

Historische und moderne Pigmente in der Denkmalpflege



Robert Linke



Naturwissenschaftliche Untersuchung

Zeitliche Zuordnungen in Zusammenwirken mit schriftlichen Quellen
und Bauforschern

Infos zur Kunsttechnologie

⇒ chronologische und/oder geographische Zuordnungen

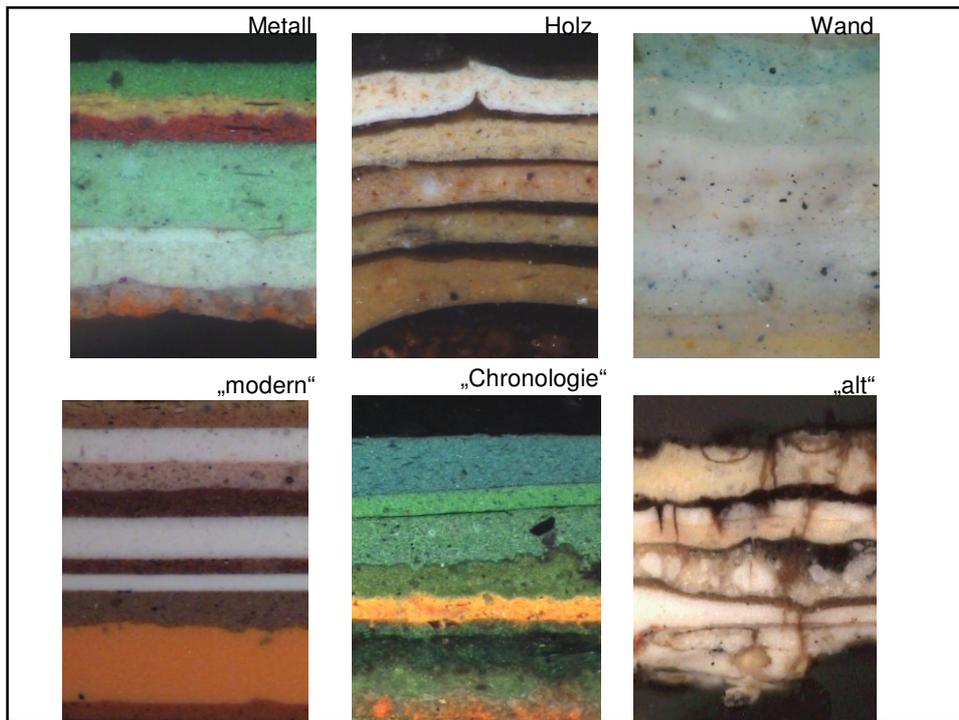
Pigment- und Bindemittelveränderungen

Anstrichtechnik (im System bleiben)

Farbreste finden, wo offensichtlich nichts mehr vorhanden ist

Befundung des Trägers (Salze etc.)





„Denkmal ist Kunstwerk plus Zeit.“
(Ernst Bacher 1985)

Steyr, Kirchengasse 4,
um 1720 – 2.H.18.Jh. – 1.H.19.Jh. – 2.H.19.Jh.

The block contains a painting of a man in colorful, ornate robes holding a large wooden beam. To the right of the painting is a quote: „Denkmal ist Kunstwerk plus Zeit.“ (Ernst Bacher 1985). Below the quote are four architectural drawings of a building facade, labeled I, II, III, and IV, showing different stages or styles of the building's design. The drawings are detailed line drawings with some color highlights in yellow and green. Below the drawings is the text: Steyr, Kirchengasse 4, um 1720 – 2.H.18.Jh. – 1.H.19.Jh. – 2.H.19.Jh.



Wien 1, St. Stephan, Epitaph, Öbergszene



Fotos: Hans Nimmrichter, BDA

Azurit II
Azurit I
Azurit I mit Vergrünung
Miniumgrund
Stein

Rechter Apostel Kleid

Inscriptafel

Smalte
Azurit fein
Staub
Azurit grob
Miniumgrundierung
Stein

Wolke unter den Schriftband

11) Patina
10) Patina
9) Patina
8) Patina
7) Patina
5) Patina
3) Patina
2) Patina
Staub

