

# Anorganische Pigmente

## 2. Themenbereich: Farbe und Kristalle

AGP-Versuche 2.1, 2.21, 2.22, 2.23

AGP-Begleitvorlesung, 11.2010, C.R.



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

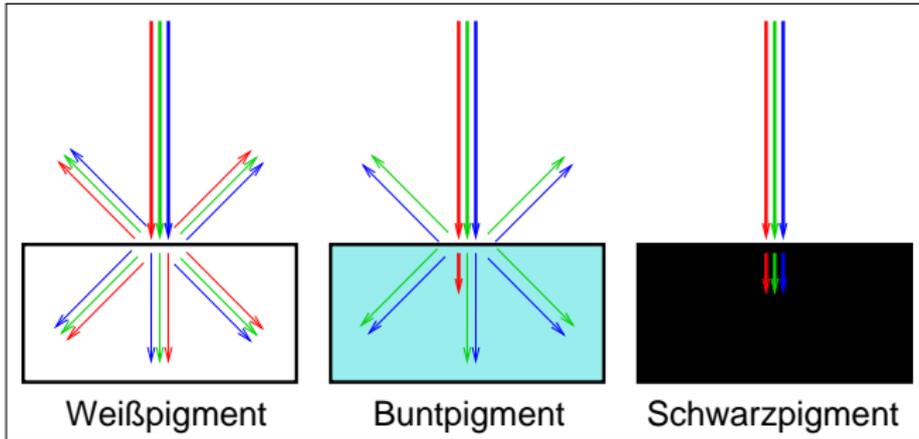
- ▶ pigmentum (lat.): Malerfarbe
- ▶ Definition (nach DIN 55 944):  
Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.
- ▶ Pigment ...
  - ▶ Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate)
  - ▶ 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,  $\text{TiO}_2$ -Pigmente)
  - ▶ optische Wirkung (bei Farbpigmenten)
    - ▶ Buntpigmente
    - ▶ Weißpigmente
    - ▶ Schwarzpigmente
    - ▶ Glanzpigmente (Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente)
    - ▶ Aufdampfschichten
    - ▶ Lumineszenzpigmente (Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Pigmente)

## Einteilung der Farbmittel

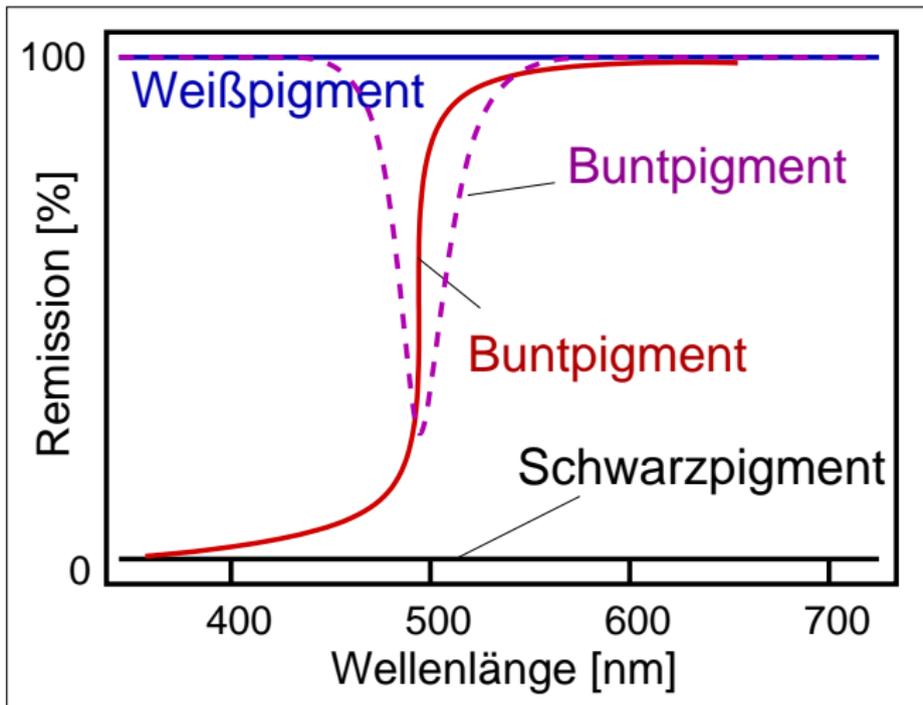
↳ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)



