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, 23.11.2016, Caroline 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

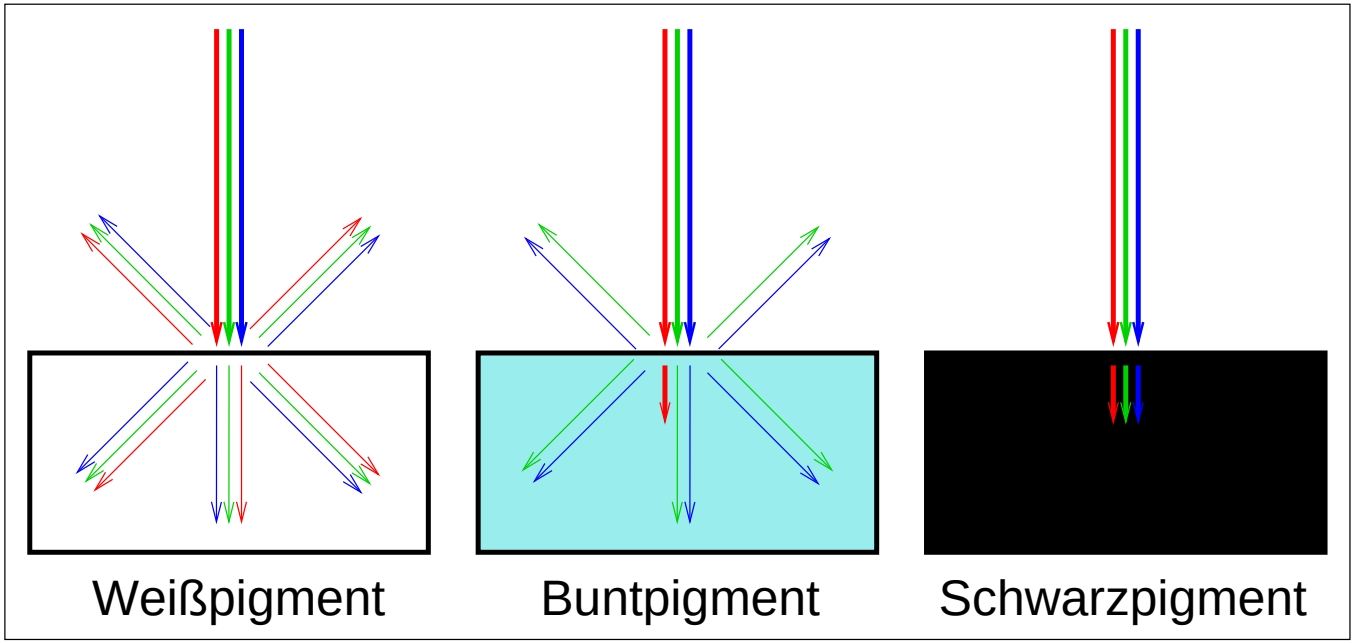
- pigmentum (lat.): Malerfarbe
- Definition (nach DIN 55 944):
  Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.
- Pigment ...
  - Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate)
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

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, Kunststoffe .....
  - neben Farbmitteln auch Funktionspigmente (Magnet-, Korrosionsschutz-, ... -Pigmente)
- 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

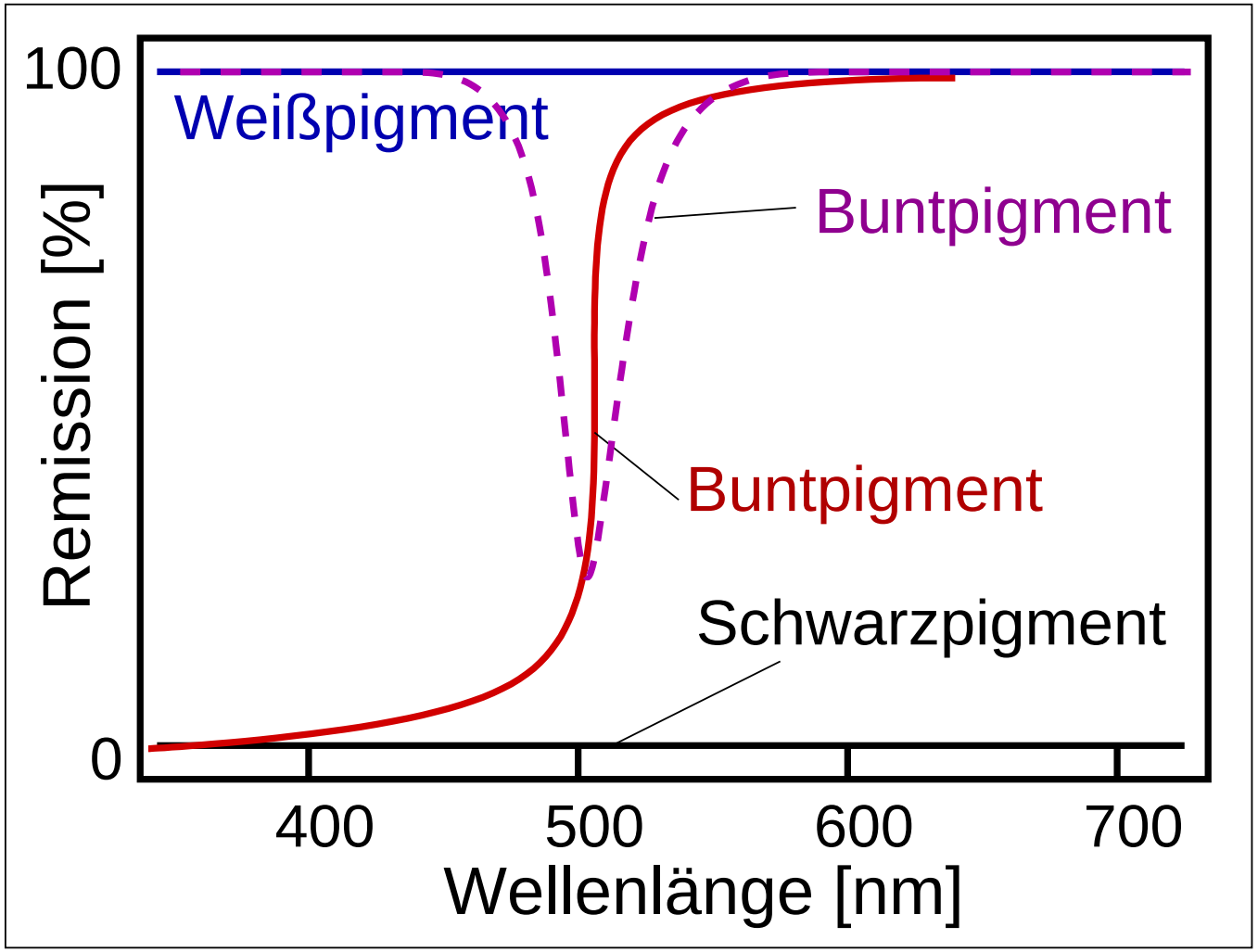
↦ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)



