

Entwicklung und exemplarische Anwendung einer Methodik  
zur Untersuchung der schädigenden Wirkung von optischer  
Strahlung an mineralischen Buntpigmenten in  
Bindemittelmatrizen

# Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Dipl.-Phys. Charlotte Verena Feneis, M.Sc.  
geb. am 06.09.1986 in München

Gutachter

PD Dr. H. Leipner  
Prof. Dr.-Ing. S. Steinbach  
Dr.-Ing. Ralf Kilian

Öffentlich verteidigt am 14.10.2020

# Inhaltsangabe

Problemstellung.....	1
1. Ziele der Arbeit .....	4
2. Anorganische Pigmente .....	6
2.1. Geschichte der anorganischen Pigmente .....	6
2.2. Definitionen.....	7
2.3. Physikalische Kenngrößen von Pigmenten.....	9
2.4. Farbigkeit.....	11
2.4.1. Definition Farbe und Farbigkeit von Pigmenten .....	11
2.4.2. Wechselwirkung von Licht an Materie.....	12
2.4.3. Die Streuung.....	14
3. Stand des Wissens über die Schädigungswirkung von optischer Strahlung .....	17
3.1. Definition von Licht und optischer Strahlung.....	17
3.2. Photochemische Prozesse.....	17
3.3. Phänomenologische Beschreibung der Farbveränderung durch den Farbabstand $\Delta E$ .....	20
3.3.1. Der Farbabstand $\Delta E$ .....	20
3.3.2. Die schädigende Bestrahlungsstärke $E_{dm}$ .....	23
3.3.3. Das Reziprozitätsgesetz.....	24
3.3.4. Zusammenhang zwischen Farbveränderung und Bestrahlung.....	25
3.4. Lichtbeständigkeit von anorganischen Pigmenten (in Bindemitteln).....	26
3.5. Konsequenzen aus der Literaturlauswertung für die vorliegende Arbeit .....	28
4. Entwicklung einer geeigneten Untersuchungsmethodik zur Bestimmung der optischen Strahlungsbeständigkeit.....	32
4.1. Versuchsaufbau.....	32
4.1.1. Charakterisierung der untersuchten Buntpigmente.....	32
4.1.2. Probenherstellung .....	34
4.1.3. Bestrahlungssetting .....	37

4.1.4. Klimaparameter .....	40
4.2. Bestimmung der phänomenologischen Farbveränderung .....	40
4.3. Notwendige Grundlagenuntersuchungen.....	43
4.3.1. Verifizierung des Reziprozitätsgesetzes für niedrigintensive optische Strahlung .....	43
4.3.2. Verifizierung der spektralen Objektempfindlichkeit für mineralische Buntpigmente .....	45
4.4. Charakterisierung der Farbabstandskurven.....	49
4.5. Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit.....	53
5. Die Ramanspektroskopie zur Bestimmung molekularer Farbveränderungsursachen.....	58
6. Anwendung und Ergebnisse der entwickelten Untersuchungsmethodik .....	61
6.1. Optische Strahlungsbeständigkeit des Bindemittels Hydroxypropylcellulose .....	62
6.2. Optische Strahlungsbeständigkeit der Pigment-(Bindemittel-)Systeme .....	63
7. Fehlerbetrachtung und Grenzen der Untersuchungsmethodik .....	67
8. Analysemöglichkeiten durch Anwendung der Remissions- und Ramanspektroskopie .....	70
8.1. Am Beispiel von Bleioxidpigmenten .....	70
8.1.1. Remissionsmessung – Ergebnisse und Auswertung .....	70
8.1.2. Ramanuntersuchung – Ergebnisse und Auswertung .....	75
8.1.3. Zusammenfassung .....	81
8.2. Am Beispiel von Arsensulfidpigmenten .....	83
8.2.1. Remissionsmessung – Ergebnisse und Auswertung .....	85
8.2.2. Ramanuntersuchung – Ergebnisse und Auswertung .....	92
8.2.3. Zusammenfassung .....	94
9. Fazit .....	98
10. Ausblick .....	100
11. Zusammenfassung .....	102
Formelzeichenverzeichnis .....	105
Indicesverzeichnis .....	109
Abkürzungsverzeichnis.....	110
Literaturverzeichnis .....	112
Abbildungsverzeichnis.....	128
Tabellenverzeichnis.....	133