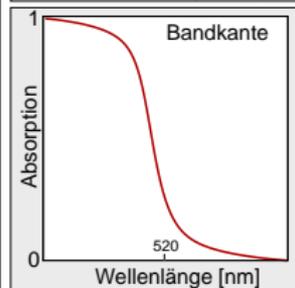
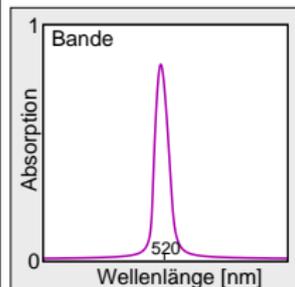
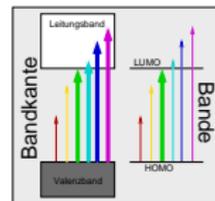
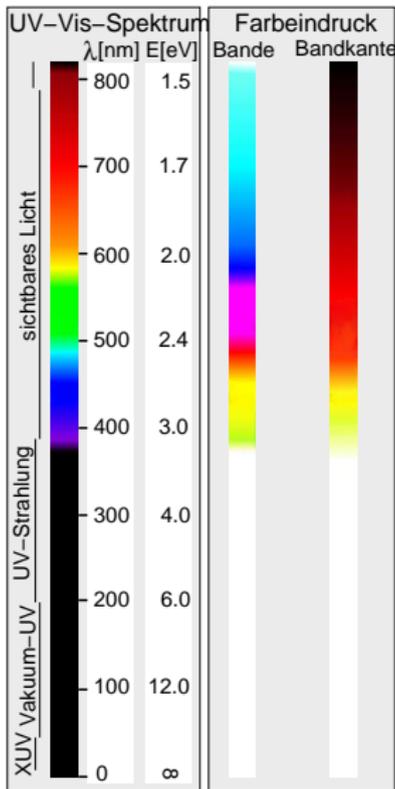
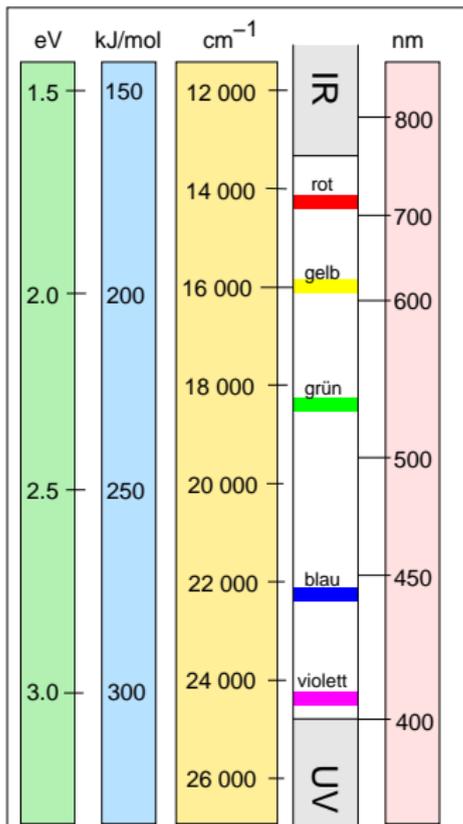
- ▶ Weißpigmente: nichtselektive Streuung
- ▶ Buntpigmente: Absorptionspigmente ↳ subtraktive Farbmischung
- ▶ Schwarzpigmente: nichtselektive Absorption (z.B. Ruß: 99%)

