verwendet. Mit Kalk oder anderen alkalischen Bindemitteln kann Chromgelb nicht verarbeitet werden, weil es sich darin rot färbt [Patton, 1973].

In dieser Sammlung stehen drei unterschiedliche Chromgelb-Pigmente für die Analyse zur Verfügung, wobei Pigment Nr. 148 im Farbton etwas heller erscheint, als die beiden anderen (Nr. 149 und 150).

Pigment Nr.	Trivialname	Hersteller/Händler
148	Chromgelb gold	Brenner
149	Chromgelb	o.A.
150	Chromgelb 81919 N	Siegle

### 6.2.1 Ergebnisse der Messungen mit RFA

In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse der Messungen mit einer Anregungsspannung von 50 kV für zwei Pigmente dargestellt. Da die Pigmente Nr. 149 und 150 von der Zusammensetzung annähernd ident sind, und hauptsächlich Pb und etwas Cr enthalten, wie laut Literaturangabe zu erwarten war, ist für die Messungen mit 50 kV Anregungsspannung das Pigment Nr. 150 nicht extra angeführt. Pigment Nr. 148 weist zwar auch die Pb- und Cr-Linien auf, die hier allerdings viel weniger Intensität zeigen, enthält aber zusätzlich noch Ba und Sr. Dies deutet darauf hin, dass diese Probe möglicherweise mit einer Bariumverbindung

vermischt wurde bzw. Unreinheiten aufweist.

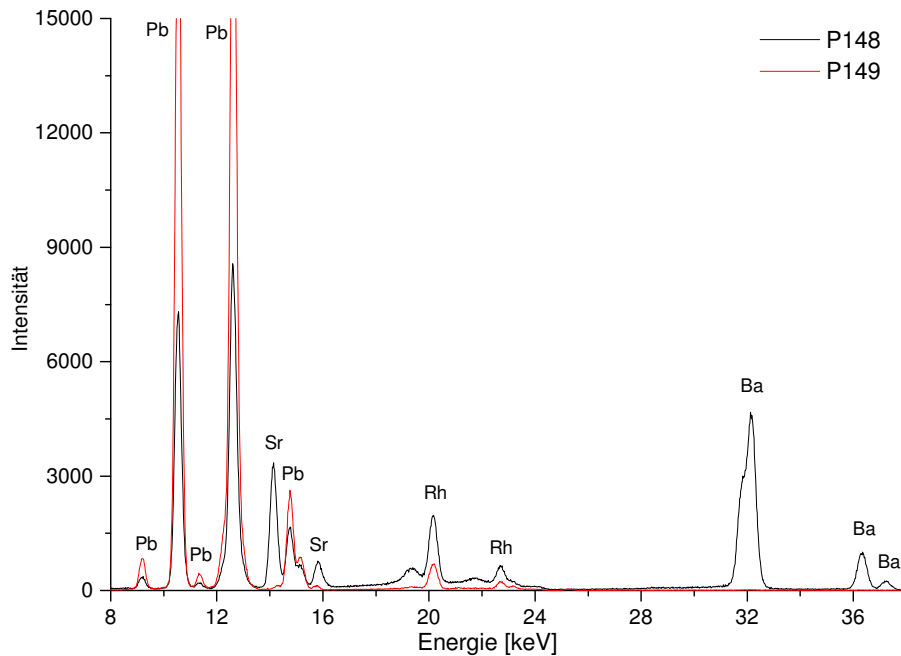


Abbildung 6.9: RFA-Spektren der Chromgelb-Pigmente Nr. 148 und 149, gemessen mit einer Anregungsspannung von 50 kV.

Um auch eine Aussage über die leichteren Elemente (Na bis Ti) treffen zu können, wurde eine Messung mit einer Anregungsspannung von 8 kV in Vakuum durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 6.10 zu sehen sind. Hier ist gut zu erkennen, dass das Pigment Nr. 148 nun zusätzlich noch Ca enthält. Darüber hinaus erscheint das Maximum der Pb-Linie etwas nach niedrigeren Energien hin verschoben, was darauf schließen lässt, dass dieser Peak eine Überlagerung der Blei M-Linien mit den Schwefel K-Linien sein kann. Die Cr-Linie ist in Pigment Nr. 148 nur mehr schwach zu sehen. Für Pigment Nr. 150 wird ersichtlich, dass zusätzlich noch Spuren von Al und Ti enthalten sind.