Anhang .....	136
Datenblatt der untersuchten Pigmente .....	136
Modifikation der Näherungsfunktion für Farbabstandskurven nach Fischer et al. zur Anwendung an mineralischen Buntpigmenten .....	137
Ermittelte optische Strahlungsbeständigkeit ORS der untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme .....	139
Ermittelte Farbveränderung der untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme im CIE-Lab-Farbraum .....	143
Gemessene Ramanpeaks .....	145
EDX-Messungen der untersuchten Pigmente .....	151
BSE-Aufnahmen der untersuchten Pigmente .....	152
Danksagung .....	154
Lebenslauf .....	155
Publikationen .....	157
Eidesstattliche Erklärung .....	158



# Problemstellung

Alle materiellen Objekte unterliegen mehr oder weniger zerstörerischen Umwelteinflüssen. Als Hauptschädigungsfaktoren sind Schadgase und Smog, biogener Befall, hygrothermische Belastungen und optische Strahlung zu nennen. Um einer Umweltschädigung vorbeugen oder konservative Maßnahmen ergreifen zu können, ist ein umfassendes Wissen über die teilweise sehr komplexen Schädigungsmechanismen notwendig. Dies gilt vor allem für wertvolles Kulturgut, für das eine irreversible Veränderung und ein damit einhergehender Verfall nicht in Kauf genommen werden kann. Dabei ist eine reine Substanzerhaltung ebenso geboten, wie der Schutz der Farbgebung, da diese maßgeblich zum Charakter eines Kulturgutes beiträgt. Die Farbgebung wird in erster Linie durch die verwendeten Farbstoffe (Farbstoffe und Pigmente) bestimmt. Bekanntermaßen sind Farbstoffe vor allem durch optische Strahlungseinflüsse gefährdet. Dies gilt besonders für pigmentierte Kunstobjekte wie beispielsweise Tapeten und Wandmalereien, bei welchen „das Überleben [...] vom Lichtschutz<sup>1</sup> abhängt“ [1]. Schwankungen von Temperatur und relativer Luftfeuchte im moderaten Maß können Farbstoffe hingegen leichter kompensieren. Zum dauerhaften Erhalt von Farbstoffen steht der optische Strahlungsschutz somit an vorderster Stelle. Einflüsse von optischer Strahlung (UV-VIS-IR) können generell zu Farbton- und Helligkeitsveränderung der Farbstoffe führen. Solch eine Farbveränderung hat nicht nur einen Informationsverlust zur Folge, sondern ist oft auch ein erstes Anzeichen eines bereits begonnenen Schädigungsprozesses.

Gemeinhin wird die „Lichtbeständigkeit“ von Farb- und Malmitteln<sup>2</sup> - wenn überhaupt - entweder unter unkontrollierten Außenklimaeinflüssen oder kontrolliert durch speziell zu diesem Zweck entwickelten Prüfgeräten bestimmt. Bei diesen Gerätschaften handelt es sich meist um Kombigeräte, durch welche sowohl allgemeine Witterungseinflüsse als auch explizite Strahlungseinflüsse bei definiertem Raumklima untersucht werden können. Der ganz entscheidende Nachteil bei diesen Prüfverfahren ist, dass eine extrem hohe Bestrahlungsstärke bzw. Intensität verwendet wird. Dies gilt auch für die überwiegende Zahl der Studien, welche die Auswirkung von optischen Strahlungseinflüssen an Pigmenten untersuchen. Zum einen soll die hochintensive Strahlung die natürliche Sonnenstrahlung simulieren, zum anderen möchte man damit den Bestrahlungsvorgang beschleunigen, um „in akzeptabler Zeit ein Prüfergebnis [...] erhalten“ [2] zu können [3]. Die dadurch erzielten Resultate besitzen deshalb zunächst nur für den Fall von Außenklimabedingungen Gültigkeit. Es ist zu überprüfen, ob sich diese Ergebnisse auf die Wirkung von niedrigintensiver Strahlung übertragen lassen. Bis zum heutigen Tag wurde diese Annahme weder hinreichend wissenschaftlich untersucht noch existiert ein standardisiertes Prüfverfahren zur Feststellung der Auswirkungen künstlicher Bestrahlung mit niedrigen Intensitäten, wie sie üblicherweise in Innenräumen vorherrschen. Dieser Aspekt wird jedoch dann

---

<sup>1</sup> Die Bezeichnung „Lichtschutz“ wird unkorrekterweise gemeinhin als Synonym für optischen Strahlungsschutz verwendet.

<sup>2</sup> Unter Malmittel versteht man das vollständige System aus Farbstoff, Bindemittel und Untergrund [84].

relevant, wenn es sich um wertvolles Kulturgut handelt, welches beispielsweise in Museen und Ausstellungen präsentiert wird oder unter Lichteinfluss restauriert werden muss.