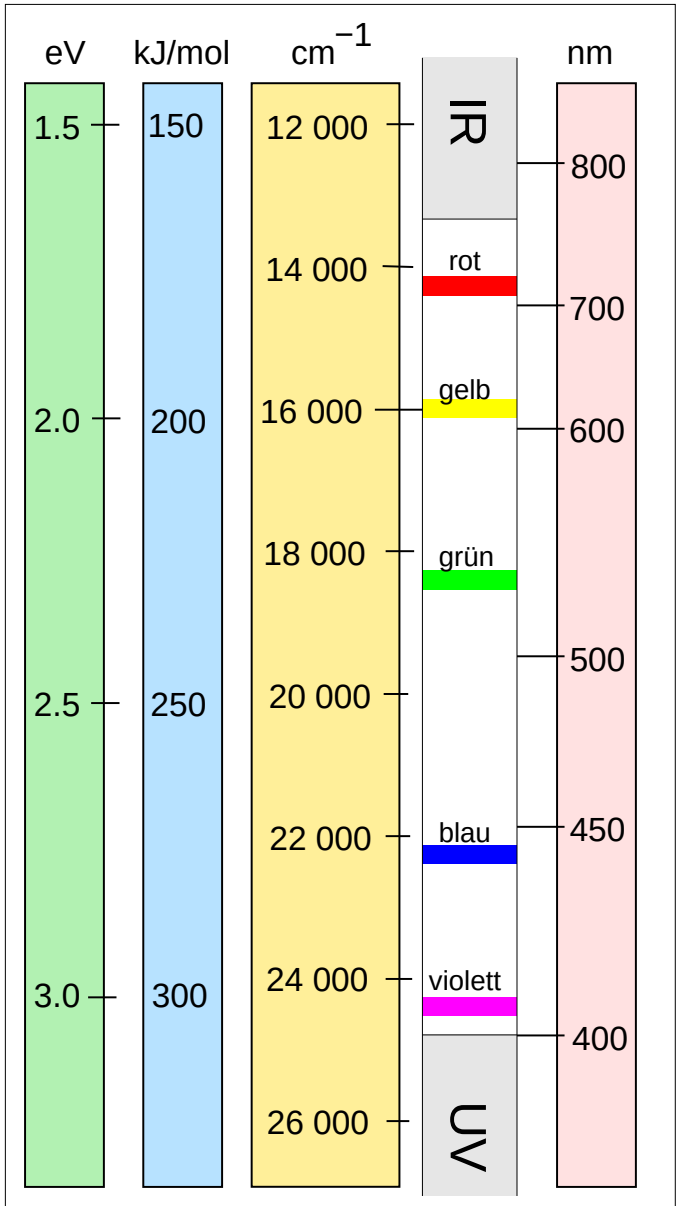
- Weißpigmente: nichtselektive Streuung
- Buntpigmente: Absorptionspigmente ↦ subtraktive Farbmischung
- Schwarzpigmente: nichtselektive Absorption (z.B. Ruß: 99%)

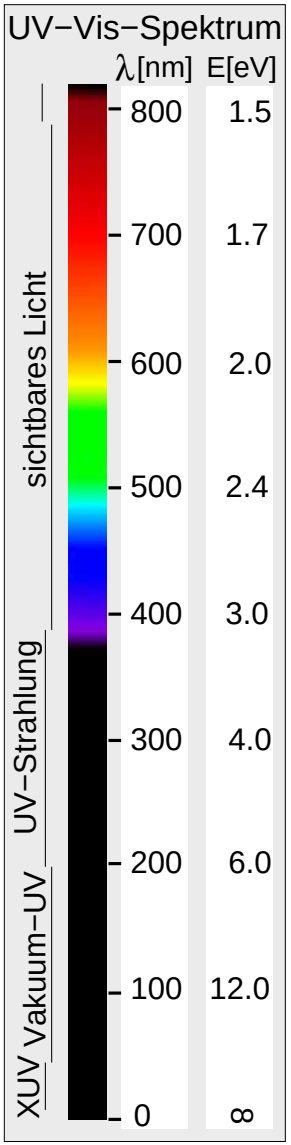
Schwarz/Weiß/Bunt ?

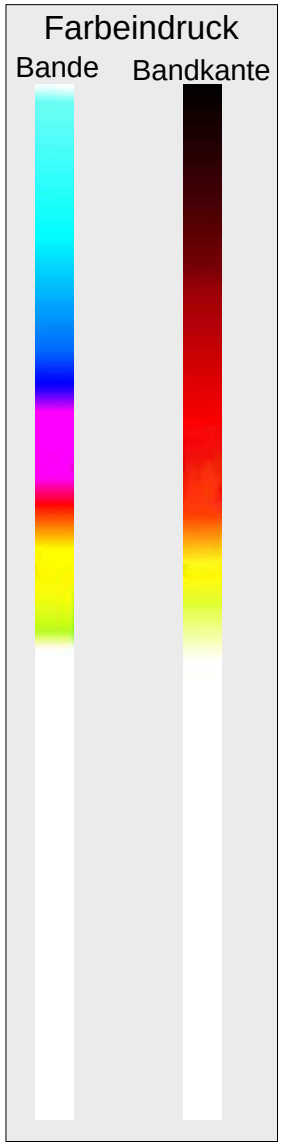
- Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission

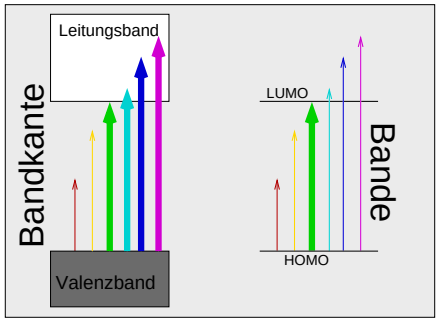


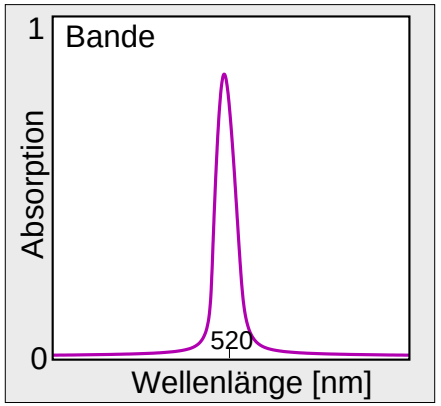
Energien – Absoprtionsfarben (Wdh. UV/vis-Seminar)

