

Ingo Klöckl

Chemie der Farbstoffe

Band 1

Weitere empfehlenswerte Titel



Chemie der Farbmittel.

Band 2: in Malerei, Kunst und Tinten

Klöckl, 2020

ISBN 978-3-11-064914-7, e-ISBN 978-3-11-064916-1



Chemistry for Archaeology.

Heritage Sciences

Reiche, Alfeld, Radtke, Hodgkinson, 2020

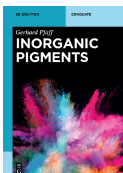
ISBN 978-3-11-044214-4, e-ISBN 978-3-11-044216-8



Chemical Analysis in Cultural Heritage.

Sabbatini, van der Werf (Eds.), 2019

ISBN 978-3-11-045641-7, e-ISBN 978-3-11-045753-7



Inorganic Pigments.

Pfaff, 2017

ISBN 978-3-11-048450-2, e-ISBN 978-3-11-048451-9

Ingo Klöckl

Chemie der Farbstoffe

Band 1: Grundlagen, Pigmente und Farbstoffe

2. Auflage

DE GRUYTER

Dr. rer. nat. Ingo Klöckl

St. Leoner Str. 16
68809 Neulusheim
Deutschland

ISBN 978-3-11-064833-1

e-ISBN (PDF) 978-3-11-064915-4

e-ISBN (EPUB) 978-3-11-064922-2

Library of Congress Control Number: 2019950529

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2020 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston
Umschlagabbildung: Vizerskaya / E+ / Getty Images
Satz: le-tex publishing services GmbH, Leipzig
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

www.degruyter.com

Für

meine Frau Claudia,
die (immer noch und schon wieder!) mit großer Geduld meine spontanen Vorlesungen über Farben und Farbchemie am Frühstückstisch, in Theaterpausen und am Strand angehört und mit vielen Fragen geholfen hat, die Gedanken, die dem Buch zugrunde liegen, zu ordnen

und

meine Eltern Franziska und Ingo,
die mir das Ausleben meiner chemischen wie auch meiner malerischen Interessen ermöglicht haben und dabei seltsame Gerüche und Substanzen, die Okkupation der Küche durch chemische Apparate und die Umdekoration der Wohnung durch Farbspritzer und Gemälde von wüsten Landschaften toleriert haben

und

alle, die über den Weg der Neugier ihr Interesse für das faszinierende Gebiet der Chemie entdeckt haben oder noch entdecken mögen.

Vorwort und Danksagung

Vorwort

Nichts zeigt uns die Schönheit unserer Welt so eindringlich wie ihre Farben. Für unsere fernen biologischen Vorfahren waren es vorwiegend Gerüche, doch irgendwann hatten wir auf unserem langen Entwicklung zum modernen Menschen den Mut, das dumpfe Zauberreich der Düfte gegen die helle Präzision unsere Augen zu vertauschen. Und dennoch sind auch Farben ein Zauberreich, das so manches Geheimnis birgt. Im Gegensatz zu Form, Dichte oder Oberflächentextur ist Farbe keine inhärente Eigenschaft eines Objekts, sondern nur unsere persönliche Wahrnehmung, wie das Objekt sichtbares Licht reflektiert oder verschluckt. Noch dazu zeigen uns unsere Augen nur einen winzigen Ausschnitt aus dem immensen Spektrum elektromagnetischer Strahlung, die unser Universum erfüllt. Die Wellenlängen, und damit auch die Frequenzen dieses Spektrums umfassen 16 Größenordnungen – von den 10 bis 20 km langen Radiowellen einiger Militärsender bis hin zu den nur ein Tausendstel Nanometer kurzen Gammastrahlen implodierender Galaxien. Das Leben auf unserer Erde registriert hauptsächlich Wellenlängen zwischen 300 und 1000 Nanometern. Dieser Bereich umfasst das Ultraviolett mit Wellenlängen unter 400 Nanometern, das wir, im Gegensatz zu vielen Insekten, nicht sehen können; den Bereich von Blau über Grün bis Rot, also von 400 bis ungefähr 750 Nanometern, der für uns Licht bedeutet; und schließlich infrarote Strahlen mit Wellenlängen von über 800 Nanometern, die einige Tiere als Licht, wir jedoch nur als Wärme wahrnehmen.

Ultraviolett war wahrscheinlich die erste Farbe die das Leben auf unserem Planeten sah. Dieser spektrale Teil des Sonnenlichts bedeutete Gefahr, da er viele biologische Bausteine zerstört. Um diese gefährlichen Strahlen zu meiden, entwickelten Zellen einen Sensor für Ultraviolett- und Blaulicht, der die Rotationsrichtung ihrer Geißeln steuerte. Da diese Geißeln als Antriebspropeller wirken, konnten die Zellen nun das schädliche kurzwellige Licht nicht nur sehen, sondern auch meiden. Ein Abkömmling dieses Blaulicht-Sensors findet sich noch heute in vielen urtümlichen Einzellern.

Dieser geniale Blaulichtsensor diente den Zellen wahrscheinlich auch als Bauanleitung für einen Sonnenkollektor, dank dem sie sich von der Energie des Sonnenlichts ernähren konnten. Dazu verschoben die Zellen die Absorption des Blausensors nach Gelborange, um möglichst viel von der Energie des Sonnenlichts zu erhaschen. Diesen Sonnenkollektor koppelten die Zellen an ein System, das die eingefangene Lichtenergie in chemische Energie umwandelt. Mit deren Hilfe konnten die Zellen nun energiehungrige Prozesse wie Wachstum, Zellteilung und Bewegung oder die Synthese von Fett, Zucker und Proteinen antreiben. Diese primitive Fotosynthese findet sich noch heute in einigen Einzellern, die in den salzreichen Rändern des Toten Meeres oder in verdorbenen gepökelten Fischen gedeihen. Letztlich erwies sich diese Form

der Fotosynthese jedoch als Sackgasse, weil sie das Licht der Sonne nicht effizient genug in chemische Energie verwandelte. Als dann spätere Zellen Chlorophyll als Sonnenkollektor einsetzten und mit ihm die moderne Fotosynthese einläuteten, blieb die aus dem Blaulichtsensor entwickelte Fotosynthese auf einige primitive Einzeller beschränkt.

Das Leben lernte also schon sehr früh, die Welt in zwei Farben zu sehen – in Blau und in Gelborange. Und da es nun einmal Farbe gesehen hatte, wollte es auf diese nicht mehr verzichten. Die komplexen modernen Zellen mit ihrem großen und informationsreichen Erbmaterial schufen aus dem urtümlichen Blaulichtsensor drei, vier oder gar fünf verschiedene Varianten, die ihnen ein riesiges und differenziertes Farbspektrum eröffneten. Ja mehr noch, diese modernen Zellen konnten die Signale dieser verschiedenen Farbsensoren getrennt voneinander an immer komplexere Nervensysteme koppeln.

Unsere Augen sind mit fünf verschiedenen Lichtsensoren bestückt, die alle chemisch eng miteinander verwandt sind und wahrscheinlich von dem bereits erwähnten urtümlichen Blaulicht-Sensor abstammen. Einer dieser Sensoren dient nicht dem Sehen, sondern dem täglichen Eineichen unserer „circadianen“ Körperuhr. Ein weiterer Sensor findet sich in den Stäbchenzellen unserer Netzhaut. Dieser Sensor ist sehr lichtempfindlich und deshalb verwenden wir ihn bei schwachem Licht. Diese hohe Lichtempfindlichkeit hat aber ihren Preis, denn unsere Netzhautstäbchen erkennen weder Farbe noch feine Details. Bei hellem Licht verwenden wir die drei Farbsensoren in den Zapfenzellen unserer Netzhaut – einen für Blau, einen für Grün, und einen für Rot. Diese Sensoren sind zwar nicht sehr lichtempfindlich, zeigen uns dafür aber feine Details – und Farbe. Da jeder dieser drei Farbsensoren etwa hundert verschiedene Farbtintensitäten erkennen kann und unser Gehirn die Signale der drei Sensoren miteinander vergleicht, können wir nicht nur drei, sondern ein bis zwei Millionen Farben sehen. Ältere Tierformen wie zum Beispiel Insekten und Vögel haben bis zu fünf verschiedene Farbsensoren und können daher nicht nur viel mehr Farben als wir Menschen unterscheiden, sondern zum Teil auch ultraviolettes oder infrarotes Licht sehen, für das wir blind sind. Als sich die ersten Säugetiere entwickelten, jagten sie meist in der Nacht und liessen einige ihrer Farbsensoren verkümmerten, sodass nur zwei von ihnen übrig blieben. Fast alle Säugetiere – wie Hunde, Pferde, Katzen und Kühe – sehen deshalb nur etwa 10 000 verschiedene Farben – etwa gleich viel wie „farbblinde“ Menschen. Erst als intelligente Menschenaffen reife von unreifen Früchten gegen den Hintergrund vielfarbiger Blätter unterscheiden wollten, entwickelten sie wieder einen dritten Farbsensor, der ihnen die Welt in neuer Farbenpracht erstrahlen liess. Wir Menschen und die uns nahe verwandten Menschenaffen sind also die einzigen Säugetiere, die Millionen von Farben sehen können.

In diesem eindrücklichen Buch beschreibt uns Ingo Klöckl das Zauberreich der Farben aus der Sicht eines Chemikers. Die Synthese moderner Farbstoffe mit berauschender Farbtiefe und eindrücklicher Stabilität war einer der großen Triumphe der Chemie des 19. und 20. Jhd. und die Entwicklung wiederbeschreibbarer digitaler Da-

tenträger oder Katalysatoren für lichtgetriebene Wasserspaltung lassen vermuten, dass die Zeit der Farbenchemie noch lange nicht vorbei ist. Ingo Klöckl beschreibt nicht nur die verwirrende Vielfalt der heute verfügbaren Farbstoffe, sondern gibt uns auch detaillierte Information darüber, wie sie hergestellt, kategorisiert und miteinander verglichen werden können. Dieses Buch ist ein Meisterwerk, ein wahres magnum opus, das uns in jedem Kapitel ein neues Wunder aus der Welt der Farben offenbart. Die Fülle an Information, die es uns vermittelt, ist schier unfassbar und dennoch ist es für jeden, dem Chemie kein Fremdland ist, eine spannende Lektüre. Das Buch schlägt auch eine hoch willkommene Brücke zwischen Naturwissenschaft und Kunst, die sich in den letzten Jahrhunderten immer weiter voneinander entfernten und dabei auf ihre gemeinsamen Wurzeln vergaßen. Mögen nicht nur Naturwissenschaftler, sondern auch Maler und Kunstwissenschaftler dieses Buch in die Hand nehmen und sich im Zauberreich der Farben verlieren.

Dr. Gottfried Schatz, Basel

Vorwort zur zweiten Auflage

Liebe Leserinnen, liebe Leser, liebe malende Wissenschaftler und forschende Maler, ich freue mich sehr, Ihnen diese zweite Auflage meines Buches überreichen zu können, zeigt eine Folgeauflage doch, daß das Thema des Buches viele meiner Mitmenschen ansprechen konnte. Und dies, obwohl der Spagat zwischen malerischen Betrachtungen und chemisch-physikalischen Theorien ein profundes Verständnis, zumindest Interesse in vielen Bereichen voraussetzt.

Vielleicht sehen Sie diesen Brückenschlag zwischen Kunst und Naturwissenschaft auch als Beitrag zu einem humanistischen Gesamtverständnis der Welt, wie es vielen großen Geistern der Wissenschaft zu eigen war, obwohl die nicht eben hilfreiche Spaltung in Natur- und Geisteswissenschaft auch die Sicht auf unsere Welt spaltet wie die Götter der Griechen die Kugelmenschen. [10] zeigt, wie ein gesamtheitliches, platonisch orientiertes Verständnis der Wissenschaft der Malerei im Mittelalter aussah und (Al-)Chemie und Farbe gleichermaßen umfaßte. In jedem Falle hoffe ich, die Neuerungen mögen Ihr Gefallen finden:

- Zahlreiche Reflexionsspektren von Pigmenten verdeutlichen das zu den Mechanismen der Farbentstehung bzw. zu den koloristischen Eigenschaften Gesagte. Sie wurden mit einem LED-Photometer MK350 der Firma UPRtek aufgenommen. Beleuchtungsquelle war die Mittagssonne an einem klaren wolkenlosen Tag. Die Pigmente bzw. Farbstoffe wurden als Aquarellasur bzw. wäßrige Lösung auf Aquarellpapier lasierend aufgetragen. Der Einfluß des Sonnenspektrums und des Papiers wurde gegen Referenzspektren des reinen Papiers bei gleicher Beleuchtung korrigiert. Diese Anordnung liefert keine absoluten Reflektivitätswerte, sodaß die Ordinate auf eine beliebige Einheit normiert wurde. Für die Form des Spektrums ist dies unerheblich.

- Der Abschnitt über Bindemittel in Druckfarben wurde um Details zur Chemie der Kolophonium-Binde- und Lackmittel ergänzt.
- Der Abschnitt „Papier“ wurde um detaillierte Chemie bei Herstellung und Verarbeitung ergänzt, Pulpe-Typen und Papiersorten werden näher besprochen.
- Pigment- und Farbstofftabellen wurden aktuellen Lieferkatalogen angepaßt.
- Abschnitte über Veränderungen und Zerfallserscheinungen von Pigmenten in Wandmalereien und Tafelbildern wurden hinzugefügt.
- Es wurde eine Betrachtung über die Geschichte der Zinnfarbtube und ihres angeblichen Einflusses auf die *plein air*-Malerei des späten 19. Jhd. ergänzt.
- Die Ausführungen zu Reflexion, Streuung und den damit verbundenen Phänomenen wurden logisch zusammengefaßt.
- Viele kleine Fehler und unklare Beschreibungen wurden verbessert.

Danksagung

Mein erster und wichtigster Dank gilt meiner Frau Claudia, die erneut einen großen Teil ihrer Zeit mit einem fanatisiert dozierenden Autor verbringen mußte und mich durch beständiges sanftes Drängen dazu gebracht hat, den Ausbrütevorgang des Buches zu beenden. Nur dadurch war die Veröffentlichung überhaupt möglich.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn D. Widmer für wichtige Buchempfehlungen und Informationen zu Schreibtinten, Herrn Dr. S. Hunklinger für eine engagierte Diskussion zur Farbe von Halbleitern, den Herren Dr. T. Vilgis, Dr. B. Schneppe und G. Bosse für eine Diskussion des Themas Eiklar-Bindemittel und clarea, Herrn Dr. W. Müller für seine Rückmeldung zur Zusammensetzung von Acrylfarben, Frau Dr. B. Born und Frau R. Ardal-Altun für ein langes, informatives und unterhaltsames Telephonat rund um die Herstellung von Künstlerpapieren, Herrn Dr. G. Kremer für viele wertvolle Anregungen, Verbesserungen und Auskünfte aus der Praxis eines Farbenherstellers, den Herren Dr. K.-O. Schäfer und Dr. W. Thiessen für Auskünfte zur Tintenherstellung sowie Herrn Dr. G. Schatz für die Zusendung weiteren Materials. Besonders bedanken möchte ich mich über die positive Beurteilung des Manuskripts bei Herrn Dr. Kremer und Dr. Schatz, die mich einmal als praktischer Farbenchemiker, einmal als vielseitiger Naturwissenschaftler bestärkt haben, die Zielrichtung des Buches weiterzuverfolgen. Sie taten recht, wie mir die zahlreichen freundlichen und positiven Zuschriften von Fachkollegen und Fachleuten beweisen, bei denen ich mich für das gezeigte Interesse und die konstruktiven Hinweise bedanke.

Ich danke auch bei den Künstlern Frau S. Steinbacher und Herrn H. Karlhuber, bei denen ich altmeisterliche und zeitgenössische Malpraxis erlernen konnte und die dadurch „Frage-Lieferanten“ waren.

Schliesslich möchte ich mich bei Frau Dr. R. Fritz, Frau Pflighar und dem gesamten Produktionsteam vom De Gruyter-Verlag bedanken, die mir stets freundliche und kompetente Publikationspartner sind.

