

Anorganische Pigmente: Ein historischer Blick

2. Themenbereich: Farbe und Kristalle

AGP-Versuche 2.1, 2.21, 2.22, 2.23, 2.25, 4.51, 4.83

AGP-Begleitvorlesung, 11.2012, C. Röhr



Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

Literatur und Links

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

Literatur und Links

Einleitung

- ▶ 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.

Einleitung

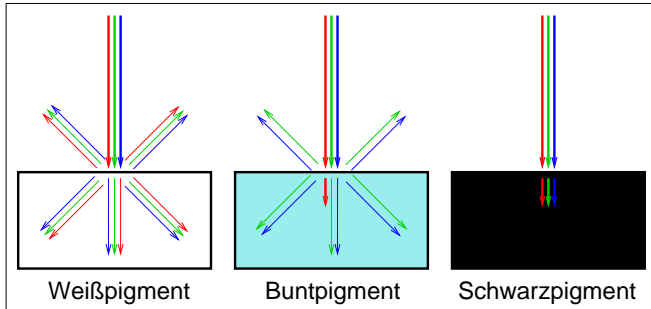
- ▶ pigmentum (lat.): Malerfarbe
- ▶ Definition (nach DIN 55 944):
Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.
- ▶ Pigment ...
 - ▶ Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate)
 - ▶ Anwendungssystem: Öl, Lack,
 - ▶ neben Farbmitteln auch Funktionspigmente (Magnetpigmente, Korrosionsschutzpigmente)

Einleitung

- ▶ 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

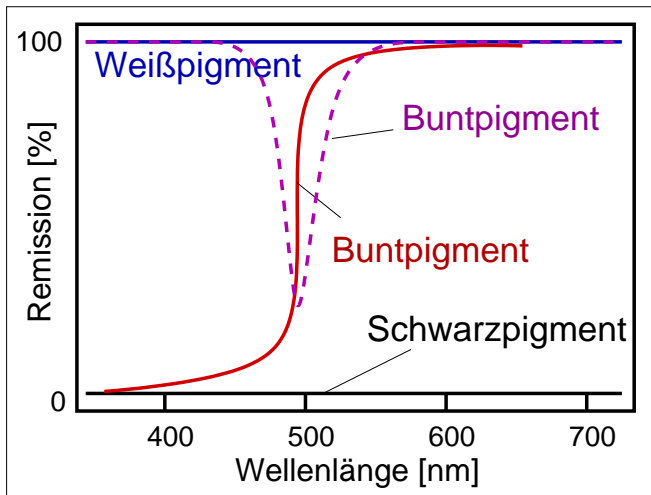
↳ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)



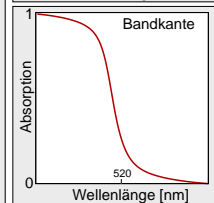
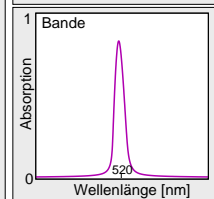
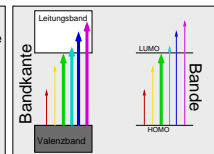
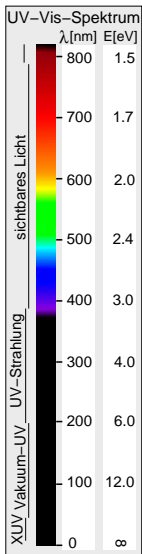
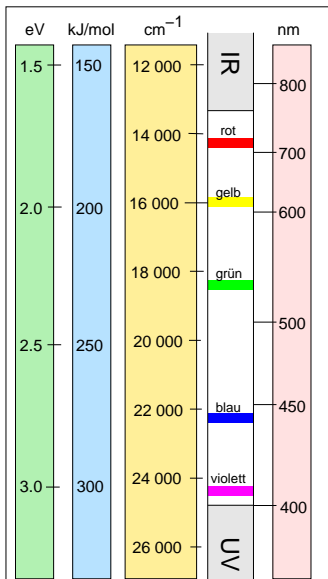
- ▶ Weißpigmente: nichtselektive Streuung
- ▶ Buntpigmente: Absorptionspigmente ↳ subtraktive Farbmischung
- ▶ Schwarzpigmente: nichtselektive Absorption (z.B. Ruß: 99%)

Schwarz/Weiß/Bunt ?

- ▶ Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission

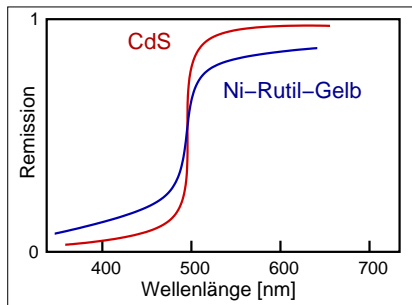


Energien – Absorptionsfarben (Wdh. UV/vis-Seminar)



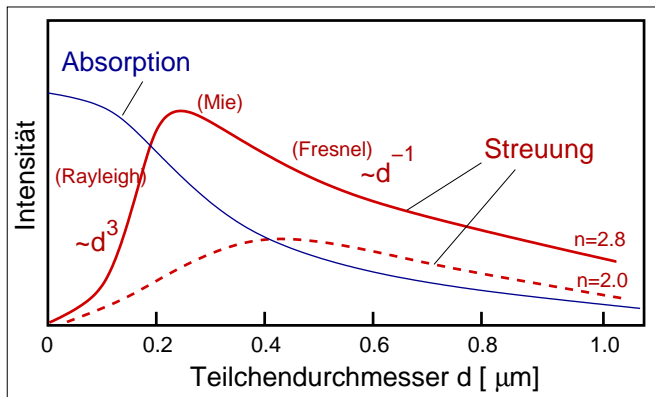
Buntpigmente

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



Teilchengröße: Absorption/Streuung

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



Ursachen der Farbigkeit

↳ für Pigmente wichtige elektronische Prozesse bei der selektiven Lichtabsorption:

Ursachen der Farbigkeit

↳ für Pigmente wichtige elektronische Prozesse bei der selektiven Lichtabsorption:

- ▶ ***d-d-Übergänge*** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen *d*-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze, Cr₂O₃) (aber: Laporte- + ev. Paritäts-Verbot)

Ursachen der Farbigkeit

↳ für Pigmente wichtige elektronische Prozesse bei der selektiven Lichtabsorption:

