

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

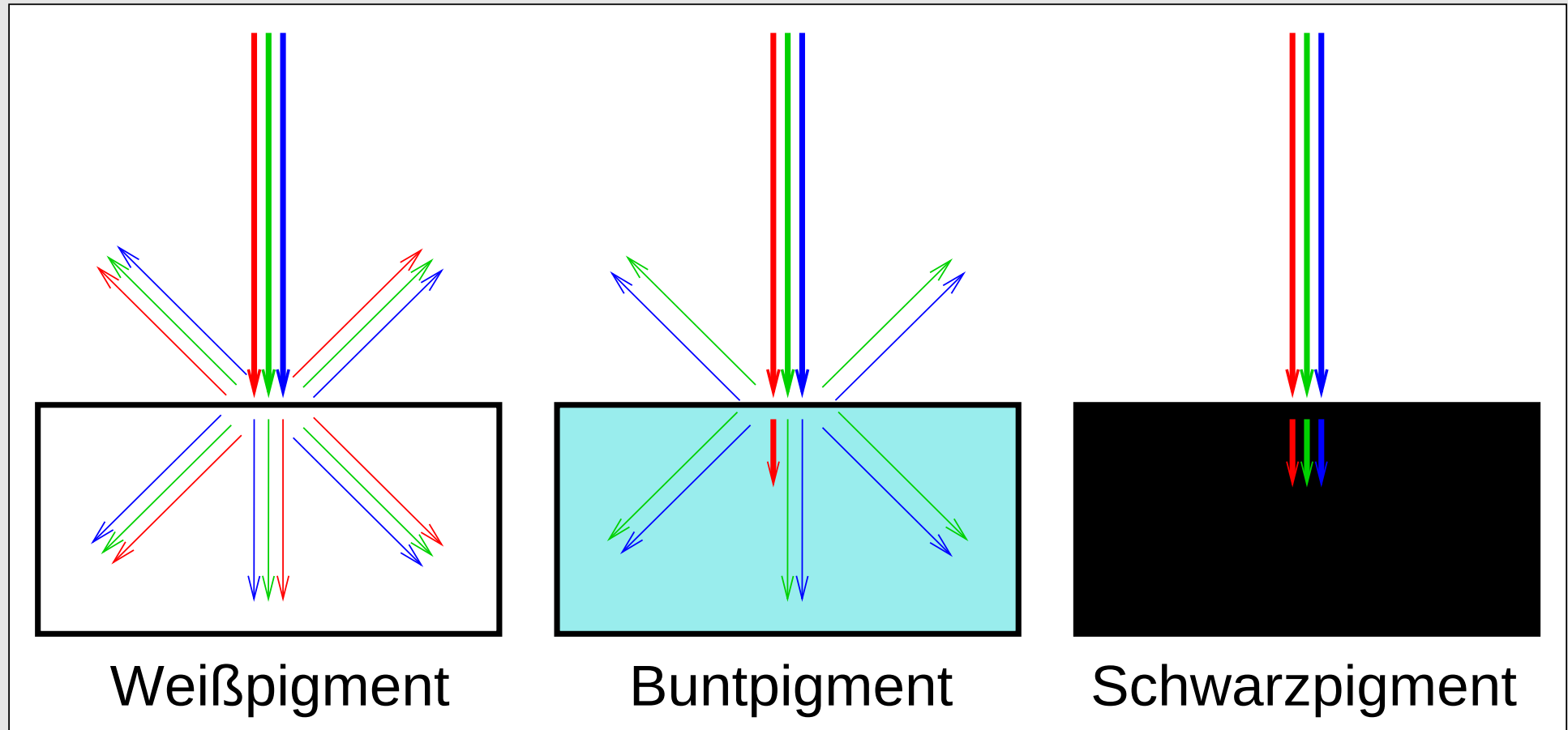
- pigmentum (lat.): Malerfarbe
- Definition (nach DIN 55 944):
Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.
- Pigment Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate) Anwendungssystem: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