Inhalt

Vorwort und Danksagung — VII

1 Einführung — 1

- 1.1 Weiterführende und zugrundeliegende Literatur — 5
- 1.2 Pigmente als Grundlage der Malerei — 6
 - 1.2.1 Pigmente der antiken und frühmittelalterlichen Welt — 6
 - 1.2.2 Pigmente ab dem Hochmittelalter — 10
 - 1.2.3 Pigmente von Romantik und Klassizismus bis zur Klassischen Moderne — 12
 - 1.2.4 Moderne Pigmente — 12
- 1.3 Übersicht über die Pigmente — 17
 - 1.3.1 Bereich Weiß, Schwarz — 17
 - 1.3.2 Bereich Gelb-Orange-Braun — 18
 - 1.3.3 Bereich Rot, Violett — 20
 - 1.3.4 Bereich Blau — 21
 - 1.3.5 Bereich Grün — 23
- 1.4 Malsysteme, Definitionen — 26
- 1.5 Physikalische Grundvorgänge, Spektren — 27
 - 1.5.1 Emissionsfarben — 28
 - 1.5.2 Absorptionsfarben — 29
 - 1.5.3 Farbe durch Absorption an Kante — 32
 - 1.5.4 RGB- und CMY-Primärfarben, Tristimulus-Theorie, Metamerie — 32
- 1.6 Die Wechselwirkung Licht–Materie — 36
 - 1.6.1 Grundlagen von dielektrischen Materialien — 36
 - 1.6.2 Mikroskopische Betrachtung: das Oszillator-Modell — 38
 - 1.6.3 Makroskopische Betrachtung: Absorption — 43
 - 1.6.4 Makroskopische Betrachtung: Absorption durch größenabhängige kollektive Anregungen, Oberflächenplasmonen — 44
 - 1.6.5 Makroskopische Betrachtung: Transmission, Lichtbrechung, Dispersion — 52
 - 1.6.6 Makroskopische Betrachtung: Streuung, Reflexion, Glanz — 55
 - 1.6.7 Folgen der Absorption: metallischer Glanz, Metallfarben, Bronzieren — 63
 - 1.6.8 Folgen der Streuung: Deckkraft, Weißpigmente und Tiefenlicht — 65
- 1.7 Zusammenfassung: Physikalische Einflussfaktoren auf Pigmenteigenschaften — 70
 - 1.7.1 Teilchengröße — 70
 - 1.7.2 Kristallstruktur und Teilchengestalt — 71

2	Die Chemie der Farbe — 75
2.1	Chemisch bedingte Absorptionsmechanismen — 75
2.2	HL: Bandlücken-Übergänge in Halbleitern — 80
2.2.1	Valenz- und Leitungsband — 82
2.2.2	Farbigkeit — 84
2.2.3	HL-basierte Chromophore — 86
2.2.4	Einfluss der Gitterweite und Kristallstruktur, Thermochromie — 91
2.2.4.1	Einfluß des Drucks auf die Gitterweite — 93
2.2.4.2	Einfluß der Temperatur auf die Gitterweite — 93
2.2.4.3	Einfluß der Kristallstruktur auf die Gitterweite — 93
2.2.5	Legierungen, Mischkristalle und Farbe — 95
2.2.5.1	Gitterweite und Zusammensetzung — 95
2.2.5.2	Bandstruktur und Zusammensetzung — 96
2.2.6	Herstellung von Halbleiterlegierungen — 100
2.2.7	Dotierung und blaue Diamanten — 100
2.3	LF: Aufspaltung von <i>d</i> -Orbitalen im Ligandenfeld — 102
2.3.1	Spektroskopische Auswahlregeln — 103
2.3.2	Ligandenfeldaufspaltung entarteter <i>d</i> -Orbitale — 104
2.3.3	Oktaedrische Koordination — 108
2.3.4	Einfluß der Ligandenfeldstärke — 116
2.3.5	Verzerrung des Oktaederfelds, Jahn-Teller-Effekt — 119
2.3.6	Tetraedrische Koordination — 122
2.3.7	LF-Basierte Chromophore — 125
2.4	CT: Charge-Transfer-Übergänge — 126
2.4.1	Ligand-Metall-Übergang (LMCT) und Sauerstoff-Metall-Übergang (OMCT) — 129
2.4.2	Metall-Metall-Übergang (MMCT), Intervalen-Übergang (IVCT) — 134
2.5	MO: Molekülorbital-Übergänge — 139
2.5.1	VB- und MO-Bild, Resonanzstrukturen — 143
2.5.2	Erweiterte Chromophore — 144
2.5.3	Donor-Akzeptor-Chromophore — 146
2.5.3.1	Einfache D-A-Chromophore mit Carbonylakzeptor — 148
2.5.3.2	Indigoide Chromophore — 148
2.5.3.3	Donorsubstituierte Chinone — 150
2.5.3.4	Diazo-Chromophore — 155
2.5.4	Polyenchromophore — 159
2.5.4.1	Lineare Polyene — 161
2.5.4.2	Donor-Akzeptor-substituierte Polyene — 163
2.5.4.3	Polyzyklische Polyene — 164
2.5.4.4	Polyzyklische Chinone — 167
2.5.4.5	Annulene — 170
2.5.4.6	Porphine und Phthalocyanine — 171

- 2.5.5 Polymethinchromophore — 178
- 2.5.6 Weitere Chromophore: Sulfid-Radikationen — 184
- 2.6 Verlackung und Farblacke — 186
- 2.6.1 Struktur der Farblacke — 189
- 2.6.2 Praktisches Vorgehen — 192
- 2.6.3 Farbtonverschiebung — 194

- 3 Anorganische Pigmente — 199**
- 3.1 Kohlenstoffpigmente — 201
- 3.2 Kupferpigmente — 205
- 3.3 Ultramarinpigmente — 215
- 3.4 Oxid- und Sulfidpigmente — 220
- 3.4.1 Klassische Schwermetalloxide und -sulfide — 221
- 3.4.2 Eisenoxidpigmente, Ocker — 227
- 3.4.2.1 Mineralogische Grundlage — 228
- 3.4.2.2 Farbe der Eisenoxide — 229
- 3.4.2.3 Natürliche Eisenoxide — 231
- 3.4.2.4 Synthetische Eisenoxide — 236
- 3.4.2.5 Transparente Eisenoxide — 241
- 3.4.3 CICIP, Komplexe Oxide, Mischoxide — 243
- 3.4.3.1 Herstellung — 245
- 3.4.3.2 Der Spinelltyp — 245
- 3.4.3.3 Der Rutiltyp — 250
- 3.4.3.4 Hämatit- und Korundtyp, sonstige Typen — 252
- 3.4.4 Cersulfidpigmente — 255
- 3.4.5 Chromoxidpigmente — 257
- 3.4.6 Titan- und Zinkoxide — 259
- 3.4.7 Cadmiumsulfidpigmente — 263
- 3.5 Bismutpigmente — 267
- 3.6 Chrompigmente — 269
- 3.6.1 Chromat- und Molybdatpigmente — 269
- 3.6.2 Chromgrün — 273
- 3.7 Eisenblaupigmente — 274
- 3.8 Verschiedene Metallpigmente — 277
- 3.9 Gläser — 281
- 3.9.1 Glasfärbung — 285
- 3.9.1.1 Ionenfärbung — 286
- 3.9.1.2 Anlauffärbung — 289
- 3.9.2 „Entfärbung“ von Glas, Farbkompensation — 290
- 3.9.3 Antike Glasfärbungen — 291
- 3.9.4 Frittenfarben — 293
- 3.9.5 Trübgläser — 294
- 3.10 Emaille — 294

4	Organische Farbmittel — 295
4.1	Natürliche organische Farbmittel — 295
4.2	Synthetische organische Farbmittel — 297
4.2.1	Bedeutung des Molekülbaus — 300
4.3	Carotinoide — 302
4.3.1	Xanthophylle — 303
4.4	Flavanoide — 304
4.4.1	Herkunft im Stoffwechsel — 305
4.4.2	Einteilung — 305
4.4.3	Flavan-3-ole (Catechine), Flavan-3,4-diole und Flavanone — 307
4.4.4	Flavone — 308
4.4.5	Anthocyane — 313
4.4.6	Neoflavone — 319
4.4.7	Chinonmethide — 322
4.4.8	Chalkone und Chinochalkone — 323
4.4.9	Ursache der Farbigkeit — 325
4.5	Xanthone — 327
4.6	Chinone — 329
4.6.1	Küpfärbung — 330
4.6.2	Natürliche Chinone und Naphthochinone — 331
4.6.3	Natürliche Anthrachinone — 332
4.6.4	Synthetische Chinone — 339
4.6.5	Ursache der Farbigkeit — 342
4.7	Indigoide Farbmittel — 344
4.7.1	Natürliche indigoide Farbmittel — 344
4.7.2	Synthetische indigoide Farbmittel — 347
4.7.3	Färben mit Indigo und -derivaten — 349
4.7.4	Ursache der Farbigkeit — 349
4.8	Polymethinfarbmittel: Di- und Triarylmethine, Chinonimine — 350
4.8.1	Triarylmethinfarbmittel — 351
4.8.2	Diarylmethine, Indaminfarbstoffe — 362
4.9	Dioxazinpigmente — 365
4.10	Phthalocyaninpigmente — 367
4.11	Azofarbmittel (Hydrazonfarbmittel) — 372
4.11.1	Azo-Hydrazon-Tautomerie — 373
4.11.2	Die Diazokomponente — 373
4.11.3	Die Kupplungskomponente — 376
4.11.4	Einteilung der Azopigmente (Hydrazonpigmente) — 379
4.11.4.1	Monoazogelb-/Monoazoorange-Pigmente (Monohydrazongelb-/Monohydrazonorange-Pigmente) — 379
4.11.4.2	Disazopigmente (Dihydrazonpigmente) — 381
4.11.4.3	β -Naphthol-Pigmente — 387

- 4.11.4.4 Naphthol AS-Pigmente, Naphtholrot-, Arylamidrot-Pigmente — **388**
- 4.11.4.5 Benzimidazonpigmente (Benzimidazonhydrazon-Pigmente) — **390**
- 4.11.5 Ursache der Farbigkeit, blaue und grüne Azofarbstoffe — **394**
- 4.12 Chinacridonpigmente — **399**
- 4.13 Perylenpigmente — **402**
- 4.14 Diketopyrrolo-pyrrol- (DPP-) Pigmente — **404**
- 4.15 Azomethin-, Methin- oder Isoindolinpigmente — **405**

Literatur — 409

Stichwortverzeichnis — 453

Inhaltsübersicht zu Band 2

Vorwort und Danksagung — VII

- 5 Farbstoffe für Schrift, Malerei und Zeichnung — 409**
 - 5.1 Bindungsarten im System Farbstoff–Substrat — 411
 - 5.2 Papier als Farbstoffträger — 413
 - 5.3 Reaktivfarbstoffe — 420
 - 5.4 Direkt-, Substantivfarbstoffe — 424
 - 5.5 Beizenfarbstoffe (Metallkomplexfarbstoffe) — 429
 - 5.6 Kationische Farbstoffe — 432
 - 5.7 Anionische oder Säurefarbstoffe — 435

- 6 Struktur von Malsystemen — 441**
 - 6.1 Bindemittel — 442
 - 6.2 Lösungsmittel — 454
 - 6.3 Netz- und Dispersionshilfsmittel, Anreiben von Farben — 455
 - 6.4 Verdicker, Rheologiemodifizierer — 469
 - 6.5 Filmbildungshilfsmittel (Koalesziermittel) — 477
 - 6.6 Weitere Hilfsstoffe — 478
 - 6.7 Papier — 479

- 7 Malsysteme in der Kunst — 543**
 - 7.1 Keramik und ihre Bemalung — 543
 - 7.2 Glasmalerei — 557
 - 7.3 Fresko — 566
 - 7.4 Ölfarbe — 572
 - 7.5 Protein-Systeme (Plakat-, Gouache-, Leimfarben) — 618
 - 7.6 Tempera — 633
 - 7.7 Aquarellfarben — 637
 - 7.8 Alkydfarben — 643
 - 7.9 Acrylfarben — 647
 - 7.10 Steindruck, Lithographie — 658
 - 7.11 Silikatfarben — 662
 - 7.12 Bindemittelarme Systeme: Kreiden und Stifte — 663
 - 7.13 Fingerfarben — 666
 - 7.14 Intarsienkunst — 667

- 8 Tinten — 669**
 - 8.1 Rußtinten — 671
 - 8.2 Chemie der phenolischen Tintenbestandteile — 671
 - 8.3 Natur- und Pflanzentinten, Buchmalerei — 683

- 8.4 Haltbare Schreibtinten (Eisengallustinten) — **690**
- 8.5 Farbstofftinten (Füllhalter, Kugelschreiber, Inkjet-Druck) — **698**
- 8.6 Laser-/Kopiertoner — **729**
- 8.7 Druckfarben — **733**
- 8.8 Tusche — **745**

Literatur — 751

Stichwortverzeichnis — 795

1 Einführung

Wieso ein Buch über ein so spezielles Thema wie die Chemie der Malerei? Da ich selber male, war die Frage nach der Natur der verwendeten Materialien für mich naheliegend, und mit Enthusiasmus begann ich mit den Nachforschungen. Ich stellte jedoch rasch fest, daß die meisten bekannten Bücher sich mehr mit der Technik der Malerei befaßten und weniger mit der Natur der Stoffe, die nur angerissen wurde. Die Frage „Was ist in der Tube mit gelber Ölfarbe enthalten“ wurde durch „Warum ist der gelbe Ocker oder das Chromgelb gelb?“ ersetzt. Und es kamen weitere Fragen hinzu: warum bildet das Leinöl in der Tube einen klaren Film? Und wieso ist das Chromgelb reiner und intensiver als der gelbe Ocker? Was geschieht bei der altersbedingten Schädigung von Gemälden?

Was ich haben wollte, war ein Buch nicht über Malerei, sondern über die *Chemie* der Malerei, gebraucht habe ich letzten Endes eine ganze physikalisch-chemische Fachbibliothek, ergänzt um Abteilungen über Milchwirtschaft, Klebstoffe, professionelles Kuchenbacken und die Kunst der Restauration.

Für mich besonders spannend war dabei nicht nur, tiefere Einsicht in die Natur meiner Malmaterialien zu erhalten, sondern auch die große Fülle an Fachgebieten zu erleben, die notwendig ist, um die stofflichen Grundlagen der Malerei zu erklären: der Reigen reicht von Quantenmechanik, Festkörper- und Halbleiterphysik über Anorganik und Organik bis zu Naturstoff-, Bio- und Kolloidchemie. Ich habe Bücher über die Technologie von Milchprodukten ebenso lesen müssen wie Fachartikel über siedendes Öl in Frittenbuden oder die Problematik der Verfärbung von Oliven und Äpfeln beim Zerteilen mit eisernen Messern. Ich kenne nun den Kamares-Stil minoischer Vasen ebenso wie die Druckabhängigkeit der s-Orbitale von Blei in bestimmten Mineralen in den Tiefen der Erde. Einige Bücher haben mich ins Jahr 1831 geführt, andere Informationen wurden erst 2010 gewonnen, und wieder andere werden in Form von Forschungsvorhaben überhaupt erst ermittelt. Ich habe gesehen, daß manche Ergebnisse erst mit modernsten Analysemethoden möglich sind und daß andere Fragen bislang überhaupt nicht abschließend geklärt sind. Durch den in den letzten Jahren erfolgten Einsatz von modernster High-Tech-Analytik im Museumslabor werden viele bisherige Informationen um Details ergänzt, wenn sie nicht gar revidiert werden müssen.

Auch überraschendes Wissen habe ich erhalten: nach Durchsicht einiger mittelalterlicher Farbenrezepte erfuhr ich, wie ich mir Basilisken verschaffen könnte, wäre ich ihrer bedürftig ... Ebenfalls überraschend war die hohe Zahl an Artikeln, die sich darum dreht, mit moderner Analytik die Zusammensetzung von modernen Künstlermaterialien zu bestimmen, deren Ursprung nicht gerade im Dunkel der Vergangenheit liegt. Wie Sie bei Themen wie Acrylfarben oder modernen Tinten feststellen werden, werden wir oft überraschend vage Aussagen wie „ein anionisches Acrylat“ oder „auf Leinölbasis“ erhalten, wenn es um Produkte geht, die Firmen- oder Produktionsgeheimnissen unterliegen. Selbst Restauratoren müssen dann zu einem Analytiklabor gehen, um zu erfahren, wie sie ihre Schätze wahrscheinlich am besten behandeln.