- ▶ ***d-d*-Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen *d*-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze, Cr₂O₃) (aber: Laporte- + ev. Paritäts-Verbot)
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand⇒Metall (LMCT) (z.B. [CrO₄]²⁻)
 - ▶ Metall⇒Metall (MMCT) (Intervalenzübergänge, z.B. Fe₃O₄, Berliner Blau)
 - ▶ (Metall⇒Ligand) (z.B. [Ru(bipy)₃]ⁿ⁻-Komplexe)
 - ▶ (Ligand⇒Ligand) (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)

Ursachen der Farbigkeit

→ für Pigmente wichtige elektronische Prozesse bei der selektiven Lichtabsorption:

- ▶ ***d-d*-Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen *d*-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze, Cr₂O₃) (aber: Laporte- + ev. Paritäts-Verbot)
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand⇒Metall (LMCT) (z.B. [CrO₄]²⁻)
 - ▶ Metall⇒Metall (MMCT) (Intervalenzübergänge, z.B. Fe₃O₄, Berliner Blau)
 - ▶ (Metall⇒Ligand) (z.B. [Ru(bipy)₃]ⁿ⁻-Komplexe)
 - ▶ (Ligand⇒Ligand) (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikationen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)

Ursachen der Farbigkeit

→ für Pigmente wichtige elektronische Prozesse bei der selektiven Lichtabsorption:

- ▶ ***d-d*-Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen *d*-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze, Cr₂O₃) (aber: Laporte- + ev. Paritäts-Verbot)
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand⇒Metall (LMCT) (z.B. [CrO₄]²⁻)
 - ▶ Metall⇒Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe₃O₄, Berliner Blau)
 - ▶ (Metall⇒Ligand) (z.B. [Ru(bipy)₃]ⁿ⁻-Komplexe)
 - ▶ (Ligand⇒Ligand) (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikationen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)
- ▶ **Valenzband (VB) ⇒ Leitungsband (LB)** Übergänge in Festkörpern (*k*=0)
 - ▶ bei Bandlücken im sichtbaren Bereich (1.6-3.1 eV) (z.B. CdS: 2.6 eV)
 - ▶ entspricht L⇒M-CT im isolierten Molekülkomplex

Ursachen der Farbigkeit

→ für Pigmente wichtige elektronische Prozesse bei der selektiven Lichtabsorption:

- ▶ **$d-d$ -Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d -Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze, Cr_2O_3) (aber: Laporte- + ev. Paritäts-Verbot)
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand \Rightarrow Metall (LMCT) (z.B. $[\text{CrO}_4]^{2-}$)
 - ▶ Metall \Rightarrow Metall (MMCT) (Intervalenzübergänge, 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 $L \Rightarrow M$ -CT im isolierten Molekülkomplex
- ▶ Donatorniveaus eines Übergangsmetalls \Rightarrow Leitungsband des Wirtsgitters (z.B. NiTiO_3)

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

Literatur und Links

Die Anfänge: Höhlenmalereien

- ▶ Höhlenmalereien der Jungsteinzeit (ca. 30 000 v. Chr.) als älteste Zeugnisse für die Verwendung von Pigmenten und Bindemitteln

Die Anfänge: Höhlenmalereien

- ▶ Höhlenmalereien der Jungsteinzeit (ca. 30 000 v. Chr.) als älteste Zeugnisse für die Verwendung von Pigmenten und Bindemitteln
- ▶ gut erhaltene Malereien z.B. in Nordostspanien und Südwestfrankreich (30 000 - 15 000 v. Chr.)
 - ▶ **La Grotte Chauvet** (33 500 v. Chr., entdeckt 1994)
 - ▶ **La Grotte Cosquer** (29 000 - 20 000 v. Chr.; Eingang heute unter der Wasseroberfläche)
 - ▶ Pinguine
 - ▶ Pferd
 - ▶ Bison
 - ▶ **La Grotte Lascaux** (19 000 v. Chr., entdeckt 1940)
 - ▶ Pferd
 - ▶ **Altamira** (16 000 v. Chr., entdeckt 1880)
 - ▶ Bison

Die Anfänge: Höhlenmalereien

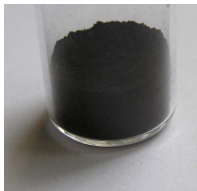
- ▶ Höhlenmalereien der Jungsteinzeit (ca. 30 000 v. Chr.) als älteste Zeugnisse für die Verwendung von Pigmenten und Bindemitteln
- ▶ gut erhaltene Malereien z.B. in Nordostspanien und Südwestfrankreich (30 000 - 15 000 v. Chr.)
 - ▶ **La Grotte Chauvet** (33 500 v. Chr., entdeckt 1994)
 - ▶ **La Grotte Cosquer** (29 000 - 20 000 v. Chr.; Eingang heute unter der Wasseroberfläche)
 - ▶ Pinguine
 - ▶ Pferd
 - ▶ Bison
 - ▶ **La Grotte Lascaux** (19 000 v. Chr., entdeckt 1940)
 - ▶ Pferd
 - ▶ **Altamira** (16 000 v. Chr., entdeckt 1880)
 - ▶ Bison
- ▶ erste Zeugnisse der bergmännischen Gewinnung natürlicher Pigmente
 - ▶ z.B. **Hämatitbergbau im Südschwarzwald** (7 000 v. Chr.)

Die Anfänge: Höhlenmalereien

- ▶ Höhlenmalereien der Jungsteinzeit (ca. 30 000 v. Chr.) als älteste Zeugnisse für die Verwendung von Pigmenten und Bindemitteln
- ▶ gut erhaltene Malereien z.B. in Nordostspanien und Südwestfrankreich (30 000 - 15 000 v. Chr.)
 - ▶ **La Grotte Chauvet** (33 500 v. Chr., entdeckt 1994)
 - ▶ **La Grotte Cosquer** (29 000 - 20 000 v. Chr.; Eingang heute unter der Wasseroberfläche)
 - ▶ Pinguine
 - ▶ Pferd
 - ▶ Bison
 - ▶ **La Grotte Lascaux** (19 000 v. Chr., entdeckt 1940)
 - ▶ Pferd
 - ▶ **Altamira** (16 000 v. Chr., entdeckt 1880)
 - ▶ Bison
- ▶ erste Zeugnisse der bergmännischen Gewinnung natürlicher Pigmente
 - ▶ z.B. **Hämatitbergbau im Südschwarzwald** (7 000 v. Chr.)
- ▶ verwendete Pigmente: alle natürlichen Ursprungs

