

Magyar Képzőművészeti Egyetem



A SZINTETIKUS SZERVES PIGMENTEK
TÖRTÉNETE, OSZTÁLYOZÁSUK, TULAJDONSÁGAIK,
ÉS MEGHATÁROZÁSUK MÓDSZEREI

Turós Babett

Témavezető: Galambos Éva DLA

TDK 2024.

Tartalom

1	Bevezetés.....	3
1.1	Colour Index.....	3
1.2	A szintetikus szerves pigmentek jelentősége	4
2	Történeti áttekintés.....	5
2.1	a színezékek és pigmentek története	5
2.2	A kőolajkémia kezdete	7
2.3	Az első szintetikus szerves színezék, a mályva.....	7
2.4	Szintetikus szerves színezékek és pigmentek.....	8
3	Tulajdonságok, osztályozás.....	10
3.1	A szintetikus szerves pigmentek tulajdonságai	10
3.2	A szintetikus szerves pigmentek osztályozása	11
4	Az osztályokról	13
4.1	Idővonal.....	13
4.2	Azo/hidrazon pigmentek	14
4.2.1	Elnevezés.....	14
4.2.2	Történeti adatok.....	14
4.2.3	Szintézis	14
4.2.4	Monohidrazon pigmentek	15
4.2.5	Dihidrazon pigmentek (disz-azo)	18
4.2.6	Dihidrazon kondenzációs pigmentek	20
4.3	Policiklusos pigmentek	22
4.3.1	Ftalocianinok.....	22
4.3.2	Kinakridon pigmentek.....	23
4.3.3	Perilén és perinon pigmentek	24
4.3.4	Izoindolinon és izoindolin pigmentek	25
4.3.5	Diketopirrolo-pirrol pigmentek (DPP pigmentek)	26
4.3.6	Tio-indigó pigmentek (indigó, tio-indigó, tiazin indigó)	27
4.3.7	Antrakinonból származtatott pigmentek	28
4.3.8	Dioxazin pigmentek	29
4.3.9	Kinoftalon pigmentek.....	29
4.4	Egyéb pigmentek.....	31
4.4.1	Triaril-karbónium pigmentek	31
4.4.2	Fémkomplex pigmentek.....	32
4.4.3	Besorolatlan pigmentek.....	33
5	Analitika	34
5.1	Nedves kémiai tesztek.....	34
5.2	Nagyműszeres vizsgálatok	37
6	Irodalomjegyzék.....	39
7	Képjegyzék.....	42
8	Jegyzetek	44

1 BEVEZETÉS

1.1 COLOUR INDEX

A *Colour Index* International (CII) egy adatbázis, amit a *Society of Dyers and Colourists* (SDC) és a *American Association of Textile Chemists and Colorists* (AATCC) együttesen tart fenn. Az adatbázisban jelenleg több mint 27.000 anyag; színezékek és pigmentek vannak bejegyezve.¹

A *Colour Index*-ben általános nevet (CIGN) és konstitúciós nevet (CICN) is rendelnek egy anyaghoz. A pigmentekre, főként a szintetikus szerves pigmentekre a szakirodalomban általában a CIGN szerint hivatkoznak, mivel a pontos kémiai elnevezés használata nem praktikus; a szintetikus szerves pigmentek túlnyomó részénél pedig történeti elnevezés sincsen.

A CIGN hivatalos formája például C.I. Pigment Red 53. Ezt gyakran rövidítik, PR53 formátumban. Ebben a dolgozatban a pigmentekre ez utóbbi formában hivatkozok.

A rövidítések feloldása:

PW: Pigment White

PBk: Pigment Black

PBr: Pigment Brown

PB: Pigment Blue

PR: Pigment Red

PY: Pigment Yellow

PO: Pigment Orange

PG: Pigment Green

PV: Pigment Violet

A történeti színezékek egy részére a *Colour Index Natural*-ként hivatkozik; így például a kermesz C. I. Natural Red 3, amit a továbbiakban a fentiek alapján NR3-ként rövidíték.

1.2 A SZINTETIKUS SZERVES PIGMENTEK JELENTŐSÉGE

Noha a világon jelenleg gyártott pigmentmennyiség túlnyomó részét a szerves pigmentek – kiváltképp a titán-dioxid – teszik ki, a szintetikus szerves pigmentek szerepe a piacon közel sem elhanyagolható. Ha figyelmen kívül hagyjuk a titánfehér és a szénfekete pigmenteket, a termelés nagyságrendjében a szintetikus szerves pigmentek már sokkal inkább egyenrangúnak tűnnek a színes szerves pigmentekkel.²

A 20. század során sorra piacra került szintetikus szerves pigmenteket ma legnagyobb mennyiségben a műanyagok gyártásához, nyomtatáshoz és ipari bevonatok színezéséhez használják fel. Emellett jelen vannak az élet szinte minden területén; így ruhaneműk anyagában, kozmetikumokban, élelmiszerekben, tisztítószerekben, és nem utolsósorban – a művészfestékekben, -eszközökben is.

Ma a piacon kapható művészfestékek jelentős hányada szintetikus szerves pigmentet tartalmaz.

A Schmincke Horadam akvarellkínálatában például 147 különböző festékkel találkozhatunk. Ezek többsége, 78 árnyalat tartalmaz valamilyen szintetikus szerves pigmentet.³ A Winsor & Newton akrilfesték kínálatában található 75 árnyalat közül 32-ben⁴, a Royal Talens 120 különböző Rembrandt olajfestéke közül 57-ben találhatjuk meg őket.⁵

Ezért a ma alkotóművészeinek is fontos ezen anyagok megismerése, hogy tulajdonságaikat, ellenállóságukat, festéstechnikai sajátosságait szem előtt tartva időt álló alkotásokat hozhassanak létre.

Restaurátori szempontból még áthatóbb ismeretre van szükség ezen a téren, hiszen a huszadik század műalkotásai az idő előrehaladtával egyre nagyobb arányban szorulnak majd megőrző és helyreállító beavatkozásokra. Ehhez elengedhetetlen, hogy tisztában legyenek ezen anyagcsoport tulajdonságaival is. A pontos analízis segít az eredetiségmeghatározásban és a megfelelő kezelés kiválasztásában is. A tárgyat felépítő minden anyag érzékenysége ismeretében lehet csak a lehető legnagyobb körültekintéssel eljárni.

Tekintve a szintetikus szerves pigmentek közelmúltbéli megjelenését, az ezekkel kapcsolatos tudásunk meg sem közelíti a történeti pigmentekét, kutatásuk ezért fontos és elengedhetetlen.

2 TÖRTÉNETI ÁTTEKINTÉS

2.1 A SZÍNEZÉKEK ÉS PIGMENTEK TÖRTÉNETE

A szintetikus szerves pigmentek modern történetének kontextusba helyezése végett célszerű először a pigmentek és színezékek tágabb történetének áttekintése. A történelem során az volt az általános, hogy a pigmentek nagyrészt szervetlenek voltak, a szerves színezőanyagok pedig színezékek.

Mai értelmezés szerint a színezék az a színezőanyag, ami felhasználása során egy ideig, vagy a folyamat során végig oldott formában van jelen. A pigment a felhasználása során sosem kerül oldatba, és kémiai szerkezete végig változatlan marad.⁶ A történelem során a színezékeket jellemzően, de nem kizárólagosan a ruházat, textíliák megfestésére, a pigmenteket pedig festékekhez használták.

Az emberben már sokezer éve jelen van a vágy, hogy környezetét, testét és öltözkését egyedivé tegye, megváltoztassa. Ennek egyik alapvető módja a színek használata. A földből, valamint növényeket és állatokat felhasználva már a paleolitikumban elkezdtek kinyerni a színeket.⁷

Barlangfestmények már legalább 30.000 éve léteznek. Faszenet és okkereket; földpigmenteket használtak a megalkotásukhoz.⁸

Az ókori Egyiptomban számos színezéket használtak, amelyeket 3. századi görög források is ismertettek.⁹ Ezek, ahogy a további történeti színezékek túlnyomó része, nem fényállók.

Az orceint (NR28) zuzmóból valamilyen ammónia-tartalmú oldat segítségével nyerték ki, amelyben hetekig áztatták. Később a „szegény ember bíborja”-ként hivatkoztak rá hasonló színe, de gyenge fényállósága miatt.¹⁰

Az alkanet (NR20) vörös színezéket az *Anchusa tinctoria* növény gyökeréből állították elő, bort is színezték vele. Ehhez hasonlóan a *Rubia tinctorum*, azaz festőbuzér, gyökeréből is kinyertek vörös színezéket (NR9), amelyből – valamilyen kedvezőbb oldhatóságú anyagra való



1. ábra. Egyiptomi kék pigment az elkészítés utáni formájában.

kicsapatással – lakkpigmentet is elő tudtak állítani.¹¹

Egy, az indigóval rokon, *Indigofera argentina* növényből előállított, az indigóval szinte megegyező színezéket is használtak. Ezek mellett a sáfrányos szeklicéből kinyerhető sárga színezéket és a hennát is ismerték.¹²

Pigmentként alkalmazták az orpiment ásványt (PY39:1), a realgárt (PY39), a miniumot (PR106), a malachitot, az azuritot (PB30) és az egyiptomi kéket (PB31) is. Ez utóbbi

az első ismert szintetikus pigment, amelyet az üveghez hasonló módon állítottak elő, az üvegyártás ismerete előtt.¹³

Az ókori görög világban a legjelentősebb színezék az indigó mellett a bíbor (NV1) volt, amelyet a bíborcsigából nyertek ki. Fontossága abban rejlett, hogy a többi színezékkel ellentétben színe nem fakult ki a napfény hatására. Ma már tudjuk, hogy ez az anyag molekulájának brómtartalma miatt van. Már kis mennyiség előállításához is sok munkát és nagy mennyiségű bíborcsigát igényelt, ezért olyannyira luxuscikknek számított, hogy a történelem bizonyos szakaszaiban az aranyból is drágább volt.¹⁴



2. ábra. Különböző fajú bíborcsigák színezékével megfestett szövetminták.

A görögök pigmentként használták a lapis lazulit, az egyiptomi kéket és az azonos elvek alapján készített egyiptomi zöldet, valamint a zöld földet is.¹⁵

A római antikvitás jelentős színezéke a *Reseda luteola*-ból kinyert élénk sárga, növényi színezék volt. Pigmentként a kermeszből készített krapplakkot és míniumot is használtak a már korábban ismertek mellett.¹⁶

A középkori Európában kevés új színezéket fedeztek fel. Az Indiából importált indigó kiszorította az európai festőcsüllengét. Ázsiából, majd később, az újkorban Dél-Amerikából brazil diófa érkezett a kontinensre, amelyből vörös színezéket (NR24) nyertek ki. Az újkorban a Közép-Amerikából behozott *Haematoxylum campechianum*-ból, avagy vérgyökérből kinyert színezék (NBk1) vöröses, bíbor árnyalatú volt. Szintén az Újvilágból érkezett a kosenil (NR4), amelyet a kermeszhez hasonlóan, rovarokból nyertek ki.¹⁷

A középkortól ismert pigmentek közé sorolhatjuk a verdigris-t, az ultramarint, az ólom-ón sárgát, és az indiai sárgát. A poroszkéket később, a 18. században fejlesztették ki.¹⁸

Az ipari forradalom hatására megnőtt a gazdasági érdeklődés a pigmentek irányában is, aminek hatására sorra fejlesztették ki az újabb termékeket. Ezek közé tartoznak a mérgező Scheele zöld és Schweinfurt zöld (PG21), a kobaltzöld (PG19), a kobaltkék (PB28), az 1809-től fejlesztett krómpigmentek, a mesterséges ultramarin (PB29), a kadmiumsárga (PY37), a kadmium narancs (PO20), kadmiumvörös (PR108) és a bizmut-vanadát sárga is (PY184).¹⁹

2.2 A KŐOLAJKÉMIA KEZDETE

A szintetikus szerves kémia alapját ma a kőolaj képezi. Ebből, számos lépésen keresztül, különféle szerves anyagokat állítanak elő; többek között alkoholokat, műanyagokat, gyógyszer-molekulákat, textíliákat, és színezékeket, pigmenteket is.²⁰

A kőolajat kis mennyiségben már az ókor óta felhasználták. Ipari kitermelése az 1860-as években kezdődött az Amerikai Egyesült Államokban. A 19. század elején a kőolajat csak az olajlámpákhoz és „gyógyászati” célokra használták Amerikában; korabeli hirdetések szerint a vaktságot is megszüntette.²¹



3. ábra. A Drake Well 1861-ben.

1855-ben Benjamin Silliman megírta az első tudományos értekezést a kőolajról, amely nagy erővel és hirtelenséggel növelte meg az iránta tanúsított érdeklődést. Ennek eredményeképp 1859-ben Pennsylvania államban kiásták a Drake Well-t, egy 20 méter mély kőolajkutat, s ezzel megindult a kőolaj nagy mennyiségű kitermelése.²²

A piaci érdeklődés rövid idő alatt nagyságrendekkel nőtt – míg 1859-ben kétezer hordó kőolajat, 1861-ben már kétfélmillió hordót adtak el. Az iparág első évei kaotikusak és szabályozásoktól mentesek voltak. Ezen John D. Rockefeller változtatott, aki 1870-ben megalapította a *Standard Oil Co.*-t, és a korábbiaktól eltérő módon kémiai és mérnöki szakértőket kezdett alkalmazni.²³

2.3 AZ ELSŐ SZINTETIKUS SZERVES SZÍNEZÉK, A MÁLYVA

A szintetikus szerves pigmentek története közvetlenül a szintetikus szerves színezékek történetének folytatása. A szintetikus szerves színezékek története pedig az anilin nevezetű szintelen olajjal kezdődött, amely kőolajszármazék.

Az anilint négy kémikus fedezte fel, egymástól függetlenül. Otto Unverdorben 1826-ban az indigó száraz disztillációjával állította elő és *krystallin*-nak nevezte el. Ferdinand Runge 1834-ben kőolajból illékony olajat nyert ki, amit savval kezelve szintelen sőt, majd ezt kalciumhipoklorittal kezelve akvamarin színű sőt kapott; az olajat *kyanol*-nak keresztelte. 1840-ben Carl Julius Fritzsche szintén az indigóból nyerte ki az olajat, s ő az indigó spanyol neve után *anilin*-nek nevezte el. Nikolai Zinin 1842-ben a nitrobenzol redukciójával nyerte ki, és *benzidam*-nak nevezte. 1843-ban August Wilhelm von Hofmann bebizonyította, hogy ez a négy anyag egy és ugyanaz.²⁴

Ezek után Runge és Fritzsche is kísérleteztek az anilinnel. Runge rájött, hogy ha az olajat oxidálószerrel kezeli, sötét, oldhatatlan színezéket kap eredményül. Megállapította, hogy ha elég anilin sötéttermélnének, a fémekkel való reakciókkal olyan anyagokat nyerhetnének ki, amit színezékként használhatnak, azonban ennek piaci értékéről nem tudta meggyőzni a feletteseit.²⁵



4. ábra. Perkin az 1860-as években.