Die Untersuchung der Auswirkung von niedrigintensiver optischer Strahlung ist besonders für den sichtbaren Spektralbereich (Licht) von Nöten, da heutzutage überwiegend lichtemittierende LED-Leuchtmittel Anwendung finden. Neben energetischen und ökonomischen Gründen, werden LED-Strahler z. B. bei der Präsentation von Kunstobjekten auch deshalb eingesetzt, da oft von einer zu vernachlässigenden schädigenden Wirkung des Lichtes ausgegangen wird. Dies gilt vor allem für Licht, welches über einer Grenzwellenlänge von 420 nm liegt [4, 5, 6]. Oder allgemein, wenn es sich um die Bestrahlung von generell als sehr „lichtbeständig“<sup>3</sup> geltenden anorganischen Pigmenten handelt. Eigene Voruntersuchungen an einer Reihe anorganischer Pigmente konnte tatsächlich eine sehr hohe optische Strahlungsbeständigkeit für Erdpigmente (Eisenoxidpigmente) bestätigen. Für die untersuchten mineralischen Buntpigmente ergab sich jedoch eine sehr variable, pigmentspezifische Strahlungsempfindlichkeit [7]. Der Grad der festgestellten Schädigung deckte sich nur teilweise mit den von Herstellern oder der internationalen Beleuchtungskommission CIE angegebenen „Lichtbeständigkeiten“ anorganischer Pigmente [8].

Bei der Auswertung aller bis heute veröffentlichten Studien zum Thema der optischen Strahlungsbeständigkeit von mineralischen Pigmenten wird deutlich, dass diese allesamt keinen differenzierten Ansatz verfolgten. Das bedeutet, dass bei der Feststellung der optischen Strahlungsbeständigkeit der Pigmente grundsätzlich nicht auf die Gesamtheit von wirkender Strahlungsfunktion (Wellenlängenbereich, Spektralverteilung, Intensität) und unmittelbarer Pigmentumgebung (Bindemittelmatrix & Maluntergrund) eingegangen wurde. Dies gilt auch in Bezug auf den Einfluss anderer vorhandener Klimaparameter (relative Feuchte, Temperatur, etc.) und deren Wechselwirkung mit optischen Strahlungseinflüssen. Im Ganzen existiert bis zum heutigen Zeitpunkt kein standardisiertes, belastbares Verfahren, um die optische Strahlungsbeständigkeit von Malsystemen hinsichtlich ihrer Farbveränderung unter Berücksichtigung der genannten Einflussgrößen tiefgreifend untersuchen oder bewerten zu können.

Im Museumsalltag wird zur Beurteilung des optischen Strahlungsschutzes von Kulturgütern bis heute üblicherweise die Größe der Beleuchtungsstärke herangezogen, wobei sich bei Fachleuten die vor Jahrzehnten empirisch gefundene, maximal zulässige Beleuchtungsstärke von 50 lx für extrem „lichtempfindliche“ Materialien gehalten hat [9]. Zur Vermeidung von optischen Strahlungsschäden erweist sich diese lichttechnische Größe aber als wenig sinnvoll, da sie sich auf die Helligkeitsempfindlichkeit des menschlichen Auges bezieht und nicht die tatsächlich einwirkende Spektralfunktion der Beleuchtung wiedergibt. Diesem Aspekt wird auch bei Beachtung einer jährlichen Belichtung [lxh], wie sie von einer Vielzahl von Leitfäden und Studien empfohlen wird, nicht Rechnung getragen [10]. Darüber hinaus wird bei der Berücksichtigung der 50 lx in keiner Weise auf die zu schützende Materialkomposition und deren wellenlängenspezifische Empfindlichkeit eingegangen. Es

---

<sup>3</sup> Auch hier bedeutet „Lichtbeständigkeit“ (oder „Lichtempfindlichkeit“) üblicherweise die Beständigkeit (oder Empfindlichkeit) gegenüber optischer Strahlung.



existieren zwar mathematische Funktionen, welche die spektrale Objektempfindlichkeit von Farbstoffen formulieren, jedoch sind diese nicht auf anorganische Pigmente in ihrer Allgemeinheit übertragbar [11, 12]. Insgesamt gibt es bis heute kein adäquates Verfahren, um exakte Aussagen über die optische Strahlungsbeständigkeit von Malsystemen, insbesondere wenn diese mineralische Buntpigmente beinhalten, treffen zu können.