## Schwarz/Weiß/Bunt ?

- ▶ Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission

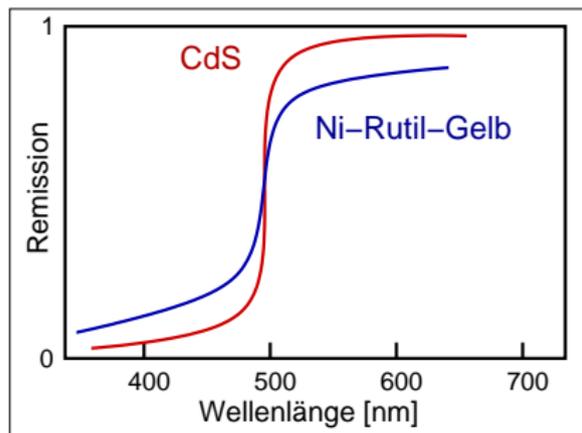


# Energien – Farben



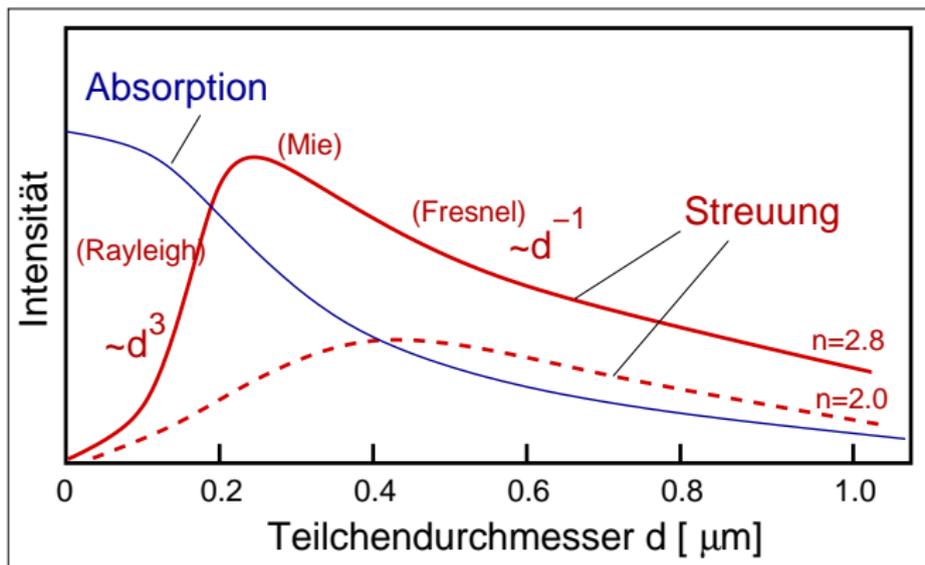
## Buntpigmente

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



## Teilchengröße: Absorption/Streuung

- ▶ Absorption = f(Pigmentvolumenkonzentration, Teilchengröße)
- ▶ Streuung = f(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, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (aber: Laporte- + Interkombinations-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, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (aber: Laporte- + Interkombinations-Verbot)
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
  - ▶ Ligand⇒Metall (LMCT) ([CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>)
  - ▶ Metall⇒Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Berliner Blau)
  - ▶ (Metall⇒Ligand) (z.B. [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>n-</sup>-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, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (aber: Laporte- + Interkombinations-Verbot)
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
  - ▶ Ligand⇒Metall (LMCT) ([CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>)
  - ▶ Metall⇒Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Berliner Blau)
  - ▶ (Metall⇒Ligand) (z.B. [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>n-</sup>-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,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (aber: Laporte- + Interkombinations-Verbot)
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Metall (LMCT) ( $[\text{CrO}_4]^{2-}$ )
  - ▶ Metall  $\Rightarrow$  Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 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

## 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,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (aber: Laporte- + Interkombinations-Verbot)
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Metall (LMCT) ( $[\text{CrO}_4]^{2-}$ )
  - ▶ Metall  $\Rightarrow$  Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 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.  $\text{NiTiO}_3$ )

## Die Anfänge: Höhlenmalereien

- ▶ Höhlenmalereien der Jungsteinzeit (ca. 30000 v. Chr.) als älteste Zeugnisse für die Verwendung von Pigmenten und Bindemitteln

## Die Anfänge: Höhlenmalereien

- ▶ Höhlenmalereien der Jungsteinzeit (ca. 30000 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

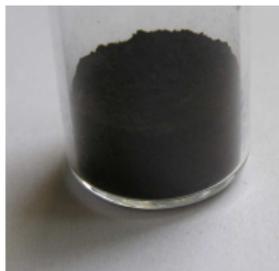
- ▶ Höhlenmalereien der Jungsteinzeit (ca. 30000 v. Chr.) als älteste Zeugnisse für die Verwendung von Pigmenten und Bindemitteln
- ▶ gut erhaltene Malereien z.B. in Nordostspanien und Südwestfrankreich (30 000 - 15 000 v. Chr.)
  - ▶ **La Grotte Chauvet** (33 500 v. Chr., entdeckt 1994)
  - ▶ **La Grotte 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. 30000 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-( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ))- [Struktur](#)
    - ▶  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannit, ein Normalspinell; [Bild 1 Mineral](#), [Bild 2 Mineral](#))
    - ▶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit, Inversspinell)



## Verwendete Pigmente I

### ▶ schwarz

#### ▶ Graphit (Bild, Struktur)

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

#### ▶ gemischtvalente Mn- und Fe-Oxide (Spinell-(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)- Struktur

- ▶ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Hausmannit, ein Normalspinell; Bild 1 Mineral, Bild 2 Mineral)
- ▶ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit, Inversspinell)