William Henry Perkin Hofmann-nak dolgozott Londonban, a Royal College of Chemistry-ben. Hofmann olyan anyag gyártására akart rátérni, amely jelentős anyagi hasznot hozhat; a kinint, ami a malária ellenszere volt. Peruban és Bolíviában már előállították ezt az anyagot, azonban csak kis mennyiségben, és nagyon magas áron. Hofmann a kőszén disztillációjával kokszot, ún. városi gázt és kőszénkátrányt fejlesztett. Ez utóbbit korábban nem tartották használható terméknek. Hofmann megállapította, hogy ez az anyag két hidrogénatom és egy oxigénatom híján van a kininhez képest. Azt fel-

tételezte tehát, hogy víz hozzáadásával kininné alakítható.²⁶

Ezt bizonyítandó Perkin kísérleteket végzett 1856-ban. Oxidálószerként anilint használt, a reakció eredményeképpen pedig fekete port kapott. Ezt alkoholban oldotta, ami rendkívül élénk bíbor színezéket eredményezett. A 18 éves Perkinnek sikerült levédetnie fejlesztését, és megkezdte a málvának nevezett színezékének a gyártását, amellyel óriási vagyont tett szert. Még Viktória királynő is, a lányának esküvőjén, málvával színezett ruhát viselt.²⁷



5. ábra. Málvával színezett ruha 1873-ból.

2.4 SZINTETIKUS SZERVES SZÍNEZÉKEK ÉS PIGMENTEK

A málva, vagy anilinbíbor sikere után sorra kerültek piacra az anilinszínezékek, például a fukszin 1859-ben, az aldehid-zöld 1863-ban, vagy a szintetikus indigó 1897-ben. Ezek ellenállósága, fényállósága azonban nem elégítette ki a fogyasztók igényeit.²⁸

Az azo színezékek az 1860-as évektől kezdtek megjelenni a piacon. Nevüket a kromofór azo- vagy hidrazon-kötésről kapták. Tulajdonságaik és ellenállóságuk az anilinszínezékekénél kedvezőbb volt. Azonban a legnagyobb előrelépést a textiliparban a reaktív színezékek 1954-

es felfedezése jelentette, amelyek kovalens kötéssel kapcsolódnak a színezett anyaghoz, így mosásszállóságuk kiemelkedően magas.²⁹

Az első azo pigmentet, a PR1-et 1880-ban fejlesztették ki, ez azonban nem fényálló és nem is oldószerálló, ezért más módszert kerestek a szintetikus szerves pigmentek előállítására. Az azo színezékeket felhasználva szintetikus szerves lakkpigmenteket készítettek. Az első ilyen termék a PR49:1 volt, amely egy báriumsóra kicsapatott színezék.³⁰

A monohidrazon sárgákat 1910-től, a dihidrazon sárgákat az 1930-as évektől kezdték gyártani.³¹

A ftalocianin pigmentek jelentős mérföldkönek számítanak a szintetikus szerves pigmentek történetében. A ftalocianin kék pigmentet (PB15) véletlenül állították elő 1928-ban, és 1935-ben mutatták be a piacon. Három évvel később a klórozott, zöld változatát is árusítani kezdték. A ma gyártott szintetikus szerves pigmentek mennyiségének egyharmadát a ftalocianin pigmentek teszik ki. Magas ellenállóságuk és kedvező tulajdonságaik magas elvárásokat támasztottak a pigmentiparral szemben.³²

A karbazol (dioxazin) violát (PV23) 1953-ban fejlesztették ki, az első kinakridon pigmentet, a PV19-et pedig 1955-ben. A több, mint száz dihidrazon kondenzációs pigment közül ma már csak pár van forgalomban. A nagyon jó tulajdonságokkal rendelkező diketo-pirrolo-pirrol pigmentek közül az elsőt 1986-ban szintetizálták.³³

Az elmúlt öt évezredet áttekintve kétségtelen, hogy az utóbbi 150 év a pigmentek és a színezékek aranykora volt. Egy teljesen új iparág emelkedett ki Európában, majd tolódott keletre, Ázsiába.³⁴

3 TULAJDONSÁGOK, OSZTÁLYOZÁS

3.1 A SZINTETIKUS SZERVES PIGMENTEK TULAJDONSÁGAI

A színezék olyan színezőanyag, amit a felhasználása során egy ideig, vagy végig oldott formában használnak. A pigment felhasználása során sosincs oldatban és a szerkezete végig változatlan marad. Ennek az alapvető oldhatóságbeli különbségnek következményei vannak az anyagok fényállósága és felhordásuk módja terén is.³⁵

A színezékek és pigmentek közti határ nem egyértelmű – az indantrént például mindkettőként lehet alkalmazni. Lehetséges az is, hogy a színezékekből pigmenteket készítsenek; fémsók vagy komplex szerves savak hozzáadásával lakkpigmentekké alakíthatók. Ennél régebbi módszer, hogy alumínium-oxidhoz adszorbeálják a színezéket. Ennek megfelelően, bár sokkal ritkábban, pigmentből is készíthetnek színezéket (például a ftalocianinok esetében).³⁶

A történelem során szinte mindig a szervetlen pigmentek bírtak nagyobb jelentőséggel. Ezek időjárásállósága és fényállósága általában a szerves pigmentekénél rosszabb, ugyanakkor csak limitált palettát tudnak biztosítani, színezőerejük viszonylag alacsony, színeik nem olyan élénkek és sav- és lúgállóságuk sem mindig kielégítő. Mindezen tulajdonságaik mellett bizonyos felhasználási területeken nélkülözhetetlenek, például az agyagművészetben. Tehát a szerves és szervetlen pigmentek egymást kiegészítve létezhetnek a piacon.³⁷

Sok színezőanyag szerves vegyület, általában aromás szerkezettel. Ezek a molekulák szén és hidrogént minden esetben tartalmaznak. Gyakran nitrogén, oxigén, kén és nátrium is megtalálható bennük. Néha kalcium, bárium, króm, mangán, kobalt, nikkel, réz, klór és bróm is. Lítium, magnézium, kálium, stroncium, cirkon, molibdén, wolfram, vas, cink, bór, alumínium, szilícium, foszfor, fluor és jód csak ritkán, de előfordulhatnak a pigmentmolekulákban.³⁸

A pigmentek kémiai összetétele, szerkezete és a teljesítményük közötti összefüggésre főként empirikus bizonyítékok állnak rendelkezésünkre. Ezek mellett nagyon fontos a kristályszerkezet is, amire a kémiai összetétel hatással van.³⁹

Ultraibolya és a látható tartományban történő elektromágneses sugárzás hatására az elektronok gerjesztett állapotba kerülnek. Bizonyos hullámhosszt, szóval bizonyos színeket elnyelnek, és annak komplementerének megfelelő sugárzást bocsátanak ki – így szint kölcsönöznek a molekulának. Az aromás gyűrűk delokalizált elektronfelhője, valamint fémek elektronjai is funkcionálhatnak kromofór, azaz színt adó csoportként.⁴⁰ Emellett vannak olyan csoportok, amelyek az árnyalatot módosítják; például a keto-, tio-, nitro- és nitrozo-csoportok.⁴¹

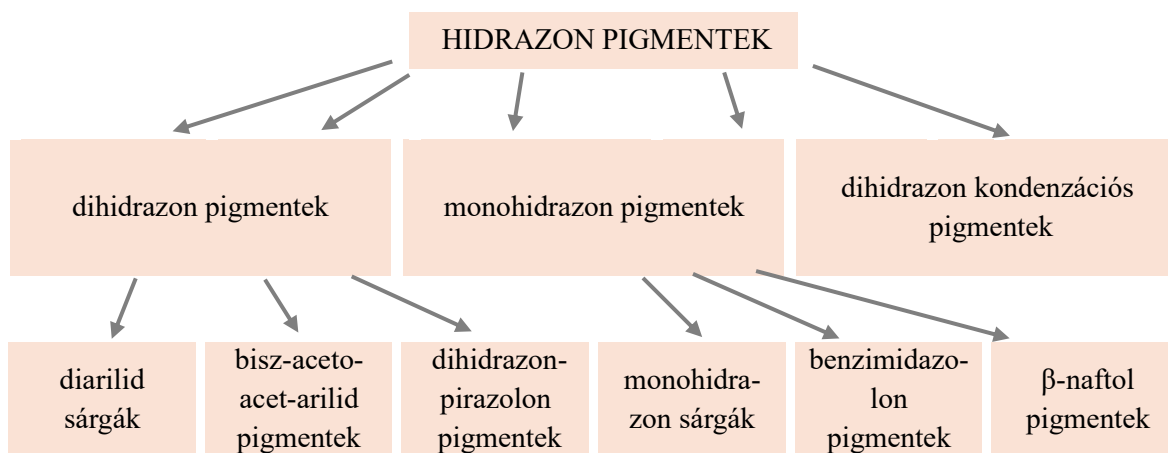
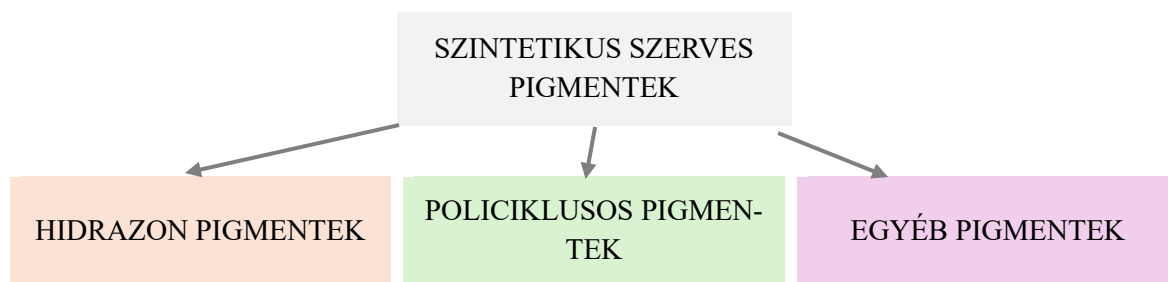
A pigmentek oldószerállósága több tényezőtől függ. Javítása érdekében növelhetik a molekulaméretet; olyan csoportokat szubsztituálhatnak a molekulára, amelyek csökkentik az

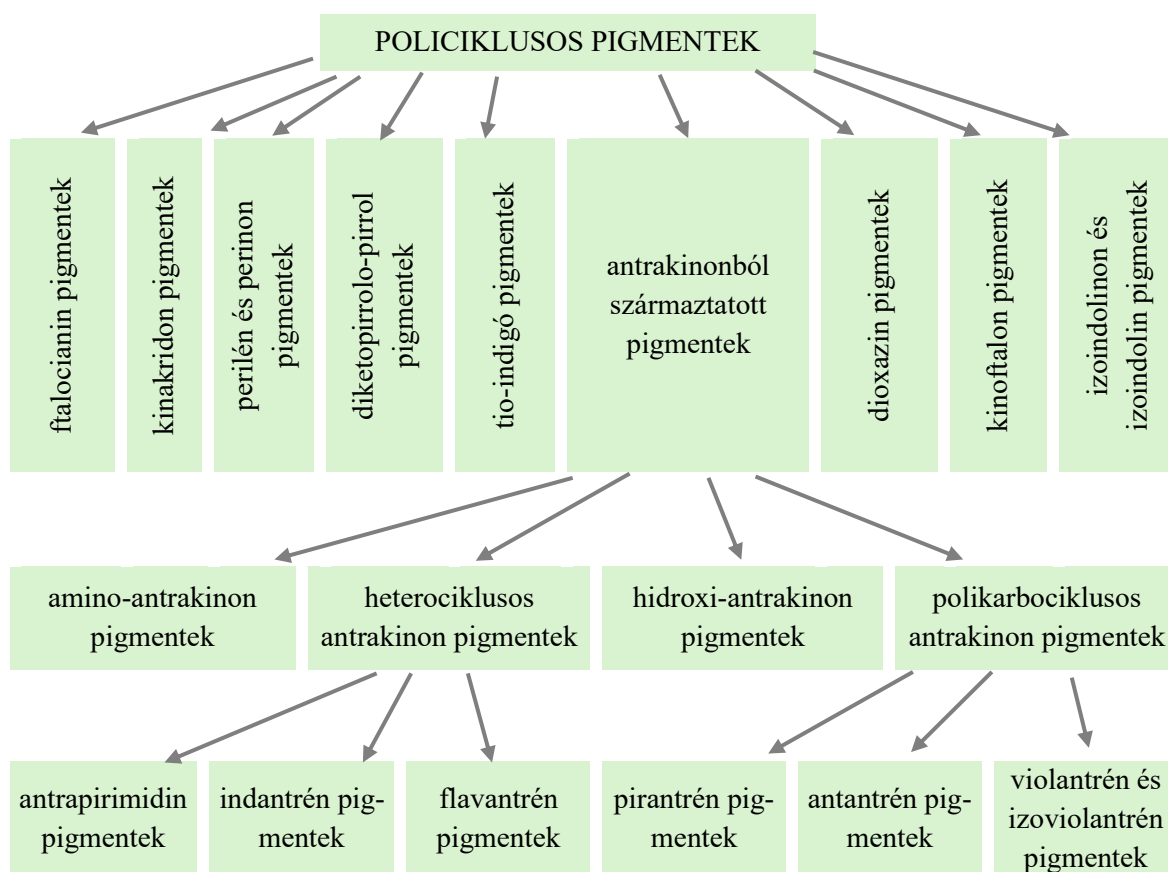
oldhatóságot (például karbonamid csoportot); lakkpigmenteket vagy fémkomplexeket képezhetnek.⁴²

A szintetikus szerves pigmentek kristályszerkezete tulajdonságaik jó részét befolyásolja; színüket, árnyalatukat, színezőerejüket, hőstabilitásukat, oldhatóságukat, kémiai stabilitásukat, fényállóságukat és időjárásállóságukat. Több szintetikus szerves pigment polimorf – azaz azonos kémiai összetételű, de eltérő kristályszerkezetű változatai is léteznek.⁴³

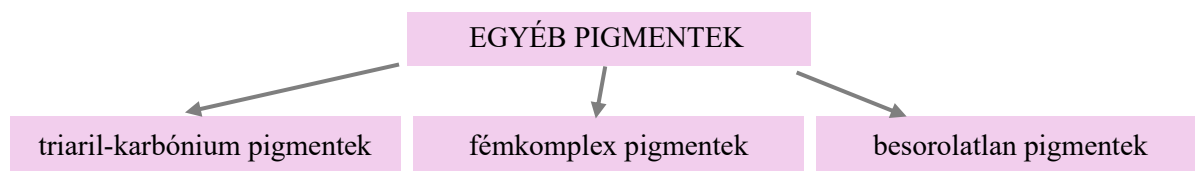
3.2 A SZINTETIKUS SZERVES PIGMENTEK OSZTÁLYOZÁSA

A különböző forrásokban a szintetikus szerves pigmentek csoportosítása kémiai osztályok alapján eltérő, olykor egymásnak ellentmondó. A szakdolgozatomban ismertetésre kerülő rendszer kialakításához a legjelentősebb tanulmányokat vettem alapul a témában; az *Industrial Organic Pigments*-t, és az *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments*-t. Az ezek összevetéséből kialakított csoportosítást az 1.-4. táblázatok szemléltetik.