# 1. Ziele der Arbeit

Aus der vorangegangenen Problemstellung ist ersichtlich, dass eine differenzierte Methodik zur Untersuchung der optischen Strahlungsbeständigkeit an mineralischen Pigmenten entwickelt werden muss. Grundsätzlich soll die Untersuchungsmethodik sowohl die phänomenologisch feststellbaren Farbveränderungen als auch die zugrundeliegenden (chemischen und/oder physikalischen) Prozesse und deren dafür verantwortlichen optischen Strahlungseinflüsse beinhalten. Nur so ist es möglich, ein vollständiges Bild über die Mechanismen der optischen Strahlungsschädigung zu erlangen.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es eine „Basismethodik“ zu entwickeln, welche je nach zukünftigen Anforderung ausgebaut und modifiziert werden kann. Um zunächst eine grundlegende Methodik erarbeiten zu können, wird hier ausschließlich der Einfluss von niedrigintensiver optischer Strahlung, im Besonderen von Licht, unabhängig von den Klimafaktoren Temperatur und relativer Feuchte betrachtet. Untersuchungsgegenstand sind mineralische Buntpigmente, welche aus den im vorherigen Kapitel dargelegten Gründen intensiverer Untersuchungen bedürfen. Als Bindemittelmatrix wird das Zellulosebindemittel Hydroxypropylcellulose gewählt. Die exemplarische Untersuchung eines Zellulosebindemittels folgt aus der Tatsache, dass diese Bindemittel, obwohl sie schon seit längerem Einzug in die restauratorische Praxis gehalten haben, im Kontext der Malmittelanwendung bisher nicht Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen waren. Die Verwendung von Zellulosebindemittel zu Restaurierungszwecken ist vor allem dem Umstand geschuldet, dass Zellulose in der praktischen Anwendung im Gegensatz zu anderen Bindemitteln einige Vorteile bietet. So ist Zellulose nichttoxisch, sehr preisgünstig und lässt sich schnell und einfach verarbeiten. Im Vergleich zu den reinen Pigmenten ohne Bindemittelumgebung soll in dieser Arbeit besonders dem Einfluss der Hydroxypropylcellulose auf die optische Strahlungsbeständigkeit von mineralischen Pigmenten nachgegangen werden.

Wesentliche Bestandteile der zu entwickelnden Untersuchungsmethodik sind das Finden einer geeigneten Probenherstellung sowie die Konzeptionierung und Erstellung eines Versuchsaufbaus zur Bestimmung der farblichen Veränderung in Abhängigkeit von der einwirkenden Spektralfunktion. Letzteres setzt sich im Detail aus dem Aufbau einer Bestrahlungskammer, einem Verfahren zur Messung der Farbveränderung (u. a. Festlegung und Bestimmung der Messgröße, Messperioden, Messpunkte, Messreihen, etc.), dem Vorgehen zur Datenauswertung und der Darstellung sowie der Interpretation der Ergebnisse zusammen. Die in der Untersuchungsmethodik berücksichtigten strahlungsphysikalischen Parameter sind Spektralbereich, Spektralverteilung sowie Intensität und Bestrahlungsdauer. Aus den generierten Farbveränderungsdaten soll ein Kategorisierungsschema erarbeiten werden, wodurch eine differenzierte Einstufung der optischen Strahlungsbeständigkeit von Pigment-(Bindemittel-)Systemen möglich ist. Dieses Schema soll exemplarisch angewendet werden, um das Schädigungspotential von (kalt)weißen LEDs im Vergleich zu normierten D65-Tageslicht bei vergleichbarer Farbtemperatur und Farbwiedergabe zu untersuchen.

Des Weiteren ist parallel zur Beschreibung der makroskopischen Farbveränderung unter bestimmten Strahlungsbedingungen eine Analyse der möglicherweise zu Grunde liegenden molekularen

Strukturveränderungen zu untersuchen und diese mit den gemessenen Farbveränderungskurven zu korrelieren. Als molekulare Analysemethode dient in dieser Arbeit die sogenannte Ramanspektroskopie, welche sich bereits u. a. zur Analyse allgemeiner Verwitterungszustände von anorganischen Pigmenten bewährt hat und standardmäßig zur Pigmentidentifikation in Kunstobjekten eingesetzt wird. Am Beispiel von ausgewählten Pigment-(Bindemittel-)Systemen soll die entwickelte Untersuchungsmethodik schließlich Anwendung finden und auf ihre Belastbarkeit und Aussagekraft hin überprüft werden.

## 2. Anorganische Pigmente

### 2.1. Geschichte der anorganischen Pigmente

Anorganische Pigmente wurden bereits von prähistorischen Menschen für Körperbemalungen sowie Fels- und Höhlenmalereien genutzt. Durch Verwendungen von Erdpigmenten (Eisen- und Manganoxide), Kalk und Kohle konnten die Künstler eine Farbpalette von gelb, rot, braun, schwarz bis hin zu weiß darstellen. Die ältesten Zeugnisse für die Verwendung von Pigmenten in Bindemittel sind Höhlenmalereien der Jungsteinzeit von vor etwa 40.000 Jahren (Abbildung 1). Als Bindemittel dienten Tierfette oder Tran, welche neben der Fixierung der Pigmente auch einen gewissen Witterungsschutz für die Malereien boten.