Rechter schlafender Apostel, Mantel bei Saum mit Gelb- und Rottönen

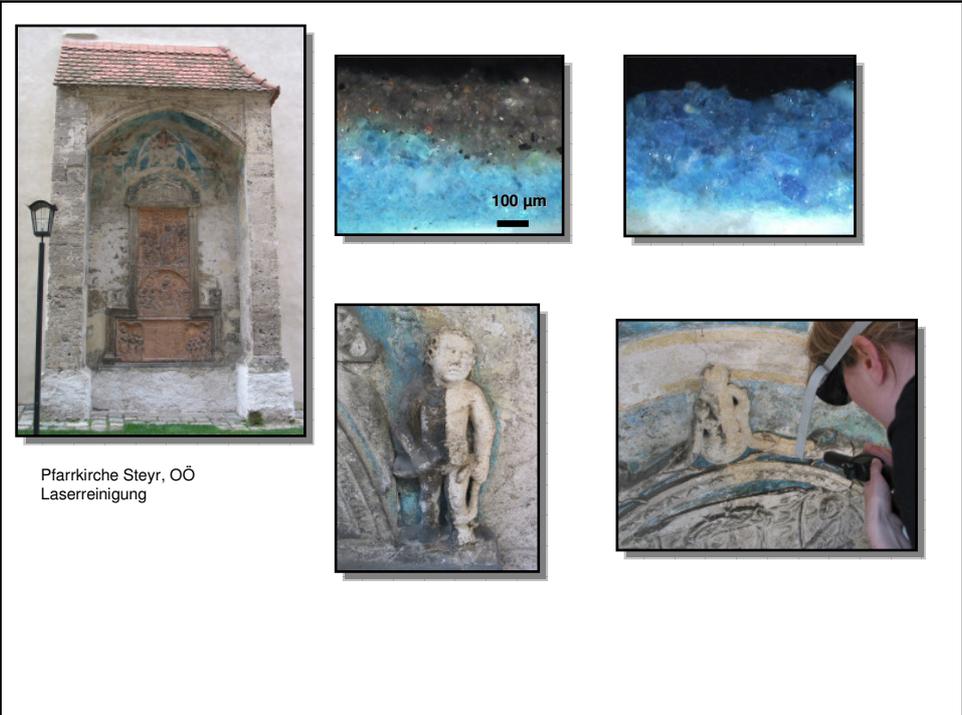
Inkarnat



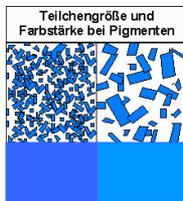
Fotos: Hans Nimmrichter, BDA



Fotos: Hans Nimmrichter, BDA



- Bindemittel schränkt Auswahl des Pigments ein
z.B. für Kalk oder Wasserglas: alkalibeständige Pigmente
- Bindemittel hat Einfluss auf die Farbwirkung des Pigments
Poröse Anstriche (Kalk, Silikat): matt, hell
Ölanstriche: farbtensiver (Tiefenlicht durch Umschließung des Pigments)
- Beständigkeit gegenüber Verwitterung
Angriff durch saure Luftschadstoffe:
basische Pigmente (Kalk, Bleiweiß)
säureempfindliche Pigmente (Ultramarin)
lichtempfindliche Pigmente: org. Farbstoffe



weiße Pigmente

Bleiweiß
Permanentweiß (Schwerspat)
Zinkweiß
Titanweiß

Verwendung ab

Altertum
1830
1834
1938



blaue Pigmente

Azurit
Indigo (natürlich)
Ultramarin (natürlich)
Smalte
Preußischblau (künstlich)
Coelinblau
Cobaltblau
Ultramarin (künstlich)
Phtalocyaninblau
Manganblau

Altertum
Altertum
11. Jhdt.
Ende 15. Jhdt.
1704
1805
1777
1826
1935
1935



Grüne Pigmente

Grüne Erden
Malachit
Grünspan
Schweinfurter Grün
Kobaltgrün
Chromoxydgrün

Altertum
Altertum
Altertum
1805
1830
1830er



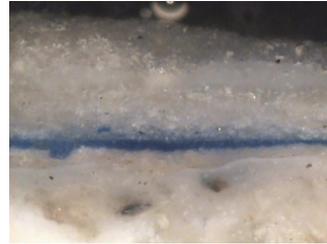
Natürlicher Ultramarin (Lapislazuli)

ungiftig
lichtecht
alkalifest
nicht säurefest
in allen Techniken verwendbar
seit Altertum verwendet, (zeitweise mit Gold aufgewogen)
stirbt in Gotik und Renaissance aus (nur bei „Importware“)
wieder ab 1700 in Österreich (v. a. Madonnenmäntel!)