Einteilung der Farbmittel

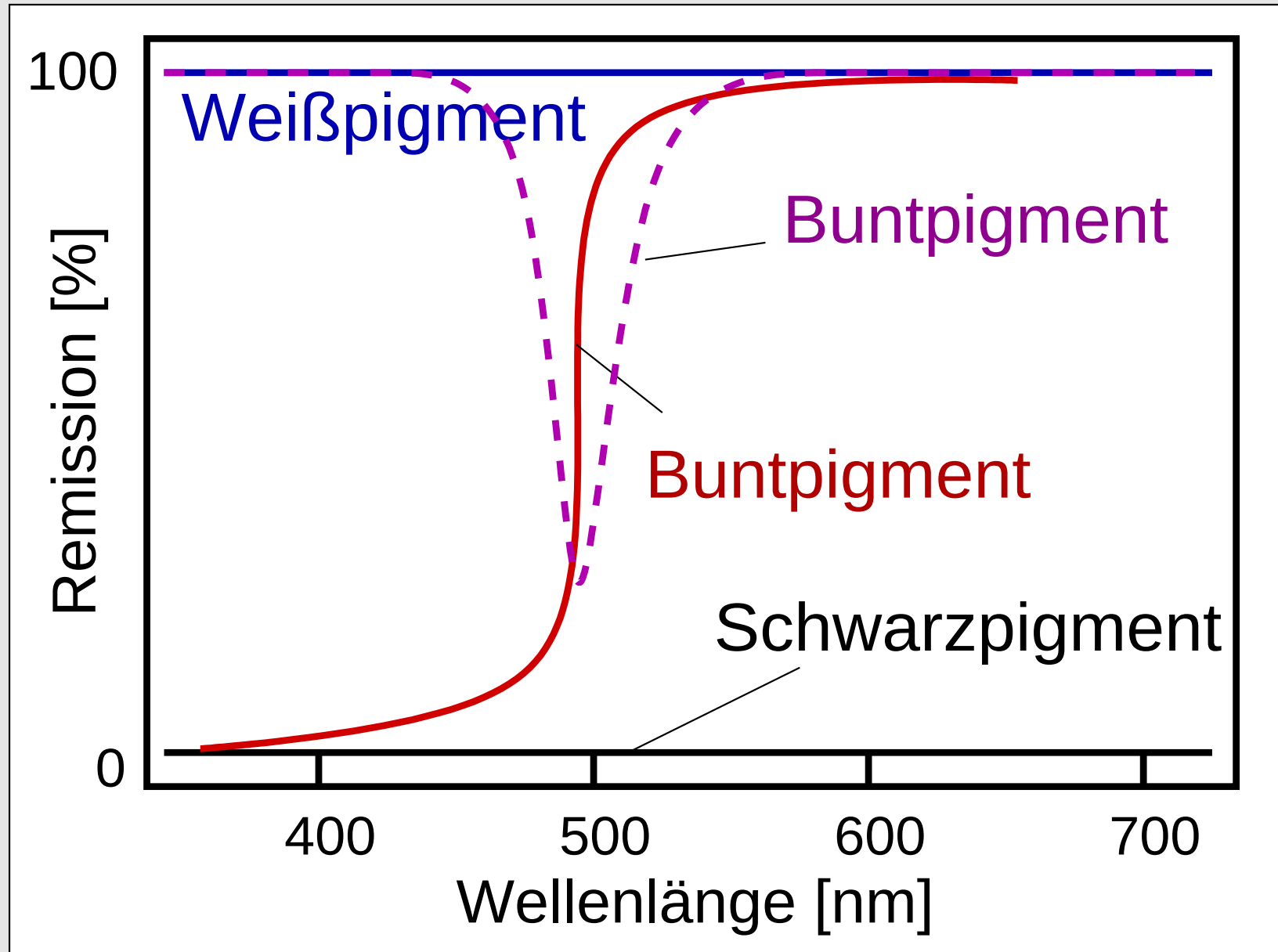
↳ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)