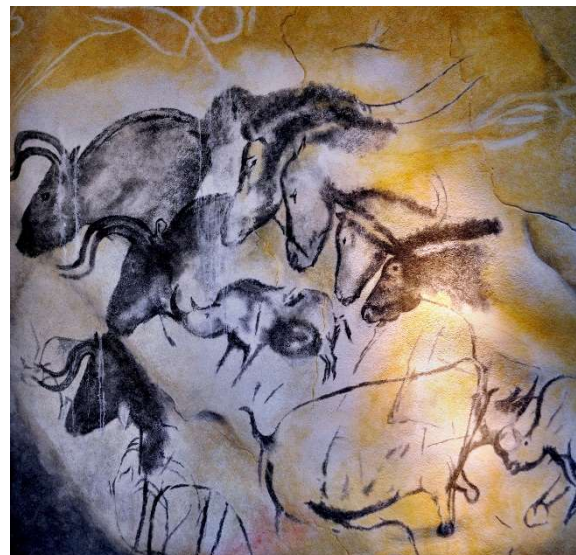
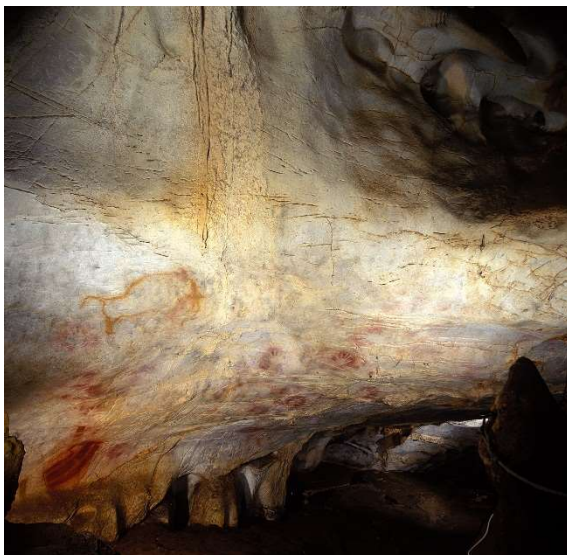


Abbildung 1, (li.) Weltweit älteste (ca. 40.000 Jahre) gefundene Malerei in der El-Castillo-Höhle (Spanien) [13] und (re.) mehr als 30.000 Jahre alte Tierdarstellungen in der Chauvet-Höhle (Frankreich) [14].

Durch den Beginn des Siedlungsbaues der Menschen vor 10.000 Jahren veränderten sich auch die genutzten Maluntergründe und verwendeten Pigmente. Bei den Ägyptern erschienen erstmals grüne und blaue Pigmente durch Aufbereitung von Mineralien wie Malachit, Azurit und Lapis Lazuli. In der Folgezeit wurden auch erste synthetische Pigmente hergestellt. Ägyptisch Blau war um 3.000 v. Chr. wohl das erste vom Menschen hergestellte und lange Zeit fast ausschließlich verwendete Blaupigment [15]. Bereits im ersten Jahrhundert n. Chr. beschrieb Plinius der Jüngere mineralische Pigmente, wie Auripigment, Realgar, Massicot, Mennige, Grünspan und Bleiweiß als farbgebende Körper. Somit war schon vor den Griechen und Römern ein gesamter Farbkreis verfügbar, wobei blaue und grüne Pigmente als besonders wertvoll galten [16].

Die erste industrielle Herstellung von Pigmenten begann ab 1704 mit der Herstellung des Berliner (oder Pariser) Blaus [17]. Im Laufe des 19. Jahrhunderts gelang die synthetische Herstellung verschiedener

Kobalt-, Eisen- und Cadmiumpigmente [18]. Durch die Entwicklung weiterer künstlicher Pigmente wurden natürliche Pigmente weitgehend vom Markt verdrängt. Natürliche Pigmente werden heutzutage hauptsächlich dann verwendet, wenn eine künstliche Herstellung kosten- und ressourcenintensiver wäre. Mengenmäßig wird der Pigmentmarkt mittlerweile durch das 1916 entwickelte Weißpigment Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) dominiert. Die Anteile der heutzutage produzierten anorganischen Pigmenten lassen sich in etwa wie folgt aufschlüsseln: 60% Titandioxid, 15% Eisenoxide, 25% alle restlichen Buntpigmente (Abbildung 2) [16].