Zusammenfassend können für diese drei Chromgelb-Pigmente folgende Elemente angegeben werden:

<b>Pigment Nr.</b>	<b>nachgewiesene Elemente</b>
148	S, Ca, Cr, Fe, Sr, Ba, Pb
149	Ca, Cr, Ba, Pb
150	Al, Ca, Ti, Cr, Pb

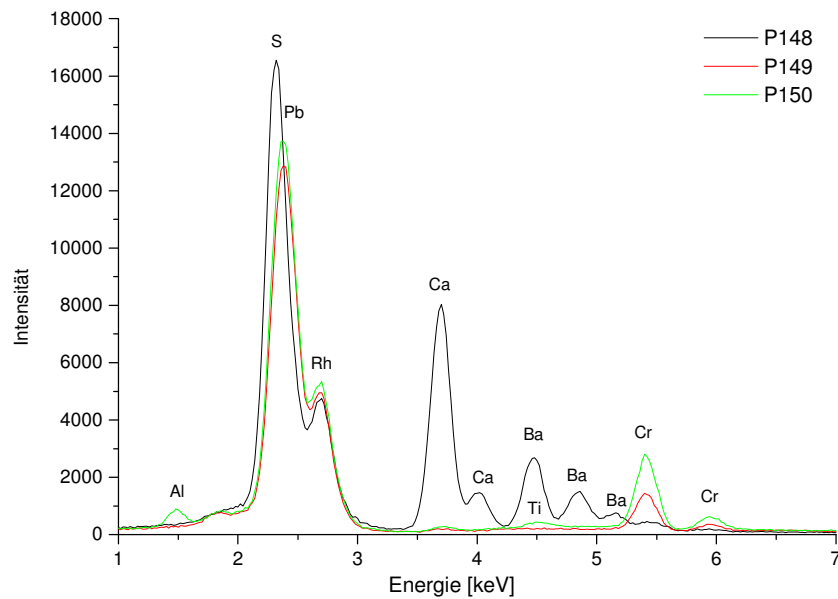


Abbildung 6.10: RFA-Spektren der Chromgelb-Pigmente Nr. 148, 149 und 150, gemessen mit einer Anregungsspannung von 8 kV in Vakuum.

### 6.2.2 Ergebnisse der Messungen mit XRD

Bleichromat kann sowohl in monokliner als auch in orthorhombischer Kristallstruktur vorkommen. Die Farbe des Pigmentes hängt dann von der Mischung dieser beiden möglichen Strukturen ab [Watson und Clay, 1955]. Der stärkste Reflex für Crocoit liegt bei einem  $2\theta$ -Wert von  $27,165^\circ$  [JCPDS, 1989]. Mit Hilfe von Gleichung 5.8 kann für Crocoit bei diesem Winkel der systematische Fehler berechnet werden zu:

$$\Delta\theta = 0,0087^\circ \quad (6.2)$$

Die Diffraktogramme von Pigment Nr. 149 und 150 weisen untereinander nur kleine Abweichungen in den Intensitäten von einigen Reflexen auf. Der Unterschied in der Aufnahme von Pigment Nr. 148 und 149 ist in Abbildung 6.11 gezeigt.