Mein Anliegen bei diesem Buch ist es, das weit verstreute Wissen zusammenzufassen, um kunstinteressierte Naturwissenschaftler und materialinteressierte Kunstliebhaber umfassend über die Natur der Malermaterialien zu informieren. Die Grenze zwischen Malerei und Wissenschaft kann dabei als Pfad erlebt werden, von dem aus die Leser, die mich begleiten wollen, Blicke auf beide Gebiete werfen können und sollen. Unser Reiseführer zeigt in ►Abbildung 1.1 die Sehenswürdigkeiten längs unserer Wege, den ich in mehrere Etappen unterteilen möchte:

- Chemische Grundlagen von Farbe. Wir werden die vier wesentlichen Möglichkeiten kennenlernen, auf chemischem Wege Farbeindrücke hervorzurufen.
- Die Farbmittel als eigentliche Träger des künstlerischen Ausdrucks. Aufbauend auf den Kenntnissen des vorangegangenen Kapitels werden hier Pigmente vorgestellt und ihre Farbursache diskutiert. Einbezogen sind anorganische und wichtige organische Farbmittel. Ein Kapitel über Farbstoffe, die für Graphik und Zeichnung von Bedeutung sind, schließt sich an.
- Die für den Maler relevanten Malsysteme. Um vermalbar zu sein und dauerhafte Malschichten zu bilden, müssen Farbmittel in komplexe Systeme integriert werden, z. B. Öl- oder Acrylfarben. Wir werden die Bestandteile solcher Systeme, ihre Funktionen und Wirkungsweisen kennenlernen.
- Im abschliessenden Kapitel wollen wir Materialien und Malsysteme der Graphik und Zeichnung näher betrachten, wie Schreib-, Zeichen- und Drucktinten, Pastellkreiden oder Stifte und moderne Medien wie Farblaserdrucker.

Was das Gebiet der Malereichemie sehr spannend gestaltet, ist das Zusammenwirken mehrerer Faktoren zur Hervorbringung der endgültigen sichtbaren Farbe eines Pigments. ►Abbildung 1.2 zeigt die verschiedenen Faktoren am Beispiel des Rotockers:

- Chemische Ursachen. Primär für die Farbe eines Pigments, aber auch eines Farbstoffes verantwortlich ist der Molekülaufbau. Art und Verknüpfung von Atomen bestimmen, ob, bei welchen Wellenlängen und wie intensiv das Molekül sichtbares Licht absorbiert und damit farbig wirkt.
- In Pigmenten tritt zu dieser Primärursache eine weitere, physikalisch bedingte hinzu. Pigmente als große, räumlich ausgedehnte Objekte unterliegen dem physikalischen Prozess der Streuung, der bestimmte Wellenlängen bevorzugt. Hinzu können weitere Prozesse wie die Entwicklung von Oberflächenplasmonen treten. Diese Ursachen sind meist abhängig von Größe und Gestalt der Pigmentpartikel und verschieben die primären Absorptionerscheinungen im Spektrum oder fügen neue Absorptionen hinzu.
- Ebenfalls in Pigmenten können die einzelnen Moleküle oder Ionen miteinander in Wechselwirkung treten, wobei ebenfalls Absorptionsbanden verändert oder neue entstehen können. Unterstützt wird dies durch die Ausbildung regelmäßiger Kristallstrukturen. Damit haben auch Störungen der regelmäßigen Struktur Einfluß auf die sichtbare Farbe.

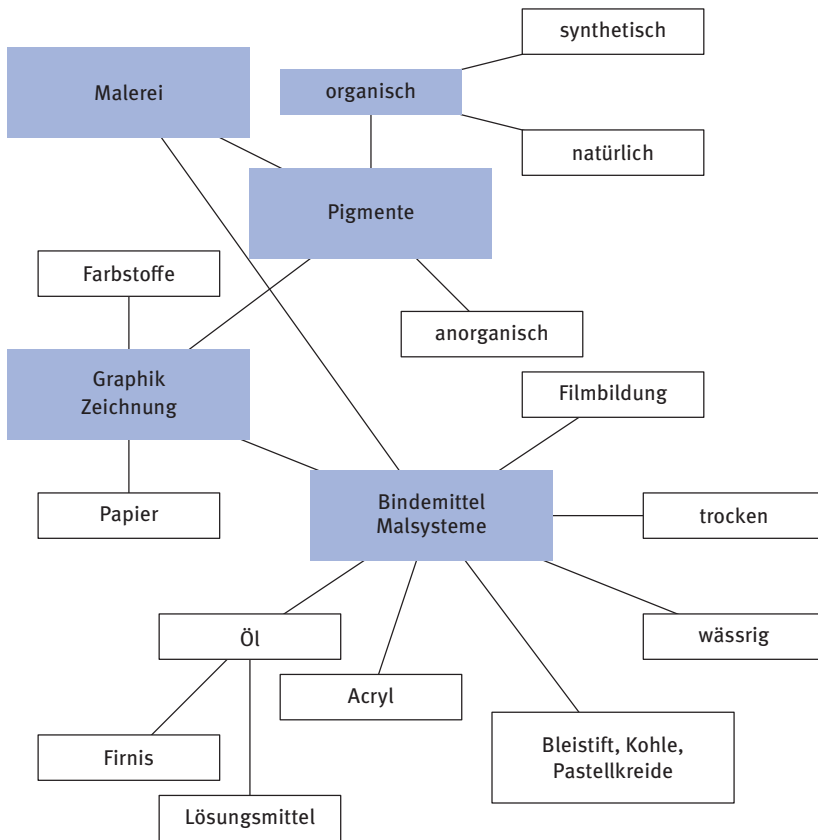


Abb. 1.1: Übersicht über die Themen dieses Buches. Ausgangspunkt ist die Malerei oder die Graphik und Zeichnung. Zu deren Verständnis müssen wir uns mit Pigmenten, Farbstoffen und Bindemitteln befassen, deren einzelne Facetten die Hauptsehenswürdigkeiten unserer Reise sind.

Im Rotocker liegt als primäre Farbürsache ein Ligandenfeldübergang (LF) im Eisen-(III)ion vor, der im gelbgrünen Bereich liegt. Hinzu kommt ein intensiver CT-Übergang im nahen UV, sodass sich chemisch betrachtet ein gelber bis roter Farbeindruck ergibt. Besonders im Vergleich zum chemisch fast gleich aufgebauten Gelbocker sehen wir nun die Rolle der weiteren Einflußfaktoren.

Der kristallographische Aufbau des Rotockers im *Pigment* bewirkt eine räumliche Nähe von Eisenionen derart, daß sich eine magnetische Kopplung ausbildet, die als neue Absorptionsbande (EPT) im grünen Bereich auftritt, den gelben Bereich ausblendet und die rote Farbe erheblich verstärkt. Dies ist im Kristallgitter des gelben Ockers nur bei anderer Energielage möglich, sodass an dieser Stelle ein supramolekulares Phänomen die Unterscheidung des gelben zum roten Ocker hervorbringt.

In Pigmenten von Rotocker können wir darüberhinaus einen physikalischen Prozess feststellen, der bestimmend für die Tatsache ist, daß gesinterter Rotocker einen

deutlichen kühlen Violettschich erhält (Caput mortuum), während nicht gebrannter Rotocker eine orangerote bis rote Farbe zeigt. Grund ist das Auftreten von Elektronenschwingungen im ganzen Pigmentpartikel (Plasmonen), die eine intensive Absorptionsbande (SP) hervorruft. Die Lage dieser Bande ist abhängig von Größe und Gestalt des Partikels.

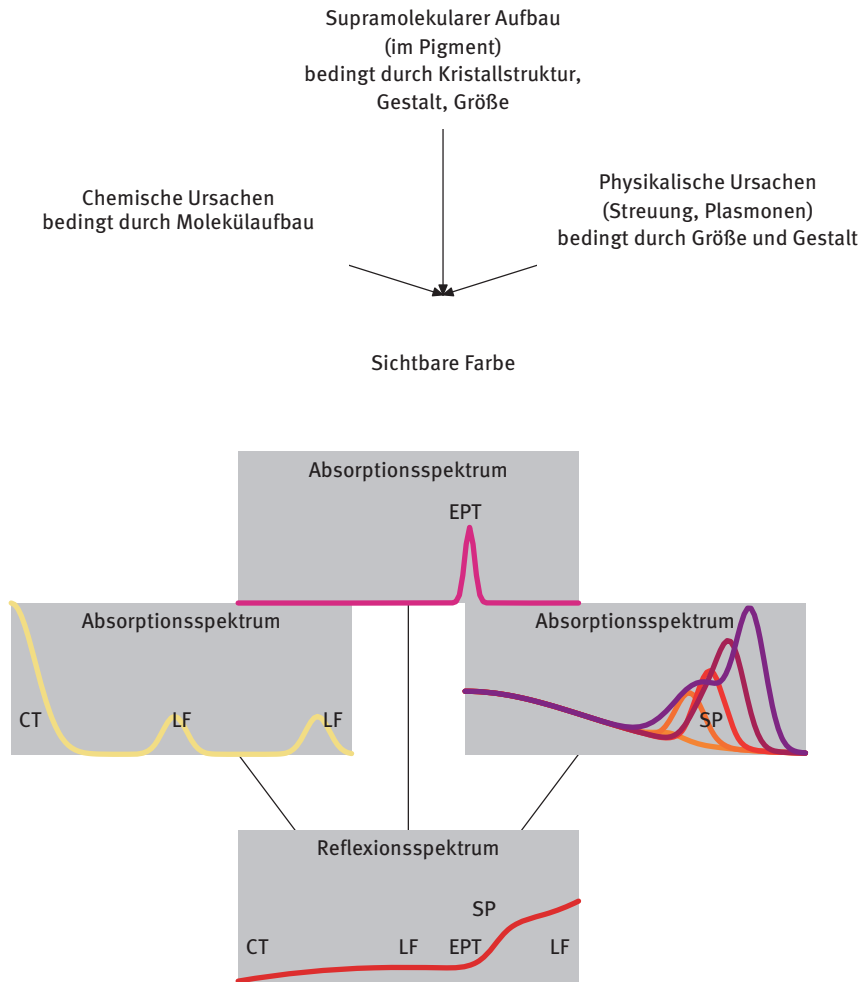


Abb. 1.2: Oben: Zusammenwirken chemischer, physikalischer und kristallographischer Ursachen zur Entstehung der sichtbaren Farbe von Pigmenten. Unten: Die Ursachen am Beispiel des Rotockers: die chemische, vom Molekülaufbau bestimmte primäre Ursache der Farbe sind CT- und LF-Übergänge im Fe^{III} -Kation. Im Pigment treten supramolekulare Ursachen hinzu, bedingt durch die Wechselwirkung vieler Moleküle, hier der Elektronenpaarübergang (EPT) zwischen benachbarten Fe^{III} -Kationen, der zwischen der Farbe von Gelb- und Rotocker entscheidet. Pigmentkörner bestimmter Größe können physikalisch bedingt weitere Absorptionsbanden aufweisen, hier die Absorption durch Oberflächenplasmonen (SP), die zwischen grobkörnigem violetterem und feinkörnigem orangerotem Ocker entscheiden.

1.1 Weiterführende und zugrundeliegende Literatur



Mein Ziel kann nicht sein, Lehrbücher über all die Gebiete zu verfassen, die wir zum Verständnis betreten müssen. Ich werde die grundlegenden Aussagen dieser Fachgebiete soweit vorstellen, wie notwendig ist, um Aspekte der Malerei zu begreifen. Den interessierten Leserinnen und Lesern empfehle ich folgende sehr guten Werke zur Weiterarbeit, wobei diese Auswahl nicht erschöpfend sein kann und viele gute Werke nicht enthalten wird:

- Eine schöne Einführung in alle chemischen und physikalischen Aspekte von Farbe liegt mit [266] vor. Physikalisch orientiert sind [266, 267, 269, 276] und [277]. Die Chemie der Farbe wird von [2–7] behandelt, [192, 193, 196] stellen die chemisch-theoretischen sowie spektroskopischen Grundlagen vor. Gruppentheorie in Bezug auf Physik und Chemie wird durch [206] und [207] behandelt.
- Zur Chemie der modernen Farbmittel gibt es einige Standardwerke [11–16], zur (textilen) Färberei [18–22]. Pigmente im Laufe der Kunstgeschichte werden zusammenfassend von [46–53, 69] behandelt, die mittelalterliche Buchmalerei ist Schwerpunkt von [103]. Historische Betrachtungen finden Sie für Bereich der Ur- und Frühzeit ab [104]. Spezialisiert auf Druck- und Tintenfarbmittel sind [143–152] und [733].
- Die Chemie und Zusammensetzung von Künstlerfarben sowie Untersuchungsmethoden sind Gegenstand von [73, 74, 85, 90–92, 94, 97–102, 111–116] sowie [174, 175]. Spezialisiert auf Bindemittel sind [170–173, 177–179] und das Standardwerk [169] sowie [175]. Wertvolle Informationen über Kolloid- und Polymerchemie werden von [197–205] geliefert.
- Aus der Fülle der Literatur über Naturstoffe seien [225–228, 236, 247] herausgegriffen.
- Im Bereich Lebensmittel sind [232] und [233] zu nennen, spezialisiert sind [229–231, 234, 235].
- Für Mineralien (Ligandenfeldtheorie) sind [287] sowie [7, 208, 209, 211–213, 218] interessant.
- Chemisch-technische Gebiete werden von [185–188] abgedeckt.

Das Literaturverzeichnis ist thematisch gegliedert und bietet über die genannten Werke hinaus weitere Quellen und Originalarbeiten.

Bei unserem Streifzug werde ich zur zeitlichen Einordnung der Entdeckungen zuweilen auf Zeitpfeile oder chronologische Anordnungen zurückgreifen. Dabei erhebe ich jedoch keinen Anspruch auf kunsthistorische Exaktheit – diesen können Sie durch die oben genannten Haupt- und Sammelwerke sowie die in den Tabellen angegebenen Referenzen befriedigen –, sondern möchte überblicksartig auf den Chemismus der Entdeckung eingehen und ihre grobe zeitliche Veränderung darstellen. Auf 20 oder 50 Jahre mehr oder weniger soll es uns dabei nicht ankommen. Wir müssten uns sonst die Frage beantworten, was wir mit einer allzu genauen Datierung überhaupt meinen: den Zeitpunkt der ersten Erwähnung (mündlich? schriftlich?), des ersten Gemäldefundes, der Entdeckung oder der ersten Herstellung? Was, wenn ein Pigment zunächst tausend Jahr nur als Farbglasur diente, bevor es ein Maler für sich nutzbringend fand? Wenn es ohne unser Wissen zunächst lange nur von einem kleinen Pariser Farbenhändler verkauft wurde, bevor die Öffentlichkeit davon Notiz nahm? Sie sehen, hier beginnen Irr- und Abwege, die uns zu anderen interessanten Geschichten locken wollen ... Wollen Sie dieser Verlockung erliegen, folgen Sie dem liebevoll aufbereiteten interaktiven Zeitpfeil der Berufshistoriker des Metropolitan Museum of Art [429].

1.2 Pigmente als Grundlage der Malerei

Das wesentliche Element jeder künstlerischen Regung ist die Farbe, stärker betont in der Malerei, in Zeichnungen und Drucken teilweise auf das Extrem der Monochromie zurückgeführt. Lassen Sie uns daher zum Einstieg eine Reihe von Malerpaletten ansehen, mit denen Künstler zu verschiedenen Zeiten ebendiese Farbe in ihr Werk gebracht haben. Wie bereits angedeutet, möchte ich dabei die wesentlichen Pigmente und ihre zeitliche Veränderung überblicksartig darstellen. Die wesentlichen Quellen neben den in den Tabellen gegebenen Referenzen sind [11, 12, 14–16, 40, 46–54, 56, 62, 63, 66–69, 73, 74, 91, 92, 94, 100, 101, 108–116, 122–127, 132]. Wenn Sie die Art und Weise interessiert, auf die solche Informationen erhalten werden können, können Sie in [98] nachlesen.