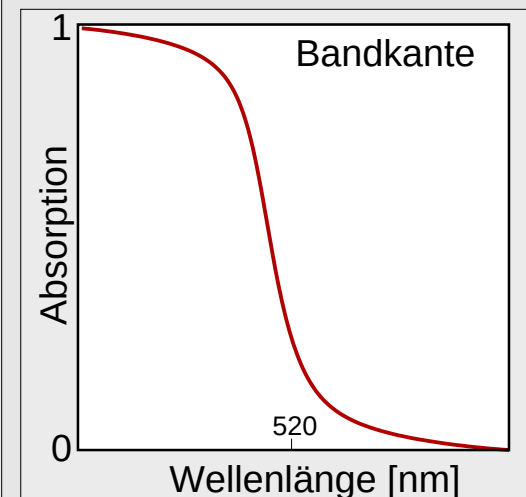
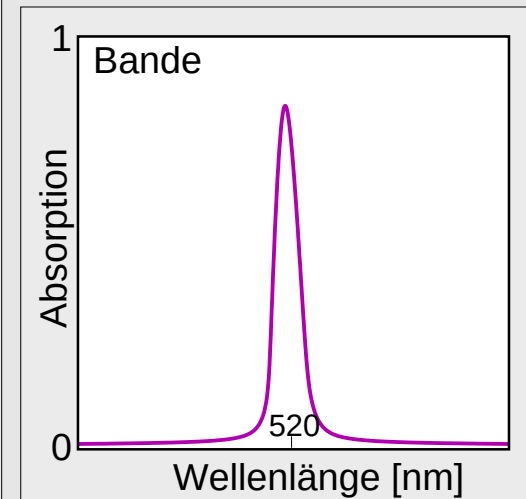
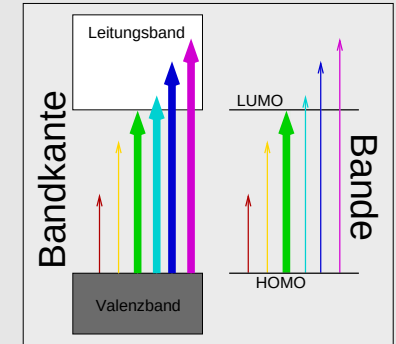
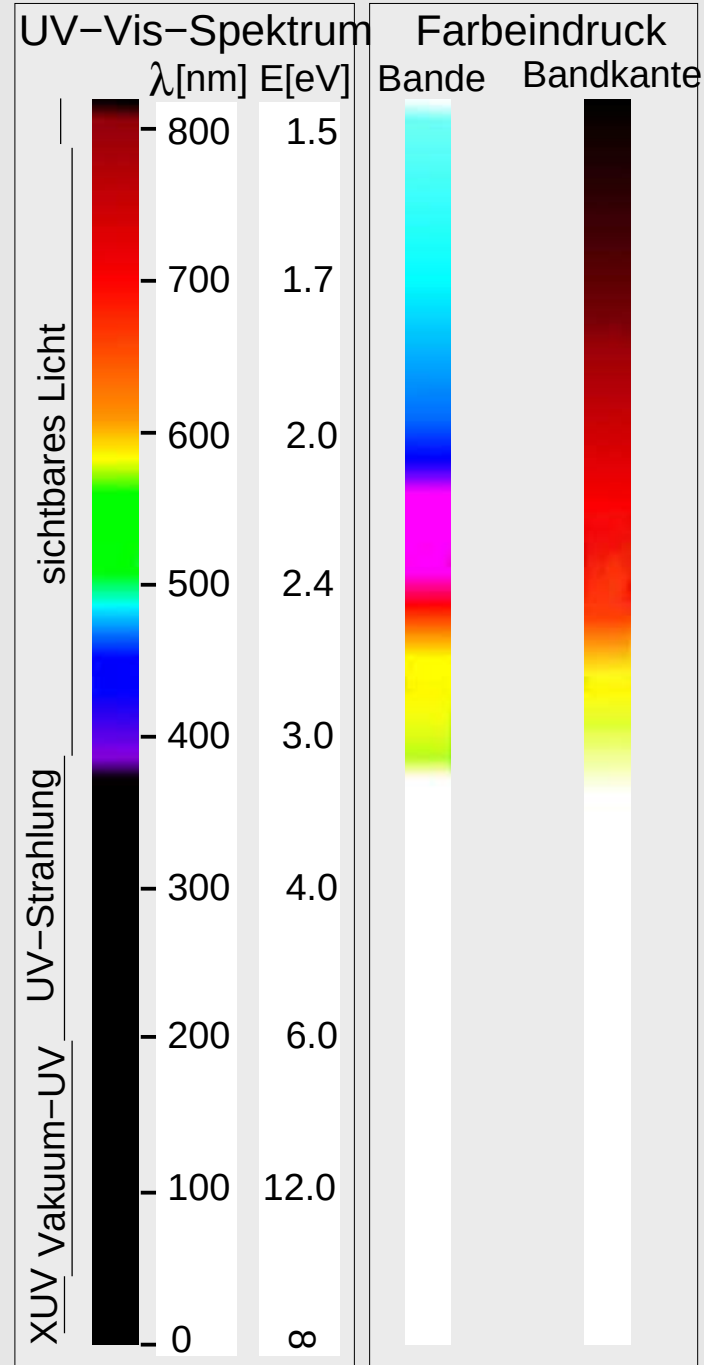
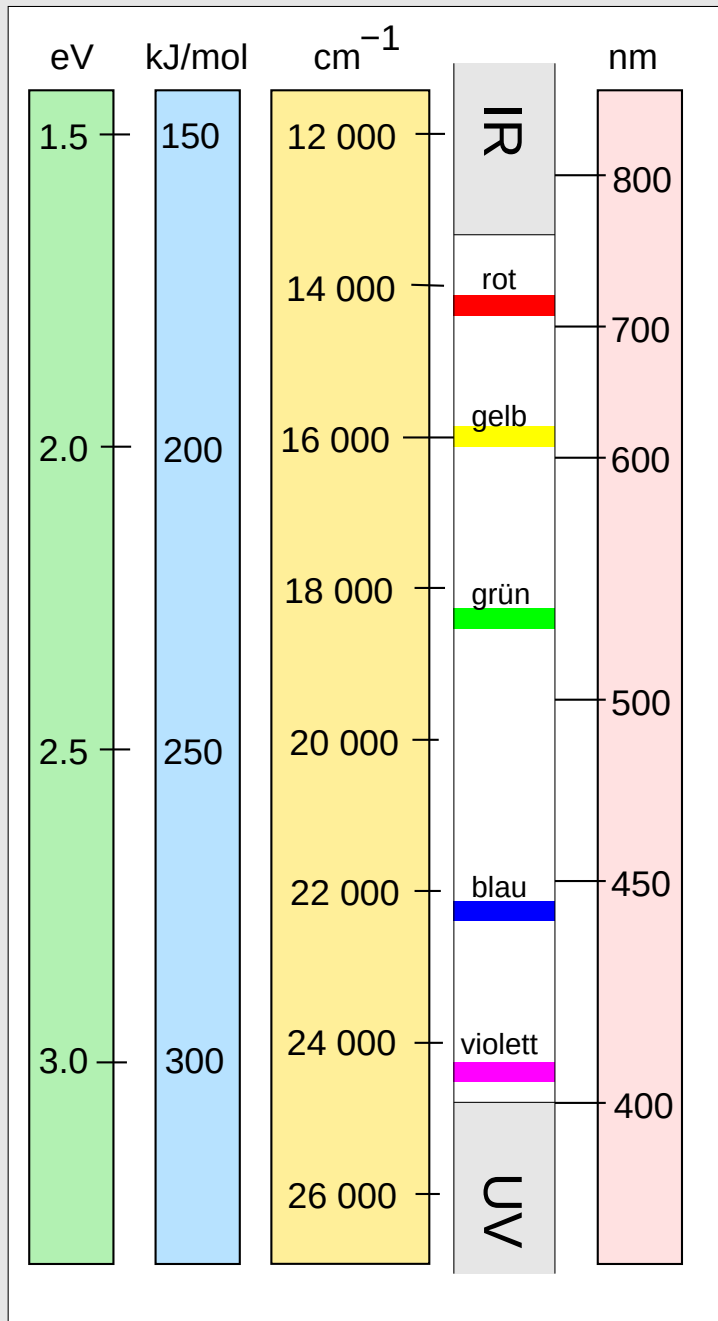
- Weißpigmente: nichtselektive Streuung
- Buntpigmente: Absorptionspigmente ↳ subtraktive Farbmischung
- Schwarzpigmente: nichtselektive Absorption (z.B. Ruß: 99%)

