

# Anorganische Pigmente

## *Herkunft und historische Entwicklungen*

C.Röhr, Pigmente, AGP, WS 09/10



- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

# 1. Einleitung

- pigmentum (lat.): Malerfarbe

# 1. 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.

# 1. Einleitung

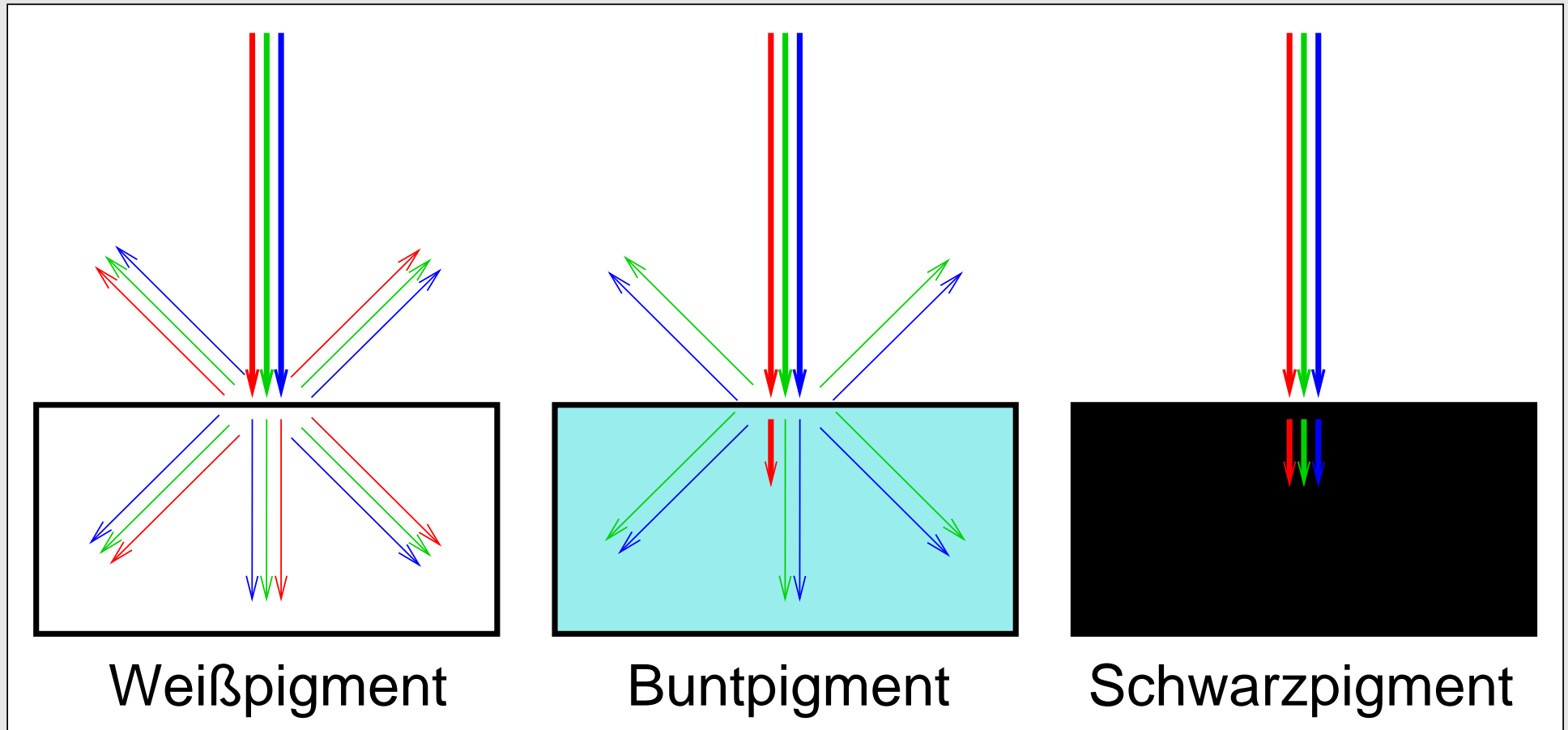
- pigmentum (lat.): Malerfarbe
- Definition (nach DIN 55 944):  
**Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.**
- Pigment ...
  - ◇ Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate)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