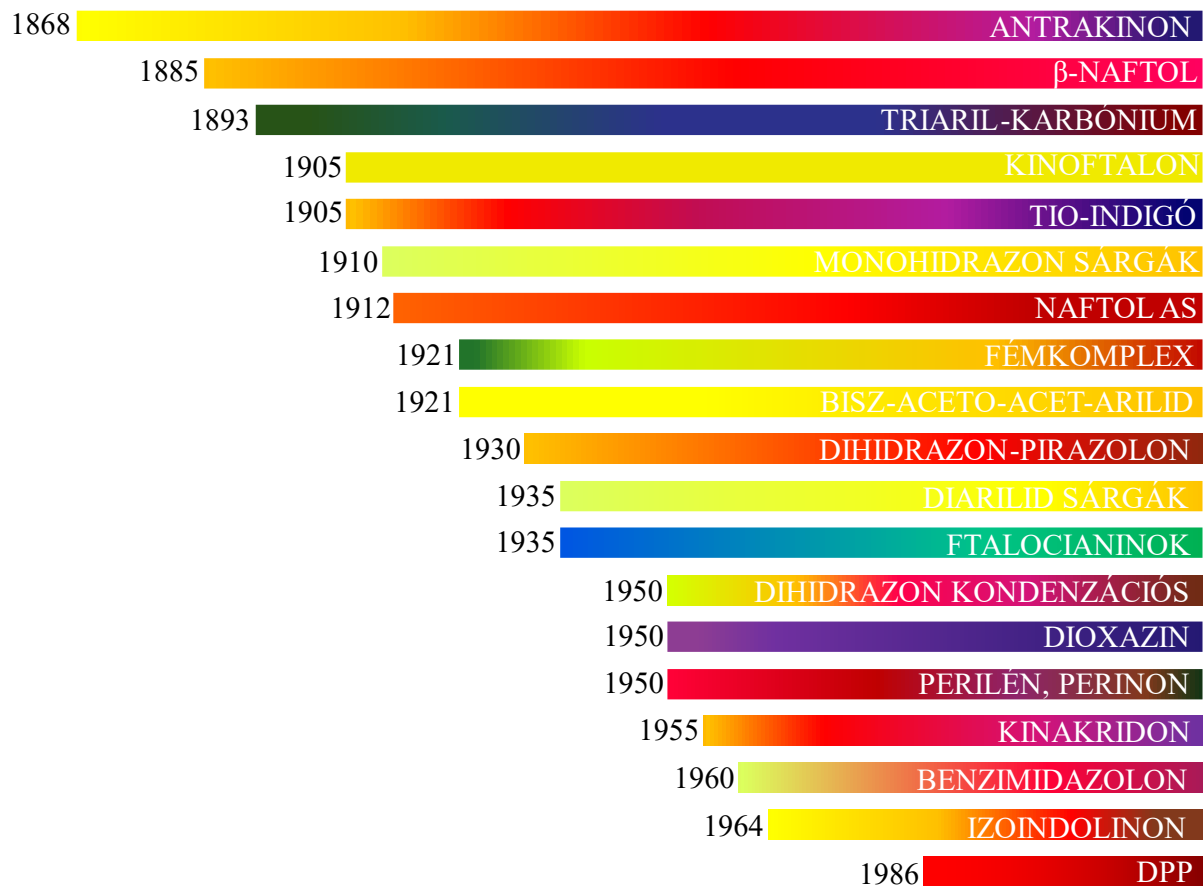
3. táblázat



4. táblázat

4 AZ OSZTÁLYOKRÓL

4.1 IDŐVONAL



6. ábra

A szintetikus szerves pigmentek egyes kémiai osztályai fellelhetőségének ideje a piacon. Számos esetben ez évekkel, évtizedekkel későbbi dátum, mint a felfedezés, első szintézis ideje.

4.2 AZO/HIDRAZON PIGMENTEK

4.2.1 Elnevezés

Hagyományosan azo pigmentekként hivatkoztak rájuk, mivel sokáig úgy gondolták, hogy a molekulák alapját a $-N=N-$ azo kötés képezi. Az utóbbi évek kutatásai azonban bebizonyították, hogy a pigmentek molekulájában, azok szilárd állapotában az azo csoport helyett hidrazon csoport ($-NH=N=$) található meg.⁴⁴ Ennek alapján a szakirodalomban több szerző *hidrazon pigmentek*ként hivatkozik ezekre az anyagokra, míg mások, bár elismerik az elnevezés pontatlanságát, továbbra is a hagyományos *azo pigmentek* megnevezést használják.

4.2.2 Történeti adatok⁴⁵

A legkorábbi szintetikus szerves pigmenteket ez a csoport foglalja magában.

Az első azo színezéket 1863-ban Martius szintetizálta, és Bismarck barnának keresztelte. Ezt a szövettanban a mai napig használják a minták megfestésére.

Kezdetben a gyártásban az amin mind a diazo félként, mind a reakciópartnerként funkcionált. Miután rájöttek, hogy két külön komponenst is használható a szintézishez, a színezékek sora gyorsan gyarapodott.

A századforduló körül több monoazo színezékből származtatott monoazo pigmentet gyártottak; Hansa-sárgákat (monohidrazon vagy arilid sárgákat) és β -naftol vöröseket. A diarilid sárgákat habár hamarabb szintetizálták, 1930 körül nyertek népszerűséget.

4.2.3 Szintézis

Szinte minden hidrazon pigmentet akképpen állítanak elő, hogy egy diazo komponenst egy reakciópartnerrel reagáltatnak. Ez a reakció vízben lejátszható, hevíteni nem szükséges. Az előállítási folyamat így költséghatékony, a kiindulási anyagok olcsók.⁴⁶

4.2.4 Monohidrazon pigmentek

4.2.4.1 Monohidrazon sárgák (avagy arilid sárgák, Hansa sárgák)

Monoazo-aceto-acetanilid sárgák.⁴⁷

Az első monohidrazon sárga pigmentet Wagner szintetizálta 1909-ben. Ez az egyik első olyan szintetikus szerves pigment volt, ami nem lakkpigment.⁴⁸

Színük élénk; a zöldes sárgától a narancsig terjed.⁴⁹ Előállításuk olcsó. A molekulán belüli kötéseik gyengék, emiatt rossz oldószerállók.⁵⁰

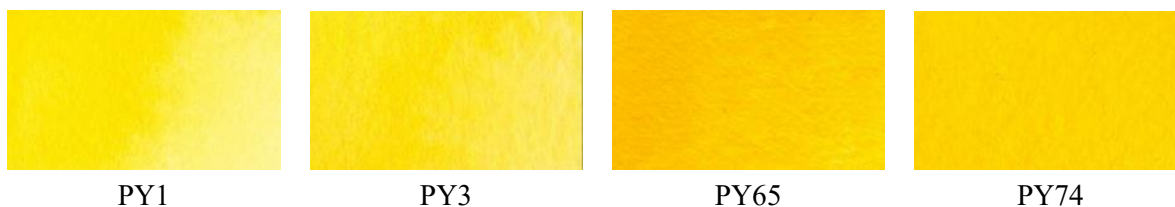
A molekuláik között található hidrogénkötések elvonják az elektronokat a kromofór hidrazon csoportoktól, amitől azoknál elektronhiány alakul ki. Elektronhiányos állapotban a kromofór csoportok kevésbé képesek az oxidációra, így a foto-oxidációra is; tehát a pigment fényállóságát segítik.⁵¹ Tipikusan sav- és lúgállóak.⁵²

A monohidrazon sárga pigmenteket jellemzően alkid gyanták, diszperziós festékek⁵³, és művészfestékek⁵⁴ színezésére használják.

Monohidrazon sárga pigmentek: **PY1**, PY2, **PY3**, PY5, PY6, PY10, PY49, PY60, **PY65**, **PY73**, **PY74**, PY75, **PY97**, PY98, PY111, PY116, PY130, PY165, PY167, PY203, PO1, PO6.

Monohidrazon sárga lakkpigmentek: PY61, PY62, **PY100**, PY133, PY142, PY168, PY169, PY183, PY190, PY191, PY191:1, PY205, PY206, PY209, PY212.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹



7. ábra. Néhány, a kereskedelembe kapható monohidrazon sárga pigment.

4.2.4.2 β -naftol pigmentek

A szintetikus szerves pigmentek legnépesebb csoportját alkotják a β -naftol pigmentek. Főként vörös, valamint néhány narancssárga anyagot foglalnak magukba.⁵⁵ Történetileg is különös jelentőséggel bírnak; a PR1-es pigmentet az első szintetikus szerves pigmentként tartják számon.⁵⁶

¹ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

Más hidrazon pigmentekhez hasonlóan lakkpigmentekből fejlesztették ki őket. Elsőként a PR1-et szintetizálták 1885-ben, 1905-ben a PR3-at, 1907-ben pedig a PO5-öt. Kezdetben textilek színezéséhez használták fel őket, és e célból is folyt a fejlesztésük.⁵⁷

Az osztály tagjai kémiai szerkezetük szerint három további csoportba sorolhatók; 1) β -naftolon alapuló pigmentek, 2) Naftol AS pigmentek vagy naftaril-amidok és 3) fémsó pigmentek.⁵⁸

A β -naftol pigmentek szerkezetüket tekintve a monohidrazon sárgákhoz hasonlítanak, ennek értelmében pedig hasonló tulajdonságokkal is bírnak.⁵⁹ Szintézisükhöz diazotizált aromás amint reagáltatnak vízben β -naftollal, a végterméket pedig felforralják.⁶⁰ A kiindulási anyagok olcsók és a folyamat könnyen lebonyolítható, így ezen pigmentek előállítása különösen gazdaságos.⁶¹

Árnyalatuk narancstól a kékes vörösig terjed⁶², de egy-egy pigmenthez nem lehet egy konkrét színárnyalatot rendelni, mivel az a gyártás módjától, a hozzáadott anyagoktól és a részecskeméret eloszlásától is függ.⁶³



8. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható β -naftol pigment.

Színezőerejük gyenge. Nem jó oldószerállók, de általában lúg- és savállóak.⁶⁴ A fényállóságuk jó⁶⁵, ami részben a molekulán belüli hidrogén-kötésnek köszönhető.⁶⁶

A Naftol AS pigmentek szintéziséhez szubsztituált aril-diazónium sókat reagáltatnak 2-hidroxí-3-naftálsav arilidjeivel. Színük sárgástól a középvrösig terjed, valamint megtalálhatók köztük bordó, kármin, barna és viola árnyalatok is.⁶⁷ A béta-naftol pigmentekhez képest ellenállóbbak, köszönhetően nagyobb molekulaméretüknek és a molekulán belüli amid csoportnak.⁶⁸ Főként nyomtatáshoz és festékekben használják fel őket.⁶⁹

A béta-naftol fémsó pigmentekről általánosságban elmondható, hogy érzékenyek híg savakra és lúgokra is, de ellenállnak a szerves oldószereknek. Gyártásuk olcsó.⁷⁰

A naftarilamid (Naftol AS) fémsó pigmenteknek nagyon jó oldószerállóságuk és fényállóságuk.⁷¹

β -naftol pigmentek: PR1, **PO5**, **PR3**, **PR4**, PR6, **PR2**, PR7, PR8, **PR9**, PR10, PR11, **PR12**, **PR14**, PR16, PR17, PR18, **PR21**, **PR22**, **PR23**, PR95, **PR112**, PR114, PR119, PR136, PR148, PO22, PO24, PBr1, **PR5**, PR31, PR32, **PR146**, PR147, PR150, PR164, **PR170**, **PR184**, PR210, PR187, **PR187**, **PR188**, PR212, **PR213**, PR222, PR223, PR238, PR238, PR245, PR256,

PR258, PR261, PR266, PR267, PR268, PR269, PO38, PO74, PV13, PV25, PV44, PV50, PB25, PO17, PO46, PR49, PR50, PR51, **PR53**, **PR48**, **PR57**, PR151, PR237, PR243, PR247

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.²

4.2.4.3 Benzimidazon pigmentek

A benzimidazon pigmentek közös vonása a molekulák szerkezetében található benzimidazon gyűrű; az 5-karbonilamino-benzimidazon csoport.⁷²

A 20. század elején kifejlesztett szintetikus szerves pigmentek kedvezőtlen tulajdonságait kiküszöbölendő több különböző szubsztitúciós eljárással kísérleteztek, amelyek közül négy bizonyult a leghatékonyabbnak: a lakkosítás, a molekulaméret növelése (diarilid pigmentek), a szubsztituensek alkalmazása pigmentmolekulában (benzimidazon pigmentek), és a fémkomplexek képzése (ftalocianin pigmentek).⁷³

A kiváló tulajdonságokkal rendelkező, kék és zöld ftalocianin pigmentek 1930-as évekbeli⁷⁴ piaci megjelenése magas elvárásokat támasztott a kevésbé ellenálló hidrazon pigmentekkel szemben is.⁷⁵ A műanyagok ipari színezéséhez magas hőállóságra volt szükség.⁷⁶

1970 körül jelentek meg az első benzimidazon pigmentek.⁷⁷ A szintézishez 4-nitro-1,2-diamino-benzolt reagáltatnak foszgénnel vagy húgysavval, majd a végterméket redukálják; ennek eredményeképpen 5-amino-benzimidazont kapnak. Ezt kiindulási anyagként használják fel a további szintézisekhez.⁷⁸ A vörös benzimidazon pigmentek gyártási folyamatához 5-(2'-hidroxi-3'-naftoil)-amino-benzimidazont állítanak elő belőle, míg a sárgákéhoz 5-aceto-acetil-amino-benzimidazont.⁷⁹

A benzimidazon pigmentek molekuláris szerkezete hasonlít a többi hidrazon pigmenthez abban, hogy 1) ketohidrazon szerkezetet tartalmaznak, 2) a molekulán belül számos hidrogénkötés jelen van, és 3) szinte teljesen síkszerűek. Ugyanakkor különböznek a többi csoporttól abban, hogy szerkezetükben molekulák közötti hidrogénkötéseket is megtalálhatunk, tehát a molekulákat nem csak van der Waals és Coulomb kölcsönhatások tartják össze.⁸⁰

A benzimidazon molekularész jó oldószerállóságot kölcsönöz a pigmenteknek; a monohidrazon sárgákénál és a Naftol AS pigmentekénél jobbat. A benzimidazon pigmentek, a PY151-et kivéve, sav- és lúgállóak. Fényállóságuk kiváló, különösen a sárga csoportnak. A polimorfizmus gyakori a benzimidazonoknál, és az egyes pigmentek különböző

² Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

kristálmódosulatai eltérő árnyalatúak – azonban minden pigmentnél jellemzően egy változat van forgalomban.⁸¹

Noha a műanyagokhoz fejlesztették ki őket, főként a festékiparban lett nagy jelentőségük.⁸² Emellett textíliák színezéséhez, nyomtatáshoz és fapáchoz is használják őket.⁸³



9. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható benzimidazon pigment.