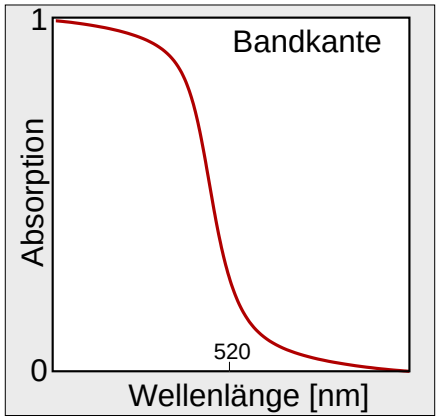






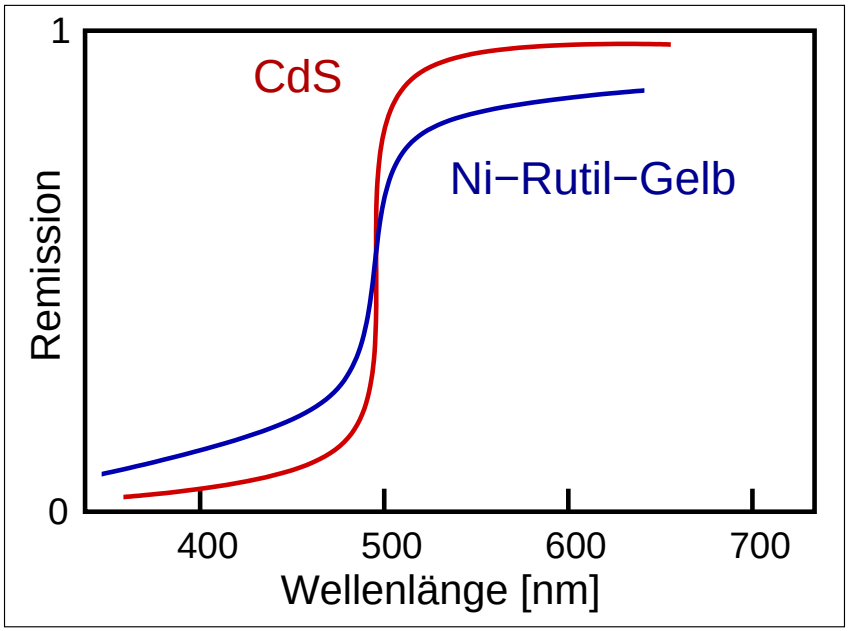






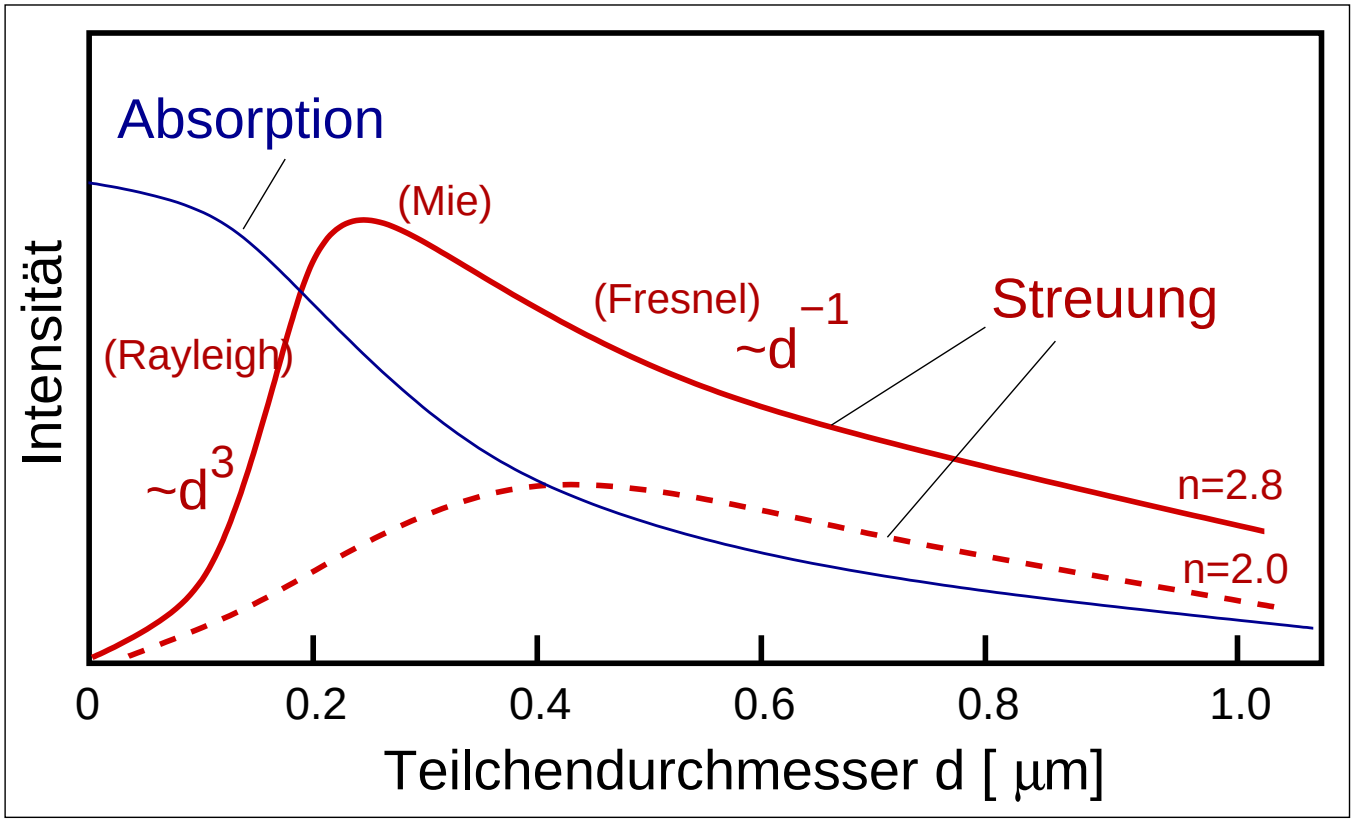
Buntpigmente

- 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

$\mapsto$ für Pigmente wichtige elektronische Prozesse bei der selektiven Lichtabsorption:

Ursachen der Farbigkeit

$\mapsto$ 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)