# 1. 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<sub>2</sub>-Pigmente)
  - ◇ optische Wirkung (bei Farbpigmenten)
    - Buntpigmente
    - Weißpigmente
    - Schwarzpigmente
    - Glanzpigmente (Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente) (-> G. Pfaff)
    - Aufdampfschichten
    - Lumineszenzpigmente (Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Pigmente)

# Einteilung der Farbmittel

↳ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)

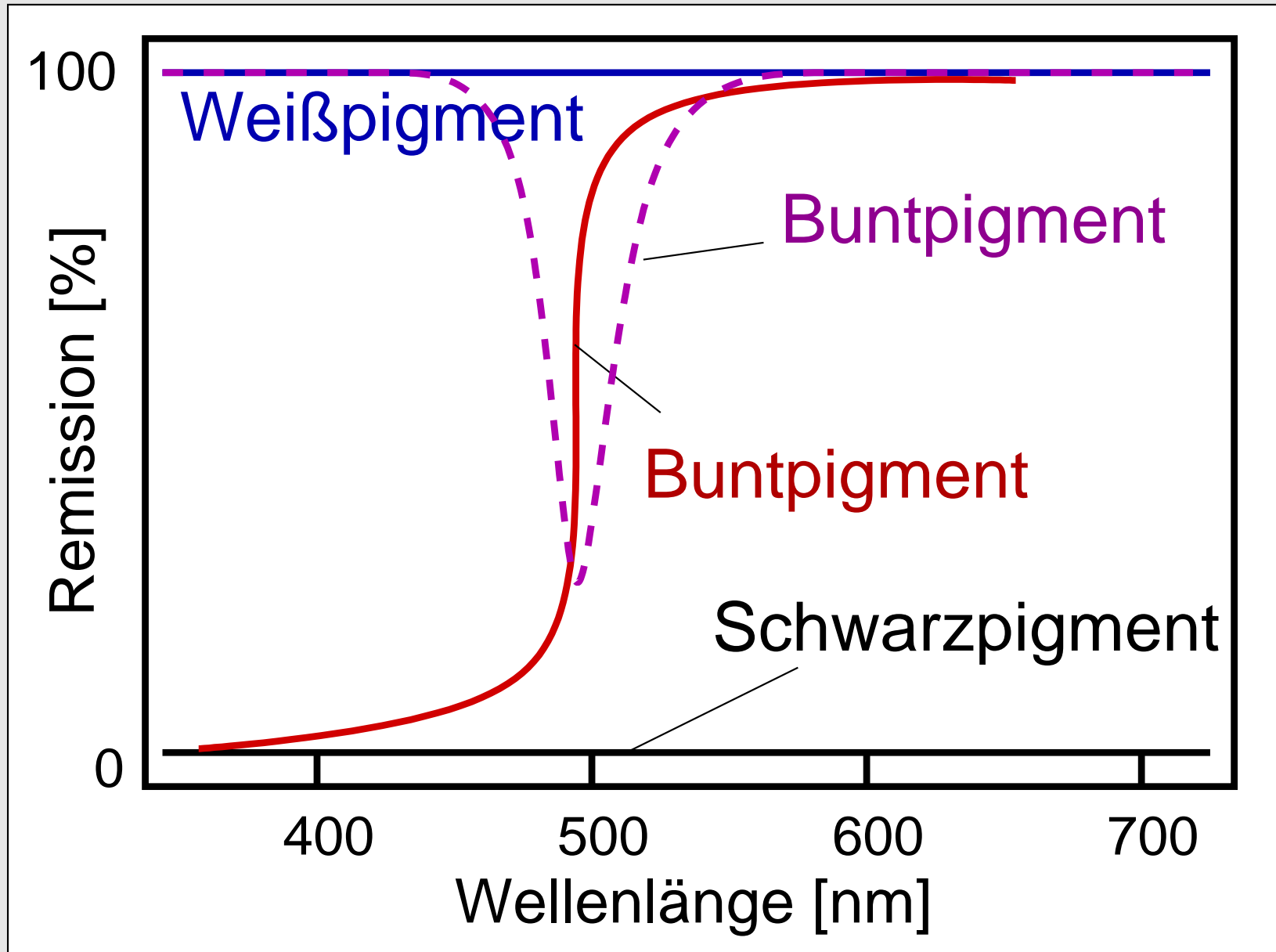


- Weißpigmente: nichtselektive Streuung
- Buntpigmente: Absorptionspigmente ↳ subtraktive Farbmischung
- Schwarzpigmente: nichtselektive Absorption (z.B. Ruß: 99%)