Benzimidazon pigmentek: PY120, **PY151**, **PY154**, **PY175**, PY180, PY181, PY194, **PO36**, PO60, **PO62**, PO72, PR171, **PR175**, **PR176**, PR185, PR208, PV32, **PBr25**.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.³

4.2.5 Dihidrazon pigmentek (diszazo)

4.2.5.1 Diarilid sárgák

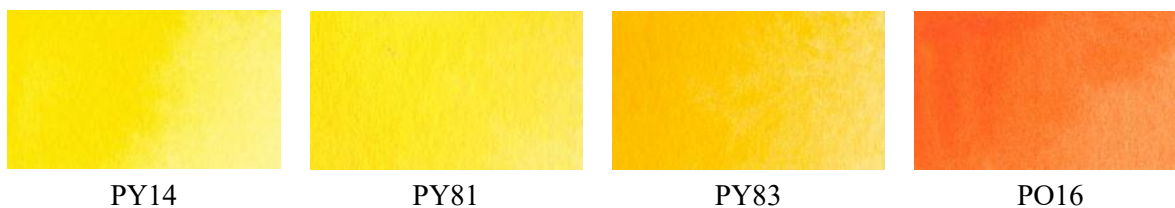
A diarilid sárgák ma a legjelentősebb szintetikus szerves sárga pigmenteknek számítanak.⁸⁴ Először 1911-ben állítottak elő ilyen pigmentet, azonban ennek tulajdonságai még jelentősen rosszabbak voltak a monohidrazon sárga pigmentekénél, ezért nem terjedtek el. Az 1930-as években kezdték el gumi színezéséhez, majd nyomtatásban is használni. Ez utóbbi ma a legjellemzőbb felhasználása.⁸⁵

Szintézisük egyszerű és költséghatékony. Aromás aminokat biszdiazotizálnak, majd a keletkezett biszdiazónium sókat aceto-acetanilidekkel reagáltatják.⁸⁶ Ezek után szerves oldószerekkel együtt hőkezelik.⁸⁷ A létrehozott biszdiazónium só, a 3,3'-diklór-benzidin valószínűleg karcinogén, így például Németországban be van tiltva a használata, azonban a törvény alól a pigmentgyártás ott is kivételt képez.⁸⁸

Ma az előállított szintetikus szerves pigmentek 20%-át teszik ki, amely aránynál csak a ftalocianin pigmenteké magasabb.⁸⁹

A diarilid sárga pigmentek az erősen zöldestől az erősen vöröses sárga árnyalatok között mozognak. A zöldes árnyalatú fajtákban a 3,3'-diklór-benzidin helyett 2,2',5,5'-tetraklór-benzidin található meg.⁹⁰

³ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.



10. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható diarilid sárga pigment.

Színezőerejük a monohidrazon sárga pigmentekhez képest nagyságrendekkel magasabb, mivel általában sokkal kisebb szemcséből állnak.⁹¹ Oldószerállóságuk nagyon jó, a monohidrazon sárgákénál magasabb, amit a nagyobb molekulaméretüknek köszönhetnek.⁹² Lúgálló, saválló és vízálló. Fényállóságuk azonban a monohidrazon sárgákénál alacsonyabb.⁹³

Ma főként nyomtatáshoz használják fel. Festékekben rossz fényállóságuk miatt kevésbé népszerűek.⁹⁴ Műanyagokhoz sokáig használták őket, azonban az utóbbi időben ezzel leálltak, mivel 200°C fölé hevítve mérgező gázokat bocsátanak ki.⁹⁵ Tisztítószereket, színesceruzákat, akvarelleket, krétákat, művészfestékeket is színeznek velük.⁹⁶

Dihidrazon sárga pigmentek: **PY12, PY13, PY14, PY17, PY55, PY63, PY81, PY83, PY87, PY90, PY106, PY113, PY114, PY121, PY124, PY126, PY127, PY136, PY152, PY170, PY171, PY172, PY174, PY176, PY188, PO15, PO16, PO44, PO47.**

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.⁴

4.2.5.2 Bisz-aceto-acet-arilid pigmentek



PY155

11. ábra

A bisz-aceto-acet-arilid pigmentek átmenetet képeznek a diarilid és dihidrazon kondenzációs pigmentek között.⁹⁷ Aromás diamínok bisz-aceto-acetilezésével szintetizálják.⁹⁸

Oldószerállóságuk és színezőerejük jó, azonban annyira nem, mint a diarilid sárga pigmenteknek. Festékekhez, műanyagokhoz és nyomtatáshoz is használják őket.⁹⁹

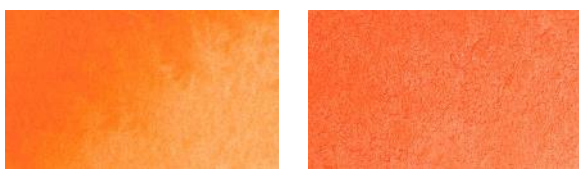
Bisz-aceto-acet-arilid pigmentek: PY16, **PY155**, PY198, PY212, PY219.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.⁵

⁴ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

⁵ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

4.2.5.3 Dihidrazon-pirazolon pigmentek



PO13

PO34

12. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható diarilid sárga pigment.

Dihidrazon-pirazolon pigmentet Ludwig Knorr 1883-ban leírt eljárása alapján elsőként 1910-ben szintetizáltak, azonban a piacon csak húsz évvel később jelentek meg – az első megvásárolható pigment a PO13 volt.¹⁰⁰ Ma a legfontosabb narancssárga pigmenteket kép-

viselik; a diarilid sárgákhoz hasonló szerkezetük miatt diarilid narancsként is nevezik őket.¹⁰¹

Szintézisükhöz egy 4,4'-diaminofenil-dihidroklorid származékot biszdiazotizálnak, majd a végterméket pirazonokkal reagáltatják. A reakció során, vagy a reakció után hozzáadott anyagokkal módosíthatnak a pigment tulajdonságain.¹⁰² Narancs, vörös, gesztenye¹⁰³ árnyalatú pigmenteket tudnak így előállítani, amelyek közül a narancssárga árnyalatúak a jelentősebbek.¹⁰⁴

Színezőerejük nagy,¹⁰⁵ ellenállóságuk változatos; a PO34 például olyan ellenálló, mint egy jobb diarilid sárga, míg a PO13 jóval kevésbé.¹⁰⁶

Nyomtatásban, festékekhez és műanyagokhoz is felhasználják őket,¹⁰⁷ a PY100 lakkpigmentet pedig ételszínezékként is alkalmazzák.¹⁰⁸

Dihidrazon-pirazolon pigmentek: **PO13, PO34, PR37, PR41, PR111.**

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.⁶

4.2.6 Dihidrazon kondenzációs pigmentek

Korábban diszazo kondenzációs pigmenteknek nevezték őket.¹⁰⁹

Annak érdekében, hogy a hidrazon pigmentek oldószerállóságán javítsanak, hatékony megoldásnak bizonyult a molekulaméret növelése. Az 1950-es éveken fejlesztették ki az eljárást, amivel a dihidrazon kondenzációs pigmentek szintetizálhatók. Két Naftol AS pigmentet kapcsoltak össze egy fenilén vagy difenilén csoporttal, jelentősen megnövelve ezzel az eredeti pigment molekulaméretét.¹¹⁰

Színük a nagyon zöldes sárgától a violáig, barnáig terjed.¹¹¹ Színezőerejük jó, oldószerállók, fényállók,¹¹² sav- és lúgállók, bár a Naftol AS típusúak közül több kevésbé állja az alkoholokat és aromás szénhidrogéneket.¹¹³

Mivel az előállításuk kimondottan bonyolult és költséges, drága pigmenteknek számítanak.¹¹⁴

⁶ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

A dihidrazon koncentrációs pigmenteket főként műanyagok színezéséhez, de textilekhez, nyomtatáshoz és festékekhez is használják.¹¹⁵

Az 1970-es évek elején több olyan anyag gyártását megszüntették, amelyek a pigmentek szintéziséhez szükséges, így számos pigment eltűnt a piacról.¹¹⁶

Dihidrazon kondenzációs pigmentek: PY93, PY94, PY95, **PY128**, PY166, PO31, PR144, PR166, PR214, PR220, PR221, **PR242**, PR248, PR262, **PBr23**, PBr41, PBr42.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.⁷



13. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható dihidrazon kondenzációs pigment.

⁷ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

4.3 POLICIKLUSOS PIGMENTEK

A policiklusos pigmenteket aromás és/vagy heterociklusos részek összekapcsolásával hozták létre. Ezek lehetnek kis, 2-5 gyűrűből álló rendszerek, mint a diketo-pirrolo-pirrol pigmentek; vagy lehetnek nagyobb, 8-9 gyűrűből álló rendszerek, mint a flavantrén, pirantrén vagy izoviolantrén pigmentek.¹¹⁷

Nincs bennük hidrazon rész, emiatt nem-hidrazon pigmenteknek is nevezik őket. Ennek nem felelnek meg az antrakín hidrazon pigmentek, amelyek policiklusos antrakín és hidrazon részt is tartalmaznak. Valamint vannak hidrazon pigmentek is, amelyek policiklusos részt tartalmaznak (naftalént vagy benzimidazolont), azonban mivel szintézisüket és tulajdonságaikat a hidrazon csoport határozza meg, nem a policiklusos pigmentekhez sorolják őket.¹¹⁸

A hidrazon színezékekkel ellentétben policiklusos színezékek előfordulnak a természetben, krapplakk és indigó formájában. A policiklusos pigmentek molekuláinak nagy részét sokáig színezékeként használták. Először 1897-ben állítottak elő szintetikus indigó színezéket.¹¹⁹

Azon policiklusos pigmentek nagy része, amelyeket színezékekből fejlesztettek ki, antrakín származékokon alapulnak.¹²⁰

4.3.1 Ftalocianinok

A ftalocianin pigmentek előtt kellően fényálló, jó tulajdonságú szintetikus szerves kék, zöld pigment nem volt a piacon.¹²¹ Ma ezekben az árnyalatokban a legfontosabb szintetikus szerves pigmenteknek számítanak.¹²²

A ftalocianinokat előbb használták pigmentként, majd később tudták csak színezékké alakítani őket,¹²³ ellentétben például az antrakínból származtatott pigmentek nagy részével.

Kémiaiilag az aza-[18]-annulénból származtathatók, amelyből a hemoglobin vas-komplexe és a klorofil magnézium-komplexe is. Ez a síkszerű molekula nagy stabilitású.¹²⁴ A szintézis során egy ftalocianin gyűrű alakul ki, amely által közrefogott térbe egyes fématomok, például a réz és a vas jól illeszkednek, stabil szerkezetet biztosítanak.¹²⁵ Tehát a létrehozott pigmentek fémkomplexek. Léteznek vas, réz és nikkel ftalocianinok is – a pigmentiparban a rézkomplexek jelentősége a legnagyobb.¹²⁶

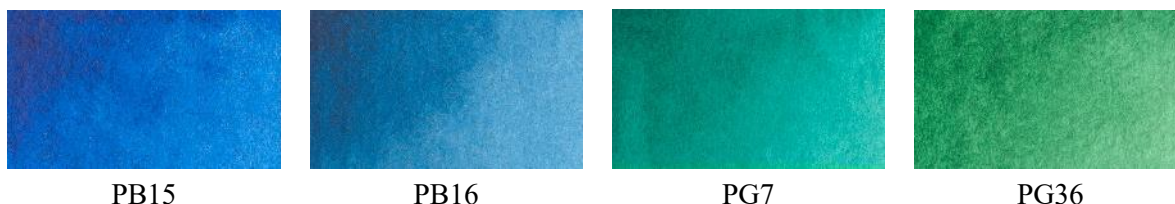
1907-ben A. V. Braun és J. Tscherniak¹²⁷ ftalimid és ecetsav-anhidrid reakciójával először állítottak elő fémmentes ftalocianint, azonban ennek kutatását nem folytatták.¹²⁸ A *Scottish Dyes*-nél 1928-ban ftálsav-anhidridből és ammóniából állítottak elő ftalimidet. Az edényben oldhatatlan, zöldes kék szennyeződés keletkezett; amit később ftalocianin fémkomplexxént azonosítottak.¹²⁹

1938-ban kezdték meg a ftalocianin pigmentek gyártását.¹³⁰ A molekulák szerkezeti összetettsége ellenére a szintézisük egyszerű.¹³¹ A réz ftalocianinok kék α és β változata a legfontosabb képviselői ennek a csoportnak. A réz ftalocianin zöld pigmentek részben klórozottak és/vagy brómozottak.¹³²

A réz ftalocianinoknak kiváló a fényállóságuk, időjárásállóságuk. Nagyon jó hőállóak. Színezőerejük nagyon magas. Felhasználásuk széles körű; nyomtatásban, műanyagokhoz, festékekhez, színezékké alakítva textilek színezéséhez, az opto-elektronikában és az orvostudományban is hasznosítják.¹³³

Ftalocianin pigmentek: **PB15, PB15:1, PB15:3, PB15:4, PB15:6, PB16, PB76, PB79, PG7, PG36.**

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.⁸



14. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható ftalocianin pigment.