Schwarz/Weiß/Bunt ?

→ Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission

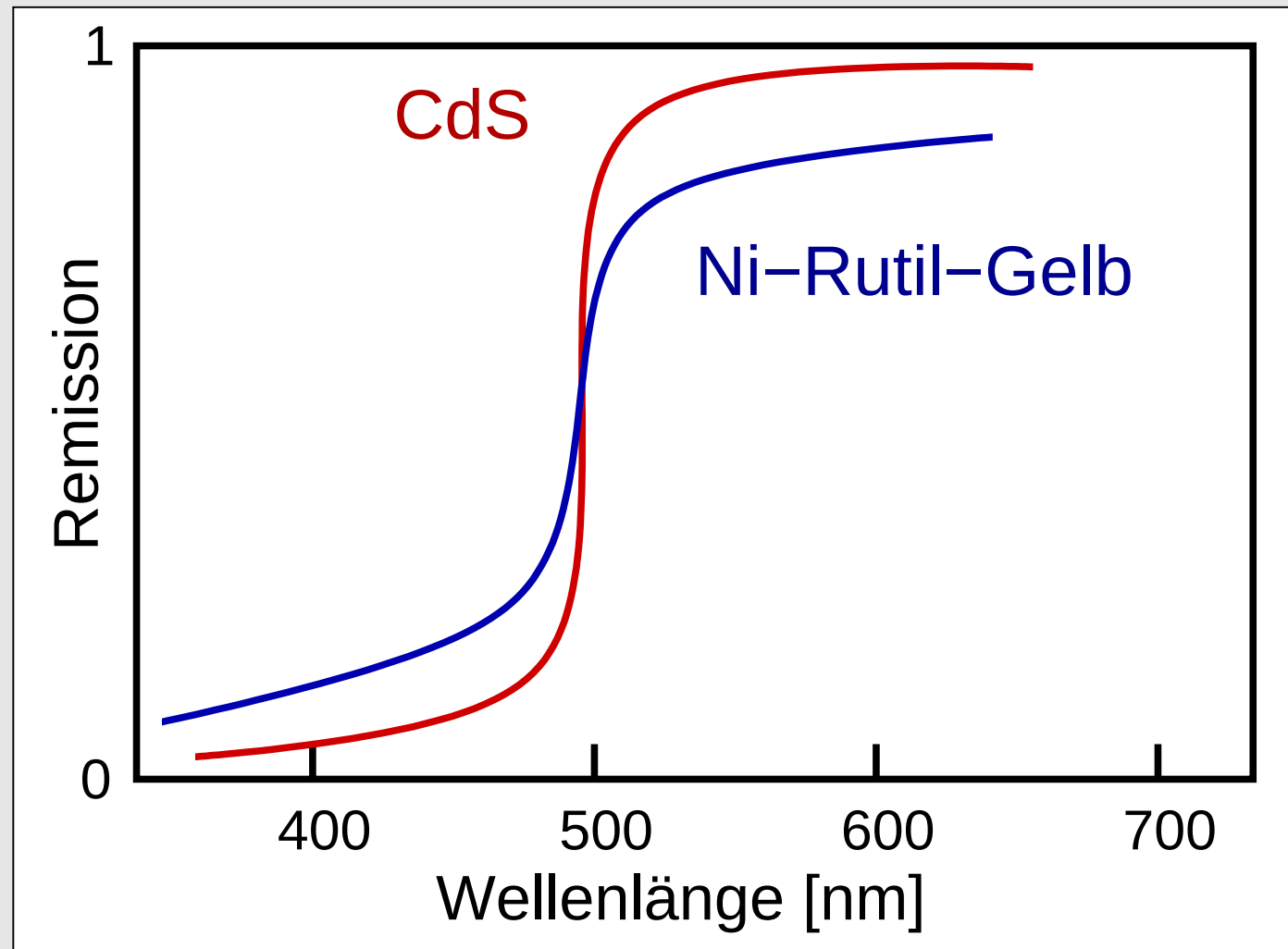


Energien – Farben



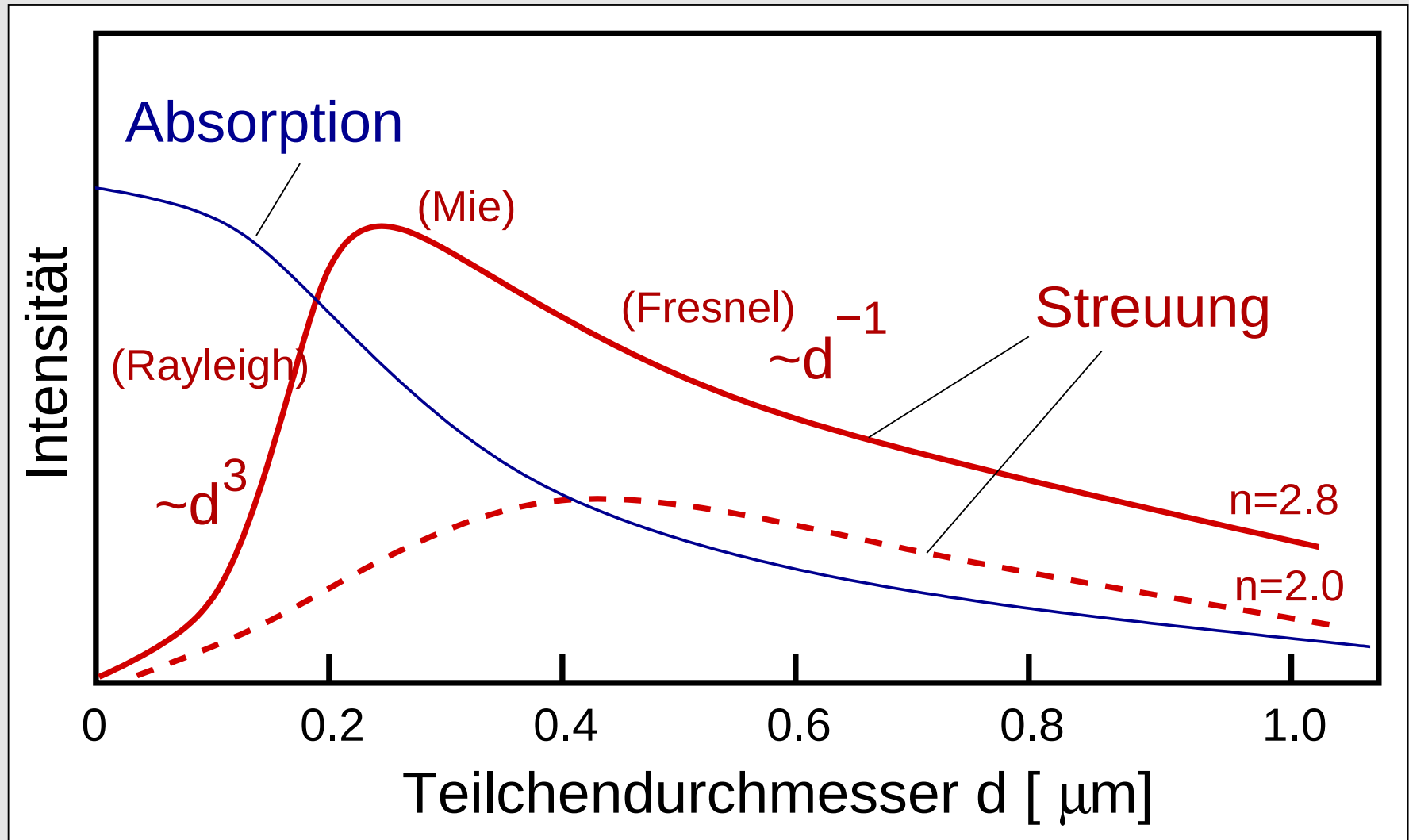
Buntpigmente

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



Teilchengröße: Absorption/Streuung

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



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, Cr_2O_3) (aber: Laporte- + Interkombinations-Verbot)
- Charge-Transfer-Übergänge
 - ◇ Ligand $\Rightarrow$ Metall (LMCT) ($[\text{CrO}_4]^{2-}$)
 - ◇ Metall $\Rightarrow$ Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe_3O_4 , Berliner Blau)
 - ◇ (Metall $\Rightarrow$ Ligand) (z.B. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n+}$ -Komplexe)
 - ◇ (Ligand $\Rightarrow$ Ligand) (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- Radikationen im Festkörper (z.B. Ultramarine)
- Valenzband (VB) $\Rightarrow$ Leitungsband (LB) Übergänge in Festkörpern ($k=0$)
 - ◇ bei Bandlücken im sichtbaren Bereich (1.6-3.1 eV) z.B. CdS (2.6 eV)
 - ◇ entspricht $\text{L} \Rightarrow \text{M-CT}$ im isolierten Molekülkomplex
- Donatorniveaus eines Übergangsmetalls $\Rightarrow$ Leitungsband des Wirtsgitters (z.B. 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