### ▶ weiß (selten)

- ▶ Kreide (CaCO<sub>3</sub>) (Foto)
- ▶ Gips (CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) (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:
    - ▶  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (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, Rötöl, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
  - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 %  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ )
  - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 %  $\text{MnO}_2$ ), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)

## Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**
  - ▶ Reinstoffe:
    - ▶  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
    - ▶  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - ▶  $\alpha$ -FeO(OH) (gelb, **Goethit**)
    - ▶  $\gamma$ -FeO(OH) (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ **Natürliche Pigmente:**
  - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
  - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 %  $\gamma$ -FeO(OH))
  - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO<sub>2</sub>), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
- ▶ Farbigkeit durch L $\Rightarrow$ M-CT (Metallreduktionsbanden)

## Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**
  - ▶ Reinstoffe:
    - ▶  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
    - ▶  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - ▶  $\alpha$ -FeO(OH) (gelb, **Goethit**)
    - ▶  $\gamma$ -FeO(OH) (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ **Natürliche Pigmente:**
  - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
  - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 %  $\gamma$ -FeO(OH))
  - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO<sub>2</sub>), **Siderit** (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
- ▶ Farbigkeit durch  $L \Rightarrow M$ -CT (Metallreduktionsbanden)
- ▶ noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente

## Verwendete Pigmente II

- ▶ **Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide**
  - ▶ Reinstoffe:
    - ▶  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
    - ▶  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - ▶  $\alpha$ -FeO(OH) (gelb, **Goethit**)
    - ▶  $\gamma$ -FeO(OH) (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ **Natürliche Pigmente:**
  - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
  - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 %  $\gamma$ -FeO(OH))
  - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO<sub>2</sub>), **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:
    - ▶  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot, **Hämatit**, Korund-Struktur)
    - ▶  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - ▶  $\alpha$ -FeO(OH) (gelb, **Goethit**)
    - ▶  $\gamma$ -FeO(OH) (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ **Natürliche Pigmente:**
  - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
  - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 %  $\gamma$ -FeO(OH))
  - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 % MnO<sub>2</sub>), **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  $\mu$ m (200 nm)

## 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)
    - ▶  $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  (gelb, **Goethit**)
    - ▶  $\gamma$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  (orange, **Lepidokrokit**)



- ▶ **Natürliche Pigmente:**
  - ▶ rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siderit, Siene (bis zu 95 % reines  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
  - ▶ gelb: **Limonit**, gelber Ocker (bis zu 50 %  $\gamma$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ )
  - ▶ braun: Umbra (mit 5-20 %  $\text{MnO}_2$ ), **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  $0.2 \mu\text{m}$  (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

## 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 ( $\text{HgS}$ )
  - ▶ synthetische Pigmente
    - ▶ Ägyptisch Blau ( $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) seit ca. 2500 v. Chr.
    - ▶ Co(II)-Pigmente: Thenard's Blau ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 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: [Bild 1](#), [Bild 2](#)
- ▶ Chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}][\text{S}_x]$  ( $x = 2, 3, 4$ )
- ▶ Struktur
  - ▶ **Alumosilicat-Teilverband**  $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3-}$  (Darstellung mit  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern)
  - ▶  **$\beta$ -Käfige** (Si-Atome als Polyederecken)
- ▶ Farbräger: Radikalanionen  $[\text{S}_x]^-$ 
  - ▶  $[\text{S}_2]^-$ : gelbgrün
  - ▶  $[\text{S}_3]^-$ : blau
  - ▶  $[\text{S}_4]^-$ : rot-violett
- ▶ 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



## 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:  $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2$ )
  - ▶ Scheelesches 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  $\alpha$ -HgS
- ▶ natürliche Vorkommen: z.B. Spanien
- ▶ Farbigkeit durch Band-Band-Übergänge (Bandlücke 2.1 eV, 580 nm)
- ▶ Nachteile:
  - ▶ Hg-haltig
  - ▶ Phasenumwandlung in schwarzes  $\beta$ -HgS (Zinkblende-Struktur, Metacinnabarit)