1.2.1 Pigmente der antiken und frühmittelalterlichen Welt

Schon in der Frühzeit hatte der Mensch den Wunsch, seine Umwelt mit Hilfe von Farben zu gestalten und spirituelle Ideen auszudrücken, wie die neolithischen Höhlenmalereien in überwältigender malerischer Schönheit zeigen. Die seßhaft werdenden Gruppen des Neolithikums und die Völker des Orients schmückten ihre Häuser und Paläste mit farbigen Bildern, und aus minoischer Zeit, 2000 Jahre vor Christus, finden wir auf Kreta sinnliche Portraits der Palastdamen und maritime Landschaften, die ebenso der Pinsel eines zeitgenössischen Künstlers hätte erschaffen können. In Ägypten, dem alten Griechenland und in Italien werden die Völker der Antike Kunstwerke von Weltrang schaffen, voller Farbenfülle und Perspektive. Die dafür verwendeten Farbmittel ►Tabelle 1.1 und ►Tabelle 1.2 behalten bis ins frühe Mittelalter ihre Bedeutung und repräsentieren die vier wesentlichen chemischen Ursachen von Farbigkeit, ►Kapitel 2 auf S. 75.

Die am intensivsten gefärbten und reinfarbigen weißen, gelben und roten Pigmente sind *Halbleiter* der Bleigruppe: Bleiweiß (weiß) $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, Massicot (gelb) PbO , Mennige (orangerot) Pb_3O_4 , Litharge (rot) PbO . Auch die Sulfide Zinnober (rot) HgS und Auripigment (gelb) As_2S_3 sind Halbleiter. Halbleiter zeigen prinzipiell intensive, reine Farben, jedoch nur aus dem Bereich Weiß, Gelb und Rot, ►Abschnitt 2.2. Sie treten natürlich als Sulfid auf oder können mit den metallurgischen Mitteln der Antike leicht aus natürlichen mineralischen Quellen hergestellt werden.

Nebengruppenmetalle können durch Elektronenübergänge zwischen *teilbesetzten d-Orbitalen* eine Farbigkeit zeigen, die die gesamte Palette umspannt, ►Abschnitt 2.3. Dieser Mechanismus ist i. A. „verboten“ und von geringer Intensität, die Pigmente daher farbschwach. Er ist sehr wichtig, da er Verbindungen mit grünen und

Tab. 1.1: Übersicht über die in der prähistorischen und frühzeitlichen Welt gebräuchlichen Pigmente. Die Pfeile deuten das Auftreten neuer ↑ und das Verschwinden bekannter ↓ Pigmente an. Kursiv gedruckt sind seltener gebrauchte Pigmente. Für das frühe Altertum ist eine solche Einordnung teilweise nicht möglich.

Weiß	Gelb/Orange/Braun	Rot/Violett	Grün	Blau	Schwarz
Paläolithikum, 400.000 BC–10.000 BC [105–110, 428, 430, 431, 439]					
–	<i>Gelbocker, Umbra</i>	Rotocker, Hämatit	–	–	Eisenmanganoxide, Mangandioxid, Ruß, Holzkohle
Frühzeitlicher Orient, 11.000 BC–2000 BC [115, 117, 359]					
Calcit, Gips	<i>Gelbocker, Umbra</i>	Rotocker, Hämatit, <i>Zinnober,</i> <i>Manganviolett</i>	<i>Malachit</i>	<i>Ägyptischblau, Azurit,</i> <i>Lapis Lazuli</i>	Holzkohle, Ruß, <i>Bitumen, Galenit</i>
Ägypten, 3000 BC–300 BC [22, 115, 119, 354, 359, 432, 433, 439, 440, 443, 447, 448, 723, 724]					
Kaolin, Kalk, Gips, Anhydrit, Huntit	<i>Gelbocker, Umbra,</i> ↑ Auripigment, <i>Jarosit</i>	Rotocker, Hämatit, <i>Umbra gebr.</i>	↑ Ägyptischgrün ↓, ↑ Kupferchloride ↓, ↑ <i>Malachit, Kupfergrün</i>	↑ Ägyptischblau, <i>Azurit</i>	Pflanzenschwarz, Ruß, Beinschwarz
Minos/Kreta, Mykene, Ägäis, 2000 BC–1000 BC [115, 120, 121, 359, 434–438]					
Calcit	<i>Gelbocker, Umbra</i>	Rotocker, Hämatit	<i>Grüne Erde, Malachit</i>	Ägyptischblau, <i>blaue</i> <i>Amphibole</i>	Pflanzenschwarz, Ruß, <i>Hämatit, Pyrolusit,</i> <i>Manganit</i>
Alter Orient, 11.000 BC–500 BC [115, 117, 359]					
Calcit, Kalk, Gips	<i>Gelbocker, Umbra</i>	Rotocker, Hämatit, <i>Zinnober,</i> <i>Manganviolett</i>	<i>Malachit</i>	<i>Ägyptischblau, Azurit,</i> <i>Lapis Lazuli</i>	Ruß, Holzkohle, <i>Bitumen, Galenit</i>

Tab. 1.2: Übersicht über die in der antiken und mittelalterlichen Welt gebräuchlichen Pigmente. Die Pfeile deuten das Auftreten neuer ↑ und das Verschwinden bekannter ↓ Pigmente an. Kursiv gedruckt sind seltener gebrauchte Pigmente.

Weiß	Gelb/Orange/Braun	Rot/Violett	Grün	Blau	Schwarz
Griechenland, 1000 BC–100 BC [115, 122, 439, 440, 443–446], [52, ch. 9], [124, 338, 361, 447]					
↑ Bleiweiß, Kaolin, Kreide, Kalk, Gips	Gelbocker, Auripigment, Umbra, Terra di Siena	Rotocker, ↑ Zinnober, Hämatit, ↑ Mennige, ↑ Krapp, ↑ <i>Realgar</i> , <i>Purpur</i>	Malachit, Paratacamit, ↑ Grünspan, Grünerde	Ägyptischblau, Azurit, ↑ <i>Ultramarin</i> , <i>Indigo</i>	Pflanzenschwarz, Beinschwarz, Ruß
Rom, 500 BC–500 [115, 439, 440, 443, 447, 449, 450], [52, ch. 9], [48, 127]					
Bleiweiß, Kreide, Calcit, Gips, Kaolin	Gelbocker, ↑ <i>Massicot</i> ↓, Auripigment, ↑ gelber Lack, Umbra	Rotocker, Zinnober, Krapp, <i>Realgar</i> , Mennige, <i>Purpur</i> ↓	Grüne Erde, Grünspan, Malachit, (Par)atacamit ↓	Ägyptischblau, Azurit, Ultramarin, <i>Indigo</i>	Pflanzenschwarz, Beinschwarz, Ruß
Spätantike, 200–900 [115, 451–453, 466]					
Kalk	Gelbocker, <i>Umbra</i>	Rotocker, Hämatit, <i>Mennige</i>	Grüne Erde, <i>Grünspan</i> , <i>Kupfergrün</i>	Ägyptischblau, <i>falsches Blau</i>	Holzkohle
(Vor-)Karolingisch, 700–1000 [115, 128, 129, 131, 453, 454, 463, 465–467]					
Kalk, <i>Bleiweiß</i> , <i>St. Johannisweiß</i>	Gelbocker, <i>Massicot</i> , <i>Bleizinngelb</i> , <i>Umbra</i> , <i>Terra di Siena</i>	Rotocker, Hämatit, <i>Zinnober</i> , <i>Mennige</i> , <i>Roter Lack</i>	Grüne Erde, <i>Grünspan</i> , <i>Kupfergrün</i>	Ägyptischblau, <i>Ultramarinblau</i> , Azurit, <i>falsches Blau</i>	Pflanzenschwarz, <i>Beinschwarz</i>
Romanisch, 1000–1300 [115, 128–130, 453, 459, 461, 462, 464–466]					
Kalk, <i>St. Johannisweiß</i> , <i>Bleiweiß</i>	Gelbocker	Rotocker, Hämatit, <i>Zinnober</i> , <i>Mennige</i>	Grüne Erde, <i>Grünspan</i> , <i>Kupfergrün</i>	Ultramarinblau, Azurit, <i>falsches Blau</i>	Pflanzenschwarz

blauen Farben hervorbringt, etwa die durch die Gewinnung von Kupfererzen seit der Bronzezeit bekannten Kupferminerale:

Azurit	blau	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$
Chrysokoll	blau	$(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
Malachit	grün	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$
(Par)Atacamit	grün	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Basisches Kupfer-hydroxy-chlorid	grün	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Die wenigen kupferfreien bläulichen und grünlichen Pigmente verdanken ihre Farbe dem Vorhandensein gemischtvalenter Eisen(II,III)-Verbindungen, in denen Elektronenübergänge zwischen den Valenzstufen des Metalls stattfinden (*Intervallenz-Charge Transfer, IVCT*, ► Abschnitt 2.4):

Vivianit	blau	$\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit Fe^{III}
Blaue Amphibole (Glaukophan, Riebeckit)	blau	$\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_2[(\text{OH})_2 \text{Si}_8\text{O}_{22}]$
Grünerde, Seladonit/Glaukonit	grün	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

In Eisenoxiden kann die Ladungsübertragung auch von den Oxid-Liganden zum Metall erfolgen (*oxygen-metal charge transfer, OMCT*). Beispiele aus antiken Paletten sind Ockererden, die neben Tonmineralen farbige Oxide und Hydroxide von Eisen und Mangan enthalten, und der rote Hämatit:

Goethit	gelb	FeOOH
Jarosit	gelb	$(\text{K}, \text{Na})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Hämatit	rot	Fe_2O_3

Der Charge Transfer-Mechanismus führt zu intensiven Farben. In den natürlichen Farbstoffen, vor allem durch die Erden, sind die farbgebenden Elemente aber meist nur in geringer Konzentration vorhanden, sodass die blauen Amphibole oder Grünerde trotz der Intensität des CT-Übergangs keine farbstarke Pigmente sind.

Der vierte wichtige Mechanismus zur chemisch basierten Farberzeugung liegt in den organischen Farbstoffen vor, in denen intensive Elektronenübergänge zwischen verschiedenen *Molekülorbitalen* stattfinden, ► Abschnitt 2.5:

Karmin	magenta	Karminsäure-Lack
Krapplack	rot	Gemisch von Anthrachinon-Lacken
Purpur	rotviolett	Dibromindigotin

Weisse Materialien, die keine Halbleiter sind, besitzen keine Eigenfarbe „Weiß“, sondern erscheinen durch ihren Vermahlungsgrad und die daraus resultierende hohe Lichtstreuung weiß (► Abschnitt 1.6.6): Gips und Anhydrit, Kreide, Kalk und Huntit, ein Calciummagnesiumcarbonat.

1.2.2 Pigmente ab dem Hochmittelalter

Ein Großteil der Hauptwerke unserer Kunstmuseen zwischen Trecento-Malern und Romantikern basiert i. w. auf der griechisch-römischen Palette, die zahlreiche natürliche farbige Minerale und nur wenige synthetische Pigmente (meist Bleiverbindungen) enthält, ►Tabelle 1.3. Mit Bleizinnigelb und später Neapelgelb wird die Palette der halbleitenden Bleipigmente um weitere Gelbtöne erweitert. Zu den Halbleitern gehört auch *aureum musivum* oder Musivgold SnS_2 , das ein goldglänzendes Pigment zum Vergolden und für Schriftzüge darstellt. Neu hinzu kommen Pigmente, die aus farbigen Pflanzen- oder Tierextrakten und einem Metall-Kation bestehen. Vorbild war die Textilfärberei, die bereits seit vielen Jahrhunderten die Färbung von Stoffen mit Pflanzenextrakten und die Fixierung mit Alaun (Kaliumaluminiumsulfat) kannte:

Krapplack	rot	Anthrachinon-Aluminium-Komplex
Karminrot	rot	Anthrachinon-Aluminium-Komplex
Schüttgelb	gelb	Flavon-Aluminium-Komplex
Brasilholzlack	rot	Neoflavon-Metall-Komplex

Diese Pigmente sind Metallkomplexe mit organischen Liganden und zeigen differenzierte Farbigkeit durch komplexe Elektronenübergänge zwischen Molekülorbitalen. Durch die in der Natur vorkommenden Liganden der Anthrachinone und Flavonoide, nämlich Hydroxylgruppen, ist ihre Farbe aber auf den Bereich Rot-Violett und Gelb-Orange festgelegt, ►Kapitel 4 auf S. 295.

Die in der Bronzezeit auf den Urgründen eines metallurgisch-handwerklichen Erfahrungshandwerks fußende Chemie, die bei ihrem Werdegang orientalische und kabbalistische Elemente aufnahm und als Alchemie Geheimlogen und Könige gleichermaßen in ihren Bann zog, entwickelte sich im 18. Jhd. zu einer systematischen Wissenschaft. Mit dem Berlinerblau beginnt sie starken Einfluß auf die Palette und damit die künstlerischen Ausdrucksmöglichkeiten zu nehmen, wengleich dieser Fund keiner geplanten Synthese entsprang.

In der Buchmalerei, für die Lichteinheit der Farbmittel eine geringere Rolle spielt, wurde eine Reihe von komplex zusammengesetzten Pflanzen- und Fruchtexttrakten benutzt, die Flavone, Anthocyane und Anthrachinone enthielten und den Farbbereich auf Violett, Blau und Grün erweiterten [103]. Der Blau- und Grünbereich wird auch durch unterschiedlich zusammengesetzte Kupferpigmente erweitert, für die Mischungen von Acetaten, Chloriden und Hydroxiden angenommen werden.

Tab. 1.3: Übersicht über die seit der frühitalienischen Malerei gebräuchlichen Pigmente. Die Pfeile deuten das Auftreten neuer ↑ und das Verschwinden bekannter ↓ Pigmente an. Kursiv gedruckt sind seltener gebrauchte Pigmente.

Weiß	Gelb/Orange/Braun	Rot/Violett	Grün	Blau	Schwarz
Frühitalien (Duecento–Trecento), 1270–1370 [48, 140, 470]					
Bleiweiß	↑ Bleizinnigelb, Gelbocker, Auripigment, gelber Lack	Rotocker, Zinnober, ↑ Brasilholzlack, Mennige, Karmin, ↑ Lac Dye	Grüne Erde, Grünspan, Malachit, ↑ Kupferresinat	Azurit, Ultramarin, <i>Vivianit</i>	Lampenschwarz
Renaissance, Manierismus, 1400–1550 [136, 471–487, 489–491] [355, 356, 370, 371, 488, 492–505]					
Bleiweiß, Kreide, Gips	↑ Bleizinnigelb, Gelbocker, Auripigment, gelber Lack, Siena, Umbra	Rotocker, Zinnober, Krapp, Karmin, roter Lack, Realgar, Mennige ↓	Grünspan, Grüne Erde, Malachit, Kupferresinat	Azurit, Ultramarin, Smalte, <i>Indigo</i>	Pflanzenschwarz, Beinschwarz, Ruß, Manganschwarz
Barock, 1550–1750 [134, 135, 506–516]					
Bleiweiß, Kreide, Gips	Bleizinnigelb ↓, Gelb-, Orange-, Braunocker, Auripigment ↓, gelber Lack, Siena, Umbra, ↑ Vandyckbraun	Rotocker, Zinnober, Krapp ↓, Kermes, <i>Realgar</i> , Karmin	Grünspan, Grüne Erde, Kupferresinat, Malachit ↓	Azurit, Ultramarin, Smalte, Indigo	Pflanzenschwarz, Beinschwarz, Ruß
Rokoko, 1750–1790 [517–524]					
Bleiweiß	↑ Neapelgelb, Gelbocker, Auripigment, orange Ocker, Umbra, ↑ Vandyckbraun	Rotocker, Zinnober, Krapp ↓, Karmin, <i>Realgar</i> ↓	Grünspan ↓, Grüne Erde	Azurit, Ultramarin, ↑ Berlinerblau, Smalte ↓, Indigo	Pflanzenschwarz, Beinschwarz, Ruß

1.2.3 Pigmente von Romantik und Klassizismus bis zur Klassischen Moderne

Die rasche Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie führte ab dem 19. Jhd. besonders mit der Entdeckung zahlreicher Nebengruppenelemente zu einer Fülle neuer intensiver Farben, die auf *d*-Elektronenübergängen, Halbleitern und Charge Transfer-Mechanismen beruhen und die wichtigen Farbbereiche Blau, Grün, Orange und Violett systematisch erschließen:

Alizarinkarmesin	rot	Alizarin-Aluminium-Komplex
Kobaltviolett	violett	Kobaltarsenat oder -phosphat
Schweinfurter Grün	grün	Kupferarsenat
Chromoxidgrün feurig	grün	Chromoxidhydrat
Cadmiumgelb	gelb	Cadmiumsulfid
Cadmiumorange	orange	Cadmiumsulfid
Chromgelb	gelb	Bleichromat
Manganblau	blau	Bariummanganat

► Tabelle 1.4 zeigt dies überblicksartig. Die Bildung von *Mischoxiden* führt zu hochwertigen und stabilen Pigmenten, die sogar einen keramischen Brand überdauern können und bis heute zu diesem Zwecke in der keramischen Industrie eingesetzt werden, z. B.:

Kobaltblau	blau	Kobaltaluminat
Coelinblau	blau	Kobaltstannat

Diesen Pigmenten liegt ein natürliches Mineral, z. B. Spinell MgAl_2O_4 , zugrunde, in dem Magnesiumatome durch farbgebende Kobaltatome ersetzt wurden, in denen wiederum *d*-Elektronenübergänge für die Farbigkeit verantwortlich sind.