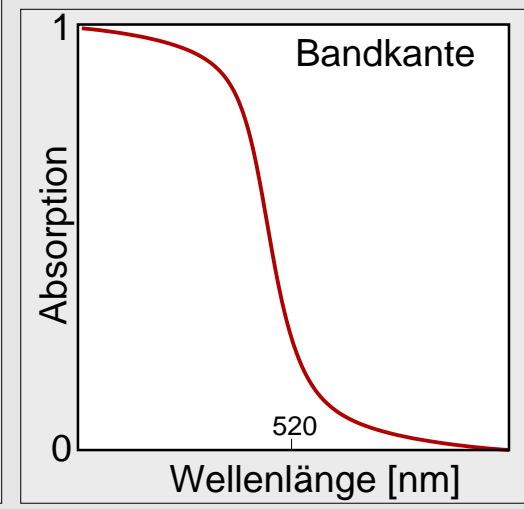
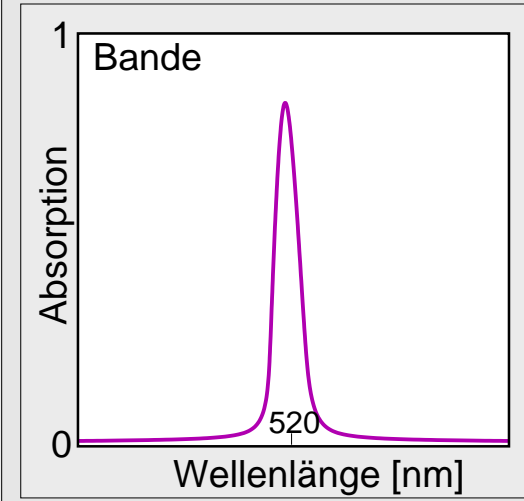
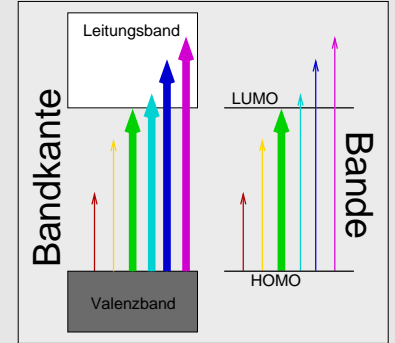