Ab 1829 künstlicher Ultramarin

Ultramarinkrankheit:

Durch Reaktion mit Säuren wird H_2S freigesetzt und das Pigment färbt sich braun.



Wien 1, Völkerkundemuseum, Wand, Innenraum



Fotos: Wikipedia, links natürlich, rechts synthetisch



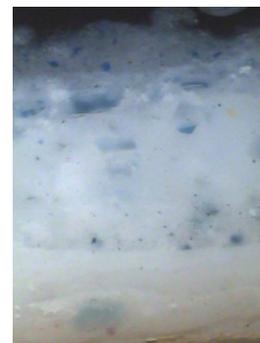
Wien 13, Schloß Schönbrunn, Napoleonzimmer

Smalte

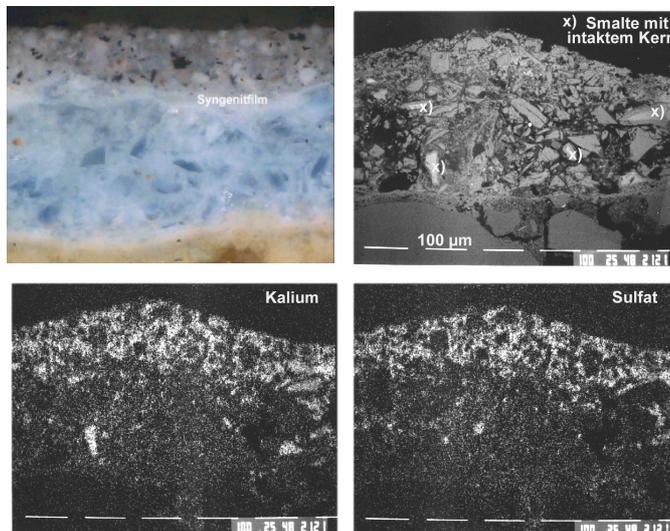
- ab Altertum bekannt, in Europa ab 15. Jhdt nachgewiesen
- mit allen Bindemitteln verträglich (vorwiegend Öl und Kalk)

Entfärbung bei Smalte

- Kaliumverlust durch saures Öl
- Kann abgepuffert werden, zB. durch Bleiweiß
- In Wandmalerei: Kaliumverlust durch SO_2 -Angriff bzw. Vergipsung
- Kalium bildet an Oberfläche K_2SO_4 -Kruste
- Wenn Smalte Pb enthält, ist es gegen Korrosion stabil und damit gegen Entfärbung



Smalte



Wien 9, Palais Liechtenstein, Herkulesaal, Deckenmalerei, A. Pozzo 1707/08

Fotos: Dr. Richard

PIGMENT - BINDEMITTELVERTRÄGLICHKEIT

	Farbpulver	Kalkfarbe	Leimfarbe	Tempera	Ölfarbe	Mikro
<u>Smalteblau</u> seit Ende 15. Jhdt.						
						Sogen. Smaltekrankheit
<u>Preußischblau</u> seit 1704						

Smalte

Restaurierung 1966-67

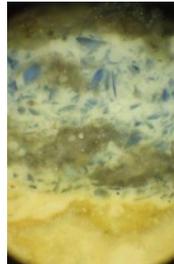
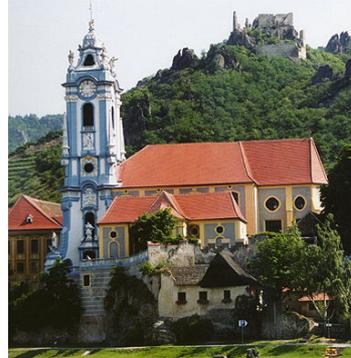