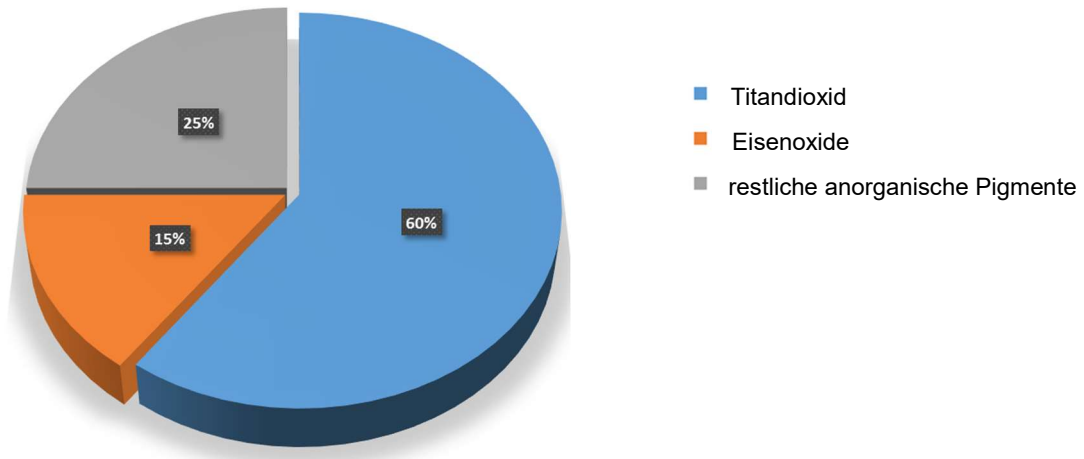


Abbildung 2, Anteile der heutzutage produzierten anorganischen Pigmente nach [13].

## 2.2. Definitionen

Die Bezeichnung Pigment leitet sich aus dem lateinischen Wort „pigmentum“ für Malerfarbe ab. Die Definition nach DIN 55944-12 lautet: „Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel [...] verwendet wird“ [19]. Pigmente haben bis auf wenige Ausnahmen eine kristalline Struktur [20]. Um als Pigment bezeichnet zu werden, müssen die Pigmente einen Mindestdurchmesser von  $0,1 \mu\text{m}$  haben. Bei Teilchengrößen von  $1 \text{ nm}$  bis  $0,1 \mu\text{m}$  spricht man von Kolloiden, die sich weder wie Farbstoffe noch wie Pigmente verhalten. Alle Teilchen, die in ihrer Teilchengröße darunter liegen werden als Farbstoffe bezeichnet [19].

Werden Pigmente in eine Flüssigkeit (Bindemittel) eingerührt, verhalten sie sich wie Sand und lösen sich darin nicht auf. Sie verteilen sich zwar zunächst, setzen sich aber nach einiger Zeit als Bodensatz ab [21]. Pigmente in Flüssigkeiten werden als Dispersionen und das Medium, in dem sie sich verteilen, als Dispersionsmittel bezeichnet. Dispersionen, deren Teilchen größer als  $50 \mu\text{m}$  sind, werden grobdispers<sup>4</sup>, solche mit kleineren Teilchen bis  $0,1 \mu\text{m}$  feindispers genannt.

<sup>4</sup> Grobdispersionen mit Tendenz zur Sedimentation und Phasentrennung bezeichnet man als Suspension.

Pigmente lassen sich je nach Gesichtspunkt unterschiedlich zusammenfassen. Meist werden die Pigmente in Gruppen ihres Chemismus unterteilt. Die Hauptgruppe unterscheidet zwischen organischen und anorganischen Pigmenten; die Untergruppe nach dem Hauptbestandteil der chemischen Zusammensetzung der Pigmente. Eine Einteilung der Pigmente kann aber auch nach ihrer optischen Wirkung erfolgen [19]. Außerdem werden anorganische Pigmente oft in natürlich und künstlich (synthetischen) unterteilt, wobei die Kriterien für diese Einteilung je nach Literaturquelle variieren [18, 22].