Die Lackpigmente erfahren im 19. Jhd. eine Verbesserung, da die aufkommende chemische Industrie in Form der Teerfarbenindustrie die farbgebenden Anthrachinone in reiner Form und großer Menge synthetisieren und verlacken kann. Unabhängig von der wechselnden Zusammensetzung der Naturrohstoffe konnten so Farbtöne mit hoher Farbreinheit standardisiert werden (z. B. Alizarinkarmesin).

1.2.4 Moderne Pigmente

Das 20. Jhd. hat der Avantgarde und der zeitgenössischen Kunst erneut eine Fülle von Pigmenten gebracht, ► Tabelle 1.3 zeigt nur einen Ausschnitt der vielen Neuerungen auf anorganischem und organischem Gebiet. Einen guten Eindruck erhalten wir, wenn wir einen Blick in die Datenblätter der Sortimente von bekannten Farbenherstellern werfen [936–938]. Sie listen zahlreiche anorganische (► Tabelle 1.5) und organische (► Tabelle 1.6) Pigmente. Andere Hersteller listen vergleichbare Pigmente, ebenso die für Künstlerfarben zuständigen Standards ASTM D4302-05, ASTM D5098-05a und ASTM D5067-05 [934] und der „Ullmann“ [185, Stichwort „Artist’s colors“].

Tab. 1.4: Übersicht über die seit der Romantik gebräuchlichen Pigmente. Die Pfeile deuten das Auftreten neuer ↑ und das Verschwinden bekannter ↓ Pigmente an. Kursiv gedruckt sind seltener gebrauchte Pigmente.

Weiß	Gelb/Orange/Braun	Rot/Violett	Grün	Blau	Schwarz
Romantik, Realismus, Klassizismus, 1790–1850, 1850–1900 [68, 525–537, 539]					
Bleiweiß, ↑ Zinkweiß	Neapelgelb ↓, Gelbocker, gelber Lack, Siena, ↑ Chromgelb, ↑ Cadmiumgelb, ↑ <i>Strontiumgelb</i> ↓, ↑ <i>Cadmiumorange</i> , Umbra, Kasseler Braun	Rotocker, Zinnober, ↑ Alizarinkarmesin, Karmin	Grüne Erde, ↑ Schweinfurter Grün, ↑ Chromoxidhydratgrün	Ultramarin, Berlinerblau, ↑ Kobaltblau, ↑ Coelinblau, <i>Azurit</i> ↓, <i>Smalte</i> ↓	Beinschwarz, Pflanzenschwarz, Eisenoxidschwarz, Kohleschwarz
Impressionismus, klassische Moderne, 1850–1940 [139, 141, 540–549]					
Bleiweiß, Zinkweiß	<i>Gelbocker</i> , Chromgelb ↓, <i>Bariumgelb</i> , Cadmiumgelb, <i>Neapelgelb</i> , <i>Siena</i> , <i>Cadmiumorange</i> , <i>Chromorange</i>	<i>Rotocker</i> , Zinnober ↓, Alizarinkarmesin, Karmin, <i>Mennige</i> , ↑ <i>Kobaltviolett</i> , ↑ <i>Manganviolett</i>	<i>Grüne Erde</i> , Schweinfurter Grün ↓, Chromoxidhydratgrün	Coelinblau, Ultramarin, Berlinerblau ↓, Kobaltblau	Beinschwarz, Pflanzenschwarz

Tab. 1.5: Anorganische Pigmente in Winsor&Newton Künstlerfarben (•) [936], in Schmincke Künstlerfarben (◊) [937], in Charbonnel Künstlerfarben (*) [938].

Pigment	Öl	Aquarell	Acryl	Linol- druck	Kupfer- druck	Chemische Zusammensetzung
PW4	•◊	•◊	◊		*	ZnO
PW6	•◊	•◊	•◊	◊	*	TiO ₂
PY35	•◊	•◊	•◊			(Cd, Zn)S
PY40		•				K ₃ [Co(NO ₂) ₆]
PY42	•◊	•◊	•◊	◊	*	FeOOH
PY43	•◊	•◊	•			FeOOH
PY53	•◊	•◊	◊			(Ti, Ni, Sb)O ₂
PY119		•◊	◊			(Zn, Fe)Fe ₂ O ₄
PY159		•				(Zr, Pr ^{IV})SiO ₄
PY184	•◊	•◊	•◊			4 BiVO ₄ · 3 Bi ₂ MoO ₆
PY216		•◊				(Ti, Zn, Sn)O ₂
PO20	•◊	•◊	•◊			Cd(S, Se)
PR101	•◊	•◊	•◊	◊*	*	α-Fe ₂ O ₃
PR102	•	•	•		*	α-Fe ₂ O ₃
PR108	•◊	•◊	•◊			Cd(S, Se)
PR233		•◊	•			Cr ₂ O ₃ in CaO · SnO ₂ · SiO ₂
PV14	•◊	•				Co ₃ (PO ₄) ₂
PV15	•◊	•◊	•			Na ₆₋₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₂₋₄
PV16	•	•◊				(NH ₄)MnP ₂ O ₇
PB27	•◊	•◊		*	*	(Na, K NH ₄)Fe ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆]
PB28	•◊	•◊	•◊			CoAl ₂ O ₄
PB29	•◊	•◊	•◊	◊*	*	Na _{6,9} Al _{5,6} Si _{6,4} O ₂₄ S _{4,2}
PB35	•◊	•◊	•			CoO · nSnO ₂
PB36	•◊	•◊	•			Co(Al, Cr) ₂ O ₄
PB74	•◊	•◊				(Co, Zn) ₂ SiO ₄
PG17	•◊	•◊	•◊			Cr ₂ O ₃
PG18	•◊	•◊	◊			2 Cr ₂ O ₃ · 3 H ₂ O
PG19	◊	◊	◊			ZnCo ₂ O ₄
PG23	•	•				FeO-Silikate
PG26	•◊	•◊	•◊			Co(Cr, Al) ₂ O ₄
PG50	•◊	•◊	•◊			(Co, Ni, Zn) ₂ TiO ₄
PBr6		◊				FeOOH/Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄
PBr7	•◊	•◊	•◊	◊*	*	x Fe ₂ O ₃ · y FeOOH · z MnO ₂
PBr24	•◊	•◊	•◊			(Ti, Cr, Sb)O ₂
PBr33	◊	◊				(Zn, Fe)(Fe, Cr) ₂ O ₄
PBk6, 7, 8	•◊	•◊	◊	*	*	C
PBk9	•◊	•◊	•◊	◊*	*	Ca ₃ (PO ₄) ₂ /C
PBk10	◊	◊	•◊			C
PBk11	•◊	•◊	•◊	◊	*	Fe ₃ O ₄
PBk12		•				Fe ₂ TiO ₄
PBk19	•	•	•			C
PBk28	◊					Cu(Cr, Fe) ₂ O ₄

Tab. 1.6: Organische Pigmente in Winsor&Newton Künstlerfarben (•) [936] in Schmincke Künstlerfarben (◇) [937], in Charbonnel Künstlerfarben (*) [938].

Pigment	Öl	Aquarell	Acryl	Linol- druck	Kupfer- druck	Chemische Klasse
PY3	•◇	◇	•◇	◇	*	Monoazo-Gelb ▶Abschnitt 4.11.4.1
PY65	•	•◇	•			Monoazo-Gelb ▶Abschnitt 4.11.4.1
PY74	•◇		•◇	*	*	Monoazo-Gelb ▶Abschnitt 4.11.4.1
PY83			•	*	*	Diaryl-Gelb ▶Abschnitt 4.11.4.2
PY110	•	◇	•◇			Isoindolinon ▶Abschnitt 4.15
PY128	•					Diaryl-Gelb ▶Abschnitt 4.11.4.2
PY139	•		•			Methin ▶Abschnitt 4.15
PY154		•◇	◇	◇		Benzimidazolone ▶Abschnitt 4.11.4.5
PY155	◇	◇	◇			Diaryl-Gelb ▶Abschnitt 4.11.4.2
PY175		•◇				Benzimidazolone ▶Abschnitt 4.11.4.5
PO49			•			Chinacridon ▶Abschnitt 4.12
PO62	•	•◇		◇		Benzimidazolone ▶Abschnitt 4.11.4.5
PO67	◇		◇			Pyrazolo-chinazolone
PO71	◇	◇	◇			DPP ▶Abschnitt 4.14
PO73	•	•	•			DPP ▶Abschnitt 4.14
PR83:1	•◇	•◇			*	Alizarinlack ▶Abschnitt 4.6.4
PR112			•			Naphthol AS ▶Abschnitt 4.11.4.4
PR122	•◇	•◇	•◇	◇	*	Chinacridon ▶Abschnitt 4.12
PR144		◇				Diaryl-Gelb ▶Abschnitt 4.11.4.2
PR149	•		•			Perylen ▶Abschnitt 4.13
PR177	•	◇	•			Anthrachinon ▶Abschnitt 4.6.4
PR178		◇				Perylen ▶Abschnitt 4.13
PR179	◇	•◇	•◇			Perylen ▶Abschnitt 4.13
PR188	•	•◇		*	*	Naphthol AS ▶Abschnitt 4.11.4.4
PR206	◇	•◇	•◇			Chinacridon ▶Abschnitt 4.12
PR207	◇	◇	◇			Chinacridon ▶Abschnitt 4.12
PR209	•◇	•	•			Chinacridon ▶Abschnitt 4.12
PR242	◇	◇				Disazokond. ▶Abschnitt 4.11.4.2
PR254	•◇	•◇	•◇	◇		DPP ▶Abschnitt 4.14
PR255	•◇	◇	•◇	◇		DPP ▶Abschnitt 4.14
PR264	◇	•◇	◇	◇		DPP ▶Abschnitt 4.14
PV19	•◇	•◇	•◇		*	Chinacridon ▶Abschnitt 4.12
PV23	•◇	•◇	•◇	*	*	Dioxazin ▶Abschnitt 4.9
PV29		•◇	•			Perylen ▶Abschnitt 4.13
PV42	◇	◇				Chinacridon ▶Abschnitt 4.12
PV55		•◇				Chinacridon ▶Abschnitt 4.12
PB15	•◇	•◇	•◇	◇*	*	Phthalocyanin ▶Abschnitt 4.10
PB16	◇	•◇	•◇			Phthalocyanin ▶Abschnitt 4.10
PB60	•◇	•◇	•◇			Indanthron ▶Abschnitt 4.6.4
PG7	•◇	•◇	•◇	◇*	*	Phthalocyanin ▶Abschnitt 4.10
PG36	•◇	•◇	•◇			Phthalocyanin ▶Abschnitt 4.10
PBr25	•	•				Benzimidazolone ▶Abschnitt 4.11.4.5
PBr41		◇				Disazokondens. ▶Abschnitt 4.11.4.2
PBk31	•◇	•◇	•◇			Perylen ▶Abschnitt 4.13

Die Zusammensetzung der modernen Farben können wir bei hochwertigen Künstlerfarben auf den Tuben direkt sehen oder in den Angebotslisten der Hersteller nachschlagen. Einem Automobil-Nummernschild nicht unähnlich, erlauben es Angaben wie

Neapelgelb hell
PBr24/PY53

den Farbton und die chemische Zusammensetzung des Farbmittels anhand des *Colour Index* [1] zu bestimmen. Der Colour Index ist ein Sammelwerk, in dem zahllose Farbmittel erfasst sind. Und so wie ein Nummernschild die Stadt der Zulassung verrät, können wir an den ersten Buchstaben erkennen, welcher Farbton und welche Farbmittelart vorliegt: das „P“ steht für „Pigment“, das „Br“ für „Brown“ und das „Y“ für „Yellow“. Die Zahlen stellen eine laufende Numerierung der Farbmittel dar. Das obige „Nummernschild“ liefert uns also folgende Information:

- Das fragliche Neapelgelb enthält ein braunes Pigment mit der Nummer 24, das „Pigment Brown 24“. Nachschlagen im Colour Index liefert die Information, dass es sich um ein Chrom-Antimon-Titanat ($(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$) handelt.
- Es enthält ausserdem ein gelbes Pigment mit der Nummer 53, das „Pigment Yellow 53“, chemisch besehen ein Nickel-Antimon-Titanat: $(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Sb})\text{O}_2$.

Auch die anderen Farbbereiche haben Kennbuchstaben. Darüberhinaus erfasst der Colour Index auch Farbstoffe, die durch weitere Kennbuchstaben unterschieden werden. Sie können auf die Kennzeichen der ►Tabelle 1.7 stossen.

Tab. 1.7: Kennzeichnung von Pigmenten und Farbstoffen nach dem Colour Index-System.

Typ	Farbe (Gelb, Orange, Rot, Violett, Blau, Grün, Schwarz, Weiß, Braun)
Pigment	PY, PO, PR, PV, PB, PG, PBk, PW, PBr
Säurefarbstoff (Acid dye)	AY, AO, AR, AV, AB, AG, ABk, ABr
Reaktivfarbstoff (Reactive dye)	RY, RO, RR, RV, RB, RG, RBk, RBr
Direktfarbstoff (Direct dye)	DY, DO, DR, DV, DB, DG, DBk, DBr
Küpenfarbstoff (Vat dye)	VY, VO, VR, VV, VB, VG, VBk, VBr
Dispersionsfarbstoff (Disperse dye)	DSY, DSO, DSR, DSV, DSB, DSG, DSBk, DSB

Wenn wir die Menge der Pigmente chemisch einteilen, zeigt sich der Erfolg der Mischoxidbildung. Das Prinzip des Ersatzes von Atomen eines Minerals durch farbgebende Atome wurde auf weitere Mineralgitter ausgedehnt und führte zu temperaturbeständigen Pigmenten:

Kobalttürkis	blaugrün	Kobaltchromaluminat
Nickeltitangelb	gelb	Nickeltitanat
Titanweiß	weiß	Titandioxid

Bei den meisten von ihnen werden Nebengruppenelemente in eine Mineralmatrix eingebaut, die durch *d*-Elektronenübergänge farbig sind. Einige wie Titanweiß wirken als Halbleiter, wobei das gestiegene Verständnis der Halbleiterphysik es erlaubt, die farbbestimmende Größe der Bandlücke durch Legierungsbildung mit geeigneten Elementen zu designen.

Eine große Anzahl neuer Pigmente beruht schließlich auf organischen Strukturen, die feinabgestimmte Farbtöne liefern.

1.3 Übersicht über die Pigmente

In der vorangegangenen groben zeitlichen Übersicht haben wir die wesentlichen chemischen Wirkmechanismen zur Farbentstehung angerissen und einige wenige Beispiele von Pigmenten gegeben. Lassen Sie uns nun die Chemie der bedeutenden Malerpigmente nach Farbe gruppiert betrachten. Die Tabellen 1.8–1.12 benennen die Mechanismen, die für Entstehung der Farbe verantwortlich sind. Die Kurzsymbole HL, LF, CT, MO bezeichnen die vier chemischen Mechanismen, die in ►Kapitel 2 auf S. 75 genau beschrieben werden.

Die Tabellen deuten den zeitlichen Verlauf und das Ausmass der Anwendung schematisch an. Für eine detaillierte Betrachtung von Zeit und Nutzung verweise ich auf die entsprechende Fachliteratur, da wir hier ein Gefühl für den Zusammenhang zwischen Chemismus und Nutzungsdauer erlangen wollen.
