Foto: H. Paschinger

Restaurierung 1985-86

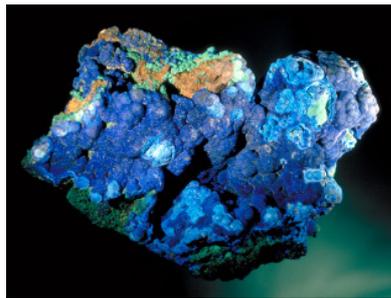


1mm Silikatfarbe als Volltonfarbe
Farbwirkung geht verloren

Dürnstein, NÖ, Ehem. Augustiner Chorherrenstift
Turm von Matthias Steini und Josef Munggenast

Orig. Barockfassung: hellblauer, Bleiweiß-Smalte Anstrich von 1733

Azurit (Bergblau)

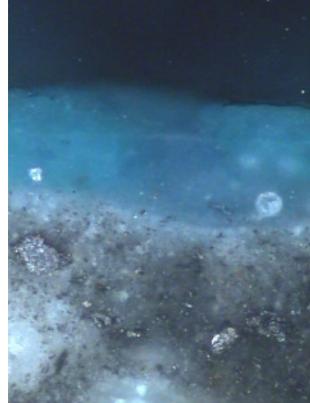


Azurit: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Malachit: $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$



Agricola: de re metallica

Zwettl, NÖ, Stiftskirche
Seitenschiff, Decke, Azuritfassung mit Unterlegung



Padua, Arena Kapelle
Giotto: 1303-1306

Azurit

seit der Antike
beständig in Öl, Tempera und Kalk

Mögliche Veränderungen:

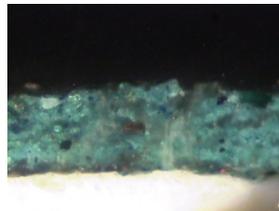
- 1) **Sulfidschwärzung** mit H_2S (Kasein)
 $Cu(OH)_2 + H_2S \rightarrow CuS + 2 H_2O$
 $CuCO_3 + H_2S \rightarrow CuS + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow$

- 1) **Azuritvergrünung:**
 Azurit: $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
 Malachit: $Cu_2(CO_3)(OH)_2$
 Chem. Bedingungen dafür noch nicht geklärt,
 Feuchtigkeit jedenfalls Voraussetzung, hat
 nicht zu tun mit einer evtl.
 Kalkunverträglichkeit.
 (nicht verwechseln mit Vergrünung durch
 Bindemittelgilbung!)

- 3) Bildung von *basischen Kupferchloriden*:
 Atacamit: $Cu_2Cl(OH)_3$
 Paratacamit: $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_3$



Gurk, Ktn, Dom, Wandmalerei



basische Kupferchloride:

Atacamit: $Cu_2Cl(OH)_3$
 Paratacamit: $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_3$

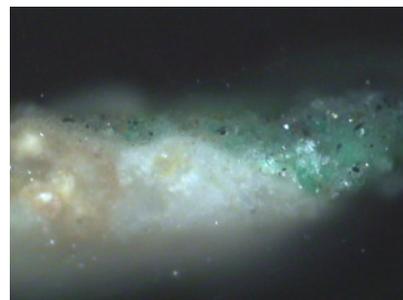


Wien 1, Michaelerkerche, WM

Foto: Ivanovskis



Foto: Ivanovskis



Eisenoxidpigmente



from wikipedia, www.iconofile.com
credit holder

Großes Farbspektrum

Prinzipiell:

Gelber Ocker: FeO(OH) in unterschiedlichsten
Modifikationen (Goethit, Lepidocrocit,...)

Roter Ocker: Fe_2O_3 (Hämatit) in unterschiedlichsten
Modifikationen

Zahlreiche Mischformen mit Si

Bsp: Stift Melk

Brandverfärbung (gelber \rightarrow roter Ocker)



Eisenoxidpigmente

Schönbrunner Gelb \neq Schönbrunner Gelb



Canaletto: Ansicht des Hauptschlusses

Sondertechnik: Eisensulfat (FeSO_4)

Kalk mit grünem Eisensulfat einfärben.
Durch Fällung und Oxidation entsteht gelbes
Eisenoxidhydroxid (FeO(OH))

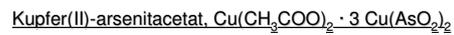
Vereinzelt in Skandinavien eingesetzte Technik

(Nachteil: bringe Sulfat in den Kalk ein)



Schweinfurter Grün

(Pariser Grün, Patentgrün, Kaisergrün, Wiener Grün, Kasseler Grün, Neuwieder Grün, Berggrün, Scheelesches Grün Mitisgrün)



Schweinfurter Grün fand im 19. Jahrhundert als Malerfarbe Verwendung. Es wurde wegen seiner Farbtintensität und Lichtechtheit geschätzt, allerdings war seine Giftigkeit schon früh bekannt. Der Ausdruck Giftgrün geht auf Schweinfurter Grün zurück. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts bis etwa zur Mitte des 20. Jahrhunderts wurde es als eines der ersten Pflanzenschutzmittel eingesetzt.