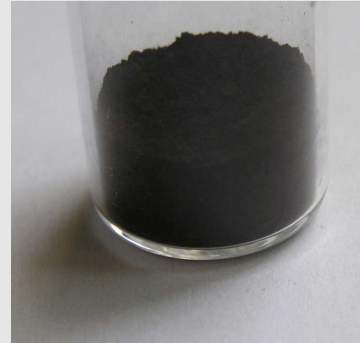
- **schwarz**

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

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

- ◇ gemischtvalente Mn- und Fe-Oxide (Spinell-(MgAl_2O_4)- [Struktur](#) s.a. [ST-DB](#))

- Mn_3O_4 (Hausmannit, ein Normalspinell; [Bild 1 Mineral](#), [Bild 2 Mineral](#))
 - Fe_3O_4 (Magnetit, Inversspinell) [Bild Mineral](#)



- **weiß** (selten)

- ◇ Kreide (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:

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



- ◇ Natürliche Pigmente:

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

- ◇ Farbigkeit durch $L \Rightarrow M$ -CT (Metallreduktionsbanden)

- ◇ noch heute die wichtigsten und auch billigsten Buntpigmente

- ◇ allerdings meist synthetisch (wegen Konstanz der koloristischen Eigenschaften)

- ◇ optimales Deckvermögen bei einer Teilchengröße von 0.2 μ m (200 nm)

- ◇ Verwendung für Baustoffeinfärbungen (z.B. Betonsteine, Dachpfannen usw.)

Techniken und Funktion

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

- 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 (HgS)
 - ◇ synthetische Pigmente
 - Ägyptisch Blau ($\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) seit ca. 2500 v. Chr.
 - Co(II)-Pigmente: Thenard's Blau (CoAl_2O_4 , seit ca. 1500 v. Chr.) und Smalte (Co(II)-Gläser)
 - ◇ Nebenprodukte der Erzverhüttung
- $\mapsto$ gesamter Farbkreis verfügbar, aber blau und grün sehr wertvoll!!

Aufbereitete Mineralien I: Lapis-Lazuli

- Fotografien des Minerals: [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 SiO_4 -Tetraedern)
 - ◇ **β -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)
 - ◇ Bilder des Minerals:
 - ◇ Abbau bei Ägyptern am Berg Sinai $\mapsto$ Kupfergewinnung
 - ◇ Verwendung für Wandmalereien, Schminke
- **Azurit:** $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
 - ◇ Bilder des Minerals:
 - ◇ **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 α -HgS
- natürliche Vorkommen: z.B. 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.)
- 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), 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 (!! Praktikum !!)



- **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

- 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 (± 0 n./v. Chr.)

↳ Bedeutung der griechischen und römischen Pigmente

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

Römische Pigmente: Übersicht

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

Keramik allgemein

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

Farbgebung beim Brennprozess

- Pigmente: Fe_2O_3 (rot) bzw. Fe-Spinelle Fe_3O_4 und MnFe_2O_4 (schwarz)
- 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 Ginerva 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	PbCrO_4
1802	Thenards-Blau	CoAl_2O_4
1809	Chromgrün	Cr_2O_3

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



Neue Pigmente

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

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

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



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

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: $(\text{Zr}, \text{Pr}^{4+})[\text{SiO}_4]$
 - ◇ Zr-V-Blau: $\text{Zr}[(\text{Si}, \text{V}^{+IV})\text{O}_4]$
 - ◇ Zr-Cd-Rot: $\text{Zr}[\text{SiO}_4]/\text{CdSe}$ (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.)
- Massenzpigmente (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 ₂	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 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	

Entwicklungen

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

- 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).

7. 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