1.3.1 Bereich Weiß, Schwarz

Der Bereich Schwarz ist in Form von Kohlenstoff seit frühester Zeit mit einem hervorragenden Pigment vertreten. Da ein gutes Schwarzpigment zur Farberzeugung über den ganzen optischen Spektralbereich eine Totalabsorption zeigen muß, kommen die meisten Mechanismen nicht in Frage, da sie Absorptionsbanden und damit ungleichmäßige Absorptionen hervorrufen. Kohlenstoff ist in dieser Beziehung eine Ausnahme, weil hier die Atomorbitale zu einer so großen Menge an Molekülorbitalen verschmolzen sind, daß ihr gegenseitiger Abstand praktisch verschwindet und zu einer Vielzahl an engst beieinanderliegenden Absorptionspeaks führen, also quasi einer kontinuierlichen breiten Absorption.

In schwarzen Eisen- und Manganoxide liegen mehreren Oxidationsstufen der Elemente vor, ein Beispiel ist Magnetit Fe_3O_4 oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$. Sie weisen derart intensive IVCT-Übergänge im UV auf, daß die längerwellige Flanke ihrer Absorptionsbanden den ganzen optischen Bereich überdeckt und die Oxide braun bis schwarz wirken.

Weißpigmente ►Tabelle 1.8 gehören zu einem problematischen Farbbereich, da das ideale Weißpigment eine hundertprozentige, gleichmäßige Reflexion bei hohem Brechungsindex zeigen muß, um einen rein weißen Farbeindruck zu hinterlassen. Verbindungen mit Absorptionsbanden können dies kaum leisten, sodass hochwertig-

Tab. 1.8: Die wichtigsten weißen und schwarzen Malerpigmente. Die Dicke der Balken deutet das Ausmaß der Nutzung von der Urzeit bis heute an [16, 47, 48, 50, 51, 92, 94, 111–116, 447] sowie Quellen aus ►Tabelle 1.2–►Tabelle 1.6.

Name	Zusammensetzung		Nutzungszeitraum
Weiß			
Gips	CaSO ₄	Streuung	
Kreide	CaCO ₃	Streuung	
Huntit	CaMg ₃ (CO ₃) ₄	Streuung	
Bleiweiß PW1	2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂	HL	
Permanentweiß PW21	BaSO ₄	Streuung	
Lithopone	ZnS/BaSO ₄	HL	
Zinkweiß PW4	ZnO	HL	
Titanweiß PW6	TiO ₂	HL	
Schwarz			
Ruß, Lampenschwarz, PBk6	C	MO	
Holzkohlenschwarz,	C	MO	
Rebenschwarz, PBk8			
Magnetit,	Fe ₃ O ₄	CT	
Eisenoxidschwarz PBk11			
Beinschwarz, PBk9	C · Ca ₃ (PO ₄) ₂ · CaCO ₃	MO	
Kohlenstoffschwarz, PBk7	C	MO	
Schwarze Spinelle	(Cu, Co, Fe, Ni)(Cr, Fe, Mn) ₂ O ₄	CT/LF	
PBk20–PBk30			
Organische Pigmente	verschieden	MO	

ge weiße Pigmente chemisch ausschließlich durch Halbleiterverbindungen realisiert werden. Glücklicherweise sind halbleitende Bleiverbindungen einfach herstellbar, sodass mit Bleiweiß bereits in griechischer Zeit ein gutes weißes Pigment zur Verfügung stand. Erst im 19. Jhd. folgten dann weitere weiße Halbleiter auf Zink- und Titanbasis, wie Zinkweiß und später das bekannte Titanweiß.

Eine weitere Möglichkeit, weiße Pigmente herzustellen, ist die feine Vermahlung farbloser Verbindungen. Durch die hohe Streuung des einfallenden Lichts entsteht physikalisch ein weißer Farbeindruck (►Abschnitt 1.6.6). Die verwendeten natürlichen Calciumverbindungen besitzen jedoch einen geringen Brechungsindex, sodass sie in hochbrechenden Medien wie Öl nicht weiß, sondern transparent wirken. Lediglich in Aquarellfarben und Maluntergründen können sie verwendet werden.

1.3.2 Bereich Gelb-Orange-Braun

Gelb ist eine dankbare Farbe für den Maler, gelbe Farbstoffe nehmen einen breiten Raum ein, ►Tabelle 1.9. Jeder der vier chemischen Mechanismen für Farbentstehung kann einen gelben Farbeindruck hervorbringen, sodass die Beschaffung gelber Farbstoffe zu jeder Zeit relativ einfach war.

Tab. 1.9: Die wichtigsten gelben, orangen und braunen Malerpigmente [16, 47, 48, 50, 51, 92, 94, 111–116, 447] sowie Quellen aus ►Tabelle 1.2–►Tabelle 1.6.

Name	Zusammensetzung	Nutzungszeitraum
Gelb		
Gelber Ocker PY43	α -FeOOH	CT/EPT
Marsgelb, Eisenoxidgelb PY42	α -FeOOH	CT/EPT
Auripigment PY39	As_2S_3	HL
Realgar PY39	As_4S_4	HL
Massicot, Bleigelb PY46	PbO	HL
Bleizinnigelb	Pb_2SnO_4 (Typ I), $PbSn_2SiO_7$ (Typ II)	HL
Indischgelb NY20	Mg-Salz der Euxanthinsäure	MO
Neapelgelb PY41	theor. $Pb_2Sb_2O_7$	HL
Barytgelb PY31	$BaCrO_4$	CT
Chromgelb PY34	$Pb(Cr, S)O_4$	CT
Cadmiumgelb hell PY37	(Cd, Zn)S	HL
Cadmiumgelb PY35	CdS	HL
Zinkgelb PY36	$3 ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2 H_2O$ oder $K_2O \cdot 4 ZnCrO_4 \cdot 3 H_2O$	CT
Chromtitangelb PBr24	$(Ti, Cr, Sb)O_2$	HL
Nickeltitangelb PY53	$(Ti, Ni, Sb)O_2$	HL
Mangantitanbraun PY164	$(Ti, Mn, Sb)O_2$	HL
Zinkeisenbraun PY119	$(Zn, Fe)Fe_2O_4$	CT
Bismutvanadat und -molybdat PY184	$4 BiVO_4 \cdot 3 Bi_2MoO_6$ und $BiVO_4$	CT
Organische Pigmente	verschieden	MO
Orange		
Chromorange PO21	$Pb_2[CrO_4(OH)_2]$	CT
Cadmiumorange PO20	Cd(S, Se)	HL
Cersulfidorange hell PO78	$Ce_2S_3 \cdot La_2S_3$	HL
Cersulfidorange PO75	Ce_2S_3	HL
Cadmiumzinnober PO23	(Cd, Hg)S	HL
Organische Pigmente	verschieden	MO
Braun		
Umbrä PBr7	$xFe_2O_3 \cdot yFeOOH \cdot zMnO_2$ (wenig Fe_2O_3)	CT/EPT
Terra di Siena PBr7	$xFe_2O_3 \cdot yFeOOH \cdot zMnO_2$ (wenig Mn)	CT/EPT
Chromisenbraun PBr29	$(Fe, Cr)_2O_3$	LF+CT/EPT
Marsbraun PBr6	$FeOOH/Fe_2O_3/Fe_3O_4$	CT/EPT
Mangantitanbraun PY164	$(Ti, Mn, Sb)O_2$	HL
Organische Pigmente	verschieden	MO

Besonders organische Verbindungen zeigen Absorptionen im nahen UV-Bereich, die häufig leicht in den angrenzenden optischen blauen Spektralbereich verschoben werden können und dann gelbe Farbe verursachen. Wir kennen daher zahlreiche organische gelbe Farbstoffe; als natürliche Quellen kommen Pflanzen- und Blütenextrakte in Frage, die vorzugsweise Farbstoffe für die Färberei liefern. Für die Malerei sind sie kaum brauchbar, da ihre Beständigkeit gegenüber Licht und Chemikalien nicht hoch ist. Erst durch die moderne organische Chemie wurden stabile gelbe Pigmente in allen Farbnuancen bis hin zu eigenständigen orangefarbenen und braunen Pigmenten entwickelt.

Glücklicherweise wird die Palette gelber Naturfarbstoffe durch stabile Pigmente erweitert, die aufgrund von Ligandenfeldübergängen in Eisen-Kationen farbig sind. In Form von Ocker und Eisenoxiden werden seit Jahrzehntausenden bis heute gelbe bis braune Erdpigmente vermalzt.

Ein reines Gelb kann auch durch Charge Transfer-Mechanismen entstehen, z. B. im Chromat-Anion CrO_4^{2-} . Durch den Mangel an natürlichen chromathaltigen Mineralen ist dieser Mechanismus auf der früheren Palette nicht vertreten und wird erst im 19. Jhd. durch Chromgelb eingeführt.

Schließlich gehört Gelb zu den Farben, die von Halbleitern hervorgerufen werden. Geeignete Halbleiter werden unter oxidischen und sulfidischen Mineralien gefunden, die auch in neue, künstliche Pigmente umgewandelt werden können. Auripigment, Massicot, Bleizinnigelb und Neapelgelb waren seit dem Altertum eine beliebte Ergänzung der Erdfarbenpalette um reine, leuchtende Gelbtöne, freilich um den Preis einer hohen Giftigkeit. Cadmiumgelb ist ein Resultat der frühen Chemie, und in der Folge tritt mit Cadmiumorange erstmal ein eigenständiges orangefarbenes Pigment auf.

1.3.3 Bereich Rot, Violett

Ähnlich günstig wie bei den gelben Pigmenten schaut die Situation für rote Pigmente aus ►Tabelle 1.10, deren Beschaffung bereits im Altertum einfach möglich war. Auch rote Farben können durch alle vier chemischen Mechanismen hervorgebracht werden, und leider gilt erneut: je reiner die Farbe, desto giftiger das Pigment.

Organische Extrakte aus Pflanzen und Farbhölzern waren vor allem für Färber von Interesse, lieferten aber auch die klassischen roten Farblacke Krapplack, Karmin und Cochenillerot. Die moderne Chemie liefert zahllose neue, synthetische Rotpigmente in allen Nuancen bis hin zu eigenständigen violetten Pigmenten.

LF-Übergänge waren nach Fortschritten der anorganischen Chemie im 19. Jhd. vor allem für eigenständige Violett-pigmente verantwortlich.

Der teils rein vorkommende, teils in Ockererden enthaltene Hämatit ist das klassische Beispiel eines natürlichen Rotpigments auf Charge Transfer-Basis. Seit Beginn der Kunst ist roter Ocker auf den Paletten anzutreffen, und als Bestandteil orangefarbener Ocker und Siena erweitert er den Bereich der gelben Erdfarben ins Orange hinein.

Tab. 1.10: Die wichtigsten roten und violetten Malerpigmente [16, 47, 48, 50, 51, 92, 94, 104, 111–116, 447] sowie Quellen aus ►Tabelle 1.2–►Tabelle 1.6.

Name	Zusammensetzung	Nutzungszeitraum
Rot		
Roter Ocker PR102	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	CT/EPT
Marsrot, Eisenoxidrot PR101	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	CT/EPT
Krapplack PR83	Anthrachinon-Al-Lack	MO
Alizarinkarmesin	Alizarin-Al-Lack	MO
Kermes	Kermessäure-Al-Lack	MO
Karmin	Karminsäure-Al-Lack	MO
Zinnober PR106	HgS	HL
Mennige PR105	Pb_3O_4	CT
Siena gebr. PR102	Fe_2O_3	CT/EPT
Cadmiumrot PR108	$\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$	HL
Ultramarinrot PR259	$\text{Na}_{3,6}(\text{NH}_4)_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{1,94} \cdot [\text{Al}_{4,8}\text{Si}_{7,2}\text{O}_{24}] \cdot \text{S}_{3,01}$	MO
Molybdätrot PR104	$\text{Pb}(\text{Cr}, \text{S}, \text{Mo})\text{O}_4$	CT
Cersulfidrot PR265, PR275	Ce_2S_3	HL
Cadmiumzinnober PR113	$(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$	HL
Organische Pigmente	verschieden	MO
Violett		
Purpur	$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$	MO
Han-Purpur	$\text{BaCu}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	LF
Ultramarinviolett PV15	$\text{Na}_{6,08}(\text{NH}_4)_{0,17}(\text{H}_3\text{O})_{1,28} \cdot [\text{Al}_{5,36}\text{Si}_{6,64}\text{O}_{24}] \cdot \text{S}_{3,83}$	MO
Kobaltviolett PV14	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	LF
Manganviolett PV16	$(\text{NH}_4)\text{MnP}_2\text{O}_7$	LF
Ammoniumkobaltphosphat PV49	$\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	LF
Lithiumkobaltphosphat PV47	CoLiPO_4	LF
Organische Pigmente	verschieden	MO

Halbleiter lieferten seit der Antike sehr reine Rottöne, Zinnober ist das klassische Beispiel. Pigmente der Neuzeit sind dagegen die gelben, orangefarbenen und dunkelroten Cadmiumpigmente Cadmiumgelb, -orange und -rot und ihre Nachfolger, die Cersulfide. Diese Entwicklungen wurden erst durch die Fortschritte der anorganischen Chemie im 19. Jhd. möglich, vor allem durch die Entdeckung von Metallen wie Cadmium.

1.3.4 Bereich Blau

Im blauen Bereich des Spektrums treten zu allen Zeiten vor dem 18. Jhd. Schwierigkeiten bei der Pigmentbeschaffung auf [381] ►Tabelle 1.11. Dies beruht vor allem darauf, daß der Halbleitermechanismus keine blauen Farben hervorbringen kann und damit die wichtigste Quelle reiner und beständiger Farbtöne, nämlich natürliche Mineralien, entfällt.

Tab. 1.11: Die wichtigsten blauen Malerpigmente [16, 47, 48, 50, 51, 92, 94, 104, 111–116, 447] sowie Quellen aus ► Tabelle 1.2–► Tabelle 1.6.

Name	Zusammensetzung		Nutzungszeitraum
Blaue Amphibole, z. B.	$\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{III})_2$	CT	■
Glaukophan oder Riebeckit	$[(\text{OH})_2 \text{Si}_8\text{O}_{22}]$		
Ägyptischblau PB31	$\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	LF	■
Han-Blau	$\text{BaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	LF	■
Azurit PB30	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$	LF	■
Azurit synthetisch	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$	LF	■
Vivianit	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit Fe^{III}	CT	■
Ultramarin PB29	$\text{Na}_{6,3}[\text{Al}_{4,79}\text{Si}_{7,21}\text{O}_{24}]\text{S}_{3,74}$	MO	■
Ultramarin synthetisch	$\text{Na}_{6,3}[\text{Al}_{4,79}\text{Si}_{7,21}\text{O}_{24}]\text{S}_{3,74}$	MO	■
Indigo	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	MO	■
Indigo synthetisch PB66	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	MO	■
Smalte PB32	Kobaltglas	LF	■
Berliner Blau PB27	$(\text{Na}, \text{K}\text{NH}_4)\text{Fe}^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	CT	■
Coelinblau PB35	CoSnO_3	LF	■
Kobaltblau PB28	CoAl_2O_4	LF	■
Manganblau PB33	„ $\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$ “	LF	■
Kobaltblau türkis PB36	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	LF	■
Phthalocyaninblau PB15	Kupferphthalocyanin	MO	■
Organische Pigmente	verschieden	MO	■

MO-basierte organische Farbmittel mit reinen Blautönen sind zwar möglich, erfordern zu ihrer Herstellung aber das Instrumentarium der modernen Chemie, denn so leicht es ist, Absorptionsbande vom UV- in den nahen (blauen) VIS-Bereich zu schieben und Gelbpigmente zu erhalten, so schwierig ist es, sie bis zum langwelligen (gelben) Ende des VIS-Bereichs zu verschieben, um Blaupigmente zu gewinnen. Das einzige strahlend blaue klassische Pigment ist Ultramarin, ein anorganisches MO-Farbmittel, das aufgrund der Lokalisierung seiner Fundorte in Afghanistan und der aufwendigen Gewinnung des Pigments zu jeder Zeit äußerst teuer war.