Im Jahre 1805 entdeckte der österreichische Techniker Ignaz Edler von Mitis (1771–1842) ein Fällungsprodukt, das nach ihm Mitisgrün genannt wurde. Erstmals hergestellt wurde Schweinfurter Grün um 1805 in Wien. Die erste industrielle Fertigung von Mitisgrün fand im unterfränkischen Schweinfurt durch den Industriellen Wilhelm Sattler statt, das Produkt wurde nach diesem Fabrikationsort benannt. 1814 wurde die Produktion nach Schonungen im Landkreis Schweinfurt verlegt. Das Pigment kam unter einer Vielzahl von Namen in den Handel, etwa 80 sind bekannt.

Den Nachweis der giftigen Wirkung von mit Schweinfurter Grün bedruckten Tapeten veröffentlichte erstmals der Merseburger Arzt Carl von Basedow im Jahre 1844. Er zeigte, dass ein bestimmter Pilz (*Penicillium brevicaulis*) aus leimgebundenem Schweinfurter Grün organische Arsenverbindungen freisetzt, die über die Atemluft zu Vergiftungen führen. 1882 wurde Schweinfurter Grün als Farbe in Deutschland verboten, Verbote galten seit 1887 für die Verarbeitung in wässrigen Bindemitteln und in Pastell. Später wurde es jedoch als Insektizid und als Algen-Schutzanstrich für Schiffe verwendet.

F. Höring, M. Koller, H. Paschinger: Vorsicht Schweinfurtergrün!, Restauratorenblätter 15, 1994, 10-11



Foto: P. Schicht, BDA

Wien 1, Bankgasse, Palais Liechtenstein, Stuckdecke mit Schweinfurtergrün

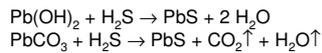


Bleiweiß

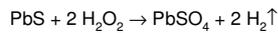
(Bleihydroxycarbonat, basisches Bleicarbonat, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$)

Säureempfindlich, in Ölfarben gut vor Verwitterung geschützt
fallweise auf Naturstein
In Kalk und Wasserglas nicht beständig (nicht alkalifest)
Grundsätzlich seit 1989 EU-weit verboten, Ausnahme für Restaurierungen

1. Verschwärzungsreaktion:



Redoxreaktion:

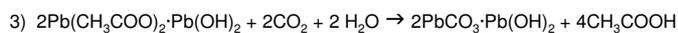
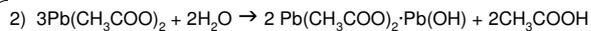
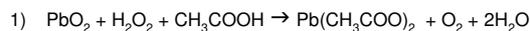
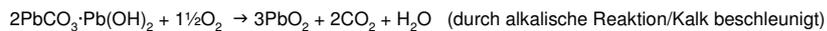


Da PbSO_4 farblos (weiß) ist, wird das ursprüngliche optische Erscheinungsbild von Bleiweiß wieder hergestellt.

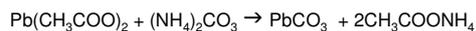
Bleiweiß

(Bleihydroxycarbonat, basisches Bleicarbonat, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$)

2. Verschwärzungsreaktion:



Reaktionen 2) und 3) sind eher Wunschgedanke und laufen freiwillig nicht sehr gut ab.
Eine Anwendung von Ammoncarbonatkompressen ermöglicht zumindest eine Umwandlung zu farblosem Bleicarbonat:



5-10% H_2O_2 / 1-2% HAc



Lit:
M. Matteini, A. Moles: ICOM 6th Triennial Meeting 1981, 81/15/1-3
M. Koller, H. Leitner, H. Paschinger: Reconversion of altered lead pigments in alpine mural paintings, *Studies in Conservation* 35 (1990), 15-20

Minium (=Mennige, Bleirot), Pb_3O_4

Mennige wurde bereits von den Römern als färbender Stoff unter den Sand der Zirkusse gemischt, um die blutigen Spuren der dort stattfindenden Kämpfe unsichtbar zu machen. Beim Triumphzug war das Gesicht des Triumphators mit Mennige rot gefärbt, eine Praxis, die in der Antike auch bei Götterstatuen Verwendung fand. Seit der Antike wird es auch als Pigment in Malerfarben verwendet. Seine Verwendung in der Buchmalerei – Mennige wird im lateinischen minium genannt – soll den Begriff Miniaturen geprägt haben.