Verwendete Pigmente I

- ▶ **schwarz**
 - ▶ Graphit (**Bild**, **Struktur**)
 - ▶ Kohle von Knochen, Horn und Zahnbein
 - ▶ Holzkohle von Wacholder
 - ▶ ↪ noch heute wichtigstes Schwarzpigment und nach Tonnage dritt wichtigstes Pigment überhaupt
 - ▶ gemischtvalente Mn- und Fe-Oxide (Spinell-(MgAl_2O_4)- **Struktur**)
 - ▶ Mn_3O_4 (Hausmannit, ein Normalspinell; **Bild Mineral**)
 - ▶ Fe_3O_4 (Magnetit, Inversspinell) **Bild Mineral**



Verwendete Pigmente I

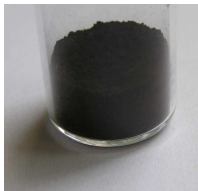
▶ schwarz

▶ Graphit (Bild, Struktur)

- ▶ Kohle von Knochen, Horn und Zahnbein
- ▶ Holzkohle von Wacholder
- ▶ ↳ noch heute wichtigstes Schwarzpigment und nach Tonnage drittwichtigstes Pigment überhaupt

▶ gemischtvalente Mn- und Fe-Oxide (Spinell-(MgAl₂O₄)- Struktur)

- ▶ Mn₃O₄ (Hausmannit, ein Normalspinell; Bild Mineral)
- ▶ Fe₃O₄ (Magnetit, Inversspinell) Bild Mineral



▶ weiß (selten)

- ▶ Kreide (CaCO₃) (Foto)
- ▶ Gips (CaSO₄ · 2 H₂O) (Foto)

Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**

Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**
 - ▶ Reinstoffe:
 - ▶ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
 - ▶ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
 - ▶ $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (gelb, **Goethit**)
 - ▶ $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (orange, **Lepidokrokit**)



Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**
 - ▶ Reinstoffe:
 - ▶ α -Fe₂O₃ (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
 - ▶ γ -Fe₂O₃ (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
 - ▶ α -FeO(OH) (gelb, **Goethit**)
 - ▶ γ -FeO(OH) (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ natürliche Pigmente:
 - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötzel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines α -Fe₂O₃) (**Foto, Mineral**)
 - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 % γ -FeO(OH))
 - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO₂), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)

Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**
 - ▶ Reinstoffe:
 - ▶ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
 - ▶ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
 - ▶ $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (gelb, **Goethit**)
 - ▶ $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ natürliche Pigmente:
 - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötzel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (**Foto, Mineral**)
 - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 % $\gamma\text{-FeO(OH)}$)
 - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO_2), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
- ▶ Farbigkeit durch $L \Rightarrow M\text{-CT}$ (Metallreduktionsbanden)

Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**
 - ▶ Reinstoffe:
 - ▶ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
 - ▶ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
 - ▶ $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (gelb, **Goethit**)
 - ▶ $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ natürliche Pigmente:
 - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötzel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (**Foto, Mineral**)
 - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 % $\gamma\text{-FeO(OH)}$)
 - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO_2), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
- ▶ Farbigkeit durch $L \Rightarrow M\text{-CT}$ (Metallreduktionsbanden)
- ▶ noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente

Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**
 - ▶ Reinstoffe:
 - ▶ α -Fe₂O₃ (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
 - ▶ γ -Fe₂O₃ (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
 - ▶ α -FeO(OH) (gelb, **Goethit**)
 - ▶ γ -FeO(OH) (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ natürliche Pigmente:
 - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötzel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines α -Fe₂O₃) (**Foto, Mineral**)
 - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 % γ -FeO(OH))
 - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO₂), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
- ▶ Farbigkeit durch $L \Rightarrow M$ -CT (Metallreduktionsbanden)
- ▶ noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente
- ▶ synthetisch wg. Konstanz der koloristischen Eigenschaften

Verwendete Pigmente II

▶ Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide

▶ Reinstoffe:

- ▶ α -Fe₂O₃ (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
- ▶ γ -Fe₂O₃ (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
- ▶ α -FeO(OH) (gelb, **Goethit**)
- ▶ γ -FeO(OH) (orange, **Lepidokrokit**)



▶ natürliche Pigmente:

- ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines α -Fe₂O₃) (**Foto, Mineral**)
- ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 % γ -FeO(OH))
- ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO₂), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
- ▶ Farbigkeit durch $L \Rightarrow M$ -CT (Metallreduktionsbanden)
- ▶ noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente
- ▶ synthetisch wg. Konstanz der koloristischen Eigenschaften
- ▶ optimales Deckvermögen bei einer Teilchengröße von 0.2 μ m (200 nm)

Verwendete Pigmente II

▶ Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide

▶ Reinstoffe:

- ▶ α -Fe₂O₃ (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
- ▶ γ -Fe₂O₃ (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
- ▶ α -FeO(OH) (gelb, **Goethit**)
- ▶ γ -FeO(OH) (orange, **Lepidokrokit**)



▶ natürliche Pigmente:

- ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines α -Fe₂O₃) (**Foto, Mineral**)
- ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 % γ -FeO(OH))
- ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO₂), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
- ▶ Farbigkeit durch $L \Rightarrow M$ -CT (Metallreduktionsbanden)
- ▶ noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente
- ▶ synthetisch wg. Konstanz der koloristischen Eigenschaften
- ▶ optimales Deckvermögen bei einer Teilchengröße von 0.2 μ m (200 nm)
- ▶ Verwendung für Baustoffeinfärbungen (z.B. Betonsteine, Dachpfannen usw.)