4.3.2 Kinakridon pigmentek

A ftalocianin pigmentek után a szintetikus szerves pigmentek iparában a legjelentősebb fejlesztést a kinakridon pigmentek jelentették.¹³⁴

Kémiaiilag dioxi-hidro-kinolo-akridinből származtathatók. A tipikus kinakridon szerkezet egy ötgyűrűs, policiklusos rendszer. A központi benzol gyűrű két hattaágú aromás gyűrűhöz csatlakozik két 4-piridon gyűrűn keresztül. Ezek a gyűrűk vagy lineáris elhelyezkedésűek, vagy valamilyen szöget zárnak be egymással.¹³⁵ Először az utóbbiakat szintetizálták, azonban ezek tulajdonságai kedvezőtlenek.¹³⁶

1955-ben Struve a *DuPont*-nál felismerte a lineáris kinakridon molekulák pigmentipari jelentőségét, és 1958-ban három típust be is mutattak a piacon. Ezek hamar nagyon fontos anyagokká váltak.¹³⁷

A kinakridon pigmentek szintézisére több módszert fejlesztettek ki, amelyek közül kettőt használnak a pigmentgyártásban. Egyik gyakori eljárás, hogy a 2,5-diamino-tereftál-savat bórsavval 200-250°C-ra hevítik, majd savas gyűrűzárást hajtanak végre. A legtöbb kinakridon

⁸ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

pigment polimorf, azaz több kristálymódosulata van. A különböző változatok különböző színárnyalatokat és tulajdonságokat eredményeznek.¹³⁸ A kinakridon pigmentek szilárd oldatokat is tudnak képezni; ilyenkor a különböző molekulák egységes kristályrácsot alkotnak.¹³⁹

Árnyalatuk a sárgás vöröstől a vörösön keresztül a violáig terjed.¹⁴⁰ Hőállóságuk, oldószerállóságuk, fényállóságuk és időjárásállóságuk a szintetikus szerves pigmentek körében kiemelkedő, a ftalocianin pigmentekhez fogható. Kis molekulaméretük ellenére nagyon stabilak, amit az erős molekulák közötti kötéseknek és van der Waals erőknek köszönhetnek.¹⁴¹ Áruk magas.¹⁴²

Ipari finisekhez, diszperziós festékekhez, autók fényezéséhez, műanyagok színezéséhez, tintákhoz, textilnyomtatáshoz is felhasználják őket.¹⁴³

A kinakridon kinon egy sárga anyag, gyenge fényállósággal. Annak érdekében, hogy ezen tulajdonságán javítsanak, más kinakridonokkal együtt szilárd oldatokat képezhetnek vele, vagy fémsókkal kezelhetik.¹⁴⁴

Kinakridon pigmentek: **PV19**, **PR122**, PR192, **PR202**, PR207, **PR209**, **PR206**, **PO48**, PO49, PV42, **PV55**.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.⁹



15. ábra. Néhány, a kereskedelembe kapható kinakridon pigment.

4.3.3 Perilén és perinon pigmentek

A csoportot a perilén, perinon és félperinon pigmentek alkotják, amelyek kémiaiilag hasonlóak. A perilén pigmentek a perilén-3,4,9,10-tetrakarboxil-savból, a perinon pigmentek a naftalén-1,4,5,8-tetrakarboxil-savból, a félperinon pigmentek a naftalén-1,8-dikarboxil-savból származtathatók.¹⁴⁵

Eleinte színezékként ismerték őket; a perilén színezékeket 1913 óta, a perinon színezékeket 1924 óta gyártották. Az 1950-es években kezdték el őket pigmentként használni, miután a *Harmon Colours*-nál leírták a csávaszínezékek pigmentté való átalakításuknak módszerét.¹⁴⁶

Kimondottan drága anyagok.¹⁴⁷

⁹ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

A perilén pigmentek szintéziséhez forró oldószerben reagáltatnak perilén-tetrakarboxil-dianhidridet aminokkal, majd a nyers pigmentet például kénsavas utókezelésnek vetik alá. Árnyalatuk széles skálán mozog; vannak vörös, bordó, viola, barna és fekete pigmentek. Kémiaiilag inerteek, így oldószerállóak, hőstabilitásuk magas. Színezőerejük nagy, a kinakridonokénál is magasabb. Fényállóságuk és időjárásállóságuk kiváló.¹⁴⁸

A kristályrácsban a molekulák nagyon sűrű elrendezésben helyezkednek el, a molekulák között van der Waals és Coulomb kölcsönhatások vannak jelen. Hidrogénkötéseket csak a PV29 esetében figyelhetünk meg.¹⁴⁹

Jelemzően magas minőségű festékekhez, autók fényezéséhez, műanyagokhoz használják őket.¹⁵⁰

A perinon pigmentek szintézise cisz és transz izomerek szilárd oldatát adja. Előbbiek vörös, utóbbiak narancs árnyalatúak. Tulajdonságaik és ellenállóságuk a perilén pigmentekkel megegyezők. Árnyalatuk a narancstól a bordóig terjed.¹⁵¹

Gyártásuk nagyon összetett és hosszú időt vesz igénybe. Néhány fázis a világon csak bizonyos helyszíneken végezhető el, ebből kifolyólag az anyagokat kontinenseken keresztül szállítják. Magas áruk főként ennek köszönhető.¹⁵²

A félperinon pigmenteket főleg polimerek színezésére használják fel. Ezekben oldódnak, így ebben a felhasználásban színezékként viselkednek, nem pigmentként.¹⁵³

Perilén és perinon pigmentek: PR123, **PR149**, PR178, **PR179**, PR190, PR224, **PV29**, **PBk31**, PBk32, **PO43**, PR194, PY192, PY196.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹⁰



16. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható perilén és perinon pigment.

4.3.4 Izoindolinon és izoindolin pigmentek

Az izoindolinon és izoindolin pigmentek a hidrazon és a policiklusos pigmentek között helyezhetők el. Meghatározó jellemzőjük a szerkezetükben található izoindolin gyűrű. Az izoindolinon pigmentek azometin, az izoindolin pigmentek metin származékok.¹⁵⁴

¹⁰ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

Az izoindolinon pigmentek szintéziséhez aromás diaminokat kondenzálnak tetrakloro-izoindolin-1-on-nal. Ennek eredményeképp diszazo-metin híd által összetartott két tetra-kloro-ftalimid molekulát kapnak. A pigmentek gyártását 1946 után kezdték meg, főleg az 1960-as évektől.¹⁵⁵

Árnyalatuk a sárgától a narancson és vörösön keresztül a barnáig terjed. Oldószerekben kevésbé oldódnak. Sav- és lúgállóáguk nagyon jó. Hőállóságuk magas. Fényállóságuk és időjárásállóságuk kiváló.¹⁵⁶

Az izoindolin pigmentek szintézise sokféle és összetett lehet. A PY139 előállításához például diimino-izoindolint reagáltatnak barbitúrsavval.¹⁵⁷ Sárga, narancs, vörös, barna árnyalatú pigmentek keletkeznek. Tulajdonságaik az izoindolinon pigmentekéhez hasonló. Több izoindolin pigment polimorf.¹⁵⁸

Az izoindolinon és izoindolin pigmenteket főként magas minőségű termékek gyártásához használják fel; autók fényezéséhez, műanyagok színezéséhez, nyomtatáshoz, bankjegyek gyártásához.¹⁵⁹

Izoindolinon és izoindolin pigmentek: PY109, **PY110**, **PY139**, PY173, PY185, **PO61**, PO66, PO69, PR60, PBr38.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹¹



17. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható izoindolinon és izoindolin pigment.

4.3.5 Diketopirrolo-pirrol pigmentek (DPP pigmentek)

A diketopirrolo-pirrol (továbbiakban csak DPP) pigmentek kifejlesztése a 20. század második felének legfontosabb vívmánya a pigmentiparban. Színük a narancsvöröstől a vörösés vőláig terjed. Vörös ftalocianinokként is szoktak rájuk hivatkozni, azokhoz hasonló, kiváló tulajdonságaik miatt.¹⁶⁰

1974-ben 2-azetinont akartak előállítani. Ehhez benzonitrilt és bróm-ecetsavat cink jelenlétében reagáltattak. A várt molekula helyett 1,4-diketo-3,6-difenil-pirrolo-pirrol jött létre; egy

¹¹ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

élénk vörös, kristályos, oldhatatlan anyag. Az 1980-as években fedezték fel, hogy ezek a molekulák pigmentekként használhatók. Ezek után sorra fejlesztették a különböző DPP pigmenteket.¹⁶¹ Elsőként a PR254 jelent meg a piacon, 1986-ban.¹⁶²

A szintézisükhöz alkoxid jelenlétében reagáltatnak borostyánkősav-észtert benzonitrillel. A keletkezett pigment árnyalata a szubsztituenstől függ, ami lehet CH₃, CF₃, Cl, Br, vagy N(CH₃)₂ is.¹⁶³

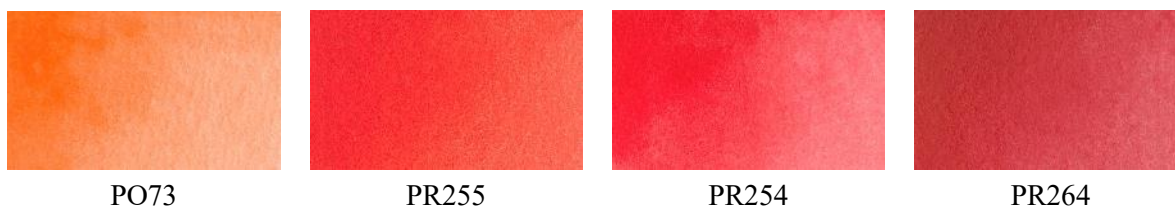
A kinakridon pigmentekhez hasonlóan kis, szimmetrikus molekulák, hasonló szerkezeti jellemzőkkel.¹⁶⁴ A tömör kristályszerkezetet molekulák közötti hidrogénkötések erősítik meg. A DPP pigmentek szilárd oldatokat is alkothatnak.¹⁶⁵

Fényállóságuk és oldószerállóságuk kiváló.¹⁶⁶ Ez utóbbi tulajdonságukat a molekulák közötti hidrogénkötéseknek köszönhetik. Ha ezeket a hidrogénkötéseket valami felbontja, a pigment oldható lesz.¹⁶⁷ Hőállóságuk nagyon jó.¹⁶⁸

Autók fényezéséhez, ipari festékekhez, műanyagokhoz, tintákhoz használják főként,¹⁶⁹ de kutatják például szerves félvezető szerepe miatt is.¹⁷⁰

Pigmentek: PO71, **PO73**, PO81, **PR254**, **PR255**, **PR264**, PR270, PR272, PR283.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹²



18. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható DPP pigment.

4.3.6 Tio-indigó pigmentek (indigó, tio-indigó, tiazin indigó)

Az első csávaszínezék az indigó volt. Már az ókortól biztosan ismerik, az *indigofera* növényből nyerték ki. Mesterségesen először 1870-ben állították elő. Ennek alapján 1905-ben a tio-indigót, is szintetizálták, 1971-től pedig tiazin indigó pigmenteket is előállítanak.¹⁷¹

Az indigó színezékből kis mennyiségben pigmentet is előállítanak; ez a PB66. Pigmentként festékekhez, tintákhoz és műszálak színezéséhez is felhasználják. Fényállósága jó.¹⁷²

A tio-indigó molekulának technikai jelentősége kicsi – fontosabbak a metilezett vagy klórozott tioindigó származékok. Az 1950-es évek során számos tio-indigó származék nyert pigmentként jelentőséget, azonban ezek többségét ma már nem gyártják.¹⁷³

¹² Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

Szintézisükhöz öttagú gyűrűt kapcsolnak egy benzolgyűrűhöz, majd a keletkezett tio-naften-3-on molekulákból kettőt összekapcsolnak. A szintézis után az anyagok további, például savas vagy oldószeres kezelésre szorulnak, hogy tulajdonságaik kedvezőbbek legyenek.¹⁷⁴



PB66



PR88

19. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható tio-indigó pigment.

Árnyalataik a vörösés violától a gesztenyén keresztül a barnáig terjednek. A tetrakloro-tio-indigó pigmentek fényállósága, időjárásállósága és oldószerállósága kiváló. A két megmaradt tio-indigó pigmentből csak a PR88 tartotta fenn ipari jelentőségét.¹⁷⁵

A tiazin indigó pigmenteket 1970 körül fejlesztették ki, majd 20 évig nem gyártották őket. Az 1990-es években kis mennyiségben újraindult a gyártás. A Colour Index két pigmentet jegez tiazin indigóként, azonban nagy mennyiségben egyiket sem gyártották sosem. Szintézisükhöz *o*-tio-anilineket dihalogenizált maleinsav-anhidrittel kondenzálnak, majd hőkezelésnek vetik alá. Sárga, narancs és vörös árnyalatok érhetők el.¹⁷⁶

Indigó, tio-indigó és tiazin indigó pigmentek: **PB66, PR88, PR181, PV39, PO80, PR279.**

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹³

4.3.7 Antrakinonból származtatott pigmentek

A szintetikus szerves pigmentek ezen csoportjának tagjai szerkezetüket vagy szintézisüket tekintve az antrakinon vázból származnak. Vannak amino-, hidrox-, heterociklusos és polikar-bociklusos antrakinon pigmentek. Legtöbbjük történelme csávaszínezékként hosszabb, mint pigmentként.¹⁷⁷

A PR83 hidrox-antrakinon, kalcium lakkpigmentet már 1826 óta festőbuzérból állították elő. A mesterséges alizarin 1868-as első szintetizálása után a pigmentet már annak felhasználásával készítették.¹⁷⁸



PR168



PR83



PR177



PB60

20. ábra. Néhány, a kereskedelemben antrakinon pigment.