Fotos: Wikipedia

Mennige kann durch gezielte Oxidation von Bleiweiß oder Bleigelb bei 480 °C erzeugt werden. Die erste fabrikmäßige Herstellung erfolgte schließlich in Venedig im 16. Jahrhundert. Die erste industrielle Herstellung in Deutschland erfolgte im Jahr 1687 in der Nähe von Hannover, später wurde es vorwiegend im Rheinland und in Nürnberg-Erlenstegen hergestellt. Der Wortname Mennige soll aus dem Arabischen abgeleitet sein: „Men neki“, was „Roter Staub“ bedeutet.



?



Graz, Opernhaus.
Fotos und Restaurierung Mag. Georg Kolmanitsch



Als Rostschutzanstrich erst um 1850 verwendet (Patent)



Wien 14, Hadikpark, Denkmal Franz Xaver Mayer, Eisen gefasst 1853



Fotos und Restaurierung: Georg Kolmanitsch



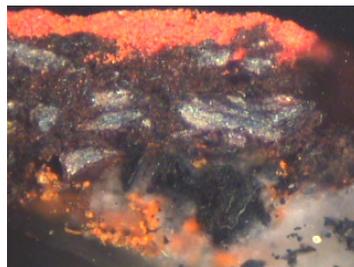
Minium (=Mennige, Bleirot)



Miniumschwärzung:

a) $Pb_3O_4 \rightarrow PbO_2$ (durch alkalische Reaktion /Kalk)
(nur mit Retusche „behebbar“)

b) $Pb_3O_4 \rightarrow PbS$



Schloß Freisaal, Sbg, Wandmalerei

Titanweiß, TiO₂

- höchster Brechungsindex unter den Weißpigmenten und verfügt somit in allen Bindemitteln über eine außerordentliche Deckkraft
- höchster Reflexionsgrad des auffallenden Lichts und ist somit das „reinstweiße“ aller Pigmente.
- ungiftig
- bindemittel-, pigment- sowie lichtecht
- temperaturbeständig
- billig
- dunkelt nicht (keine Reaktion mit Umweltschadgasen)

-ab ca. 1920er (Lefranc und Bourgouis)

-ab 1934 (Winsor and Newton)

3 Kristallformen: Rutil, Brookit, Anatas Dichte: Rutil > Brookit > Anatas

bis 1938 Anatas (Farbveränderungen beobachtet)

ab 1938 Rutil

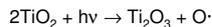
Weite Verbreitung erst ab ca. 1950

Heute ist Titanweiß das verbreitetste Weißpigment mit ca. 50 % der weltweiten gesamten Pigmentproduktion.

Titanweiß, TiO₂

Photoaktivität von TiO₂:

Bei Belichtung von Abmischungen mit organischen oxidierbaren Stoffen (z.B. Farbkörpern) tritt Bleichung auf.



Der dabei gebildete atomare Sauerstoff wirkt stark oxidierend (bleichend) auf andere Substanzen.

Erklärung:

TiO₂ fungiert als Halbleiter, es bildet sich bei UV/VIS-Einstrahlung ein Potential von 2,9V aus.

Folgen:

Bindemittel (Kunststoff) wird abgebaut → Farbe kreidet

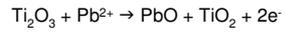
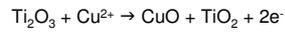
Organische Pigmente können gebleicht werden.