Ursachen der Farbigkeit

$\mapsto$ 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. $[CrO_4]^{2-}$)
  - Metall$\Rightarrow$Metall (MMCT) (Intervalenzübergänge, z.B. Fe_3O_4, Berliner Blau)
  - (Metall$\Rightarrow$Ligand) (z.B. $[Ru(bipy)_3]^{n-}$-Komplexe)
  - (Ligand$\Rightarrow$Ligand) (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)

Ursachen der Farbigkeit

$\mapsto$ 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. $[CrO_4]^{2-}$)
  - Metall$\Rightarrow$Metall (MMCT) (Intervalenzübergänge, z.B. Fe_3O_4, Berliner Blau)
  - (Metall$\Rightarrow$Ligand) (z.B. $[Ru(bipy)_3]^{n-}$-Komplexe)
  - (Ligand$\Rightarrow$Ligand) (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- Radikalionen im Festkörper (z.B. Ultramarine)

Ursachen der Farbigkeit

$\mapsto$ 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⇒Metall (LMCT) (z.B. $[CrO_4]^{2-}$)
  - Metall⇒Metall (MMCT) (Intervalenzübergänge, z.B. Fe_3O_4, Berliner Blau)
  - (Metall⇒Ligand) (z.B. $[Ru(bipy)_3]^{n-}$-Komplexe)
  - (Ligand⇒Ligand) (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- Radikalionen 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

$\mapsto$ 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⇒Metall (LMCT) (z.B. $[CrO_4]^{2-}$)
  - Metall⇒Metall (MMCT) (Intervalenzübergänge, z.B. Fe_3O_4, Berliner Blau)
  - (Metall⇒Ligand) (z.B. $[Ru(bipy)_3]^{n-}$-Komplexe)
  - (Ligand⇒Ligand) (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- Radikalionen 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
- Donatorniveaus eines Übergangsmetalls⇒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

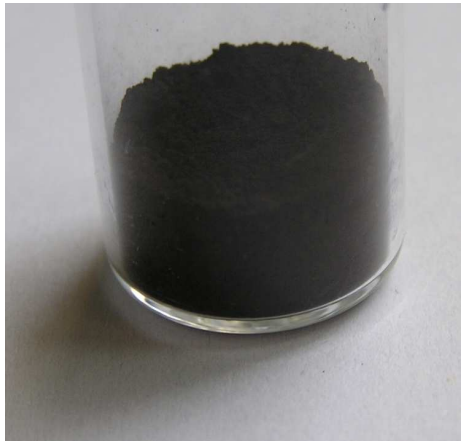
- Höhlenmalereien der Jungsteinzeit (ca. 30 000 v. Chr.) als älteste Zeugnisse für die Verwendung von Pigmenten und Bindemitteln
- gut erhaltene Malereien z.B. in Nordostspanien und Südwestfrankreich (30 000 - 15 000 v. Chr.)
  - La Grotte Chauvet (33 500 v. Chr., entdeckt 1994)
  - La Grotte Cosquer (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
    - $\mapsto$ noch heute wichtigstes Schwarzpigment und nach Tonnage drittwichtigstes Pigment überhaupt
  - gemischtvalente Mn- und Fe-Oxide (Spinell-($MgAl_2O_4$)- Struktur)
    - Mn_3O_4 (Hausmannit, ein Normalspinell)
    - Fe_3O_4 (Magnetit, ein Inversspinell)

Hausmannit xx

Magnetit xx



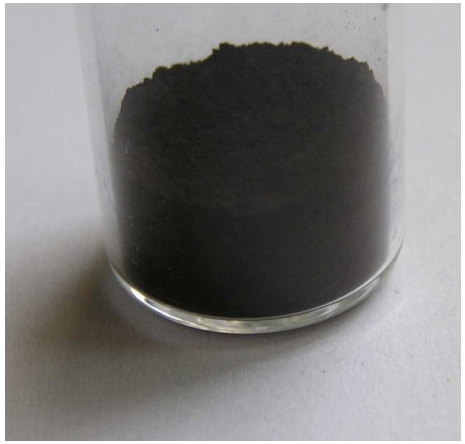
Bayferrox 320 Fe_3O_4

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-($MgAl_2O_4$)- Struktur)
    - Mn_3O_4 (Hausmannit, ein Normalspinell)
    - Fe_3O_4 (Magnetit, ein Inversspinell)

Hausmannit xx

Magnetit xx



Bayferrox 320 Fe_3O_4

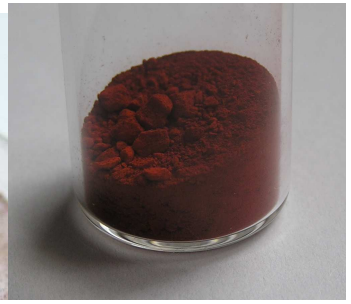
- weiß (selten, da schlechte Deckkraft)
  - Kreide ($CaCO_3$) (Foto)
  - Gips ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) (Foto)

Verwendete Pigmente II

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

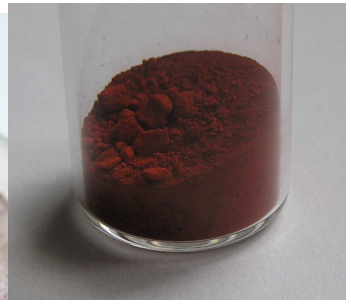
Verwendete Pigmente II

- Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide
  - Reinstoffe:
    - α-Fe_2O_3 (rot, Hämatit, Korund-Struktur)
    - γ-Fe_2O_3 (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - α-FeO(OH) (gelb, Goethit)
    - γ-FeO(OH) (orange, Lepidokrokit)



Verwendete Pigmente II

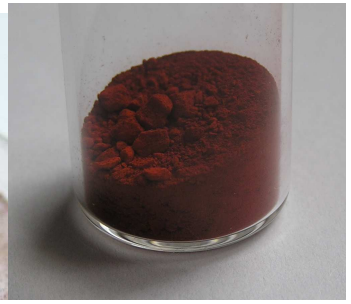
- Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide
  - Reinstoffe:
    - α-Fe_2O_3 (rot, Hämatit, Korund-Struktur)
    - γ-Fe_2O_3 (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - α-FeO(OH) (gelb, Goethit)
    - γ-FeO(OH) (orange, Lepidokrokit)



  - natürliche Pigmente:
    - rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siene (bis zu 95 % reines α-Fe_2O_3) (Foto, Mineral)
    - gelb: Limonit, gelber Ocker (bis zu 50 % γ-FeO(OH))
    - braun: Umbra (mit 5-20 % MnO_2), Siderit (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)