¹³ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

Az antrakinon pigmentek minősége és ára is magas.¹⁷⁹ Ellenállósági tulajdonságaik nagyon kedvezőek, azonban ahogy jöttek más hasonlóan jó, azonban olcsóbb pigmentek, sok antrakinon pigment gyártásával leálltak.¹⁸⁰

Pigmentek: PY147, PY193, PY199, PR89, **PR177**, PR251, **PR83**, PV5:1, PY108, **PB60**, PY24, PO40, PO51, PR216, PR226, **PR168**, PO77, PV31, PB65.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹⁴

4.3.8 Dioxazin pigmentek

A dioxazin pigmentek között találhatjuk a legfontosabb szintetikus szerves violát, a PV23-at. A ftalocianinok mellett ez is univerzális pigment, amely minden felhasználási területen alkalmazható.¹⁸¹



PV23

21. ábra

A dioxazin pigmentek trifén-dioxazinból származtathatók. Ez az anyag narancssárga színű, ám színezőanyagként nem használható. 1928-ban megállapították, hogy a molekula szulfonálásával színezék nyerhető ki. Ebből a színezékből az első dioxazin pigmentet 25 évvel később állították elő, s lassan elvesztette jelentőségét a színezékek kö-

zött.¹⁸²

Szintézisük során a koranilból indulnak ki. Viola, vöröses kék pigmenteket nyernek, amelyek kiváló fényállóságúak és időjárásállóságúak.¹⁸³ Színezőerejük nagyon jó, stabilitásuk magas. Drága pigmenteknek számítanak.¹⁸⁴

Ma már csak a PV23 és PV37 maradt használatban, bár utóbbit csak kis mennyiségben használják fel. A 21. század elején a kiváló tulajdonságú PB80 és PV57 pigmenteket is gyártották egy rövid ideig.¹⁸⁵

Dioxazin pigmentek: **PV23**, PV37, PB80, PV57.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹⁵

4.3.9 Kinofthalon pigmentek

A kinofthalon szerkezetet először 1882-ben szintetizálták, majd anionos színezékként használták őket. Pigmentként először 1904-06 között írták le őket.¹⁸⁶

¹⁴ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

¹⁵ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

Már csak egy kinoftalon pigmentet, a PY138-at gyártják. Ennek szintéziséhez 8-amino-metil-kinolin kondenzálnak tetrakloro-ftálsav anhidriddel, sav jelenlétében. Az így előállított pigment nagyon jó tulajdonságú, felhasználása széleskörű.¹⁸⁷ Főként festékekhez és műanyagok színezéséhez alkalmazzák.¹⁸⁸



PY138

22. ábra

Kinoftalon pigmentek: **PY138**.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹⁶

¹⁶ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

4.4 EGYÉB PIGMENTEK

Ezek olyan szintetikus szerves pigmentek, amelyek kémiai szerkezetük alapján nem sorolhatók sem a hidrazon, sem a policiklusos pigmentek közé.

4.4.1 Triaril-karbónium pigmentek

Ezen pigmentek alapját a triaril-karbónium szerkezet képezi. A molekulán található amino csoportok elektron donorként funkcionálnak – tehát a triaril-karbónium bázikus, savval sót képez. A triaril-karbónium származékokat sokáig csak textilszínezékként használták.¹⁸⁹

Két csoportot különböztetnek meg; az alkáli kék típusú pigmenteket, és a komplex anionokkal képzett színezéksókat.

Az alkáli kék típusú pigmentek kémiailag trifenil-metán pigmentek.¹⁹⁰ 1861-ben fukszint anilinnel együtt hevítettek, amelynek eredményeképpen egy kék anyagot, a *Lyon kék*-et kapták. Egy évvel később Nicholson ennek az anyagnak a szulfonálásával oldhatatlan kék pigmentet nyert ki, amelyet *reflex kéknek* nevezett. Ezt nátriumsóval vízzoldhatóvá lehet tenni, amely tulajdonsága miatt nevezik *alkáli kéknek* is.¹⁹¹

Színük a vöröses kéktől a violáig terjed. A gyártási folyamat eredményeképpen minden kész termék több anyag keveréke lesz. Színezőerejüket és oldhatóságukat a szulfonizálás foka határozza meg – ennek optimális mértéke molekulánként egy szulfonsav csoport jelenléte. Oldószerállóságuk általában rossz, fényállóságuk közepes.¹⁹²

Porpigment formájában ritkán találkozhatunk velük, mivel nagyon nehezen diszpergálhatók. Főként nyomtatásban hasznosítják, de irodaszerekhez és indigó papírhoz is nagy mennyiségben felhasználják. Műanyagok színezéséhez egyáltalán nem, festékekhez kis mennyiségben alkalmazták.¹⁹³

A komplex anionokkal képzett színezéksók vízzoldható kationos színezék és egy nagy szeretlen ellenion által képzett sók.¹⁹⁴ Szintézisük során a kationos színezéket savval kezelik. Jellemzően foszfo-molibdénsavat, vagy foszfo-wolfram-molibdénsavat használnak ehhez. Az 1930-as évek Németországában ezen fémek hiányában réz-ferrocianid aniont is alkalmazhattak.¹⁹⁵

Színük vörös, viola, kék és zöld is lehet.¹⁹⁶ Nem lúgálló, nem oldószerálló és nem vízálló. Fényállóságuk közepes. A szintézishez szükséges fémek miatt előállításuk kimondottan költséges.¹⁹⁷

Nyomtatásban használják fel őket.¹⁹⁸

Pigmentek: **PV3**, PV3:1, PV27, PV39, **PB1**, PB2, PB9, PB10, PB14, PB62, PG1, PG4, PG45, **PR81**, **PR169**, PV1, PV2, PG2.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹⁷



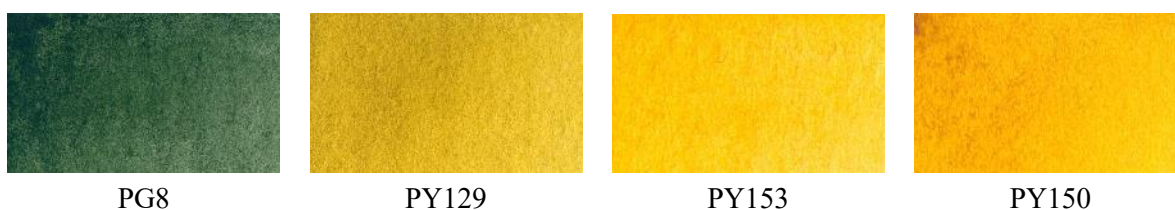
23. ábra. Néhány, a kereskedelemben triaril-karbónium pigment.

4.4.2 Fémkomplex pigmentek

A fémkomplexek egy központi fématomból, és egy donor molekulából vagy ionokból állnak. A fémkomplex képzése növelheti az oldószerekkel szembeni ellenállóságot, ezért kezdtek kísérletezni vele.¹⁹⁹

Gyakorlatilag a ftalocianin pigmenteket is ide lehetne sorolni, azoknak azonban – már csak magas jelentőségük miatt is – a szakirodalom szinte minden esetben külön kategóriát szentel. Ezen kívül megkülönböztethetünk azo-, azometin-, oxim- és izoindolin-fémkomplexeket is.

Az alizarin krapplakktól eltekintve, a legkorábbi fémkomplex pigmentet – a PG8 vaskomplex pigmentet – 1885-ben fedezték fel, majd 1921-től kezdték gyártani. Ezt mára a ftalocianin zöld teljesen kiszorította a piacról.²⁰⁰



24. ábra. Néhány, a kereskedelemben fémkomplex pigment.

A nem ftalocianin fémkomplex pigmentek színe a zöldestől a vöröses sárgán át a sárgás narancsig terjed. Az eredeti anyag a fémmel reagálva fakóbb és zöldesebb árnyalatú lesz. A komplexképzésnek köszönhetően időjárásállóságuk, fényállóságuk és oldószerállóságuk megnövekszik.²⁰¹ Ennek ellenére savállóságuk és lúgállóságuk alacsony.²⁰²

A komplexben található fématom lehet réz, nikkel, kobalt és vas is.

Főleg festékekhez használják fel őket, kisebb mennyiségben nyomtatáshoz is.²⁰³

¹⁷ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

Pigmentek: **PG8**, PG10, PY117, **PY129**, **PY150**, **PY153**, PY177, PY179, PO59, PO65, PO68, PR257, PR271.

A művészfestékek piacán ma jelentősebbek kiemeléssel jelölve.¹⁸

4.4.3 Besorolatlan pigmentek



PO67



PBk1

25. ábra. Néhány, a kereskedelemben kapható besorolatlan pigment.

Vannak pigmentek, amelyek kémiai szerkezetük alapján egyik másik csoportba sem sorolhatók; és vannak olyanok is, amelyek kémiai szerkezete még nem ismert.

Nem besorolható pigmentek: PY101, PY148, PY182, PY201, **PO67**, PR252, PB63, PBr22, **PBk1**.

Ismeretlen szerkezetű pigmentek: PY99, PY187, PY214, PO83, PR204, PR278, PR285, PR293 PV51, PBk20.

¹⁸ Az <https://artistpigments.org> adatbázisában található művészfestékek és -eszközök száma alapján.

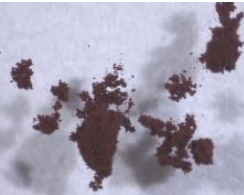
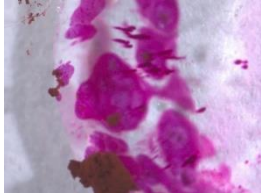
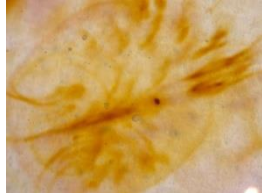
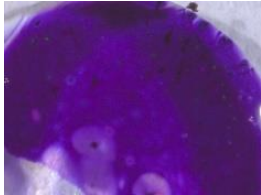
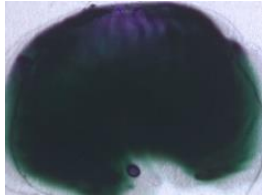
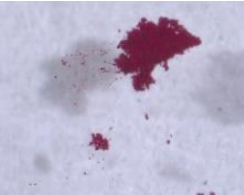
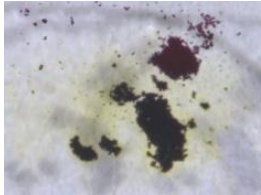
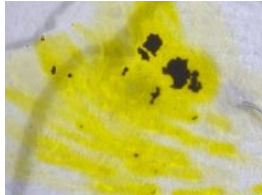
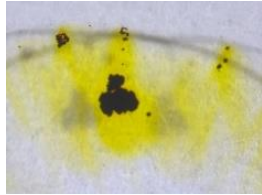
5 ANALITIKA

5.1 NEDVES KÉMIAI TESZTEK

A szintetikus szerves pigmentek meghatározásának fő módszerei a nagyműszeres vizsgálatok, azonban ezek költségesek, és a rájuk való lehetőség is korlátozott. Restaurátori szempontból fontos lenne olyan tesztek kidolgozása, amelyeket egyszerűbb laboratóriumi körülmények között is el lehet végezni.

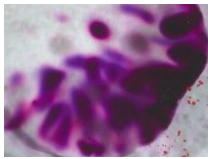
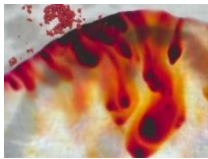
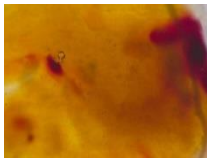
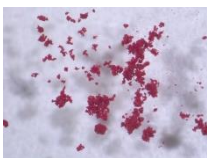
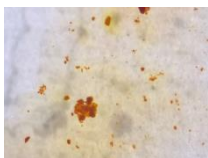
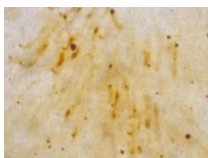
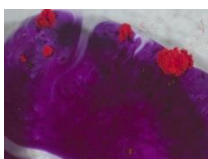
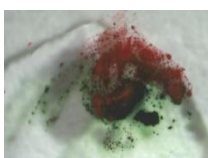
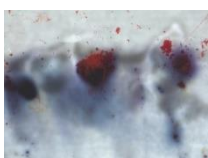
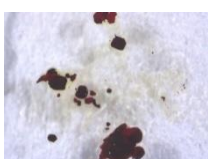
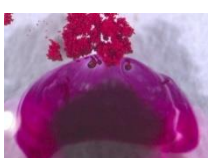
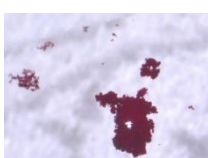
A szakirodalomban talált nedves kémiai tesztek a pigmentek különböző savakra adott reakcióján, színváltozásukon alapszanak. Az azonos kémiai osztályokba tartozó pigmentek hasonlóképpen reagálnak ezekre az anyagokra – ez segíthet azok meghatározásában.²⁰⁴

Húsz különböző szintetikus szerves porpigment mintán végeztem kísérleteket tömény kénsav (táblázatban H_2SO_4), tömény salétromsav (táblázatban HNO_3), kénsav és salétromsav 400:15-höz térfogatarányú keveréke (táblázatban $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$) és kénsavban oldott káliumjodát¹⁹ (táblázatban $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) felhasználásával.

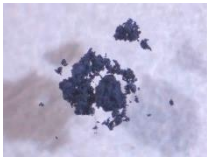
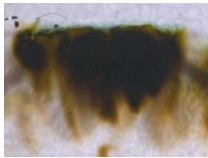
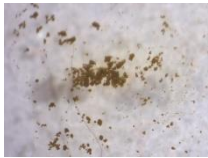
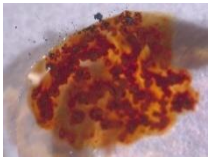
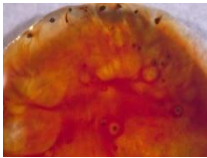
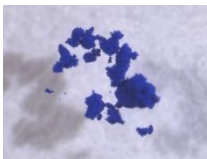
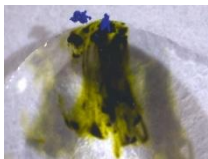
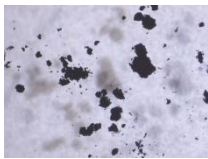
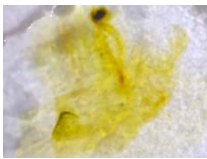
	porpigment	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$	$\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
PBr23				
PBr25				
PR179				
PR264				

5. táblázat. Bordó árnyalatú pigmentek.

¹⁹ 2 g KIO_3 oldva 300 ml tömény H_2SO_4 -ban.

	porpigment	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄ /HNO ₃	KIO ₃ + H ₂ SO ₄
PR3					
PR9					
PR83					
PR112					
PR168					
PR254					
PR170					

6. táblázat. Vörös pigmentek.

	porpigment	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄ /HNO ₃	KIO ₃ + H ₂ SO ₄
PB60					
PB15					

7. táblázat. Kék pigmentek.

A különböző oldatokra adott árnyalatváltozási reakciókat sztereó-mikroszkóp alatt követtem végig és rögzítettem. Ezeket az 5-7. táblázatba rendezve szemléltetem. Így könnyedén összehetők egymással az egyes pigmentek egyedi elváltozásai.

Az általam tesztelt bordó pigmentek közül a PBr23 és PBr25 egyes oldatokra adott reakciói nagyon hasonlóak, amely abból adódhat, hogy mindkettő hidrazon pigment. A PR179 és a PR264 színváltozásai ellenben jelentősen eltérnek.

A vörös pigmentek közül a PR3, a PR112 és a PR170 tömény kénsav hatására hasonló bíbor színű oldattá alakulnak, ugyanakkor a kénsav és salétromsav keverékével, valamint a kálium-jodát oldattal való reakciójuk segít ezek elkülönítésében.