Techniken und Funktion

- ▶ verwendete Bindemittel
 - ▶ Kalk und Wasser
 - ▶ pflanzliche Harze
 - ▶ Blut
- ▶ Techniken und Werkzeuge
 - ▶ Werkzeuge: Finger und Pinsel aus Tierhaaren
 - ▶ Versprühtechnik
 - ▶ Schablonentechnik (z.B. Handnegative)
 - ▶ Verwischtechnik (in Chauvet)
- ▶ kultische und religiöse Bedeutung
- ▶ KEINE grünen und blauen Pigmente

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Fröhe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

Literatur und Links

Fröhe Hochkulturen

- ▶ frühe Hochkulturen:
 - ▶ 3500 - 3000 v. Chr.: Mesopotamien, Ägypten, Indien
 - ▶ 2500 v. Chr.: Kreta, Troja, Griechenland
- ▶ gezielte Gewinnung von Pigmenten:
 - ▶ Aufbereitung von Mineralien
 - ▶ Lapis-Lazuli
 - ▶ Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) und Azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)
 - ▶ Zinnober (HgS)
 - ▶ synthetische Pigmente
 - ▶ Ägyptisch Blau ($\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) seit ca. 2500 v. Chr.
 - ▶ Co(II)-Pigmente: Thenard's Blau (CoAl_2O_4 , seit ca. 1500 v. Chr.) und Smalte (Co(II)-Gläser)
 - ▶ Nebenprodukte der Erzverhüttung
- ▶ \mapsto gesamter Farbkreis verfügbar, aber blau und grün sehr wertvoll!!

Aufbereitete Mineralien I: Lapis-Lazuli

- ▶ Fotografien des Minerals: [Foto](#)
- ▶ Gewinnung/Bedeutung
 - ▶ früher: natürliche Vorkommen in Afghanistan (sehr wertvoll!)
 - ▶ ca. 1825: erste synthetische Ultramarine (s.u.)
 - ▶ bis heute wichtiges Pigmente für Kunststoffe, Lacke, Farben, Papier, Kosmetik
- ▶ Chemische Zusammensetzung: $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}][\text{S}_x]$ ($x = 2, 3, 4$)
- ▶ Struktur
 - ▶ **Alumosilicat-Teilverband** $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3-}$ (Darstellung mit SiO_4 -Tetraedern)
 - ▶ **β -Käfige** (Si-Atome als Polyederecken)
- ▶ Farbträger: Radikalanionen $[\text{S}_x]^-$ ↓



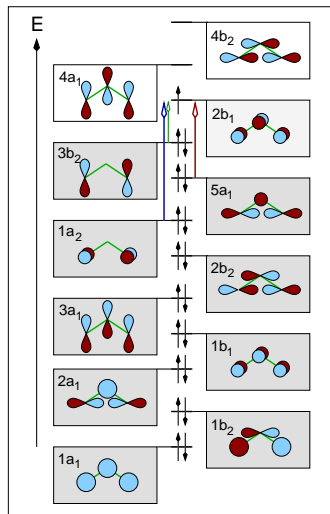
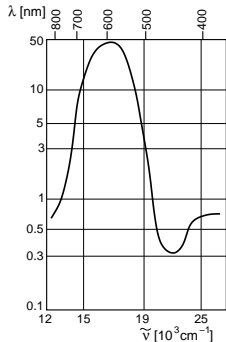
Aufbereitete Mineralien I: Lapis-Lazuli (Forts.)

- ◊ Farbträger: Radikal-Anionen $[S_x]^-$
- ◊ alle Übergänge Spin-erlaubt

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

mögliche Übergänge:

- ▶ ${}^2b_2 \mapsto {}^2b_1$
(aber: Symmetrieverboten)
- ▶ ${}^2a_1 \mapsto {}^2b_1$
(aber: sehr kleines Übergangsmoment)
- ▶ ${}^2a_2 \mapsto {}^2b_1$
(stark, $17\,000\text{ cm}^{-1}$
 $= 600\text{ nm}$)



Aufbereitete Mineralien II: Malachit, Azurit

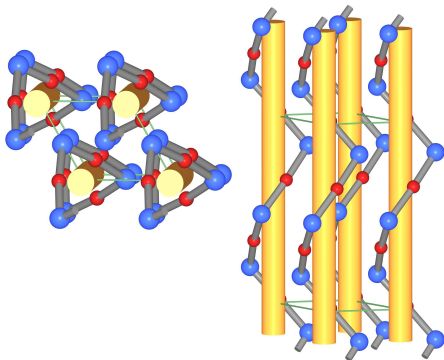
- ▶ Farbträger: Cu(II) (d^9 , Jahn-Teller, ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$, $12\,500\text{ cm}^{-1}$)



- ▶ **Malachit:** $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (basisches Kupfercarbonat)
 - ▶ Abbau bei Ägyptern am Berg Sinai \mapsto Kupfergewinnung
 - ▶ Verwendung für Wandmalereien, Schminke
- ▶ **Azurit:** $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
 - ▶ **Struktur**
- ▶ später weitere grüne Cu(II)-Pigmente (z.B. für Malerfarben)
 - ▶ Grünspan (Cu-Acetat: $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2$)
 - ▶ Scheele'sches Grün ($\text{Cu}[\text{AsO}_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)
 - ▶ Schweinfurter Grün ($\text{Cu}_4[\text{AsO}_2]_6[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2$)
- ▶ Nachteil: Bildung von schwarzem CuS

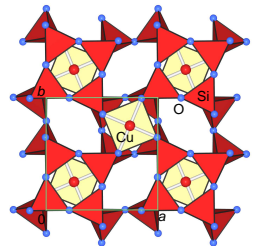
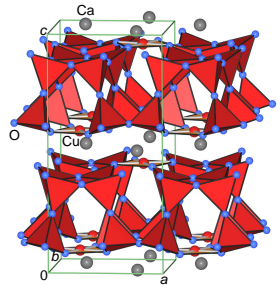
Aufbereitete Mineralien III: Zinnober (HgS)

- ▶ Foto des Minerals
- ▶ Struktur α -HgS \Rightarrow
- ▶ natürliche Vorkommen:
z.B. in Spanien
- ▶ Farbigkeit durch Band-Band-
Übergänge (Bandlücke: 2.1 eV,
580 nm)
- ▶ Nachteile:
 - ▶ Hg-haltig
 - ▶ Phasenumwandlung in
schwarzes β -HgS
(Zinkblende-Struktur,
Metacinnabarit)



Synthetische Pigmente I: Ägyptisch Blau

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



Synthetische Pigmente II: Co(II)-Pigmente

- ▶ Farbträger: Co(II) ($HS-d^7$, in tetraedrischer Koordination)
- ▶ $d \Rightarrow d$ -Übergänge; $13\,000\text{ cm}^{-1}$, ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$)
- ▶ Thenard's Blau: $CoAl_2O_4$
 - ▶ Struktur: **Normal-Spinell**, Co(II) in Tetraederlücken
 - ▶ 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)
 - ▶ Synthese: Glühen von $Al(OH)_3$ und $Co(NO_3)_2$ auf Magnesiumrinne



- ▶ **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

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

Literatur und Links

Griechen und Römer (± 0 n./v. Chr.)