Verwendete Pigmente II

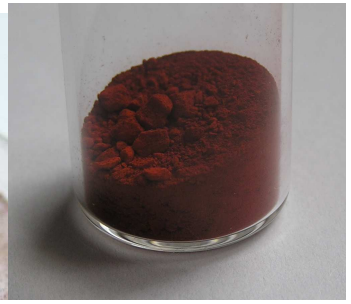
- Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide
  - Reinstoffe:
    - α-Fe_2O_3 (rot, Hämatit, Korund-Struktur)
    - γ-Fe_2O_3 (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - α-FeO(OH) (gelb, Goethit)
    - γ-FeO(OH) (orange, Lepidokrokit)



  - natürliche Pigmente:
    - rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siene (bis zu 95 % reines α-Fe_2O_3) (Foto, Mineral)
    - gelb: Limonit, gelber Ocker (bis zu 50 % γ-FeO(OH))
    - braun: Umbra (mit 5-20 % MnO_2), Siderit (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
  - Farbigkeit durch L$\Rightarrow$M-CT (CT-Isolatoren) oder $d\Rightarrow d$-Übergänge (Hubbard-Mott-Isolatoren)

Verwendete Pigmente II

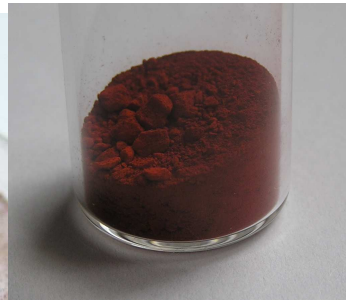
- Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide
  - Reinstoffe:
    - α-Fe_2O_3 (rot, Hämatit, Korund-Struktur)
    - γ-Fe_2O_3 (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - α-FeO(OH) (gelb, Goethit)
    - γ-FeO(OH) (orange, Lepidokrokit)



  - natürliche Pigmente:
    - rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siene (bis zu 95 % reines α-Fe_2O_3) (Foto, Mineral)
    - gelb: Limonit, gelber Ocker (bis zu 50 % γ-FeO(OH))
    - braun: Umbra (mit 5-20 % MnO_2), Siderit (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
  - Farbigkeit durch L$\Rightarrow$M-CT (CT-Isolatoren) oder $d\Rightarrow d$-Übergänge (Hubbard-Mott-Isolatoren)
  - noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente

Verwendete Pigmente II

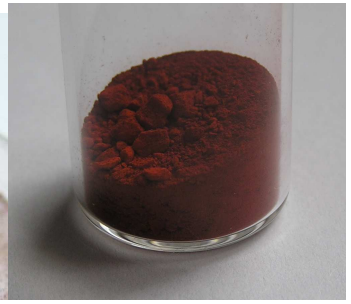
- Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide
  - Reinstoffe:
    - α-Fe_2O_3 (rot, Hämatit, Korund-Struktur)
    - γ-Fe_2O_3 (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - α-FeO(OH) (gelb, Goethit)
    - γ-FeO(OH) (orange, Lepidokrokit)



  - natürliche Pigmente:
    - rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siene (bis zu 95 % reines α-Fe_2O_3) (Foto, Mineral)
    - gelb: Limonit, gelber Ocker (bis zu 50 % γ-FeO(OH))
    - braun: Umbra (mit 5-20 % MnO_2), Siderit (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
  - Farbigkeit durch L$\Rightarrow$M-CT (CT-Isolatoren) oder $d\Rightarrow d$-Übergänge (Hubbard-Mott-Isolatoren)
  - noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente
  - synthetisch wg. Konstanz der koloristischen Eigenschaften

Verwendete Pigmente II

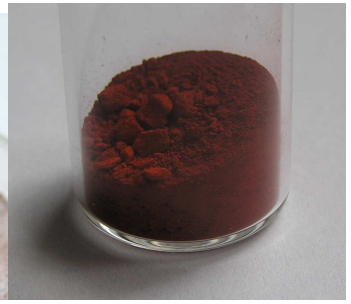
- Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide
  - Reinstoffe:
    - α-Fe_2O_3 (rot, Hämatit, Korund-Struktur)
    - γ-Fe_2O_3 (braun-schwarz, metastabil, Maghemit, Defekt-Spinell-Struktur)
    - α-FeO(OH) (gelb, Goethit)
    - γ-FeO(OH) (orange, Lepidokrokit)



  - natürliche Pigmente:
    - rot: Persischrot, Spanischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Rötel, roter Ocker, Siene (bis zu 95 % reines α-Fe_2O_3) (Foto, Mineral)
    - gelb: Limonit, gelber Ocker (bis zu 50 % γ-FeO(OH))
    - braun: Umbra (mit 5-20 % MnO_2), Siderit (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
  - Farbigkeit durch L$\Rightarrow$M-CT (CT-Isolatoren) oder $d\Rightarrow d$-Übergänge (Hubbard-Mott-Isolatoren)
  - noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente
  - synthetisch wg. Konstanz der koloristischen Eigenschaften
  - optimales Deckvermögen bei einer Teilchengröße von 0.2 μm (200 nm)

Verwendete Pigmente II

- Erdfarben (gelb, rot, braun): Eisen(III)-Oxide/Hydroxide
  - Reinstoffe:
    - α-Fe_2O_3 (rot, Hämatit, Korund-Struktur)
    - γ-Fe_2O_3 (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, Siene (bis zu 95 % reines α-Fe_2O_3) (Foto, Mineral)
    - gelb: Limonit, gelber Ocker (bis zu 50 % γ-FeO(OH))
    - braun: Umbra (mit 5-20 % MnO_2), Siderit (Mischung aus Hämatit, Goethit und Magnetit)
  - Farbigkeit durch L$\Rightarrow$M-CT (CT-Isolatoren) oder $d\Rightarrow d$-Übergänge (Hubbard-Mott-Isolatoren)
  - noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente
  - synthetisch wg. Konstanz der koloristischen Eigenschaften
  - optimales Deckvermögen bei einer Teilchengröße von 0.2 μm (200 nm)

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

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

Literatur und Links

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 ($Cu_2(OH)_2CO_3$) und Azurit ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$)
    - Zinnober (HgS)
  - synthetische Pigmente
    - Ägyptisch Blau ($CaCu[Si_4O_{10}]$) seit ca. 2500 v. Chr.
    - Co(II)-Pigmente: Thenards 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!!