Die einzigen kostengünstigen blauen Verbindungen beruhen auf LF-Übergängen im Kupfer-Kation. In der Antike wurden verschiedene Kupferminerale verwendet, bis sich über zwei Jahrtausende hinweg Azurit durchgesetzt hat. Kupferverbindungen sind jedoch unbeständig und interagieren mit vielen anderen Pigmenten, obendrein sind die LF-Übergänge des Kupfers intensitätsschwach. Die einzige Alternative für Kupfer ist Kobalt. Kobalt tritt in seinen Verbindungen häufig tetraedrisch koordiniert auf, sodaß das spektroskopische Symmetrieverbot entfällt und Kobaltverbindungen intensiv gefärbt sind, meist blau. Für Pigmentzwecke wird es jedoch erst ab dem 15. Jhd. in Form des blauen Glases Smalte verwendet. Darin ist Kobalt mengenmäßig aber nur in geringem Maße enthalten, echte Kobaltpigmente mußten bis zur Entdeckung von Kobalt als Element und seiner systematischen Chemie im 19. Jhd. warten.

In der Mitte des 17. Jhd. ist eine überbordende Farbfülle im Blaubereich zu beobachten, die auf den Klassikern unter den Blaupigmenten beruht, auf Ultramarin und grünstichigen Azurit, sowie Smalte. Die Farbfülle darf jedoch nicht über die Nachteile hinwegtäuschen, denen sich der Maler dieser verschwenderischen Zeit gegenüber sah [379]:

- Ultramarin ist nach wie vor sehr teuer.
- Auch Azurit in guter Qualität wird seltener, teurer und verschwindet im 18. Jhd. ganz aus dem Repertoire.
- Synthetischer Azurit (blue verditer) wird nur von Dekorationsmalern genutzt, da er grießelig in der Textur und grünstichig im Farbton ist.
- Das blaue Glas Smalte ist farbschwach und bleicht in Öl aus.
- Der aus der Färberei altbekannte Indigo ist ebenfalls bekannt für Ausbleichen.

Anfang des 18. Jhd. gab es somit nach wie vor nur eine sehr begrenzte Auswahl stabiler blauer Pigmente. Daher kam die Entdeckung einer gemischtvalenten Eisenverbindung zu dieser Zeit gerade recht. In dieser Konstellation rufen Charge Transfer-Übergänge leuchtende Blautöne hervor, das um 1704 entdeckte Preussisch- oder Berlinerblau ist das klassische Beispiel für diesen Mechanismus. In der Natur kommt der zugrundeliegende IVCT-Übergang zwischen Fe^{II} - und Fe^{III} -Kationen zwar in vielen bläulichen eisenhaltigen Gesteinen vor, die notwendige zweite Oxidationsstufe des Eisens tritt aber nur als Verunreinigung auf, sodass die Farbstärke nicht ausreichend ist, um das Gestein als Pigment zu vermahlen. Berlinerblau wurde daher rasch angenommen. Kaum 30 Jahre nach seiner Entdeckung mehrten sich jedoch bereits Berichte über Ausbleichen dieser Farbe, besonders in Weißausmischungen, sodaß die Maler weiterhin auf gute blaue Pigmente warten mußten.

Diese wurden dann von der systematischen Chemie bereitgestellt. Die heute weitverbreiteten Kobaltblau- und Kobalttürkispigmente beruhen wie Smalte auf LF-Übergängen im tetraedrisch koordinierten Kobalt, ihre Herstellung wurde aber erst möglich, als Kobalt als Metall isoliert und gezielt in Verbindungen überführt werden konnte. Die Synthese des Ultramarins im 19. Jhd. und die Entdeckung der Phthalocyanine und organischer Blaupigmente im 20. Jhd. schuf erst in den letzten zwei Jahrhunderten eine solide Grundlage für heutige Blau- und Grünpigmente.

1.3.5 Bereich Grün

Es scheint paradox: die Maler Europas sind von der dominierenden Farbe Grün umgeben, und dennoch ist der grüne Bereich der Palette der problematischste Farbbereich

► Tabelle 1.12. Die vor dem 19. Jhd. bekannten Grünpigmente lassen sich in

- Mineralien (Malachit, Grünerde),
- Metallsalze, meist Kupfersalze (Grünspan/Spanischgrün, künstlicher Malachit, basische Kupferchloride) und
- Pflanzenextrakte (Saftgrün für Wasserfarben)

Tab. 1.12: Die wichtigsten grünen Malerpigmente [16, 47, 48, 50, 51, 92, 94, 104, 111–116, 447] sowie Quellen aus ► Tabelle 1.2–► Tabelle 1.6.

Name	Zusammensetzung		Nutzungszeitraum
Chryskoll	$(\text{Cu, Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	LF	
(Par)Atacamit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	LF	
Ägyptischgrün	grünes Kupfer-Silikatglas	LF	
Malachit PG39	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$	LF	
Malachit synthetisch	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$	LF	
Grüne Erde PG23	FeO-Silikate	CT/LF	
Grünspan PG20	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{OH})_2$	LF	
Rinmanns Grün PG19	ZnCo_2O_4	LF	
Scheeles Grün PG22	$n \text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$	LF	
Schweifurter Grün, Smaragdgrün PG21	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_2)_2$	LF	
Chromoxidgrün PG17	Cr_2O_3	LF	
Chromoxidgrün feurig PG18	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	LF	
Chromgrün, Zinnobergrün PG15	Chromgelb+Berlinerblau	CT+MO	
Cadmiumgrün PG14	Cadmiumgelb+Ultramarin	HL+MO	
Chromgrün PG48	Chromgelb+Phthalocyaninblau	CT+MO	
Kobalttürkis PG50	$(\text{Co, Ni, Zn})_2\text{TiO}_4$	LF	
Phthalocyaningrün PG7	Kupferphthalocyanin chloriert	MO	
Phthalocyaningrün PG36	Kupferphthalocyanin halogeniert	MO	
Organische Pigmente	verschieden	MO	

einteilen. Sie waren jedoch unbefriedigend, da sie entweder wie alle Kupferpigmente stark bläustichig sind, oder wie Grünerde einen stumpfen Grünton zeigen, jedenfalls war kein klares farbstarkes mittleres Grün dabei [348]. Daher hatten sich schon früh Regeln zur Mischung von Grün aus vorhandenen Grünpigmenten mit Gelb oder aus Blau mit Gelb herausgebildet, ggf. unter Zusatz von Schwarz. Typische Kombinationen waren

Grünerde, Grünspan oder Malachit	mit Bleizinnigelb oder gelbem Lack	und ggf. Schwarz
Azurit, Ultramarin, Indigo, Preussischblau	mit Gelbocker, Bleizinnigelb, Neapelgelb, gelbem Lack, Auripigment	

Die Grünmischung kann durch direkte Mischung der Farben auf der Palette oder im Bild erreicht werden, ihre konkrete Zusammensetzung spiegelt die in jeder Epoche üblichen Pigmente wider. Vom 17. Jhd. zum 18. Jhd. hinweg findet ein Wechsel

der teurer gewordenen Blaupigmente Azurit und Ultramarin zu neuen Blaupigmente wie Preussischblau und Indigo statt, Bleizinngelb tritt zugunsten Neapelgelb zurück.

Mit steigender Beherrschung der Ölmaltechnik und dem Aufkommen der altmeisterlichen Lasurtechnik wurden Grüntöne durch optische Mischung erzielt, d. h. durch Übereinanderlegen farbiger Lasuren. Dazu war das deckende Bleizinngelb oder Neapelgelb nicht geeignet, sodaß ab dem 17. Jhd. gelbe Lacke oder transparente Ocker eingesetzt wurden. Zu jeder Zeit bestanden jedoch auch mit ermischten Grüntönen, die koloristisch durchaus befriedigend waren, Probleme:

- die beteiligten Kupferpigmente dunkelten durch Reaktion mit dem Medium oft nach oder beeinflussten andere Pigmente,
- viele der benutzten Pigmente waren bekannt dafür, mehr oder weniger rasch zu verblassen, insbesondere gelbe und rote Lacke. Aber auch Indigo, Smalte, Preussischblau und sogar Auripigment galt als unsicher. Schutz konnte durch Firnisse erreicht werden.

Hintergrund der Problematik ist, daß reines Grün nicht durch die Absorption einer einzigen komplementären Wellenlänge erzielt werden kann. Das Beste, was wir durch eine Absorption im Rotbereich erreichen, ist Blaugrün. Halbleiter können dies nicht leisten, und Charge Transfer-Banden sind in diesem Bereich nicht bekannt. Die Entwicklung organischer Blau- und Grünpigmente erfordert die Verschiebung einer Absorption vom UV-Bereich über einen sehr großen Bereich, was erst der modernen organischen Chemie durch massgeschneiderte Elektronendonoren und -akzeptoren gelang.

Die bessere Alternative zur Erzeugung von Grün ist, zwei Absorptionsbanden um den Grünbereich herum zu platzieren, eine Aufgabe für einen modernen Forschungschemiker. In der Natur wird dies in zwei Fällen realisiert: sowohl grüne Kupferverbindungen, namentlich Malachit, als auch Porphyrine (Chlorophyll) weisen zwei geeignete Absorptionsbanden im blauen und gelben Bereich auf. Die grünen Kupferverbindungen besitzen jedoch dieselben Nachteile wie die blauen, sie sind unbeständig und intensitätsschwach, darüberhinaus giftig. Die Entdeckung des Chroms ermöglichte es in der Neuzeit, stabile grüne Chromoxidhydrate zu entwickeln, die ebenfalls geeignete Absorptionsbanden besitzen.

Die beiden Absorptionsbanden müssen nicht aus demselben Elektronensystem stammen, gelbe und blaue Verbindungen können gemischt werden. Dieser Weg wird von der Natur in den grünen Erden beschritten (Gelb durch Fe^{II} -Verbindungen, Blau durch schwache IVCT-Übergänge zwischen Fe^{II} und Fe^{III}), und wie gezeigt in zahllosen Grünmischungen von Malern jeder Epoche. Auch heute noch ist dies der beste Weg zur Erzielung reiner oder intensiver grüner Farben.

1.4 Malsysteme, Definitionen

Bevor wir uns den Details zuwenden, müssen wir einige Begriffe definieren, um uns im folgenden Text klar auszudrücken. Ein *Malsystem* ist die Gesamtheit der farbigen Stoffe, Binde-, Lösungs- und Hilfsmittel und der Untergründe, die für eine bestimmte Maltechnik benötigt wird, z. B.:

- Das Malsystem der Ölmalerei umfasst die Bindemittel Lein-, Mohn- oder Safloröl, eventuell Harze, das Lösungsmittel Terpentinöl sowie die Farbmittel, hier Pigmente. Untergründe sind bspw. Leinwände oder Holzplatten.
- Das Malsystem einer Schreibtinte umfasst das Lösungsmittel Wasser, einige Hilfsmittel wie Feuchthaltemittel, Tenside und pH-Puffer, sowie als wesentliche Komponente ein Farbmittel (Pigment oder Farbstoff) und Papier als Untergrund.

Als *Farbmittel* werden nach DIN alle Substanzen bezeichnet, denen Farbigkeit zu eigen ist, ob sie nun Pigmente oder Farbstoffe sind. Die einzelnen Bestandteile wichtiger Systeme werden wir in den folgenden Kapiteln detailliert untersuchen.

Pigmente Farbmittel, die in den Lösungsmitteln eines Malsystems unlöslich sind, werden *Pigmente* genannt. Sie müssen mit einem Bindemittel auf dem Malgrund fixiert werden. Die eigentliche Malerfarbe ist eine Dispersion der Pigmente im Lösungsmittel, die dünnflüssig sein kann (z. B. werden Aquarellfarben mit viel Wasser in Gebrauchsform gebracht) oder als pastose Masse vorliegt (Ölfarbe). Das Lösungsmittel kann gleichzeitig Bindemittel sein, z. B. das Öl der Ölfarben. Alle Künstlerpigmente sind in Leinöl und Wasser unlöslich und somit zur Herstellung von Öl-, Acryl- und Aquarellfarben geeignet.

Körperhafte Pigmentfarben in Form mehr oder minder zäher Massen können pastos aufgetragen werden und dem Gemälde sichtbare Texturen verleihen. Durch den dichten Auftrag wirken sie deckend, auch wenn diese Eigenschaft je nach Größe der Pigmentkörner unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Für lasierende Malsysteme wie der Aquarellmalerei, bei denen ein transparentes Erscheinungsbild gefordert ist, werden die Pigmente durch Vermahlung auf eine Größe gebracht, bei der ihr Streuvermögen niedrig ist und sie transparenter wirken, ► Abschnitt 1.6.6. Es ist heute häufig möglich, die Deckfähigkeit eines Pigments fließend von lasierend bis deckend einzustellen: Gelbocker z. B. ist ein gut deckendes Pigment, kann aber in bestimmten Korngrößen lasierend wirken. Anwendungen wie pigmentierte Tintenstrahlentinten erfordern ebenfalls Pigmente mit geringer Korngröße.

Farbstoffe Farbige Substanzen, die im Lösungsmittel molekular gelöst sind, werden *Farbstoffe* genannt. Da keine Farbmittelkörner vorliegen, streuen sie das Licht nicht und ihre Lösung ist klar und transparent. Durch die fehlende Körperlichkeit und ihre Unstofflichkeit verwendet der Maler Farbstoffe i. A. nicht für seine Arbeit

an Gemälden, sie werden jedoch gelegentlich zum Färben von Firnissen verwendet. Ihr Hauptanwendungsgebiet sind graphische Arbeiten, das Zeichnen (Tusche), Drucken, Schreiben (Tinten) und die Färberei. Farbstoffe werden vom Träger (Papier, Textilien) adsorbiert und im wesentlichen durch sekundäre Wechselwirkungen wie van der Waals-Kräfte fixiert, ►Abschnitt 6.1.4. Diese Wechselwirkungen sind zwar im Großen schwach, aber in den molekularen Dimensionen des Farbstoffs stark.

Durch *Verlackung* (►Abschnitt 2.6) können auch einige Farbstoffe zum Malen verwendet werden: sie werden aus der Lösung durch Zugabe eines Metallsalzes als schwerlösliche Niederschläge gefällt und gewinnen so Stofflichkeit. Ist der Trägerkörper Tonerde oder Kreide, erhalten wir Lasurpigmente, da der weiße Träger aufgrund seines geringen Brechungsindex in den meisten Bindemitteln durchsichtig ist. Bedeutende Beispiele von Lacken sind Karminrot (Aluminiumlack der wasserlöslichen Karminsäure aus Cochenille-Läusen) und Krapplack (Aluminiumlack des Alizarins aus Krappwurzeln).

1.5 Physikalische Grundvorgänge, Spektren

Um zu verstehen, was die eigentliche Aufgabe des Chemikers beim Hervorbringen von Farbe ist, müssen wir wissen, was Farbe überhaupt entstehen läßt. Wir betrachten dazu den grundlegenden Vorgang der Absorption von (sichtbarer) Strahlung durch einen (farbigen) Körper näher, bevor wir uns in ►Abschnitt 1.6 den physikalischen Grundlagen zuwenden.

Dieser Vorgang, dem die Malerei ihre Existenz verdankt, ist in ►Abbildung 1.3 dargestellt. Er beruht darauf, daß durch die Einstrahlung von Licht mit einer geeigneten Wellenlänge λ bzw. der Frequenz ν oder der Kreisfrequenz ω Elektronen einer Verbin-

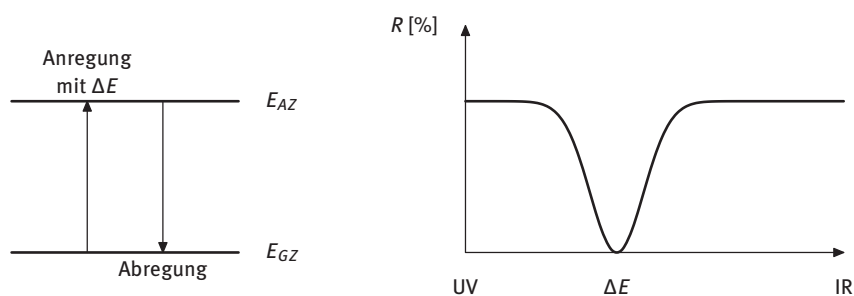


Abb. 1.3: Grundprinzip der Absorption, das von weißem Licht durchstrahlte Material weist zwei Energieniveaus auf. Links: durch Einstrahlung von Licht der Frequenz ν und der Energie $h\nu$ werden Elektronen vom Grundzustand mit der Energie E_{GZ} in den angeregten Zustand mit der Energie E_{AZ} überführt. Es muß gelten $\Delta E = E_{AZ} - E_{GZ} = h\nu$.