↳ Bedeutung der griechischen und römischen Pigmente

- ▶ gute schriftliche Dokumentation
- ▶ zahlreiche archäologische Funde
- ▶ große Ausdehnung des römischen Reiches
- ▶ umfangreicher Handel mit Pigmenten
 - ▶ Ultramarine aus Afghanistan
 - ▶ Indigo aus Indien
 - ▶ Zinnober aus Spanien
- ▶ nur einige neue Pigmente (Pb-, As- und Cu-Salze als Beiprodukte der Metallverarbeitung)
- ▶ neue Farbgebungstechniken bei Keramiken

Römische Pigmente: Übersicht

weiß	gelb	rot
Bleiweiß: $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ Kreide: CaCO_3 Gips: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Tone	Ocker: FeOOH Jarosit: $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ Auripigment: As_2S_3 Massicot: PbO gelbe Farblacke	Hämatit: Fe_2O_3 Zinnober: HgS Mennige: Pb_3O_4 Realgar: As_4S_4 Purpur rote Farblacke
grün	blau	schwarz
Malachit: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Atacamit: $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ Grünspan: $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Azurit: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ Ultramarin Ägyptischblau: $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ Indigo	Pflanzenschwarz: C Beinschwarz: C Magnetit: Fe_3O_4

Keramik allgemein

- ▶ seit 5000 v.Chr.: farbige Keramiken
- ▶ 1300 v.Chr.: Erfindung der Drehscheibe (Mykene)
- ▶ 800 v.Chr.: neue Töpferöfen, z.B. für Schwarzbrand
- ▶ 500-600 v.Chr.: Höhepunkte in Kreta, Mykene, Attika
 - ▶ Verwendung von Keramikgefäßen in allen Lebensbereichen
 - ▶ Keramikgefäße als wichtige Handelsgüter
- ▶ Farben allgemein
 - ▶ Erdfarben und Schwarz durch Wahl der Brennbedingungen
 - ▶ Grüne und blaue Pigmente: nach dem Brand aufgetragen
 - ▶ elementares Kupfer als Rotpigment

Farbgebung beim Brennprozess

- ▶ Pigmente: Fe_2O_3 (rot) bzw. Fe-Spinelle Fe_3O_4 und MnFe_2O_4 (schwarz)

Farbgebung beim Brennprozess

- ▶ Pigmente: Fe_2O_3 (rot) bzw. Fe-Spinelle Fe_3O_4 und MnFe_2O_4 (schwarz)
- ▶ Rot-Schwarz-Techniken
 - ▶ 600 v.Chr.: schwarz auf rot (schwarzfiguriges Brennen)
 - ▶ Schweinderl (700 v.Chr. Korinth)
 - ▶ attische schwarzfigurige Halsamphora (ca. 300 v.Chr.)
 - ▶ 500 v.Chr.: rot in schwarz (rotfiguriges Brennen)
 - ▶ attische rotfigurige Amphora (500 v.Chr.)
 - ▶ Vase (400 v.Chr. griechisch)
 - ▶ weitere Erläuterung zu den Brennbedingungen [hier](#) und [hier](#) von der [Antikensammlung Erlangen](#)
 - ▶ Prinzipien
 - ▶ 1. Brennen in reduzierender Atmosphäre:
$$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \longrightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$$
 - ▶ 2. Brennen in oxidierender Atmosphäre:
$$4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$$
 - ▶ Trick: Oxidation nur in porösen Bereichen der Keramik, und nicht dort, wo bereits eine Schmelze vorliegt
 - ▶ Steuerung der Schmelzpunkte durch K-Gehalt des Schlickers

Farbgebung beim Brennprozess

- ▶ Pigmente: Fe_2O_3 (rot) bzw. Fe-Spinelle Fe_3O_4 und MnFe_2O_4 (schwarz)
- ▶ Rot-Schwarz-Techniken
 - ▶ 600 v.Chr.: schwarz auf rot (schwarzfiguriges Brennen)
 - ▶ Schweinderl (700 v.Chr. Korinth)
 - ▶ attische schwarzfigurige Halsamphora (ca. 300 v.Chr.)
 - ▶ 500 v.Chr.: rot in schwarz (rotfiguriges Brennen)
 - ▶ attische rotfigurige Amphora (500 v.Chr.)
 - ▶ Vase (400 v.Chr. griechisch)
 - ▶ weitere Erläuterung zu den Brennbedingungen [hier](#) und [hier](#) von der [Antikensammlung Erlangen](#)
 - ▶ Prinzipien
 - ▶ 1. Brennen in reduzierender Atmosphäre:
$$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \longrightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$$
 - ▶ 2. Brennen in oxidierender Atmosphäre:
$$4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$$
 - ▶ Trick: Oxidation nur in porösen Bereichen der Keramik, und nicht dort, wo bereits eine Schmelze vorliegt
 - ▶ Steuerung der Schmelzpunkte durch K-Gehalt des Schlickers
- ▶ Schwarz-Weiß-Rot-Keramiken
 - ▶ weiße Farbe durch Talk $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
 - ▶ z.B. attisch schwarzfigurige Weinkanne (600 v. Chr.)

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

Literatur und Links

Mittelalter (Malerei) 500-1500 n. Chr.

- ▶ keine prinzipiellen Neuerungen gegenüber Römerzeit
- ▶ vor allem neue Maltechniken
- ▶ ↓ Verwendung von Bindemitteln in der Malerei

Mittelalter (Malerei) 500-1500 n. Chr.

- ▶ keine prinzipiellen Neuerungen gegenüber Römerzeit
- ▶ vor allem neue Maltechniken
- ▶ ↓ Verwendung von Bindemitteln in der Malerei
- ▶ **Wasserfarben**
 - ▶ **A. Dürer** (1489)

Mittelalter (Malerei) 500-1500 n. Chr.

- ▶ keine prinzipiellen Neuerungen gegenüber Römerzeit
- ▶ vor allem neue Maltechniken
- ▶ ↓ Verwendung von Bindemitteln in der Malerei
- ▶ **Wasserfarben**
 - ▶ **A. Dürer** (1489)
- ▶ **Aquarellmalerei**
 - ▶ ab ca. 1400 n. Chr.
 - ▶ Gummi Arabicum als Bindemittel
 - ▶ Beispiel: Gebrüder Limburg '**Stundenbücher**' (Verwendung von Lapis-Lazuli)

Mittelalter (Malerei) 500-1500 n. Chr.