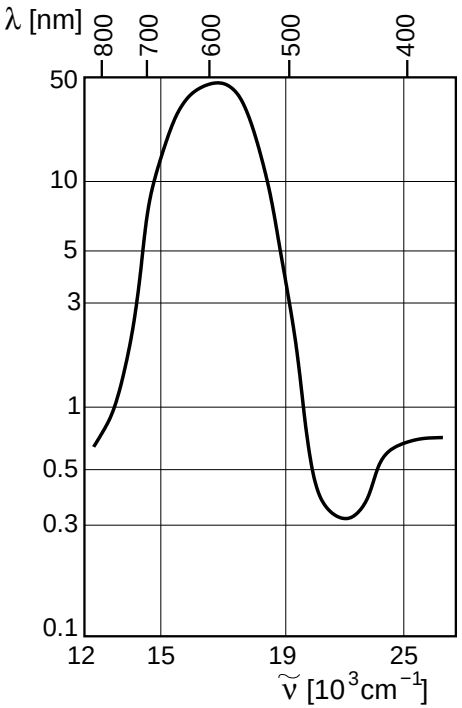
Aufbereitete Mineralien I: Lapis-Lazuli

- 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: $Na_4[Al_3Si_3O_{12}][S_x]$ ($x = 2, 3, 4$)
- Struktur
  - Alumosilicat-Teilverband $[Al_3Si_3O_{12}]^{3-}$ (Darstellung mit SiO_4-Tetraedern)
  - β-Käfige (Si-Atome als Polyederecken)
- Farbträger: Radikalanionen $[S_x]^-$ $\Downarrow$

Aufbereitete Mineralien I: Lapis-Lazuli (Forts.)

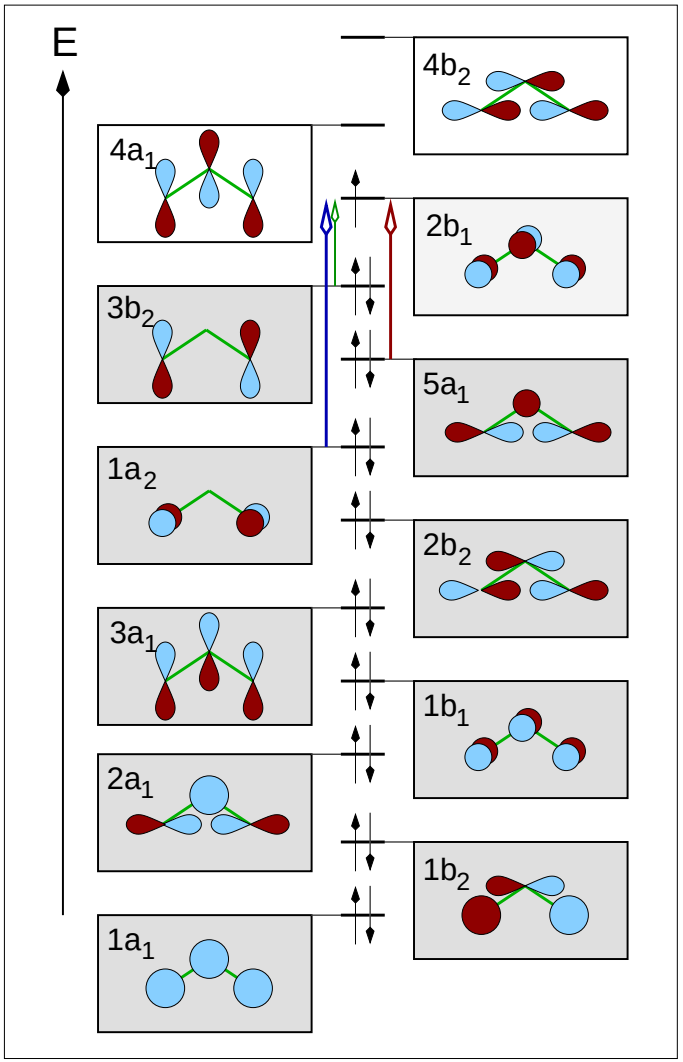
◇ Farbträger: Radikal-Anionen $[S_x]^-$
◇ alle Übergänge Spin-erlaubt

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



mögliche Übergänge in $[S_3]^-$:

- $^2b_2 \mapsto {}^2b_1$
  770 nm (aber symmetrieverboten)
- $^2a_1 \mapsto {}^2b_1$
  690 nm (aber kleines Übergangsmoment)
- $^2a_2 \mapsto {}^2b_1$
  (stark, 600 nm, 17 000 cm^{-1})



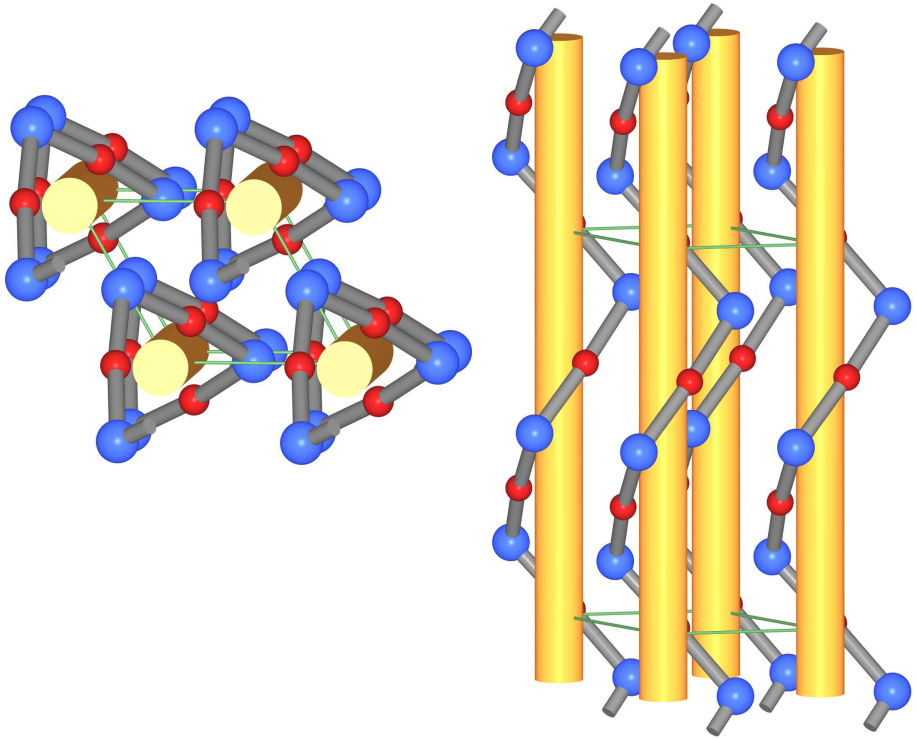
Aufbereitete Mineralien II: Malachit, Azurit