A kék pigmentek esetén a tömény salétromsavval való reakció mutat egyértelmű különbséget, mivel míg a PB15 nem, a PB60 elváltozik.

Az általam elvégzett nedves kémiai kísérletek alapján is láthatjuk, hogy ez a típusú analitikai módszer nem ad egyértelmű eredményt – gyors lefolyású reakciók által eredményezett kis mértékű árnyalatkülönbségek alapján nem vonhatunk le egyértelmű következtetéseket. Akkor nyújthat segítséget, amennyiben célunk két, közel megegyező megjelenésű festékanyag azonososságának vagy különbségének alátámasztása.

5.2 NAGYMŰSZERES VIZSGÁLATOK

A szerves pigmentek azonosításához különböző hullámhosszú sugárzás mellett különféle szűrők segítségével rögzített felvételek, polarizációs mikroszkópos vizsgálatok, nedves kémiai tesztek és röntgen-fluoreszcens elemanalízis nyújt segítséget a restaurátorok számára.

A szintetikus szerves pigmentek száma sokszorosa a szerves pigmentekének – ez már önmagában nehezíti a meghatározásukat. Szemcséik sokkal kisebbek, ezért polarizációs mikroszkóppal nem vizsgálhatók. A röntgen-fluoreszcens analízis nem detektálja a szerves molekulákban jelen lévő elemek nagy túlnyomó részét. Az előző fejezetben azt is bemutattam, hogy a nedves kémiai tesztek sem biztosítanak egyértelmű eredményeket. Ezek alapján látható, hogy a szerves pigmentek esetén alkalmazott elérhetőbb analitikai módszerek nem bizonyulnak elegendőnek a szintetikus szerves pigmentek esetében.

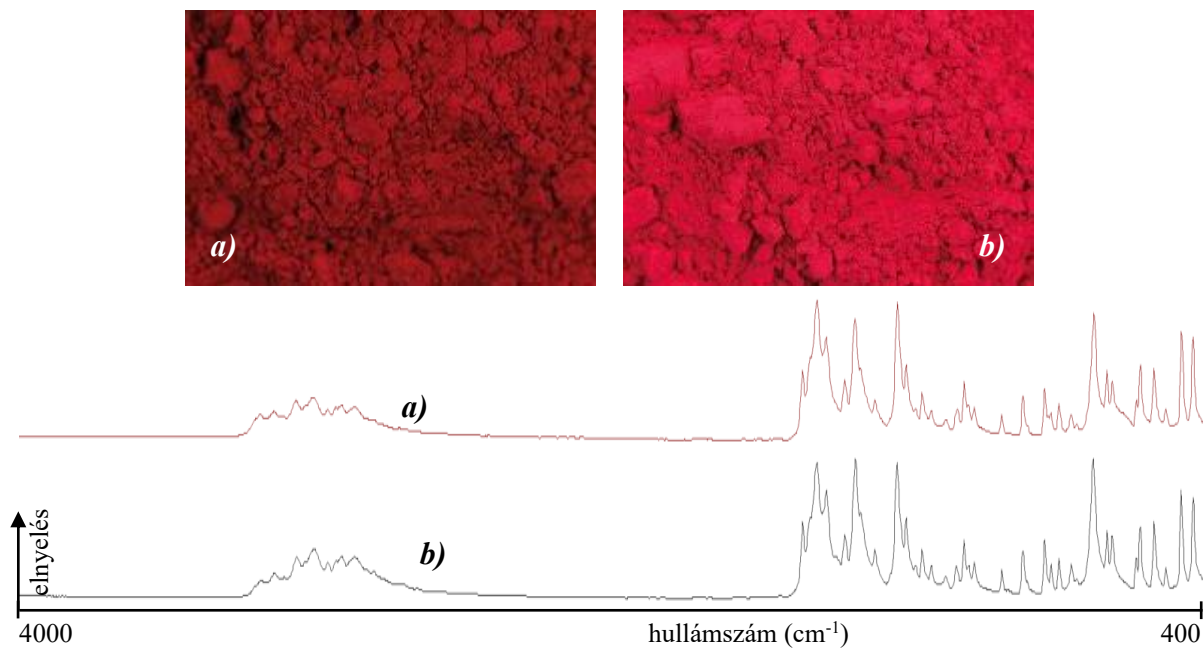
Ezen anyagok vizsgálatát nehezíti az is, hogy molekuláikban nagyon kis különbségek lehetnek, magas színezőerejük miatt pedig sokszor nagyon kevés pigment található a festékretegekben. Ezért az alkotások anyagának meghatározását sok esetben azzal zárják le, hogy a vizsgált pigment valamilyen meghatározatlan szintetikus szerves fajta.²⁰⁵

Számos nagyműszeres analitikai eljárás létezik, amelyeket a szintetikus szerves pigmentek vizsgálatához is alkalmazni lehet. Ilyenek a transzmissziós elektronmikroszkóp, az XRD, az infravörös spektroszkópia, a FTIR (Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia), a Raman spektroszkópia, az oldat spektrometria, a TLC (vékony-réteg kromatográfia), a HPLC (magas-teljesítményű folyadék kromatográfia), PyGC (pirolízis gázkromatográfia), lézer-deszorpciós tömeg-spektrometria és a MALDI (mátrix-asszisztált lézer-deszorpciós ionizáció).²⁰⁶

Ma a szakirodalomban leggyakrabban Raman spektroszkópiával, majd az ezt követő pirolízis gázkromatográfiás tömeg-spektrometriával (Py-GC-MS) találkozhatunk.²⁰⁷

A nagyműszeres vizsgálatok eredményeképp általában egy spektrumot láthatunk, amely egyedi és jellemző az adott anyagra; így segítik tehát a meghatározást.

A 26. ábrán két., PV19-ként feliratozott vörös pigment figyelhető meg, amelyek árnyalata egyértelműen eltérő. Hidasi Zsolt segítségével FTIR méréseket végeztünk mindkét mintán. A spektrumok nagy mértékű hasonlósága megerősíti, hogy a két pigment azonos. Eltérő megjelenésük a különböző kristályszerkezetükből, vagy eltérő gyártási körülményeikből adódhat.



26. ábra. Különböző megjelenésű PV19 pigmentek. Noha árnyalatuk eltérő, a FTIR által mért spektrumok azonossága megerősíti, hogy ugyanarról az anyagról van szó.

6 IRODALOMJEGYZÉK

- ABEL, A. (2012): The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments. In Best, J.: *Colour Design*. (pp.:433-470). Sawston: Woodhead Publishing.
- CHAUDHURI, U. (2011): *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. Boca Raton: CRC Press.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Anthraquinonoid pigments. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 1*. (pp.:1-14). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Carbonyl pigments: general principles. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 1*. (pp.:61-67). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Carbonyl pigments: miscellaneous types. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 1*. (pp.:69-82). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Cationic (Basic) dye complex pigments. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 1*. (pp.:83-94). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 2*. (pp.:525-534). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Dioxazine pigments. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 2*. (pp.:535-542). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Disazo (Bishydrazone) condensation pigments. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 2*. (pp.:543-554). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Disazo (Bishydrazone) pigments based on acetoacetanilides. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 2*. (pp.:555-570). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.

- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): *Disazo (Bishydrazone) pigments based on pyrazolones*. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 2*. (pp.:571-576). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): *Metal complex pigments*. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 2*. (pp.:815-828). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Monoazo (Monohydrazone) pigments based on acetoanilides. In Pfaff, G.: *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 3*. (pp.:859-870). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Monoazo (Monohydrazone) pigments based on acetoanilides. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 3*. (pp.:859-870). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 3*. (pp.:885-908). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): Monoazo (Monohydrazone) pigments based on benzimidazolones. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 3*. (pp.:871-884). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): *Perylene and perinone pigments*. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 3*. (pp.:967-978). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): *Phthalocyanine pigments: general principles*. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 3*. (pp.:1035-1040). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. – ABEL, A. (2022): *Quinacridone pigments*. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 3*. (pp.:1071-1080). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- CHRISTIE, R. (2022): *Azo (Hydrazone) pigments: general principles*. In Pfaff, G., *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 1*. (pp.:19-28). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- EGLOFF, G. – ALEXANDER, M.: *Petroleum Chemistry*. In: Industrial & Engineering Chemistry 43/4 (1951) 809-819.

- HUNGER, K. – SCHMIDT, M. (2018): *Industrial Organic Pigments*. Kelkheim: Wiley-VCH.
- KALSBECK, N.: *Identification of Synthetic Organic Pigments by Characteristic Colour Reactions*. In: *Studies in Conservation* 50 (2005) 205-229.
- LOMAX, S – LEARNER, T.: *A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments*. In: *Journal of the American Institute for Conservation* 45 (2006) 107-125.
- RASMUSSEN, S.: *Revisiting the Early History of Synthetic Polymers: Critiques and New Insights*. In: *Ambix* 65 (2018) 356-372.
- SUNDBERG, B. – PAUSE, R. – VAN DER WERF, I. – ASTAFANEI, A. – VAN DEN BERG, K. – VAN BOMMEL, M.: *Analytical approaches for the characterization of early synthetic organic pigments for artists' paints*. In: *Microchemical Journal* 170 (2021) 1-12.
- TOWNS, A. (2022): Colorants: general survey. In Pfaff, G.: *Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments Volume 1*. (pp.:119-148). Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.

7 KÉPJEGYZÉK

1. ábra: Dr. Galambos Éva, Vihart Anna: *Pigmentum, az első magyar nyelven elérhető, digitális, a szervetlen pigmenteket ismertető és rendszerező „pigment-könyvtár”*. (2013) www.pigmentum.hu 2024. 11. 12. 15:01
2. ábra: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tyrian_purple#/media/File:Purple_Purpur_\(retouched\).jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Tyrian_purple#/media/File:Purple_Purpur_(retouched).jpg) 2024. 11. 12. 15:03
3. ábra: <https://www.drakewell.org/assets/images/HP-Drake-Well-Engine-House.jpg> 2024. 11. 12. 15:04
4. ábra: <https://digital.sciencehistory.org/works/6p0z57d> 2024. 11. 12. 15:04
5. ábra: <https://collections.vam.ac.uk/item/OI22391/day-dress-unknown/> 2024. 11. 12. 15:04
6. ábra: Saját készítés.
7. ábra: PY1: <https://artistpigments.org/brands/kusakabe-artists-water-colours/wr3yk-permanent-yellow-deep> 2024. 11. 12. 15:06, PY3: <https://artistpigments.org/brands/turner-artists-water-colour/tbzt6-hansa-lemon> 2024. 11. 12. 15:07, PY65: <https://artistpigments.org/brands/mijello-mission-white-watercolor/r8942-permanent-yellow-deep> 2024. 11. 12. 15:08, P74: <https://artistpigments.org/brands/kremer-pigmente-pigment/gkdqb-brilliant-yellow-hansa-yellow> 2024. 11. 12. 15:08
8. ábra: PR258: <https://www.jacksonsart.com/m-graham-artists-watercolour-paint-15ml-ultramarine-pink> 2024. 11. 12. 15:24, PR57: <https://artistpigments.org/brands/honsell-jaxon-aquarell/nysts-permanent-rose> 2024. 11. 12. 15:24, PR112: <https://artistpigments.org/brands/kremer-pigmente-pigment/6ycxk-xsl-poppy-red> 2024. 11. 12. 15:26, PO5: <https://artistpigments.org/brands/renesans-gouache/fdc01-chrome-yellow-orange> 2024. 11. 12. 15:27
9. ábra: PY154: <https://artistpigments.org/brands/winsor-and-newton-professional-water-colour/y39zw-winsor-yellow> 2024. 11. 12. 15:28, PO36: <https://artistpigments.org/brands/da-vinci-watercolors/z5ekt-benzimida-orange-deep> 2024. 11. 12. 15:29, PR176: <https://artistpigments.org/brands/roman-szmal-aquarius/29c0b-permanent-alizarin-crimson> 2024. 11. 12. 15:30, PBr25: <https://artistpigments.org/brands/holbein-artists-watercolor-hwc/3zg74-imidazolone-brown> 2024. 11. 12. 15:32
10. ábra: PY14: <https://artistpigments.org/brands/kusakabe-artists-pigment/88jo0-disazo-yellow-light> 2024. 11. 12. 15:32, PY83: <https://artistpigments.org/brands/old-holland-classic-watercolours/ws4h7-scheveningen-yellow-deep> 2024. 11. 12. 15:33, PY81: <https://artistpigments.org/brands/shinhan-pwc/1ownp-lemon-yellow> 2024. 11. 12. 15:34, PO16: <https://artistpigments.org/brands/shinhan-pwc/kmox3-brilliant-orange> 2024. 11. 12. 15:35
11. ábra: PY155: <https://artistpigments.org/brands/lukas-aquarell-1862/mv1np-permanent-yellow-light> 2024. 11. 12. 15:36
12. ábra: PO13: <https://artistpigments.org/brands/honsell-jaxon-aquarell/xs6tj-vermilion> 2024. 11. 12. 15:37, PO34: <https://artistpigments.org/brands/artemiranda-pigments/g1hrv-pyrazolone-orange-diazo-orange> 2024. 11. 12. 15:38
13. ábra: PY128: <https://artistpigments.org/brands/royal-talens-rembrandt-water-colour/5nd06-transparent-yellow-medium> 2024. 11. 12. 15:38, PR242: <https://artistpigments.org/brands/schmincke-horadam-aquarell-series-14/xyfw8-geranium-red> 2024. 11. 12. 15:40, PBr23: <https://artistpigments.org/brands/roman-szmal-aquarius/8x5ow-transparent-brown> 2024. 11. 12. 15:41
14. ábra: PB15: <https://artistpigments.org/brands/turner-artists-water-colour/kkets-phthalo-blue-green-shade> 2024. 11. 12. 15:44, PB16: <https://artistpigments.org/brands/turner-artists-water-colour/ernbf-phthalo-turquoise> 2024. 11. 12. 15:44, PG7: <https://artistpigments.org/brands/kusakabe-artists-water-colours/psgh2-viridian-neo> 2024. 11. 12. 15:45, PG36: <https://artistpigments.org/brands/turner-artists-water-colour/b3g88-phthalo-green-yellow-shade> 2024. 11. 12. 15:45
15. ábra: PO48: <https://artistpigments.org/brands/daniel-smith-extra-fine-watercolors/e6xn0-quinacridone-burnt-orange> 2024. 11. 12. 15:45, PR209: <https://artistpigments.org/brands/holbein-artists-watercolor-hwc/o43bg-quinacridone-scarlet-cherry-red> 2024. 11. 12. 15:49, PV19: <https://artistpigments.org/brands/sennelier-l-aquarelle/b2g65-rose-madder-lake> 2024. 11. 12. 15:49, PR122: <https://artistpigments.org/brands/holbein-artists-watercolor-hwc/f9zv4-quinacridone-magenta-rose-violet> 2024. 11. 12. 15:51, PV55: <https://artistpigments.org/brands/schmincke-horadam-aquarell-series-14/81zyr-quinacridone-purple> 2024. 11. 12. 15:51
16. ábra: PBk31: <https://artistpigments.org/brands/da-vinci-watercolors/ovxgt-perylene-green> 2024. 11. 12. 15:52, PO43: <https://artistpigments.org/brands/daniel-smith-extra-fine-watercolors/c16sz-perinone-orange> 2024. 11. 12. 15:53, PR149: <https://artistpigments.org/brands/royal-talens-van-gogh-watercolour/6qxf-permanent-red-deep> 2024. 11. 12. 15:53, PV29: <https://artistpigments.org/brands/schmincke-horadam-aquarell-series-14/0sggs-perylene-violet> 2024. 11. 12. 15:54
17. ábra: PY110: <https://artistpigments.org/brands/turner-artists-water-colour/1gn5p-permanent-yellow-orange> 2024. 11. 12. 15:54, PY139: <https://artistpigments.org/brands/kremer-pigmente-pigment/3wt5n-isindole-yellow-reddish> 2024. 11. 12. 15:54, PO61: <https://artistpigments.org/brands/kremer-pigmente-pigment/h2bek-isindol-orange> 2024. 11. 12. 15:54