- ▶ keine prinzipiellen Neuerungen gegenüber Römerzeit
- ▶ vor allem neue Maltechniken
- ▶ ↓ Verwendung von Bindemitteln in der Malerei
- ▶ **Wasserfarben**
 - ▶ **A. Dürer** (1489)
- ▶ **Aquarellmalerei**
 - ▶ ab ca. 1400 n. Chr.
 - ▶ Gummi Arabicum als Bindemittel
 - ▶ Beispiel: Gebrüder Limburg '**Stundenbücher**' (Verwendung von Lapis-Lazuli)
- ▶ **Fresko-Malerei**
 - ▶ Putz als Binder
 - ▶ Beispiele
 - ▶ **Beweinung Christi, Giotto** (1306, vorwiegend Erdfarben)
 - ▶ **Vertreibung aus dem Garten Eden, Michelangelo** (1508-12, Sixtinische Kapelle)

Malerei (Techniken)

- ▶ **Eitempera**
 - ▶ Ei als Bindemittel (Eiweiss härtet an Luft aus)
 - ▶ Problem: Schrumpfung, Risse, schnelle Trocknung
 - ▶ Beispiele:
 - ▶ **Verkündigung an Maria**, Unbekannter Meister, 1490
 - ▶ **San Marco Alta**, Fra Angelico, 1400-1445

Malerei (Techniken)

▶ Eitempera

- ▶ Ei als Bindemittel (Eiweiss härtet an Luft aus)
- ▶ Problem: Schrumpfung, Risse, schnelle Trocknung
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Verkündigung an Maria, Unbekannter Meister, 1490
 - ▶ San Marco Alta, Fra Angelico, 1400-1445

▶ Ölmalerei

- ▶ Leinöl oder Walnussöl als Bindemittel
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Jan van Eyck (1395-1491)
 - ▶ Vincent van Gogh (1853-1890)
 - ▶ Leonardo da Vinci (1474), Portrait of Ginevra de' Bencia

Malerei (Techniken)

▶ Eitempera

- ▶ Ei als Bindemittel (Eiweiss härtet an Luft aus)
- ▶ Problem: Schrumpfung, Risse, schnelle Trocknung
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Verkündigung an Maria, Unbekannter Meister, 1490
 - ▶ San Marco Alta, Fra Angelico, 1400-1445

▶ Ölmalerei

- ▶ Leinöl oder Walnussöl als Bindemittel
- ▶ Beispiele:
 - ▶ Jan van Eyck (1395-1491)
 - ▶ Vincent van Gogh (1853-1890)
 - ▶ Leonardo da Vinci (1474), Portrait of Ginevra de' Benci

▶ Acrylmalerei

- ▶ im 20. Jahrhundert
- ▶ Acrylharze als Binder
- ▶ Vorteile:
 - ▶ beim Verarbeiten mit Wasser beliebig verdünnbar
 - ▶ beim Trocknen Bildung von klaren, wasserfesten Kunststoffen
 - ▶ brillante Farben (Beispiel: D. Hockney)

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

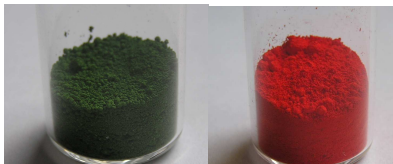
Literatur und Links

Pigmente als industrielle Produkte

↳ gezielte Synthesen und Entwicklung von Pigmenten (1700 bis ca. 1800):

Jahr	Pigmentgruppe	Formel
1704	Berliner Blau	$\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$
1780	Rinmanns Grün	$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$
1797	Bleichromat	PbCrO_4
1802	Thenards-Blau	CoAl_2O_4
1809	Chromgrün	Cr_2O_3

- ▶ erstes synthetisches Blaupigment: Berliner Blau ($\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$)
- ▶ erste synthetische, hochtemperaturstabile Mischoxide (Thenards-Blau, Rinmanns-Grün)
- ▶ Pigmente mit Cr als Farbträger



Neue Pigmente

- ▶ **Berliner Blau** ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ genauer: $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; $n = 14-16$)
 - ▶ Farbigkeit: Gemischtvalenz ($\text{M} \Rightarrow \text{M-CT}$)
 - ▶ Bezeichnung: Eisen-Blau, Preußisch Blau, Pariser Blau, Turnbulls Blau
 - ▶ Herstellung über Fällungsreaktionen von $\text{Fe}(\text{II})$ und anschließende partielle Oxidation
 - ▶ **Struktur** des Anions
 - ▶ bis 180°C stabil
 - ▶ Verwendung bis heute in Druckfarben für Tiefdruck, für Lacke und zur Buntpapierherstellung

Neue Pigmente

- ▶ **Berliner Blau** ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ genauer: $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; $n = 14-16$)
 - ▶ Farbigkeit: Gemischtvalenz ($M \Rightarrow M\text{-CT}$)
 - ▶ Bezeichnung: Eisen-Blau, Preußisch Blau, Pariser Blau, Turnbulls Blau
 - ▶ Herstellung über Fällungsreaktionen von Fe(II) und anschließende partielle Oxidation
 - ▶ **Struktur** des Anions
 - ▶ bis 180°C stabil
 - ▶ Verwendung bis heute in Druckfarben für Tiefdruck, für Lacke und zur Buntpapierherstellung
- ▶ gemischte Metalloxide: **Thenards-Blau** (CoAl_2O_4) und **Rinmanns-Grün** ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$)
 - ▶ wichtige keramische Farbkörper, da sehr temperaturstabil (bis ca. 1500°C)
 - ▶ **Spinell-** bzw. **Wurtzit-**Struktur
 - ▶ Farbträger: Co(II) (d^7) in tetraedrischer Koordination
 - ▶ Verwendung von Thenards-Blau heute:
 - ▶ Coelinblau der Malkästen, Banknoten