## Synthetische Pigmente I: Ägyptisch Blau

- ▶ Beispiele
  - ▶ Hippo (Ägypten, 2000 v.Chr.)
  - ▶ Nofretete (ca. 1350 v. Chr.)
- ▶ Chemische Zusammensetzung:  $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
- ▶ Farbträger:  $\text{Cu(II)}$
- ▶ Struktur
- ▶ Synthese
  - ▶ ca. 2500 v. Chr. in Ägypten
  - ▶ durch Glühen von  $\text{CaO}$  (Kalk),  $\text{SiO}_2$  (Quarz) und  $\text{CuO}$  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.  $1150^\circ\text{C}$
  - ▶ ca. 100 v. Chr.: römisch-ägyptische **Fayencen**
  - ▶ ca. 1600 n. Chr.: Verwendung als Pigment für Ölfarben
  - ▶ Nachteil: geringe Deckkraft, grobkörnig

## Griechen und Römer ( $\pm 0$ 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: $\text{CaCO}_3$ Gips: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Tone	Ocker: $\text{FeOOH}$ Jarosit: $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ Auripigment: $\text{As}_2\text{S}_3$ Massicot: $\text{PbO}$ gelbe Farblacke	Hämatit: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Zinnober: $\text{HgS}$ Mennige: $\text{Pb}_3\text{O}_4$ Realgar: $\text{As}_4\text{S}_4$ 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: $\text{Fe}_3\text{O}_4$

## 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:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rot) bzw. Fe-Spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (schwarz)

## Farbgebung beim Brennprozess

- ▶ Pigmente:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rot) bzw. Fe-Spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (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:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rot) bzw. Fe-Spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (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.)

## 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)

## Pigmente als industrielle Produkte

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

Jahr	Pigmentgruppe	Formel, Bemerkung
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	$\text{PbCrO}_4$
1802	Thenards-Blau	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$
1809	Chromgrün	$\text{Cr}_2\text{O}_3$

- ▶ 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  $180^\circ\text{C}$  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** ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) 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, 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** ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) 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**:  **$\text{Cr}_2\text{O}_3$**  und  **$\text{PbCrO}_4$** 
  - ▶ 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	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	erste synthetische Herstellung
1900	Manganviolett	NH <sub>4</sub> MnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
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

&gt;1920

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

- ▶ Optimierung von Syntheseprozessen (Fe-Pigmente)
- ▶ Rutil (TiO<sub>2</sub>) als optimales (Brechungsindex!) Weißpigment
- ▶ Mischoxidpigmente auf Basis Spinell, Rutil usw.
- ▶ neue Hochtemperaturbeständige keramische Farbkörper auf Zirkon-(ZrSiO<sub>4</sub>) Basis
  - ▶ Zr-Pr-Gelb: (Zr,Pr<sup>4+</sup>)[SiO<sub>4</sub>]
  - ▶ Zr-V-Blau: Zr[(Si,V<sup>+IV</sup>)O<sub>4</sub>]
  - ▶ Zr-Cd-Rot: Zr[SiO<sub>4</sub>]/CdSe (Einschluß-Pigment)
- ▶ Pigmente mit besonderen Effekten (Metall- und Perlglanz), Funktionspigmente

## '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

## 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 <sub>2</sub>	859.6	961.8	3300	5000 (2004)
Fe-Oxide	340.2	383.8	800	912 (2000)
Zn-Sulfid	75.4	83.5	200	
Zn-Oxide	78.8	86.2	35	
PbCrO <sub>4</sub>	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	

## Entwicklungen

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

## Entwicklungen

- ▶ Verbesserung bekannter Pigmente
  - ▶ Deckvermögen
  - ▶ Transparenz
  - ▶ Brillianz
  - ▶ Beständigkeit
  - ▶ Farbstärke
  - ▶ Dispergierbarkeit
- ▶ Ersatz toxisch 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.  $\text{TiO}_2$ : 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.  $\text{TiO}_2$ : 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.  $\text{TiO}_2$ : 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.  $\text{TiO}_2$ : Sulfat  $\mapsto$  Chlorid-Verfahren)
- ▶ Erschließung neuer Einsatzgebiete
- ▶ Funktionspigmente (Magnetpigmente, Korrosionsschutzpigmente, Luminophore)
- ▶ Neue Farbpigmente mit neuen Effekten (Metallglanz, Interferenz, Perlglanz)

## 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, besonders für die Schule interessante Dinge ...
  - ▶ [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](#)
  - ▶ [Übersicht virtuelle Museen](#)
  - ▶ [Linksammlung zu div. Kunst](#)
  - ▶ [Das alte Ägypten](#)
  - ▶ [Paints and Colors](#)
- ▶ Keramiken und Email
  - ▶ [Antikensammlung Erlangen](#)
  - ▶ [Geschichte des Emails](#)
  - ▶ [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
  - ▶ [Bayer](#)



DANKE!