Heute von den Herstellern weitgehend in den Griff bekommenes Problem



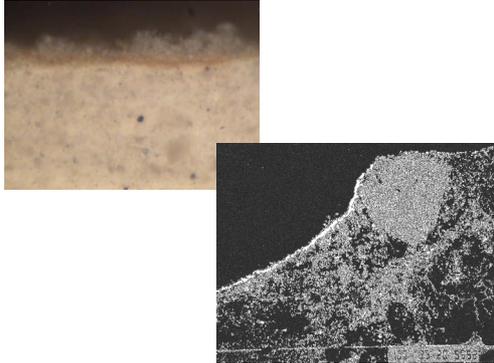
Titanweiß, TiO₂

weiteres beobachtetes Phänomen:



- dunkle Verfärbungen an Fassaden an (ursprünglich grünen) Kupferabrinnsuren.

- dunkle Verfärbungen von Bleiabrinnsuren



Pfarrkirche Weyer, OÖ

1992 KEIM Granital, Ocker 1995 organisches Pigment



www.keimfarben.de

Organische Pigmente

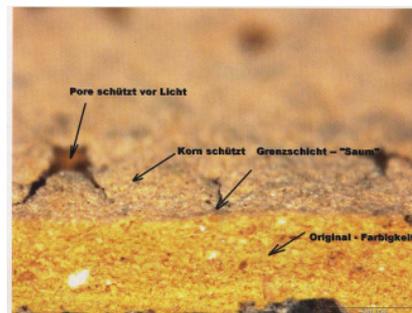


Foto: Ingo Rademacher, Restauo Extra: KEIM-Farbe Werbebroschüre

organische Farbstoffe durch „Verlackung“ = Fällung

mit Alaun und Soda auf neutral-weiße Tonerde (z.B. Kaolin)

- pflanzlicher Herkunft (z.B. Safran, Gelbwurz, Krapplack, Rothölzer)
- tierischer Herkunft (z.B. Purpur, Karminrot, Indischgelb)

Curcume
(Gelbwurz)

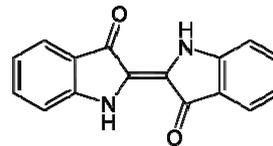
aus Blackwells
Kräuterbuch



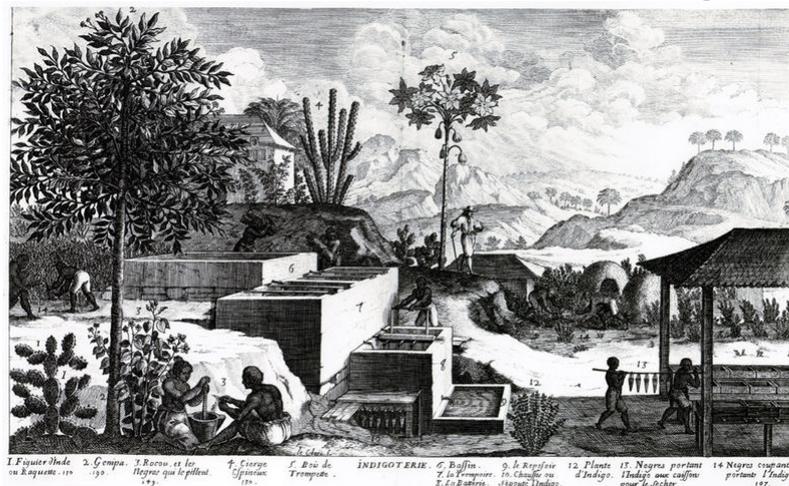
Krapprot
(Färberwurz)

synthetische Farbstoffe - 1865 erste Farbsynthese (Mauvein) –
Besonders rote Azofarbstoffe, Anilin- oder Teerfarbstoffe

Indigo



Arbeitsschritte einer Indigoterie 1767:



Indigo

Indigo kann pflanzlich aus der indischen Indigopflanze oder dem einheimischen Färberwaid gewonnen werden. Als Ersatz für Indigo wurde von amerikanischen Siedlern der Bastardindigo (*Amorpha fruticosa*) für das Blaufärben benutzt. Heute wird Indigo noch in Brasilien und El Salvador kultiviert. Man nutzt die farbstoffreichen Arten *Indigofera arrecta* und *I. sumatrana*.

Die Pflanzen enthalten jedoch kein Indigo, sondern Indican, das zunächst durch Gärung in Indoxyl umgewandelt werden muss. Durch anschließende Oxidation an der Luft entsteht aus dem gelben Indoxyl der blaue Indigo (Küpfenfärberei).