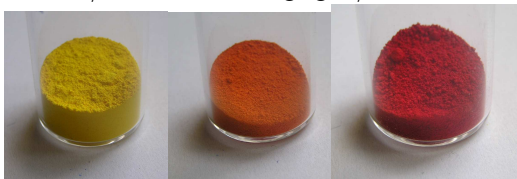
Neue Pigmente

- ▶ **Berliner Blau** ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ genauer: $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; $n = 14-16$)
 - ▶ Farbigkeit: Gemischtvalenz ($\text{M} \Rightarrow \text{M-CT}$)
 - ▶ Bezeichnung: Eisen-Blau, Preußisch Blau, Pariser Blau, Turnbolls Blau
 - ▶ Herstellung über Fällungsreaktionen von Fe(II) und anschließende partielle Oxidation
 - ▶ **Struktur** des Anions
 - ▶ bis 180°C stabil
 - ▶ Verwendung bis heute in Druckfarben für Tiefdruck, für Lacke und zur Buntpapierherstellung
- ▶ gemischte Metalloxide: **Thenards-Blau** (CoAl_2O_4) und **Rinmanns-Grün** ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$)
 - ▶ wichtige keramische Farbkörper, da sehr temperaturstabil (bis ca. 1500°C)
 - ▶ **Spinell-** bzw. **Wurtzit-**Struktur
 - ▶ Farbträger: Co(II) (d^7) in tetraedrischer Koordination
 - ▶ Verwendung von Thenards-Blau heute:
 - ▶ Coelinblau der Malkästen, Banknoten
- ▶ **Chrom-Pigmente**: **Cr_2O_3** und **PbCrO_4**
 - ▶ Farbträger: Cr(III) bzw. Cr(VI)
 - ▶ sehr intensive Farben

1820-1920

Jahr	Pigmentgruppe	Formel, Bemerkung
1817	Cadmiumsulfid	CdS
1824	Zinkweiß	ZnO
1832	Ultramarin	je nach Farbträger
1878	α -Fe ₂ O ₃	erste synthetische Herstellung
1900	Manganviolett	NH ₄ MnP ₂ O ₇
1910	Cd-Sulfide/Selenide	

- ▶ CdS und Cd-Sulfid/Selenide als kräftige gelb/rot Farben



- ▶ synthetische Herstellung von Ultramarin durch [Leverkus](#), industrielle Produktion bei Bayer
- ▶ Zinkweiß als erstes 'echtes' Weißpigment

>1920

Jahr	Pigmentgruppe	Formel, Bemerkung
1920	Titanweiß	TiO ₂
1925-50	div. Fe-Oxide	neue Herstellungsverfahren
1950	Zr-Silicatfarbkörper	ZrSiO ₄
1968	erste Perlglanzpigmente	BiOCl
1970	TiO ₂ -Glimmerpigmente	
1977	BiVO ₄	Ersatz von Cd-Gelb usw.

- ▶ Optimierung von Syntheseprozessen (Fe-Pigmente)
- ▶ Rutil (TiO₂) als optimales (Brechungsindex!) Weißpigment
- ▶ Mischoxidpigmente auf Basis Spinell, Rutil usw.
- ▶ neue Hochtemperaturbeständige keramische Farbkörper auf Zirkon-(ZrSiO₄) Basis
 - ▶ Zr-Pr-Gelb: (Zr,Pr⁴⁺)[SiO₄]
 - ▶ Zr-V-Blau: Zr[(Si,V^{+IV})O₄]
 - ▶ Zr-Cd-Rot: Zr[SiO₄]/CdSe (Einschluß-Pigment)
- ▶ Pigmente mit besonderen Effekten (Metall- und Perlglanz), Funktionspigmente

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

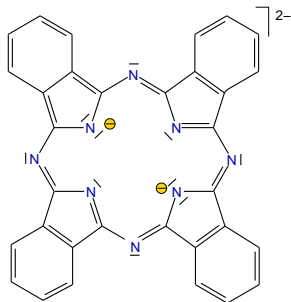
Literatur und Links

'Klassische' Pigmente heute

- ▶ klassische Buntpigmente (Ultramarin, Thenards-Blau, Ägyptisch Blau usw.)
- ▶ Massenpigmente (Rutil, Fe-Oxide, Cr-Oxide, Rutil mit Übergangsmetallen)
- ▶ neuere Entwicklungen bei HT-Pigmenten (komplette Farbpalette mit Zr-Silicat-Pigmenten; Einschluß-Pigmente)
- ▶ organische Pigmente (z.B. Phthalocyanine)
- ▶ Effekt- und Funktionspigmente

Phthalocyanine

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



Einsatzgebiete, wirtschaftliche Bedeutung

- ▶ Einsatzgebiete für anorganische Pigmente
 - ▶ Farben, Lacke
 - ▶ Kunststoffe, Gummi
 - ▶ Firnes
 - ▶ Künstlerfarben
 - ▶ Druckfarben
 - ▶ Textilfarben
 - ▶ Lederfarben
 - ▶ Baustoffe (Zement ...)
 - ▶ Papier
 - ▶ Kosmetik
 - ▶ Keramik, Gläser, Email

Einsatzgebiete, wirtschaftliche Bedeutung

- ▶ Einsatzgebiete für anorganische Pigmente
 - ▶ Farben, Lacke
 - ▶ Kunststoffe, Gummi
 - ▶ Firnes
 - ▶ Künstlerfarben
 - ▶ Druckfarben
 - ▶ Textilfarben
 - ▶ Lederfarben
 - ▶ Baustoffe (Zement ...)
 - ▶ Papier
 - ▶ Kosmetik
 - ▶ Keramik, Gläser, Email
- ▶ wirtschaftliche Bedeutung
 - ▶ Menge: $6 \cdot 10^6$ t (6 Mill.-t; ohne C-Schwarz), davon $\frac{1}{3}$ USA, $\frac{1}{3}$ Europa
 - ▶ Wert: 10^{10} Dollar (2002)
 - ▶ Deutschland: 40 % der Weltproduktion, z.B. 50 % alle Fe-Oxide

Verbrauch (in 1000 t/a)

Pigment	1990 (Westeuropa)	1994 (Westeuropa)	2000 (Welt)	(Jahr, Welt)
C-Schwarz	1198.0	1301.6		
TiO ₂	859.6	961.8	3300	3900 (2006)
Fe-Oxide	340.2	383.8	800	912 (2000)
Zn-Sulfid	75.4	83.5	200	
Zn-Oxide	78.8	86.2	35	
PbCrO ₄	21.2	18.6	30	
Perlglanz-P.			20	
Al	15.2	16.5	15	
Fe-Blau	6.1	6.7	16	
Ultramarine	2.6	3.0	18	
Cd-Pigmente			1	