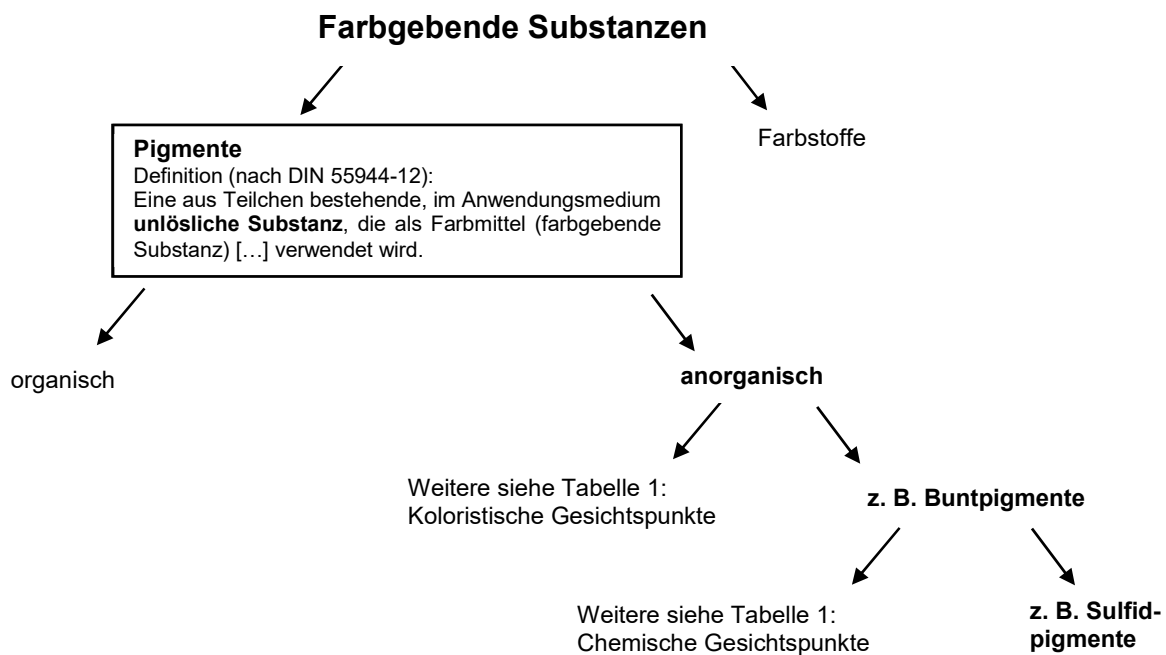


Abbildung 3, Exemplarischer Pfad einer möglichen Einteilung von Pigmenten im Schema einer Baumstruktur.

Nach DIN 55944-12 erhält man natürliche anorganische Pigmente durch mechanische Behandlung wie beispielsweise Mahlen, Schlämmen und Trocknen. Im Gegensatz dazu erfolgt die Herstellung von synthetischen anorganischen Pigmenten aus anorganischen Grundstoffen mit Hilfe chemischer und/oder physikalischer Umwandlung (z. B. Aufschließen, Fällern und Glühen) [19]. Die Abweichung der chemischen Zusammensetzung einer Pigmentsorte ergibt sich für synthetische Pigmente aus ihrer Herstellungsweise genauso wie für natürliche Pigmente in Abhängigkeit von ihrem Abbauggebiet. Eine mögliche Unterteilung natürlicher, anorganischer Pigmente ist die Unterscheidung in Erd- und Mineralpigmente. Sie beruht darauf, dass Erdpigmente, wie Eisenoxide, Ocker und Umbren ohne weitere Behandlung direkt aus farbigen Erden erzielt werden können. Im Gegensatz dazu müssen mineralische Pigmente erst durch verschiedene Herstellungsprozesse aus den Mineralien gewonnen werden.

Tabelle 1, Einteilung anorganischer Pigmente nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten nach DIN EN ISO 18451-2 [23].

Koloristische Gesichtspunkte	Chemische Gesichtspunkte
Weißpigmente	Pigmente aus chemischen Elementen
Buntpigmente	Oxid/Oxidhydroxidpigmente
Schwarzpigmente	Komplexe anorganische Buntpigmente
Effektpigmente	Sulfid/Sulfidselenidpigmente
Leuchtpigmente	Chromat-/Chromat-Molybdat-Pigmente
NIR-reflektierende Pigmente	Silikatpigmente
IR-absorbierende Pigmente	Weitere Pigmente

### 2.3. Physikalische Kenngrößen von Pigmenten

Die Pigmenteigenschaften sind neben ihrem Chemismus vor allem durch die physikalischen und morphologischen Eigenschaften des Pigmentpulvers bestimmt. Die wichtigsten Kenngrößen sind [20]:

- Teilchengröße
- Teilchengrößenverteilung
- Teilchenform
- Kristallstruktur

Nach DIN 53206 unterscheidet man verschiedene Teilchenarten (Abbildung 4) [24]. Als Primärteilchen bzw. Einzelteilchen werden die als Individuum erkennbare Teilchen (Kristallite) bezeichnet. Sind die Kristallite flächig untereinander verwachsen, so dass zwischen ihnen keine Hohlräume existieren, spricht man von Aggregaten. Sind die Kristalle oder Aggregate punktförmig miteinander verbunden, werden sie als Agglomerate bezeichnet [24].