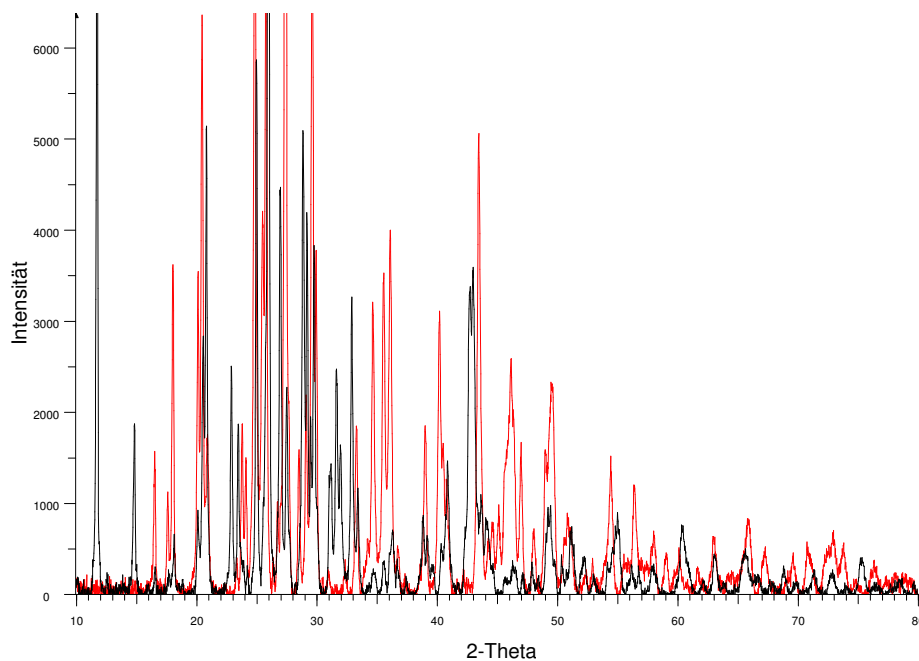


Abbildung 6.11: XRD-Spektren der Chromgelb-Pigmente Nr. 148 (schwarz) und 149 (rot).

Mit Hilfe der RFA-Ergebnisse konnten über die Suche in der PDF-Datei folgende Phasen für diese Pigmente identifiziert werden:

Pigment Nr.	PDF Nr.	Verbindung	Formel
148	33-0310	Bassanit	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$
	33-0311	Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	24-1035	Bariumsulfat	$BaSO_4$
	08-0209	Crocoit	$PbCrO_4$
149	05-0417	Cerussit syn.	$PbCO_3$
	08-0209	Crocoit	$PbCrO_4$
150	08-0209	Crocoit	$PbCrO_4$

Anhand dieser Messungen kann nun bestätigt werden, dass es sich bei allen drei Pigmenten um Chromgelb handelt. Für Pigment Nr. 148 wurden noch zusätzliche Phasen aufgefunden. Diese beiden Weißpigmente, Gips und Bariumsulfat sind hier zum Aufhellen dieses Pigments verwendet worden. Dabei wäre aber, wie schon vorher erwähnt, eher Lenzin oder Kaolin erwartet worden. Durch die Anwesenheit dieser Trägermaterialien kann der etwas hellere Farbton dieser Probe erklärt werden.

Die Identifizierung dieser Pigmente mit Hilfe der PDF-Datei ist in den Abbildungen 6.12, 6.13 und 6.14 dargestellt.

Pigment Nr. 148, dessen Diffraktogramm in Abbildung 6.12 gezeigt wird, konnte eindeutig identifiziert werden, wobei die Maxima der Reflexe mit der Identifizierung durch die Datenbank gut übereinstimmen.

Für Pigment Nr. 149, gezeigt in Abbildung 6.13, ist zu erkennen, dass die Maxima der gemessenen Reflexe zu jenen der Datenbank etwas zu kleineren Winkeln hin verschoben sind, was einen Fehler in der Präparathöhe andeutet. Identifiziert werden konnte dieses Diffraktogramm vollständig.

Für Pigment Nr. 150, gezeigt in Abbildung 6.14, ist ebenfalls eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln hin zu beobachten. Durch den sehr kleinen systematischen Fehler deutet auch diese Verschiebung auf einen Präparathöhenfehler hin.