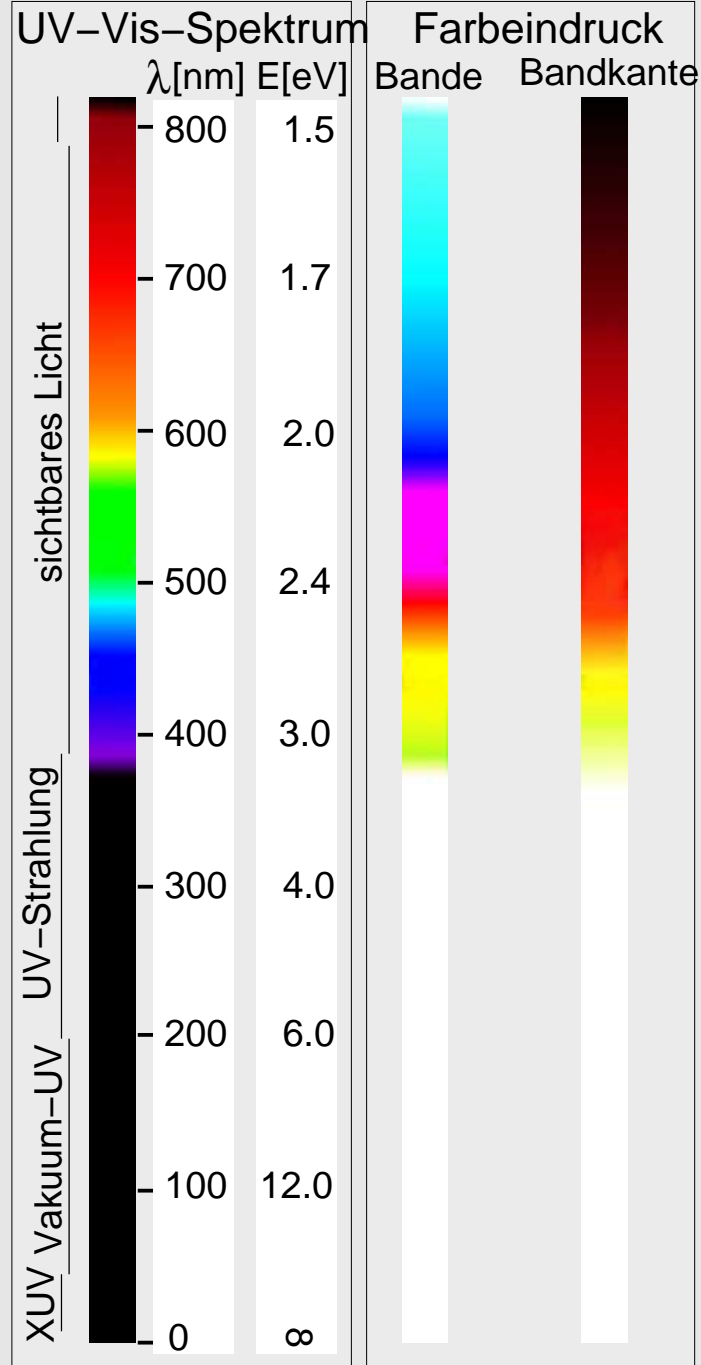
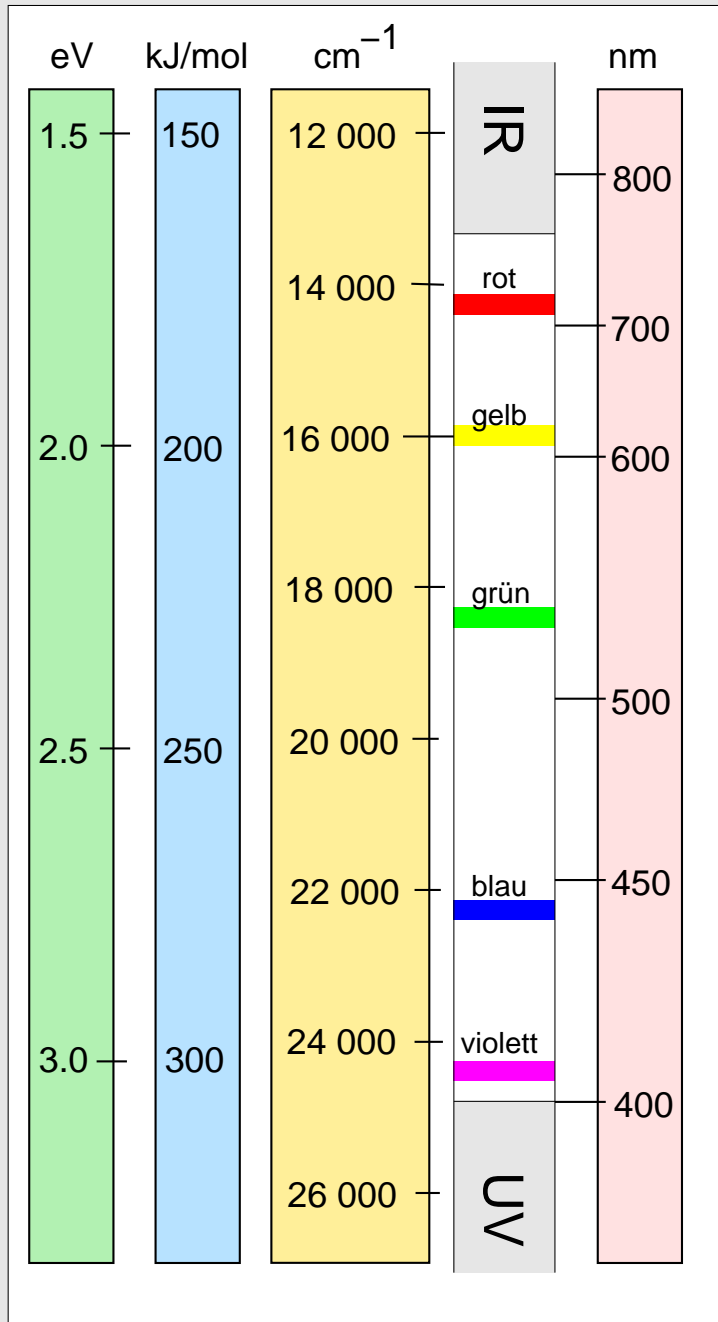