Deutschland: ca. 40% aller anorg. Buntpigmente

Entwicklungen

- ▶ Verbesserung bekannter Pigmente
 - ▶ Deckvermögen
 - ▶ Transparenz
 - ▶ Brillianz
 - ▶ Beständigkeit
 - ▶ Farbstärke
 - ▶ Dispergierbarkeit

Entwicklungen

- ▶ Verbesserung bekannter Pigmente
 - ▶ Deckvermögen
 - ▶ Transparenz
 - ▶ Brillianz
 - ▶ Beständigkeit
 - ▶ Farbstärke
 - ▶ Dispergierbarkeit
- ▶ Ersatz toxikologisch bedenklicher Pigmente ($\text{PbCrO}_4 \mapsto \text{CdS} \mapsto \text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$)

Entwicklungen

- ▶ Verbesserung bekannter Pigmente
 - ▶ Deckvermögen
 - ▶ Transparenz
 - ▶ Brillianz
 - ▶ Beständigkeit
 - ▶ Farbstärke
 - ▶ Dispergierbarkeit
- ▶ Ersatz toxikologisch bedenklicher Pigmente ($\text{PbCrO}_4 \mapsto \text{CdS} \mapsto \text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$)
- ▶ Ersatz umweltschädlicher Herstellungsverfahren (z.B. TiO_2 : Sulfat \mapsto Chlorid-Verfahren)

Entwicklungen

- ▶ Verbesserung bekannter Pigmente
 - ▶ Deckvermögen
 - ▶ Transparenz
 - ▶ Brillianz
 - ▶ Beständigkeit
 - ▶ Farbstärke
 - ▶ Dispergierbarkeit
- ▶ Ersatz toxikologisch bedenklicher Pigmente ($\text{PbCrO}_4 \mapsto \text{CdS} \mapsto \text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$)
- ▶ Ersatz umweltschädlicher Herstellungsverfahren (z.B. TiO_2 : Sulfat \mapsto Chlorid-Verfahren)
- ▶ Erschließung neuer Einsatzgebiete

Entwicklungen

- ▶ Verbesserung bekannter Pigmente
 - ▶ Deckvermögen
 - ▶ Transparenz
 - ▶ Brillianz
 - ▶ Beständigkeit
 - ▶ Farbstärke
 - ▶ Dispergierbarkeit
- ▶ Ersatz toxikologisch bedenklicher Pigmente ($\text{PbCrO}_4 \mapsto \text{CdS} \mapsto \text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$)
- ▶ Ersatz umweltschädlicher Herstellungsverfahren (z.B. TiO_2 : Sulfat \mapsto Chlorid-Verfahren)
- ▶ Erschließung neuer Einsatzgebiete
- ▶ Funktionspigmente (Magnetpigmente, Korrosionsschutzpigmente, Luminophore)

Entwicklungen

- ▶ Verbesserung bekannter Pigmente
 - ▶ Deckvermögen
 - ▶ Transparenz
 - ▶ Brillianz
 - ▶ Beständigkeit
 - ▶ Farbstärke
 - ▶ Dispergierbarkeit
- ▶ Ersatz toxikologisch bedenklicher Pigmente ($\text{PbCrO}_4 \mapsto \text{CdS} \mapsto \text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$)
- ▶ Ersatz umweltschädlicher Herstellungsverfahren (z.B. TiO_2 : Sulfat \mapsto Chlorid-Verfahren)
- ▶ Erschließung neuer Einsatzgebiete
- ▶ Funktionspigmente (Magnetpigmente, Korrosionsschutzpigmente, Luminophore)
- ▶ Neue Farbpigmente mit neuen Effekten (Metallglanz, Interferenz, Perlglanz)

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

Literatur und Links

Literatur und Links

▶ Bücher

- ▶ G. Buxbaum, G. Pfaff (ed.): Industrial Inorganic Pigments, Wiley VCH, 2008.
- ▶ H. Endriss: Aktuelle Anorganische Buntpigmente, Verlag Vincentz 1997.
- ▶ Technische Anorganische Chemie, VCH
- ▶ Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry
- ▶ G. Benzing et.al: Pigmente und Farbstoffe für die Lackindustrie, Expert-Verlag 1992.

▶ Übersichtsartikel

- ▶ P. Kleinschmit: Zirkonsilicat-Farbkörper, Chemie in unserer Zeit, **6**, 182 (1986).
- ▶ G. Pfaff: Perlglanzpigmente; Chemie in unserer Zeit, **31**, 6-16 (1997).
- ▶ W. Noll: Thenards-Blau, Chemie in unserer Zeit, **14**, 37 (1980).
- ▶ Naturwissenschaften, **69**, 382 (1982).
- ▶ Praxis der Naturwissenschaften, **37**, 3-10 (1988).
- ▶ C. D. Eisenbach: Farbstoffe und Pigmente, Spektrum der Wissenschaft, **10**, 94-99 (1997).
- ▶ G. Pfaff: Perlglanzpigmente, Spektrum der Wissenschaft, **10**, 99-102 (1997).

Literatur und Links (Forts.)

- ▶ Links, Grundlagen ...
 - ▶ [Pigment-Lexikon](#) (sehr schöne Seiten von Thomas Seilnacht, Tuttlingen)
 - ▶ [Chemie und Kunst](#) (sehr gut gemachte Seiten von J. Lipscher, Kantonsschule Baden)
- ▶ Links zur Malerei
 - ▶ [Pigmente in der Malerei](#) (gute Übersicht über diverse in der Malerei verwendete Pigmente)
 - ▶ [Louvre](#)
 - ▶ [Linksammlung zu div. Kunst](#)
 - ▶ [Das alte Ägypten](#)
- ▶ Keramiken und Email
 - ▶ [Antikensammlung Erlangen](#)
 - ▶ [Glas-Museum Online](#)
- ▶ Firmen-Seiten (Hersteller und Vertreiber von div. Pigmenten)
 - ▶ [Fa. Merck](#)
 - ▶ [Fa. Deffner und Johann](#), Vertrieb u.a. von Farben und Pigmenten
 - ▶ [Emrath: Übersicht Pigmente](#)
 - ▶ [Kremer-Pigmente](#) sehr informative Seite, auch zu alten Pigmenten
 - ▶ [Berger](#)
- ▶ Vermischtes
 - ▶ [Pigmente: Historisches, Chemisches und Bedeutung in der Kunst](#) (in Englisch, aber sehr umfassend und gut gemacht, nach einzelnen Pigmenten



DANKE!