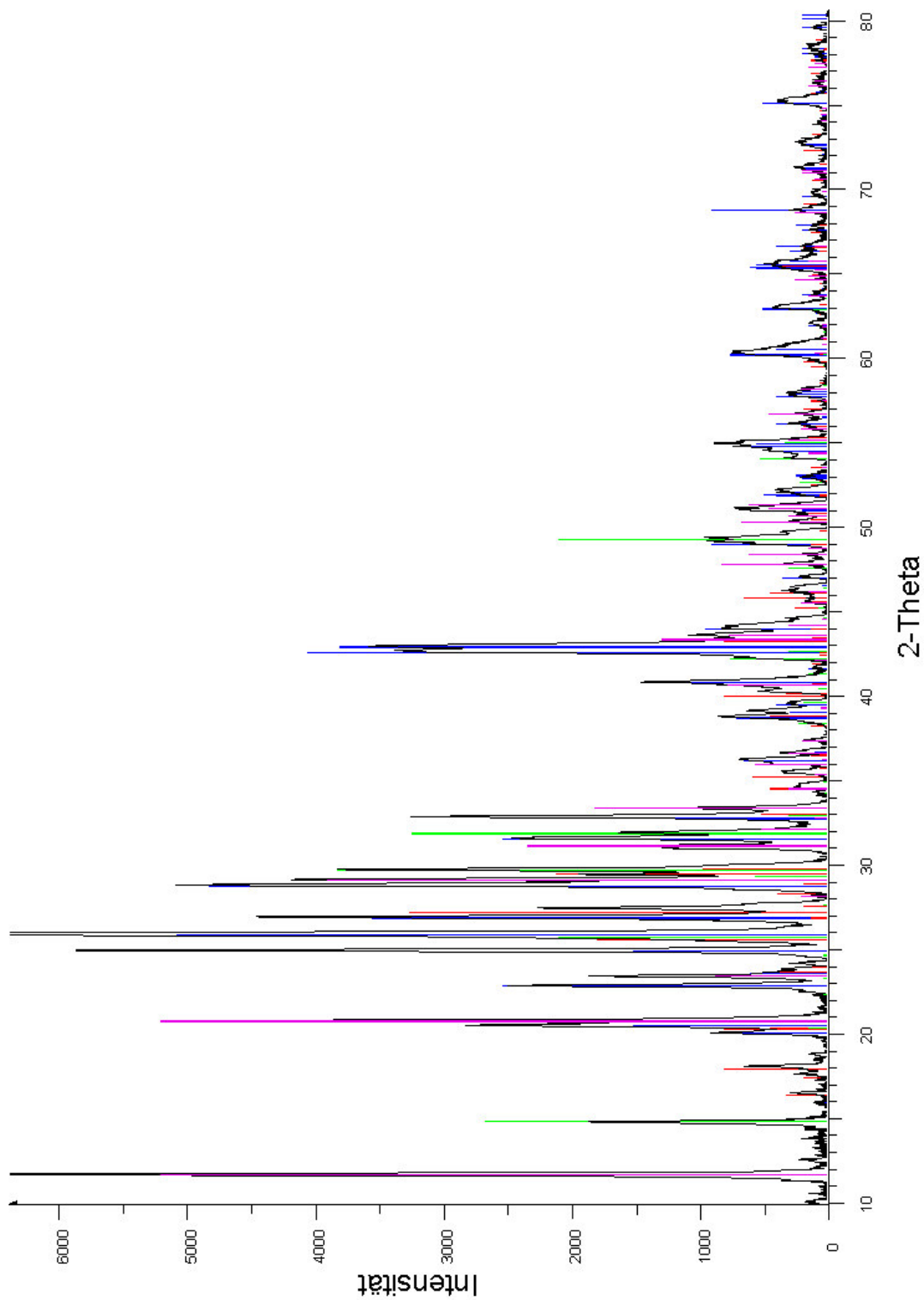


Abbildung 6.12: Diffraktogramm von Pigment Nr. 148 und Identifizierung durch die Datenbank: Crocoit (rot) 08–0209, Bassanit (grün) 33–0310, Gips (violett) 33–0311 und Bariumsulfat (blau) 24–1035.