# Schwarz/Weiß/Bunt ?

↳ Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission

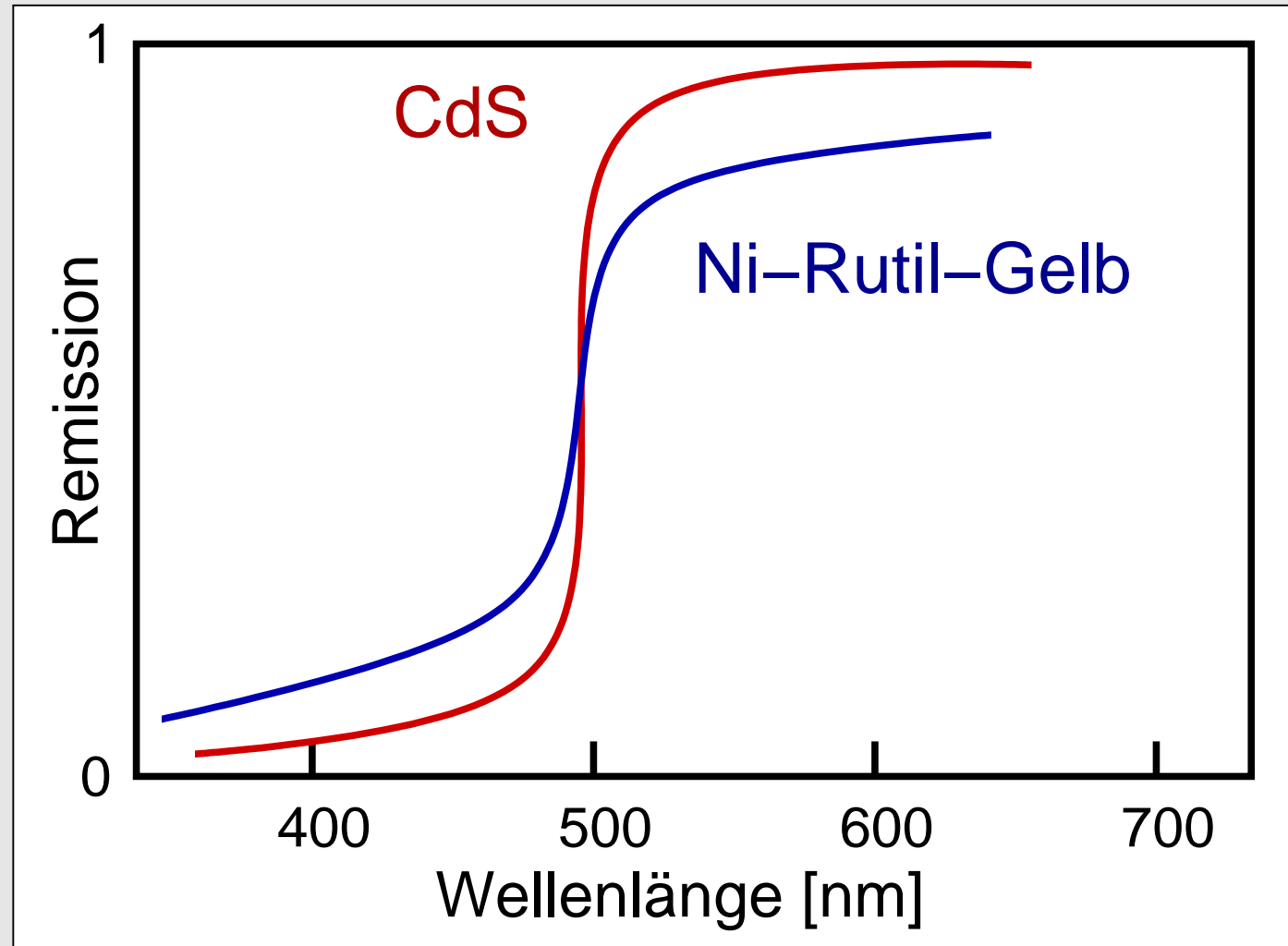


# Energien – Farben



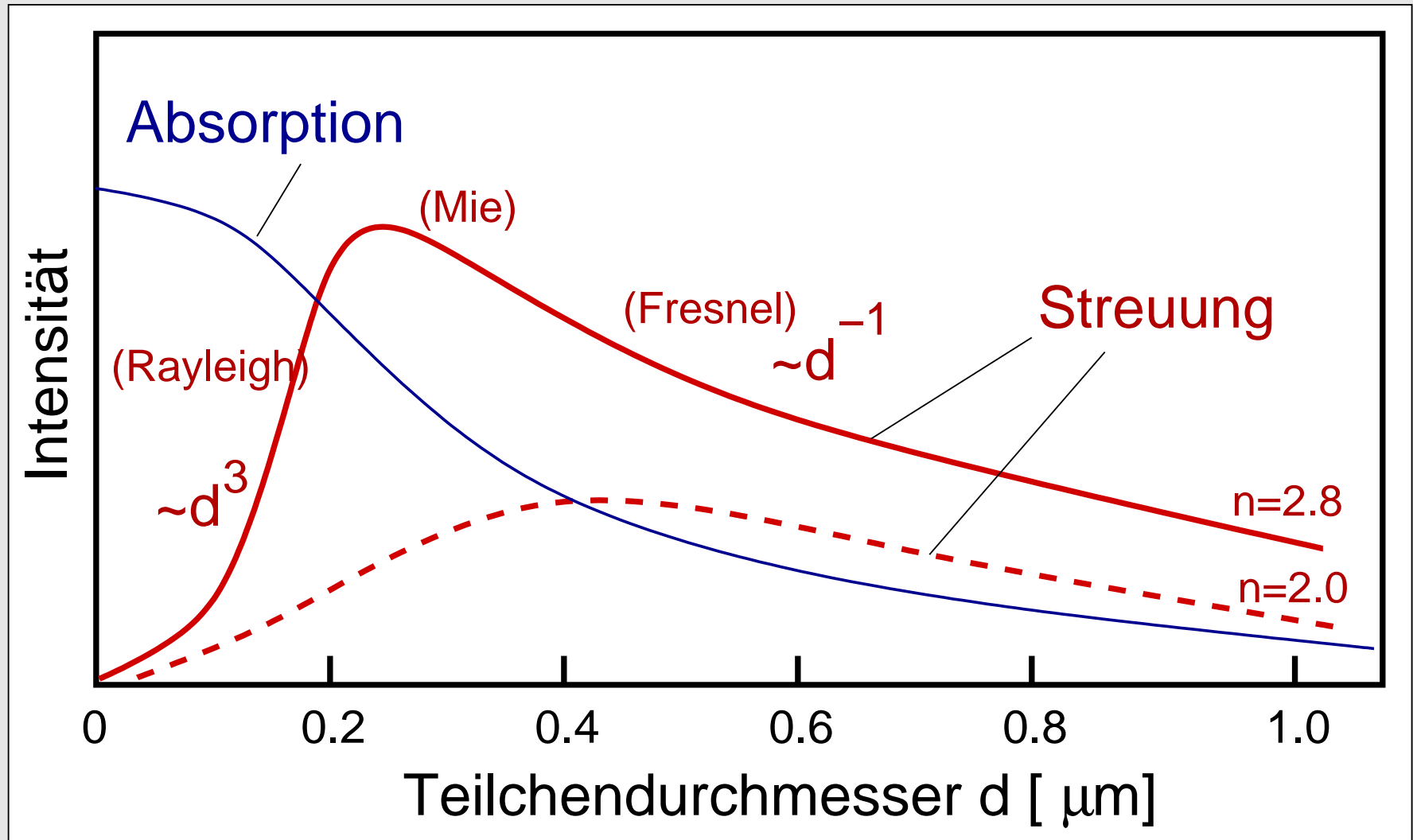
# Buntpigmente

- bestimmter Farbton
- hohes Deckvermögen
- hohe Sättigung (Buntheit)
- hohe Farbstärke (Farbreinheit  $\rightarrow$  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:

- 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) (Intervalenzübergänge, 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.  $\text{NiTiO}_3$ )

- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

## 2. 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

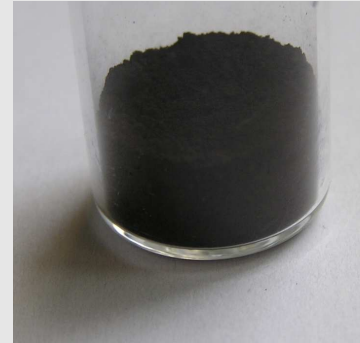
- **schwarz**

- ◇ Graphit ([Bild](#), [Struktur](#))

- Kohle von Knochen, Horn und Zahnbein
- Holzkohle von Wacholder
- $\mapsto$  noch heute wichtigstes Schwarzpigment und nach Tonnage drittwichtigstes Pigment überhaupt

- ◇ gemischtvalente Mn- und Fe-Oxide (Spinell-( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )- [Struktur](#) s.a. [ST-DB](#))

- $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannit, ein Normalspinell; [Bild 1 Mineral](#), [Bild 2 Mineral](#))
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit, Inversspinell) [Bild Mineral](#)



- **weiß** (selten)

- ◇ Kreide ( $\text{CaCO}_3$ ) ([Foto](#))

- ◇ Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ([Foto](#))



# 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
- ◇ allerdings meist synthetisch (wegen Konstanz der koloristischen Eigenschaften)
- ◇ optimales Deckvermögen bei einer Teilchengröße von 0.2  $\mu$ 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

- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

# 3. Frühe 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](#), [Bild 3](#)
- 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)
- Farbträger: 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 und 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: Cu(II)
- Struktur
- Synthese
  - ◇ ca. 2500 v. Chr. in Ägypten
  - ◇ durch Glühen von CaO (Kalk),  $\text{SiO}_2$  (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 (erste Gelsynthese: CHIUZ 14, 37 (1980))
  - ◇ 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 Magnesiarinne



- **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

- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

## 4. 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)
- 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.)

- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

# 5. 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

- **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

- **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](#))

- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

# 6. 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 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: **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** und **PbCrO<sub>4</sub>**
  - ◇ Farbträger: Cr(III) bzw. Cr(VI)
  - ◇ sehr intensive Farben

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

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

- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

## 7. '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
- 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
- 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)

- 1. Einleitung
- 2. Die Anfänge: Höhlenmalerei
- 3. Frühe Hochkulturen
- 4. Griechen und Römer
- 5. Mittelalter (Malerei)
- 6. Pigmente als industrielle Produkte
- 7. Klassische Pigmente heute
- 8. Literatur, Links

# 8. Literatur und Links

- Bücher

- ◇ G. Pfaff (ed.): Industrial Inorganic Pigments, Wiley VCH, 2008.
- ◇ H. Endriss: Aktuelle Anorganische Buntpigmente, Verlag Vincentz 1997.
- ◇ W. Noll: Alte Keramiken und ihre Pigmente, Studien zu Material und Technologie, Verlag Schweizerbart, 1991.
- ◇ 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).
- ◇ Eisenoxid-Pigmente, CHEMKON, **4**, 182-185 (1997).
- ◇ C. D. Eisenbach: Farbstoffe und Pigmente, Spektrum der Wissenschaft, **10**, 94-99 (1997).
- ◇ G. Pfaff: Perlglanzpigmente, Spektrum der Wissenschaft, **10**, 99-102 (1997).
- ◇ G. Pfaff, P. Reynders: Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments, Chem. Rev., **99**, 1963-1981 (1999).

# 8. 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
  - ◇ [Berger](#)
- Vermischtes