18. ábra: PO73: <https://artistpigments.org/brands/turner-artists-water-colour/b13x6-pyrole-orange-rs> 2024. 11. 12. 15:54, PR255: <https://artistpigments.org/brands/sennelier-l-aquarelle/6050s-rose-dore-madder-lake> 2024. 11. 12. 15:57, PR254: <https://artistpigments.org/brands/kusakabe-artists-water-colours/q5sy5-prime-red> 2024. 11. 12. 15:57, PR264: <https://artistpigments.org/brands/winsor-and-newton-professional-water-colour/sb3ww-winsor-red-deep> 2024. 11. 12. 15:57
19. ábra: PB66: <https://artistpigments.org/brands/maimeri-maimeriblu/fhb5c-payne-s-grey> 2024. 11. 12. 15:57, PR88: <https://underthebrush.com/pigment/PR88> 2024. 11. 12. 15:57
20. ábra: PR168: <https://artistpigments.org/brands/old-holland-classic-watercolours/v68r7-old-holland-bright-red> 2024. 11. 12. 15:57, PR83: <https://artistpigments.org/brands/turner-artists-water-colour/t9efd-alizarin-crimson> 2024. 11. 12. 15:57, PR177: <https://artistpigments.org/brands/old-holland-classic-watercolours/s1de6-burgundy-wine-red> 2024. 11. 12. 15:57, PB60: <https://artistpigments.org/brands/holbein-artists-watercolor-hwc/jo5s6-royal-blue> 2024. 11. 12. 15:57
21. ábra: PV23: <https://artistpigments.org/brands/winsor-and-newton-professional-water-colour/z965v-winsor-violet-dioxazine> 2024. 11. 12. 15:57
22. ábra: PY138: <https://artistpigments.org/brands/roman-szmal-aquarius/ydrss-quinophthalone-yellow> 2024. 11. 12. 15:57
23. ábra: PB1: <https://artistpigments.org/brands/kusakabe-single-pigment-artists-water-colour/oh27k-victoria-lake-blue> 2024. 11. 12. 15:57, PV3: <https://artistpigments.org/brands/kusakabe-single-pigment-artists-water-colour/b0wvr-methyl-violet-lake> 2024. 11. 12. 15:57, PR81: <https://artistpigments.org/brands/honsell-jaxon-aquarell/66xd5-opera-rosa> 2024. 11. 12. 15:57, PR169: <https://artistpigments.org/brands/artemiranda-pigments/xt6dq-rhodamine-magenta> 2024. 11. 12. 15:57
24. ábra: PG8: <https://artistpigments.org/brands/kusakabe-artists-pigment/59o1r-nitroso-green> 2024. 11. 12. 15:57, PY129: <https://artistpigments.org/brands/sennelier-l-aquarelle/33dyn-brown-green> 2024. 11. 12. 15:57, PY153: <https://artistpigments.org/brands/schmincke-pure-artists-pigments-series-18/oeh6v-indian-yellow> 2024. 11. 12. 15:57, PY150: <https://artistpigments.org/brands/m-graham-and-co-artists-watercolor/m8byy-nickel-azo-yellow> 2024. 11. 12. 15:57
25. ábra: PO67: <https://artistpigments.org/brands/old-holland-classic-watercolours/1hfgv-coral-orange> 2024. 11. 12. 15:57, PBk1: <https://artistpigments.org/brands/holbein-artists-watercolor-hwc/bjfkz-peach-black> 2024. 11. 12. 15:57
26. ábra: a): <https://www.kremer-pigmente.com/de/shop/pigmente/pigmente-der-moderne/23720-chinacridon-rot-magenta-pv-19.html> 2024. 11. 12. 15:19, b): <https://www.kremer-pigmente.com/de/shop/pigmente/23402-chinacridon-rosa-d-pv-19.html> 2024. 11. 12. 15:19

8 JEGYZETEK

-
- ¹ <https://colour-index.com/about> 2024. 11. 10. 20:39.
- ² TOWNS, A.: *Colorants: general survey*. 136.
- ³ <https://www.jacksonsart.com/schmincke-horadam-watercolour-paint> 2024. 11. 13 10:30
- ⁴ <https://www.jacksonsart.com/winsor-newton-professional-acrylic-paint> 2024. 11. 13 10:30
- ⁵ <https://www.jacksonsart.com/talens-rembrandt-oil-paint> 2024. 11. 13 10:30
- ⁶ TOWNS, A.: *Colorants: general survey*. 123.
- ⁷ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 433.
- ⁸ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 435.
- ⁹ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 437.
- ¹⁰ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 437-438.
- ¹¹ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 438-439.
- ¹² ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 440-441.
- ¹³ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 441-443.
- ¹⁴ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 444.
- ¹⁵ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 445.
- ¹⁶ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 445-446.
- ¹⁷ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 447-448.
- ¹⁸ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 449-451.
- ¹⁹ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 452-456.
- ²⁰ CHAUDHURI, U.: *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. XXV.
- ²¹ EGLOFF, G. – ALEXANDER, M.: *Petroleum Chemistry*. 809.
- ²² EGLOFF, G. – ALEXANDER, M.: *Petroleum Chemistry*. 809.
- ²³ EGLOFF, G. – ALEXANDER, M.: *Petroleum Chemistry*. 809.
- ²⁴ RASMUSSEN, S.: *Revisiting the Early History of Synthetic Polymers: Critiques and New Insights*. 365
- ²⁵ RASMUSSEN, S.: *Revisiting the Early History of Synthetic Polymers: Critiques and New Insights*. 366-367.
- ²⁶ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 456-457.
- ²⁷ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 457-458.
- ²⁸ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 458-459.
- ²⁹ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 460-462.
- ³⁰ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 463.
- ³¹ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 464-465.
- ³² ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 465-466.
- ³³ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 467-468.
- ³⁴ ABEL, A.: *The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments*. 469.
- ³⁵ TOWNS, A.: *Colorants: general survey*. 123.
- ³⁶ TOWNS, A.: *Colorants: general survey*. 124-126.
- ³⁷ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 2-3.
- ³⁸ TOWNS, A.: *Colorants: general survey*. 132.
- ³⁹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 10-11.
- ⁴⁰ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 11.
- ⁴¹ LOMAX, S – LEARNER, T.: *A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments*. 107.
- ⁴² HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 37.
- ⁴³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 37-38.
- ⁴⁴ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 4.
- ⁴⁵ CHRISTIE, R.: Azo (Hydrazone) pigments: general principles. 20.
- ⁴⁶ CHRISTIE, R.: Azo (Hydrazone) pigments: general principles. 19.
- ⁴⁷ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on acetoanilides*. 859.
- ⁴⁸ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on acetoanilides*. 860.
- ⁴⁹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 5.
- ⁵⁰ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on acetoanilides*. 859.
- ⁵¹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on acetoanilides*. 861.
- ⁵² HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 242.
- ⁵³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 5.
- ⁵⁴ LOMAX, S – LEARNER, T.: *A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments*. 109.

-
- ⁵⁵ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives*. 885.
- ⁵⁶ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 290.
- ⁵⁷ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives*. 886.
- ⁵⁸ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives*. 886.
- ⁵⁹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives*. 888.
- ⁶⁰ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives*. 893.
- ⁶¹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 292.
- ⁶² HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 293.
- ⁶³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 296.
- ⁶⁴ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 293.
- ⁶⁵ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 293.
- ⁶⁶ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 292.
- ⁶⁷ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 5.
- ⁶⁸ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives*. 888.
- ⁶⁹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 5.
- ⁷⁰ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives*. 902.
- ⁷¹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on 2-naphthol and derivatives*. 906.
- ⁷² HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 370.
- ⁷³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 370.
- ⁷⁴ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 428.
- ⁷⁵ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on benzimidazo-ones*. 871.
- ⁷⁶ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on benzimidazo-ones*. 872.
- ⁷⁷ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 371.
- ⁷⁸ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 372.
- ⁷⁹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 371.
- ⁸⁰ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 374.
- ⁸¹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 380.
- ⁸² CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Monoazo (Monohydrazone) pigments based on benzimidazo-ones*. 875.
- ⁸³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 381.
- ⁸⁴ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on acetoacetanilides*. 555.
- ⁸⁵ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 253.
- ⁸⁶ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on acetoacetanilides*. 555.
- ⁸⁷ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 254.
- ⁸⁸ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on acetoacetanilides*. 556.
- ⁸⁹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on acetoacetanilides*. 556.
- ⁹⁰ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 258.
- ⁹¹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 258.
- ⁹² CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on acetoacetanilides*. 558.
- ⁹³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 261.
- ⁹⁴ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 261.
- ⁹⁵ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on acetoacetanilides*. 561.
- ⁹⁶ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 262.
- ⁹⁷ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on acetoacetanilides*. 567.
- ⁹⁸ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 278.
- ⁹⁹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 280.
- ¹⁰⁰ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 284.
- ¹⁰¹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on pyrazolones*. 571.
- ¹⁰² HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 284.
- ¹⁰³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 285.
- ¹⁰⁴ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on pyrazolones*. 574.
- ¹⁰⁵ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on pyrazolones*. 571.
- ¹⁰⁶ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 285.
- ¹⁰⁷ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 285.
- ¹⁰⁸ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) pigments based on pyrazolones*. 572.
- ¹⁰⁹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 403.
- ¹¹⁰ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 403-404.
- ¹¹¹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 407.
- ¹¹² CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) condensation pigments*. 548.
- ¹¹³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 407.
- ¹¹⁴ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) condensation pigments*. 548.

-
- 115 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 407.
116 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Disazo (Bishydrazone) condensation pigments*. 548.
117 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 425.
118 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 425.
119 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Carbonyl pigments: general principles*. 63.
120 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 425.
121 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Phthalocyanine pigments: general principles*. 1036.
122 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 426.
123 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 426.
124 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 426.
125 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 427.
126 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 427.
127 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 426.
128 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Phthalocyanine pigments: general principles*. 1036.
129 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 427.
130 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 427.
131 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Phthalocyanine pigments: general principles*. 1039.
132 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 447.
133 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 440-447.
134 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Quinacridone pigments*. 1071.
135 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 460.
136 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Quinacridone pigments*. 1072.
137 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 461.
138 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 465-466.
139 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 475.
140 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 477.
141 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Quinacridone pigments*. 1071-1073.
142 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 477.
143 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 477.
144 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 478.
145 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 488.
146 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 488.
147 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Perylene and perinone pigments*. 972, 976.
148 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 488-491.
149 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 492.
150 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 498.
151 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 504-510.
152 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Perylene and perinone pigments*. 976.
153 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 513.
154 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 586.
155 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 586.
156 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 597.
157 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 594.
158 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 597.
159 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 597.
160 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments*. 525.
161 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 514.
162 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments*. 526.
163 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 515.
164 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments*. 525.
165 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 516-520.
166 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 520.
167 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 516.
168 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments*. 525.
169 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 520.
170 CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments*. 528.
171 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 525.
172 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 525-526.
173 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 526.
174 HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 527-528.

-
- ¹⁷⁵ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 528-529.
- ¹⁷⁶ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 532-534.
- ¹⁷⁷ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 534-535.
- ¹⁷⁸ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Anthraquinonoid pigments*. 2-3.
- ¹⁷⁹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Anthraquinonoid pigments*. 1.
- ¹⁸⁰ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Anthraquinonoid pigments*. 3.
- ¹⁸¹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Dioxazine pigments*. 535.
- ¹⁸² HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 569-570.
- ¹⁸³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 574-576.
- ¹⁸⁴ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Dioxazine pigments*. 535-537.
- ¹⁸⁵ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 577.
- ¹⁸⁶ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 581.
- ¹⁸⁷ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Carbonyl pigments: miscellaneous types*. 74-81.
- ¹⁸⁸ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 585.
- ¹⁸⁹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 613-614.
- ¹⁹⁰ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 624.
- ¹⁹¹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Cationic (Basic) dye complex pigments*. 85.
- ¹⁹² HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 619-622.
- ¹⁹³ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 620-622.
- ¹⁹⁴ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Cationic (Basic) dye complex pigments*. 83.
- ¹⁹⁵ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 622.
- ¹⁹⁶ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Cationic (Basic) dye complex pigments*. 83.
- ¹⁹⁷ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Cationic (Basic) dye complex pigments*. 89.
- ¹⁹⁸ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Cationic (Basic) dye complex pigments*. 83.
- ¹⁹⁹ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Metal complex pigments*. 815-816.
- ²⁰⁰ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 640.
- ²⁰¹ HUNGER, K. – SCHMIDT, M.: *Industrial Organic Pigments*. 647.
- ²⁰² CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Metal complex pigments*. 824.
- ²⁰³ CHRISTIE, R. – ABEL, A.: *Metal complex pigments*. 824.
- ²⁰⁴ KALSBECK, N.: *Identification of Synthetic Organic Pigments by Characteristic Colour Reactions*. 226.
- ²⁰⁵ SUNDBERG, B. et al.: *Analytical approaches for the characterization of early synthetic organic pigments for artists' paints*. 2.
- ²⁰⁶ LOMAX, S – LEARNER, T.: *A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments*. 119-121.
- ²⁰⁷ SUNDBERG, B. et al.: *Analytical approaches for the characterization of early synthetic organic pigments for artists' paints*. 2.