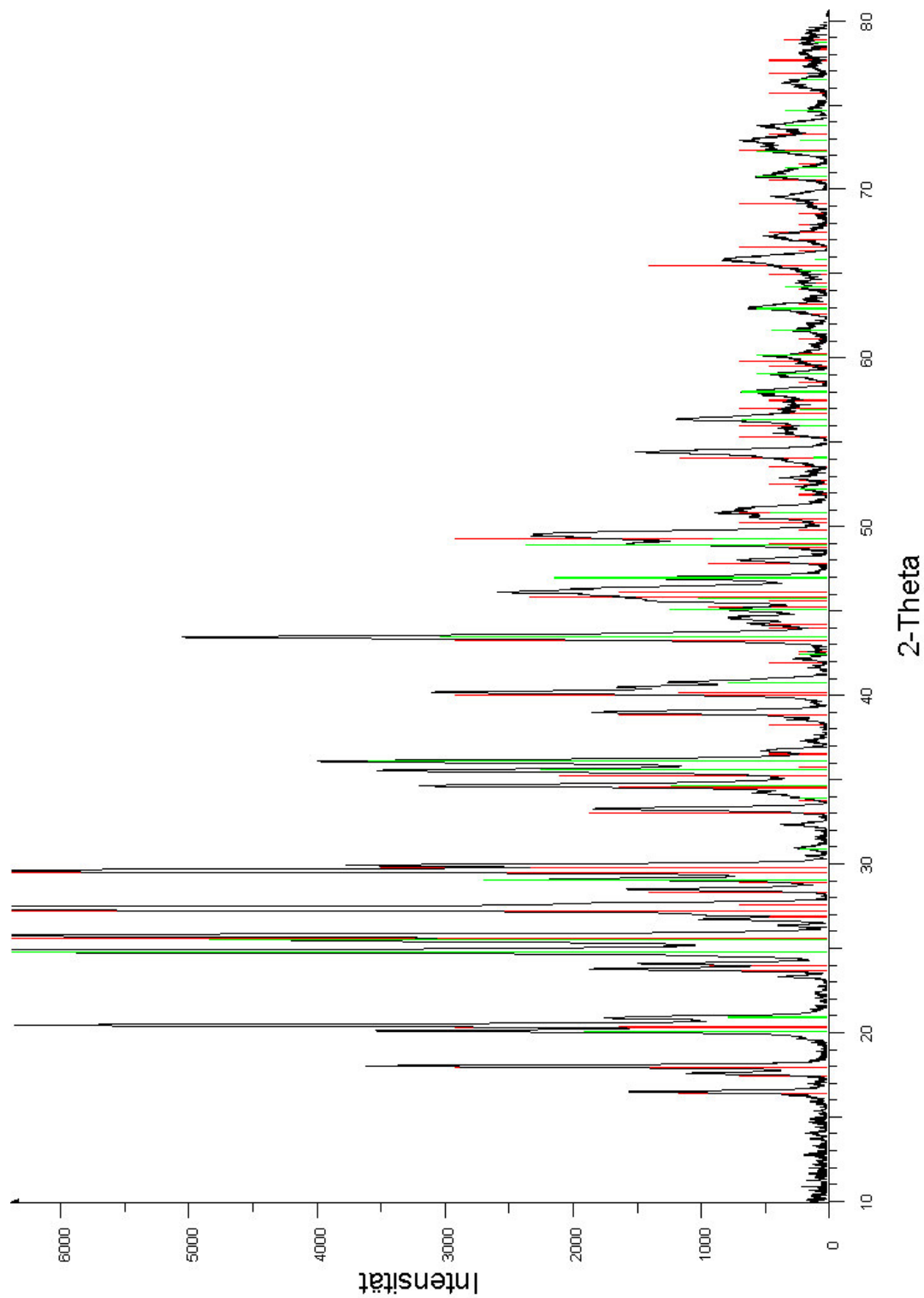


Abbildung 6.13: Diffraktogramm von Pigment Nr. 149 und Identifizierung durch die Datenbank: Crocoit (rot) 08—0209 und Cerrusit (grün) 05—0417.