Rechts: die Energie $h\nu$ „fehlt“ im Reflexionsspektrum und erscheint als Absorptionsbande.

derung von einem Energieniveau E_{GZ} in ein höher liegendes Energieniveau E_{AZ} überführt werden können. Die zur Überführung entnommene Energie $\Delta E = h\nu$ „fehlt“ im Reflexionsspektrum und tritt als Absorptionsbande in Erscheinung. Liegt die Wellenlänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (VIS-Bereich), erscheint uns die Verbindung farbig. Energie und Wellenlänge stehen dabei im Zusammenhang

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega}, \quad \Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi}\omega = E_{AZ} - E_{GZ} \quad (1.1)$$

Im Reflexionsspektrum geben wir die Reflektion $R(\lambda)$ an, d. h. den Bruchteil oder Prozentsatz an eingestrahltm Licht der Wellenlänge λ . $R(\lambda)$ bewegt sich zwischen 0 % (totale Absorption, ideales Schwarz) und 100 % (totale Reflexion, d. h. überhaupt keine Absorption, ideales Weiß).

1.5.1 Emissionsfarben

Der erste Grundtyp eines Spektrums enthält einen einzelnen, mehr oder weniger scharf ausgeprägten Peak ► Abbildung 1.4. Ein solches Spektrum kann entstehen, indem ein selbstleuchtender Körper Licht bestimmter Wellenlänge ausstrahlt, was in der Malerei nicht der Fall ist, bei einer Videoinstallation dagegen sehr wohl. Es wird die Farbe wahrgenommen, die der Wellenlänge des Peaks entspricht, im Beispiel Blau oder Gelb. Je schärfer der Peak, desto reiner ist die Farbe, wie im Beispiel am scharfen Gelb-Peak im Vergleich zum breiten Blau-Peak gezeigt. Ist der Peak im sichtbaren Bereich sehr breit, ähnelt das Ergebnis mehr und mehr weissem Licht, die Farbe ist blaß und wenig ausgeprägt.

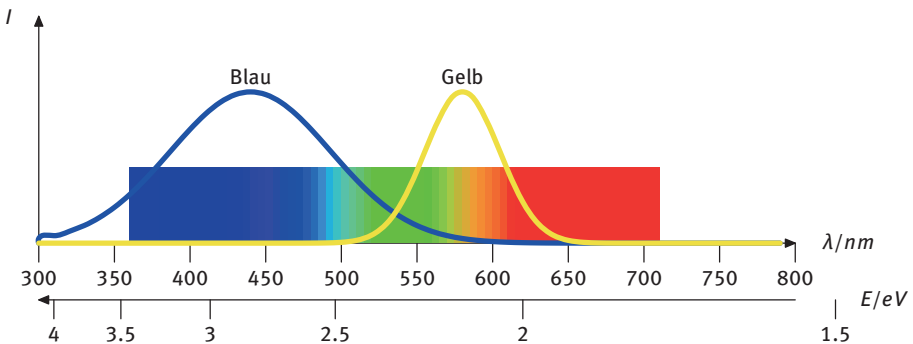
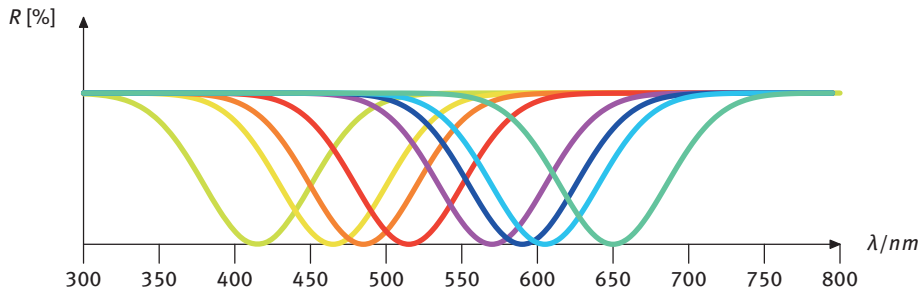


Abb. 1.4: Ideales Emissionsspektrum einer selbstleuchtenden Verbindung, aufgetragen ist die Intensität I in der sichtbaren Farbe. Die wahrgenommene Farbe entspricht der Wellenlänge λ des Peaks. Je geringer die Halbwertsbreite des Peaks ist, desto reiner erscheint der Farbton (hier Gelb). Zu sehen ist auch der reziproke Zusammenhang zwischen Energie $h\nu$ der Strahlung und der Wellenlänge λ . Farbwahrnehmungen und Wellenlängenbereiche sind Richtwerte.

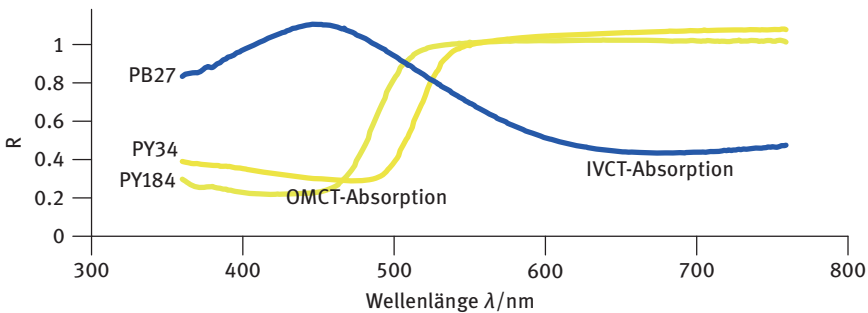
Eine Verbindung, die ein solches Spektrum zeigt, kann alle Farben des Regenbogens aufweisen, wie die Abbildung zeigt, vor allem die Hauptfarben Violett (420 nm), Blau (460 nm), Grün (525 nm), Gelb (575 nm), Orange (600 nm) und Rot (650 nm). Die Angabe von Wellenlängen ist als Richtwert zu nehmen, da der genaue Farbeindruck stark von der genauen Form des Spektrums abhängt.

1.5.2 Absorptionsfarben

Das Gegenstück zum soeben besprochenen Spektrum ist eines, in dem nur Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Das Reflexionsspektrum enthält ein „Loch“ an dieser Stelle, ►Abbildung 1.5. Ein solches Spektrum ist der Regelfall, sobald ein Körper einen durch Licht anregbaren Übergang, eine Absorption, aufweist, wie in ►Abbildung 1.3 gezeigt.



(a) Ideales Reflexionsspektrum, dargestellt in der wahrgenommenen Farbe.



(b) Reales Reflexionsspektrum, normiert auf eine beliebige Einheit. Der IVCT-Übergang im Preussischblau (PB27) führt zu einer intensiven und breiten Absorption im gelbroten Spektralbereich und zur komplementären, also blauen Farbe des Pigments. OMCT-Übergänge in Vanadiumgelb (PY184) und Chromgelb (PY34) führen zu intensiven und breiten Absorptionen im blauen Spektralbereich und damit zur komplementären, gelben Farbe der Pigmente.

Abb. 1.5: Reflexionsspektrum eines Pigments mit einzelner Absorptionsbande.

Der Farbeindruck eines solchen Spektrum wird durch die Mischung des restlichen Lichts bestimmt. Sie zeigt die Komplementärfarbe zu der Farbe, die der Wellenlänge des Peaks entspricht. Absorbiert ein Körper Licht von 590 nm, so entspricht dies gelbem Licht, der Farbeindruck dieses Körpers ist Blau, wie ►Tabelle 1.13 zeigt.

Tab. 1.13: Zusammenhang zwischen absorbierter Wellenlänge λ_{\max} , der Farbe der korrespondierenden Emission, und der wahrgenommenen Farbe [191, Kap. 34]. Ein rein grüner Farbeindruck kann nur schwer entstehen.

Farbe für λ_{\max}	λ_{\max}/nm	Farbwahrnehmung	Energie/eV
Purpur	380–430	Gelbgrün	3,26
Blau	430–480	Gelb	2,75
Zyanblau	480–490	Orange	2,57
Blaugrün	490–500	Rot	2,52
Grün	500–560	Magenta	2,33
Gelbgrün	560–580	Violett	2,17
Gelb	580–595	Blau	2,13
Orange	595–605	Zyanblau	2,11
Rot	605–750	Blaugrün	2,04
Magenta	750–770	Grün	1,65

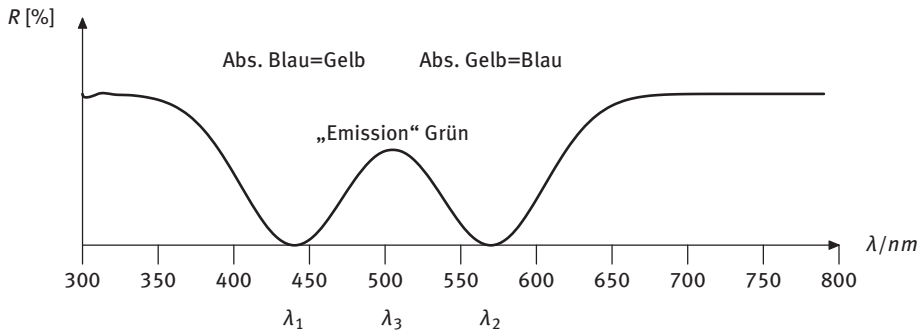
Verbindungen, die einen Absorptionspeak aufweisen, können alle Farben von Gelbgrün über Violett bis Blaugrün annehmen bis auf Grün selber, ►Abbildung 1.5(b) zeigt dies für Chromgelb und Preussischblau als reale Endpunkte dieser Farbreihe. Beachten Sie, daß bei Absorptionserscheinungen die Farbe komplementär zum Beispiel der blauen und gelben Emissionsfarben (►Abbildung 1.4) ist!

Ein rein grüner Farbeindruck entsteht nur durch die Kombination von zwei Absorptionsbanden im Gelb- und Blaubereich (etwa durch die bekannte Mischung von Blau und Gelb), was für das chemische Design von Pigmenten große Bedeutung hat. [9, ch. 7, app. D] enthält eine Anzahl Reflexionsspektren für wichtige Farbpigmente.

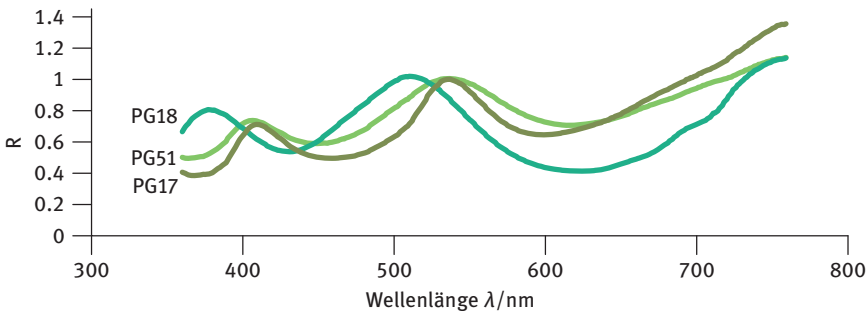
Multiple Absorptionsbanden

Farbmittel weisen in der Praxis mehrere Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich und vor allem im angrenzenden UV-Bereich auf. Die resultierende Farbe ist dann nicht mehr einfach vorherzusagen. Wir können aber einen wichtigen Sonderfall betrachten, der den beschriebenen Grünton hervorbringt.

Zwei Absorptionsbanden werden so platziert, daß sie Licht höherer und niedrigerer Wellenlänge absorbieren und im dazwischenliegenden Bereich keine Absorption stattfindet, also ein „Reflexionspeak“ entsteht. ►Abbildung 1.6 zeigt, daß die beiden Absorptionsbanden um λ_1 und λ_2 herum, die selber nicht im VIS-Bereich liegen müssen, einen „Peak“ um λ_3 hervorbringen.



(a) Ideales Reflexionsspektrum.



(b) Reales Reflexionsspektrum, normiert auf eine beliebige Einheit: Lindgrün oder Viktoriagrün (PG51), Smaragdgrün oder Chromoxidgrün feurig (PG18) und Chromoxidgrün stumpf (PG17). Ein Mechanismus zur Erzeugung mehrfacher Absorptionen wird für die Chromoxidpigmente in ►Abschnitt 2.3.4 besprochen.

Abb. 1.6: Reflexionsspektrum eines Pigments mit zwei Absorptionsbanden zur Erzeugung eines grünen Farbeindrucks durch doppelte Absorption im blauen und roten Bereich.

Einfluß der Halbwertsbreite

Der Farbeindruck ist neben der Absorptionswellenlänge auch von der Halbwertsbreite der Absorptionsbande abhängig. Eine schmale Absorptionsbande ist reinfarbiger (höhere Chroma) als eine breite Bande. Sie ist aber auch schwächer farbig, da nur ein geringer Anteil des weißen Lichts absorbiert wird. Ein Beispiel ist Didym-Glas (Neodym-Praseodym-Glas), das eine Bande mit ca. 30 nm Breite im Gelbbereich aufweist und bläulich erscheint. Im Gegensatz dazu ist die Bande im intensiv blauen Kobaltglas ca. 200 nm breit.

Steigern wir die Halbwertsbreite so weit, daß große Teile des VIS-Bereichs überdeckt werden, verliert sich der Farbeindruck zunehmend, es treten dunkle Farben auf. Breite Absorptionsbanden im Gelben wirken blauschwarz, solche im Blaubereich führen zu braungrauen Tönen.

Einfluß der Intensität

Eine weitere Beeinflussung des Farbeindruck erfolgt durch die Intensität der Absorptionsbande. Bei geringer Intensität (z. B. durch geringe Konzentration des Farbmittels) wird der Farbeindruck im wesentlichen von der zentralen Absorptionswellenlänge bestimmt, die Absorptionsintensitäten der benachbarten Wellenlängen liegen unter der Wahrnehmungsschwelle des Auges. Bei höherer Intensität ist dies nicht mehr der Fall, wir beginnen, zunehmend die Absorption der Nachbarwellenlängen wahrzunehmen, was zu einer Farbtonverschiebung führt.

Ein gutes Beispiel finden wir bei gelben Farbstoffen. In geringer Konzentration der Lösung ist nur eine Absorption im Blauen wahrnehmbar, wir sehen eine gelbe Lösung. Bei höherer Konzentration (Extremfall: Farbstoff als Pulver) intensiviert sich der Absorptionspeak und wird auch an der Basis breiter, sodass zunehmend auch violette und grüne Anteile des Lichts wahrnehmbar absorbiert werden. Der Eindruck der konzentrierten Lösung oder des Pulvers ist orange.

Wenn die Intensität der Absorption sehr hoch ist, wird der Peak so breit, daß im gesamten VIS-Spektrum merkliche Absorption auftritt und zu einem braunen oder gar schwarzen Farbeindruck führt. Tatsächlich besitzen die intensivsten organischen Farbstoffe als Feststoff oder unverdünnt fast schwärzliches Aussehen. Auch viele oxidische Mineralien werden dunkelbraun gefärbt, weil eine sehr intensive Absorption im nahen UV-Bereich auftritt (Charge Transfer-Übergang vom Sauerstoff zum Metall). Deren langwellige Flanke reicht bis in den sichtbaren Bereich und löscht violette, blaues und grünes, teilweise auch gelbes Licht, sodaß nur schwaches Gelb und Rot übrigbleibt. Ein weiterer Effekt tieffarbiger Pigmente ist das Auftreten eines metallischen Schimmers, Bronzieren genannt, ►Abschnitt 1.6.7 auf S. 64.

1.5.3 Farbe durch Absorption an Kante

Bei Halbleitermaterialien beobachten wir Reflexionsspektren, die idealisiert bei einer bestimmten Wellenlänge von vollständiger Absorption zu vollständiger Reflexion wechseln. Je steiler die entstehende Kante, desto reiner ist die Farbe. Der Farbeindruck entspricht der Mischfarbe des reflektierten Teilspektrums und reicht von Schwarz (Kante liegt im UV, kein Licht wird reflektiert) über Braun, Rot und Gelb zu Weiß (Kante liegt im IR, sodass eine Totalreflexion vorliegt). In ►Abbildung 1.7 sind Beispiele für verschiedene Kantenlagen gezeigt, ebenso die resultierenden Farben der Pigmente (Titanweiß weiß, Cadmiumgelb, -orange und -rot gelb bis rot).

1.5.4 RGB- und CMY-Primärfarben, Tristimulus-Theorie, Metamerie

Die in ►Abschnitt 1.5.1 angesprochenen Emissionsfarben erlauben es, „alle“ Farben nur durch die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau zu ermischen. Das Verfahren wird *additive Farbmischung* genannt und war seit Jahrzehnten in Farbfernsehgeräten und