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

- Malachit: $Cu_2(OH)_2CO_3$ (basisches Kupfercarbonat)
  - Abbau bei Ägyptern am Berg Sinai $\mapsto$ Kupfergewinnung
  - Verwendung für Wandmalereien, Schminke
- Azurit: $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$
  - Struktur
- später weitere grüne Cu(II)-Pigmente (z.B. für Malerfarben)
  - Grünspan (Cu-Acetat: $Cu[CH_3CO_2]_2$)
  - Scheele'sches Grün ($Cu[AsO_2]_2 \cdot Cu(OH)_2$)
  - Schweinfurter Grün ($Cu_4[AsO_2]_6[CH_3CO_2]_2$)
- Nachteil: Bildung von schwarzem CuS

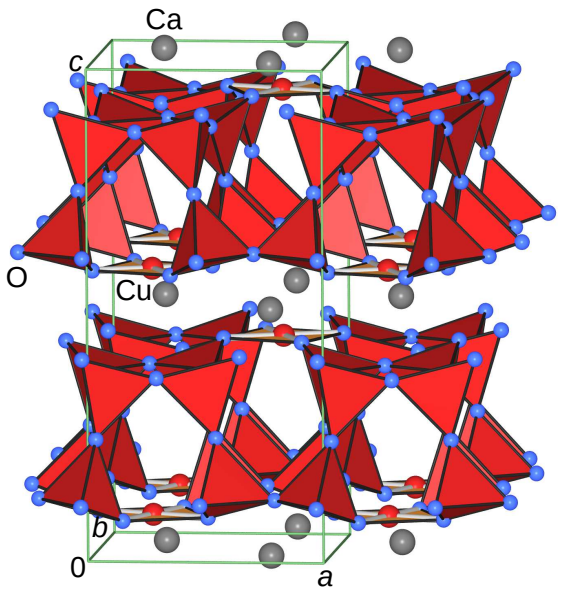
Aufbereitete Mineralien III: Zinnober (HgS)

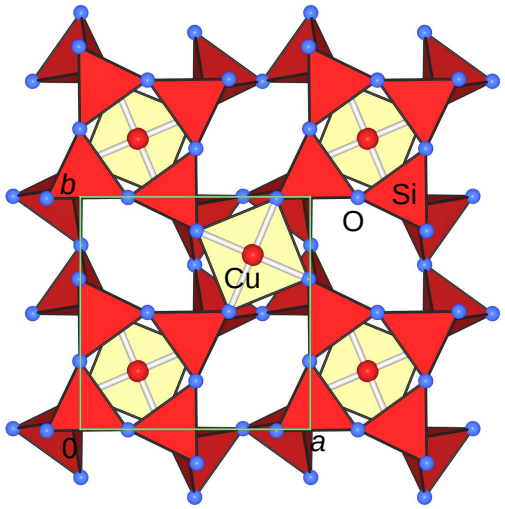
- Foto des Minerals
- Struktur α-HgS $\Rightarrow$
- natürliche Vorkommen: z.B. in Spanien
- Farbigkeit durch Band-Band-Übergänge (Bandlücke: 2.1 eV, 580 nm)
- Nachteile:
  - Hg-haltig
  - Phasenumwandlung in schwarzes β-HgS (Zinkblende-Struktur, Metacinnabarit)



Synthetische Pigmente I: Ägyptisch Blau

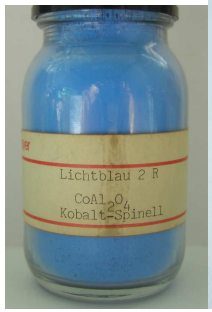
- Beispiele
  - Hippo (Ägypten, 2000 v.Chr.)
  - Nofretete (ca. 1350 v. Chr.)
- Zusammensetzung: $CaCu[Si_4O_{10}]$
- Farbträger: Cu(II)
- Struktur ⇒
- Synthese
  - ca. 2500 v. Chr. in Ägypten
  - durch Glühen von CaO (Kalk), SiO_2 (Quarz) und CuO im elektrischen Ofen





Synthetische Pigmente II: Co(II)-Pigmente

- Farbträger: Co(II) (HS-d^7, in tetraedrischer Koordination)
- d⇒d-Übergänge; 13 000 cm^{-1}, $^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$)
- Thénards 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 Louis Jacques Thénard (1777-1857) 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°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: $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	Ocker: FeOOH	Hämatit: Fe_2O_3
Kreide: $CaCO_3$	Jarosit: $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Zinnober: HgS
Gips: $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$	Auripigment: As_2S_3	Mennige: Pb_3O_4
Tone	Massicot: PbO	Realgar: As_4S_4
	gelbe Farblacke	Purpur
		rote Farblacke

grün	blau	schwarz
Malachit: $Cu_2(OH)_2CO_3$	Azurit: $Cu_3(OH)_2(CO_3)$	Pflanzenschwarz: C
Atacamit: $Cu_2(OH)_3Cl$	Ultramarin	Beinschwarz: C
Grünspan: $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$	Ägyptischblau: $CaCu[Si_4O_{10}]$	Magnetit: Fe_3O_4
	Indigo	

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 Handelgüter
- 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:
      $$3\ Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2$$
    - 2. Brennen in oxidierender Atmosphäre:
      $$4\ Fe_3O_4 + O_2 \longrightarrow 6\ Fe_2O_3$$
    - 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:
      $$3\ Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2$$
    - 2. Brennen in oxidierender Atmosphäre:
      $$4\ Fe_3O_4 + O_2 \longrightarrow 6\ Fe_2O_3$$
    - 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 $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$
  - 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
- $\Downarrow$ Verwendung von Bindemitteln in der Malerei

Mittelalter (Malerei) 500-1500 n. Chr.