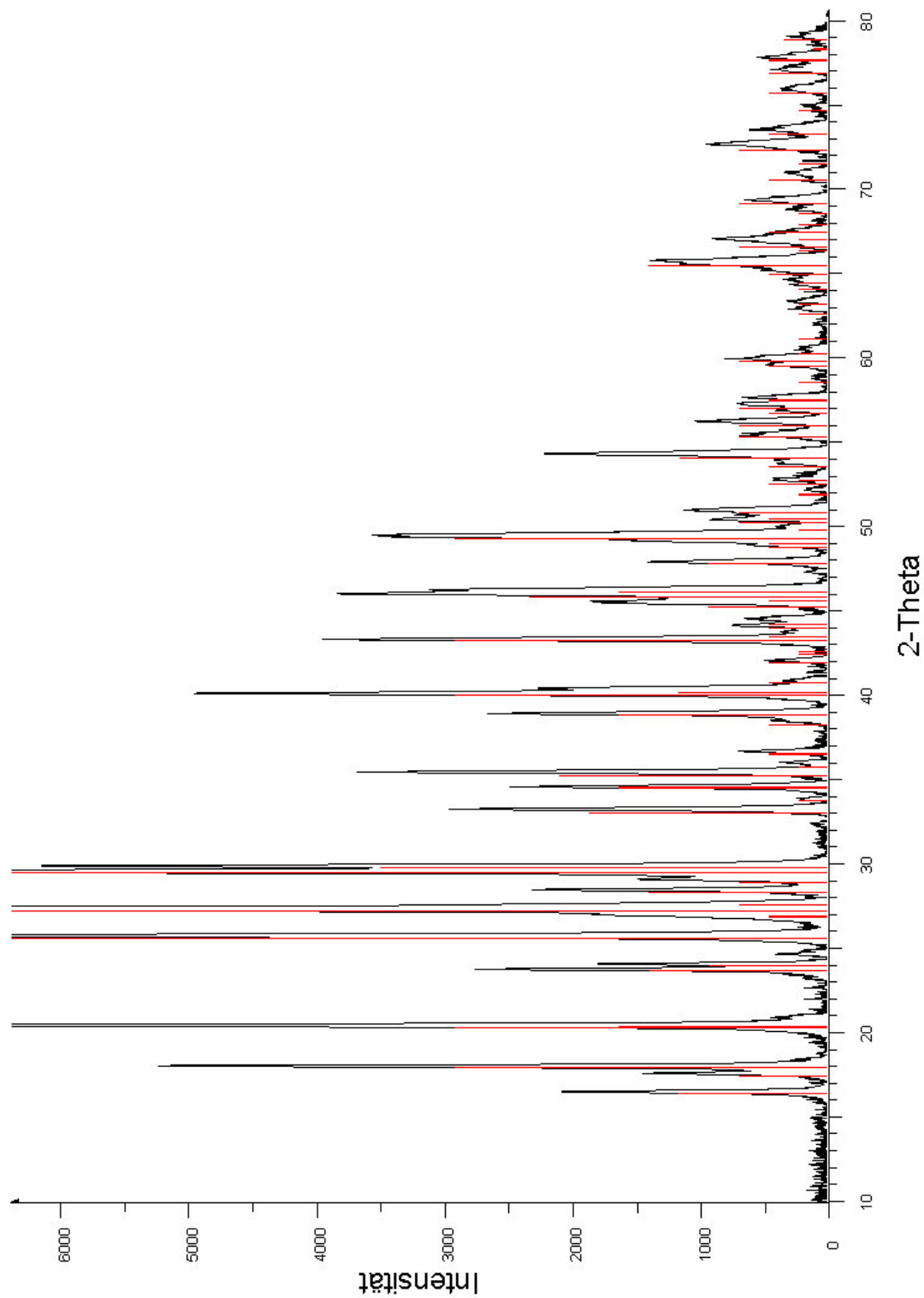


Abbildung 6.14: Diffraktogramm von Pigment Nr. 150 und Identifizierung durch die Datenbank: Crocoit (rot) 08—0209.

### 6.2.3 Ergebnisse der Messungen mit FTIR–Spektroskopie

Abbildung 6.15 zeigt die FTIR–Spektren der drei Pigmente Nr. 148, 149 und 150. Wie sich daraus erkennen lässt, enthalten diese drei Spektren sowohl einige Banden die für alle gleich sind, als auch Banden, die nur für ein Pigment charakteristisch erscheinen.