Die Gewinnung aus der Indigopflanze lässt sich bis ins Altertum nachweisen. Bereits in vorchristlicher Zeit findet sich *Indigofera* in Indien und Ostasien, auch im Orient. Der Färberwaid wurde im Mittelmeerraum bereits in der Antike zum Färben genutzt.

1878 gelang erstmals die vollsynthetische Herstellung von Indigo aus Isatin durch den deutschen Chemiker Adolf von Baeyer. Die Baeyer-Synthese erwies sich als wirtschaftlich unrentabel, weshalb der Chemiker Karl Heumann die bedeutende Heumann-Synthese entdeckte. Der Chemiekonzern BASF und die Hoechst AG patentierten und entwickelten die Formel weiter zur Heumann-Pfleger-Synthese, wobei Indigo-Ausbeuten von bis zu 90% erzielt werden konnten. In beiden Fällen entsteht Indoxyl, was durch Luftsauerstoff zu Indigo oxidiert.

Seit 1897 wird synthetischer Indigo kommerziell vertrieben und hat die Indigoproduktion aus pflanzlichen Rohstoffen fast völlig verdrängt. Die Vorteile der synthetischen Indigogewinnung sprechen für sich: farbkraftigere Ergebnisse, eine leichtere Dosierung, keine Ernteabhängigkeit und keine wechselnden Farbqualitäten.



Bsp.: Stuckmarmor, Melk



Foto: Wikipedia, Pigmentmarkt in Goa, Indien

Farbkartensysteme

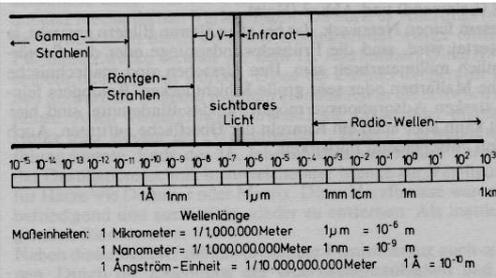


RAL



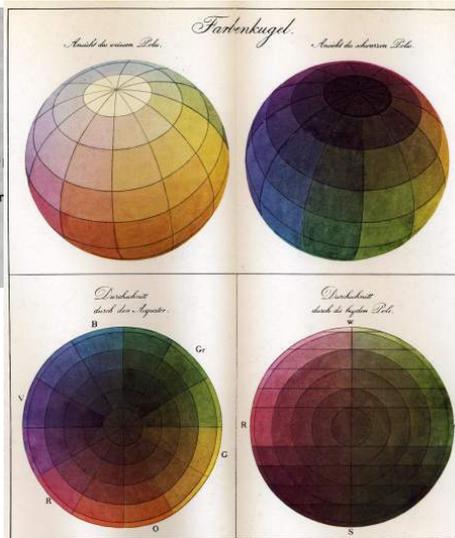
NCS

FARBE: Physikalisch
elektromagnet. Spektrum ca. 400 – 700 nm



DIN-Spektrum

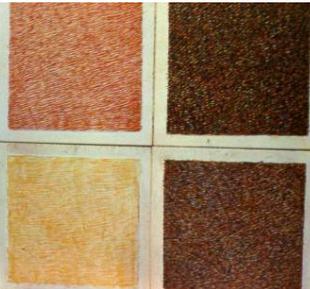
Isaak Newton um 1680:
Spektralfarben
(=Lichtfarben –
Glasprisma,
Regenbogen)



Runge: Farbenkugel, Hamburg 1812

FARBENMISCHUNG

1. additive (optische) Mischung:
im Auge des Betrachters (Summe=Weiß)
z.B. Glasmalerei, Lasur, Pointillismus
2. subtraktive Mischung:
auf der Palette (Summe=Schwarz)



additiv-optisch (Glasmalerei - Farbstrich-Retusche)

subtraktiv

Natural Color System

entwickelt vom Scandinavian Colour Institute / Stockholm

4 Grundfarben, sowie weiß und schwarz

Ca. 1300 Farbmuster

NCS $\frac{30}{\text{Schwarzanteil}}$ $\frac{30}{\text{Farbigkeit}}$ - $\frac{Y}{\text{Grundfarbe}}$ $\frac{30R}{\text{Anteil Mischfarbe}}$

Ab 1995 second edition: NCS S 3030-Y30R