- keine prinzipiellen Neuerungen gegenüber Römerzeit
- vor allem neue Maltechniken
- $\Downarrow$ 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)
    - Leonardo da Vinci (1474), Portrait of Ginerva de' Bencia
    - Vincent van Gogh (1853-1890)

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)
    - Leonardo da Vinci (1474), Portrait of Ginerva de' Bencia
    - Vincent van Gogh (1853-1890)
- Acrylmalerei
  - im 20. Jahrhundert
  - Acrylharze als Binder
  - Vorteile:
    - beim Verarbeiten mit Wasser beliebig verdünnbar
    - beim Trocknen Bildung von klaren, wasserfesten Kunststoffen
    - brilliante Farben (Beispiel: D. Hockney)

Einleitung

Die Anfänge: Höhlenmalerei

Frühe Hochkulturen

Griechen und Römer

Mittelalter (Malerei)

Pigmente als industrielle Produkte

Klassische Pigmente heute

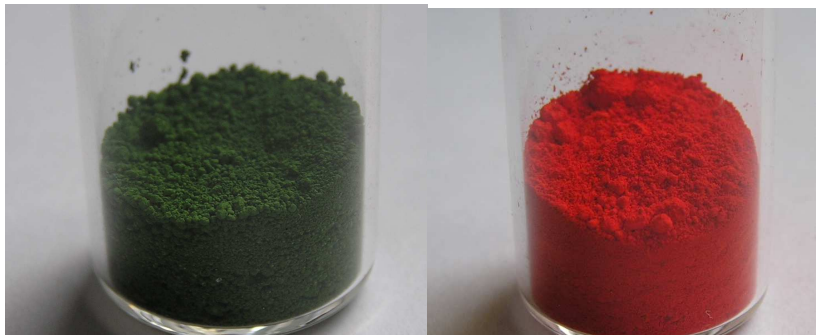
Literatur und Links

Pigmente als industrielle Produkte

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

Jahr	Pigmentgruppe	Formel
1704	Berliner Blau	$Fe[Fe_2(CN)_6]_3$
1780	Rinmanns Grün	$Zn_{1-x}Co_xO$
1797	Bleichromat	$PbCrO_4$
1802	Thénards-Blau	$CoAl_2O_4$
1809	Chromgrün	Cr_2O_3

- erstes synthetisches Blaupigment: Berliner Blau ($Fe[Fe_2(CN)_6]_3$)
- erste synthetische, hochtemperaturstabile Mischoxide (Thénards-Blau, Rinmanns-Grün)
- Pigmente mit Cr als Farbträger



Neue Pigmente

- Berliner Blau ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ genauer: $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot n\ H_2O$; n = 14-16
  - Farbigkeit: Gemischtvalenz (M⇒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

Neue Pigmente

- Berliner Blau ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ genauer: $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot n\ H_2O$; n = 14-16
  - Farbigkeit: Gemischtvalenz (M⇒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: Thénards-Blau ($CoAl_2O_4$) und Rinmanns-Grün ($Co_xZn_{1-x}O$)
  - wichtige keramische Farbkörper, da sehr temperaturstabil (bis ca. 1500°C)
  - Spinell- bzw. Wurtzit-Struktur
  - Farbträger: Co(II) (d^7) in tetraedrischer Koordination
  - Verwendung von Thénards-Blau heute:
    - Coelinblau der Malkästen, Banknoten

Neue Pigmente

- Berliner Blau ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ genauer: $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot n\ H_2O$; n = 14-16
  - Farbigkeit: Gemischtvalenz (M⇒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: Thénards-Blau ($CoAl_2O_4$) und Rinmanns-Grün ($Co_xZn_{1-x}O$)
  - wichtige keramische Farbkörper, da sehr temperaturstabil (bis ca. 1500°C)
  - Spinell- bzw. Wurtzit-Struktur
  - Farbträger: Co(II) (d^7) in tetraedrischer Koordination
  - Verwendung von Thénards-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_2O_3	erste synthetische Herstellung
1900	Manganviolett	$NH_4MnP_2O_7$
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 (TiO_2) als optimales (Brechungsindex!) Weißpigment
- Mischoxidpigmente auf Basis Spinell, Rutil usw.
- neue Hochtemperaturbeständige keramische Farbkörper auf Zirkon-($ZrSiO_4$) Basis
  - Zr-Pr-Gelb: $(Zr,Pr^{4+})[SiO_4]$
  - Zr-V-Blau: $Zr[(Si,V^{+IV})O_4]$
  - Zr-Cd-Rot: $Zr[SiO_4]/CdSe$ (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

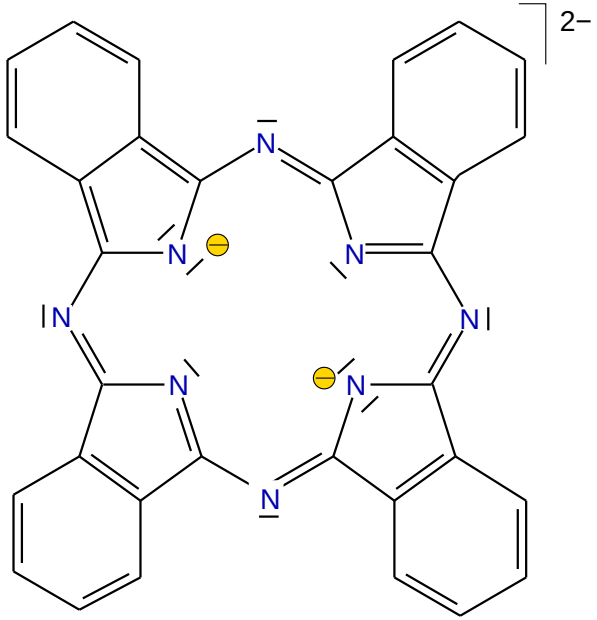
'Klassische' Pigmente heute

- klassische Buntpigmente (Ultramarin, Thénards-Blau, Ägyptisch Blau usw.)
- Massenpigmente (Rutil, Fe-Oxide, Cr^{III}-Oxid*, Rutil mit Übergangsmetall-Ionen)
- neuere Entwicklungen bei HT-Pigmenten (komplette Farbpalette mit Zr-Silicat-Pigmenten; Einschluß-Pigmente)
- organische Pigmente (z.B. Phthalocyanine)
- Effekt- und Funktionspigmente

* Chromat-Pigmente seit 2015 in Europa verboten

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 ($PbCrO_4 \mapsto CdS \mapsto Zn_{1-x}Mn_xO$)

Entwicklungen

- Verbesserung bekannter Pigmente
  - Deckvermögen
  - Transparenz
  - Brillianz
  - Beständigkeit
  - Farbstärke
  - Dispergierbarkeit
- Ersatz toxikologisch bedenklicher Pigmente ($PbCrO_4 \mapsto CdS \mapsto Zn_{1-x}Mn_xO$)
- 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 ($PbCrO_4 \mapsto CdS \mapsto Zn_{1-x}Mn_xO$)
- 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 ($PbCrO_4 \mapsto CdS \mapsto Zn_{1-x}Mn_xO$)
- 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 ($PbCrO_4 \mapsto CdS \mapsto Zn_{1-x}Mn_xO$)
- 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: Thénards-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 (1. 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

Literatur und Links (2. Forts.)

- 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 geordnet)
  - Archäologie Online
  - Kosmetik-Farben
  - Lexikon der Stempelfarben

DANKE!