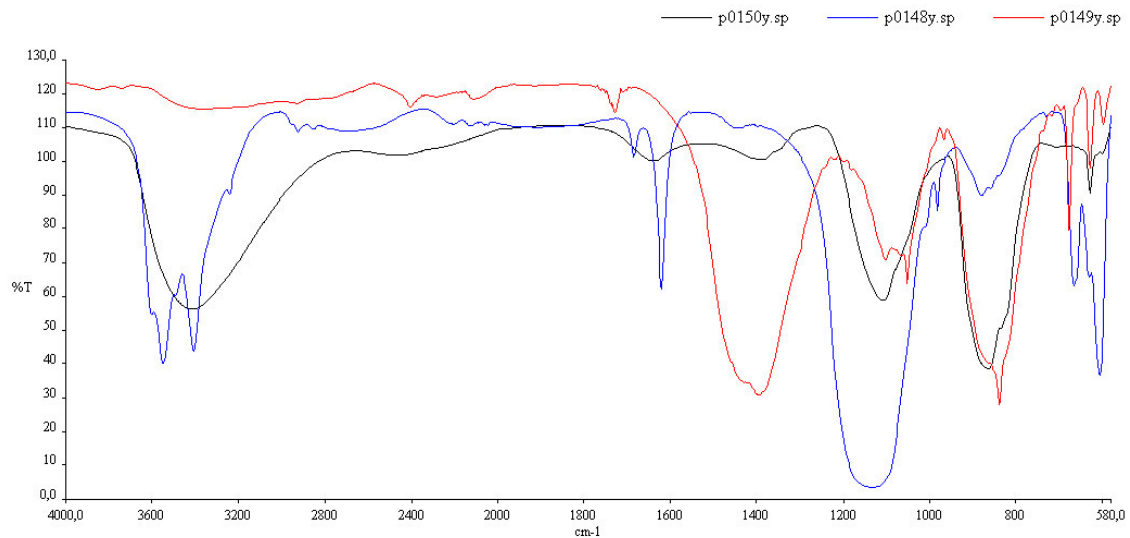


Abbildung 6.15: FTIR–Spektren der Chromgelb–Pigmente Nr. 148, 149 und 150.

Probe Nr. 148 zeigt eine breite Bande im Bereich von  $1200 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  und scharfe Linien sowohl bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  als auch im Bereich von  $700 - 600 \text{ cm}^{-1}$ , die für Sulfate typisch sind. Dabei kann jedoch nicht unterschieden werden, ob es sich um Bariumsulfat oder Gips handelt, oder eventuell auch beides vorhanden ist. Für Gips charakteristisch sind noch weitere Banden bei  $1690$  und  $3555 \text{ cm}^{-1}$ , die beide in diesem Spektrum ebenfalls vorliegen. Damit kann Gips eindeutig nachgewiesen werden.

Carbonate, auch jene in Cerussit, weisen eine starke Bande im Bereich von  $1550 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  und eine scharfe Bande im Bereich von  $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die starke Bande der Carbonate kann im Spektrum von Pigment Nr. 149 identifiziert werden, während die scharfe Bande zwar sichtbar ist, jedoch mit einer anderen überlagert zu sein scheint.

Für  $\text{PbCrO}_4$  wird eine starke Bande im Bereich von  $1000 - 700 \text{ cm}^{-1}$  erwartet [Campbell, 1965], die auch in allen drei Spektren zu sehen ist. Dabei ist diese breite Bande meist in drei Peaks getrennt, die bei  $905$ ,  $860$  und  $830 \text{ cm}^{-1}$  auftreten [Nyquist et al., 1997]. In diesen Aufnahmen lässt sich jedoch diese Aufspaltung nicht sehr gut beobachten. Da für dieses Pigment nicht mehr Informationen zu

eventuellen Banden vorhanden sind, lässt sich mit dieser Methode Crocoit nicht eindeutig nachweisen.

Mit der zweiten Möglichkeit der Auswertung, durch den Vergleich mit der IRUG-Datenbank, erhält man für die drei Pigmente folgende Ergebnisse, wobei für Pigment Nr. 150 kein passendes Vergleichsspektrum gefunden werden konnte:

<b>Pigment Nr.</b>	<b>IRUG Nr.</b>	<b>Verbindung</b>
148	imp00105	Gips
	imp00295	Crocoit
149	imp00237	Cerrusit
	imp00301	Crocoit
150	n. i.	

#### 6.2.4 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe der Röntgendiffraktion in Kombination mit der RFA ist die Analyse der Chromgelb-Pigmente der Methode der FTIR-Spektroskopie weit überlegen. Während mit Hilfe der Röntgendiffraktion die einzelnen Phasen eindeutig charakterisiert werden können, kann in der IR-Spektroskopie anhand der vorhandenen Banden nur eine Vermutung angegeben werden.

Die Auswertung der FTIR-Spektren mit Hilfe der Datenbank ist auf dem Gebiet der Pigmente leider noch nicht ausreichend weit fortgeschritten, sodass oftmals nicht alle passenden Vergleichsspektren gefunden werden können. Die hier verwendete IRUG-Datenbank enthält bis jetzt etwa 330 Spektren von anorganischen Pigmenten, wird aber stetig erweitert.

Auch bei diesen Messungen wurden mit der RFA Elemente identifiziert, die in den Verbindungen nicht auftreten. So kommt bei Pigment Nr. 148 Fe in keiner der vorliegenden Verbindungen vor und für Pigment Nr. 149 konnte Ca und Ba nirgendwo eingeordnet werden. Pigment Nr. 150 weist ebenfalls die Elemente Al, Ti und Ca auf, die aber in keiner Verbindung nachgewiesen werden können. Diese Elemente können möglicherweise auf den Herstellungsprozess zurückgeführt werden.