Bei der Herstellung von Malfarbe ist der Vorgang des Dispergierens wesentlich, um die Agglomerate aufzubrechen. Die Kräfte, die zur Agglomeration führen, wirken nur bis zu einigen Millimetern Größe, da sonst das Eigengewicht größer ist als die Haftkräfte. Molekülkristalle werden hauptsächlich durch elektrostatische Anziehungskräfte (Van-der-Waalskräfte), magnetische Anziehungskräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten [20]. Wasserstoffbrückenbildung geschieht über adsorbierte Wasserhüllen und an Pigmentoberflächen befindliche OH-Gruppen; elektrostatische und magnetische Anziehungskräfte entstehen durch unterschiedliche Verteilung von elektrischer Ladung bzw. magnetischer Dipole in einem Teilchen. Bei verunreinigten Pigmenten oder Bindemitteln kann die Haftung auch auf Salzbrückenbindung zurückgeführt werden. Wasserstoff- und Salzbrückenbindungen können im Gegensatz zu den anderen Bindungskräften maßgeblich durch die Zugabe von Bindemittel beeinflusst werden.

Natürlicherweise liegen Pigmentpulver als Kollektiv von Teilchen recht unterschiedlicher Größe vor, was die Packungsdichte und damit auch das Porenvolumen bestimmt [20]. Je breiter die Verteilung der

Teilchengrößen ist, desto höhere Agglomerationsfestigkeiten ergeben sich. Dies hat eine geringere Durchfeuchtungsgeschwindigkeit der Pigmente zur Folge. Neben isometrischen Pigmenten, die in Form von Kugeln oder Würfeln erscheinen, gibt es auch eine Palette von anisometrischen Pigmenten, die Nadeln, Stangen und Plättchen ähneln. Anisometrische Pigmente unterscheiden sich selbst durch die Variation der Verhältnisse von Länge, Breite und Dicke. Sperrige Anordnungen von Teilchen führen zu einem erhöhten Bindemittelbedarf, welcher allgemein durch die sogenannte Ölzahl beschrieben wird. Die Ölzahl ist definitionsgemäß die Masse (in g) an Leinöl, die zur Herstellung von Ölfarbe für 100 g Pigment benötigt wird [25]. So besitzen isometrische Pigmentteilchen im Durchschnitt eine um 50% geringere Ölzahl als anisometrische [20]. Durch das Dispergieren beim Herstellungsprozess der Malfarbe treten mechanische Kräfte auf, welche die Pigmentteilchen unter Umständen zerbrechen können und somit zu einem geringeren Bindemittelbedarf führen.

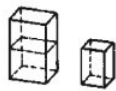


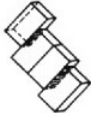





	quaderförmig (anisotrop)	kugelförmig (isotrop)	stabförmig (anisotrop)
<b>Primärpartikel</b> - individuelle Partikel - in mikroskopischen Aufnahmen als Einzeleinheiten erkennbar			
<b>Aggregate</b> - flächig verbunden - fest aneinander haftend			
<b>Agglomerate</b> - Zusammenlagerung von Primärteilchen und/oder Aggregaten - punktförmig verbunden - leicht zerstörbar z. B. durch Dispergieren			

Abbildung 4, Pigmentteilchenarten und ihre Eigenschaften nach DIN 53206-1 [24, 26].

Die Abstände der Gitterebenen in einem Kristall liegen in der Größenordnung der Wellenlängen von Röntgenstrahlung, so dass die Kristallstruktur der Pigmente durch Röntgenbeugung sichtbar gemacht werden kann. Durch die Anordnung der Atome in der Kristallstruktur entstehen spezifische Interferenzmuster, die einen Fingerabdruck des Kristalls darstellen. Die für die pulverförmigen Pigmente erstellten Diffraktogramme werden mit der Pulvermethode nach Debye-Scherrer erstellt [27]. Manche Pigmente gleicher chemischer Konstitution können in verschiedenen Kristallmodifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -Form) vorkommen. Diese Pigmente werden als polymorph bezeichnet (z. B. Eisenoxidpigmente) [28]. Die Kristallmodifikationen unterscheiden sich meist deutlich in ihren optischen und anwendungstechnischen Eigenschaften. Zur Bestimmung der Komponenten von polymorphen Pigmenten eignet sich eine Überlagerung von Einzelröntgenbeugungsdiagrammen [20]. Über die



Intensität und Halbwertsbreite der Interferenzlinien können Aussagen über die Ausbildung des Kristallisationsgrad, Gitterstörungen, Teilchengröße der Primärkristalle und die Kristallausbildung in den verschiedenen Richtungen getroffen werden [20].

Viele Pigmente kristallisieren in Kristallsystemen mit geringer Symmetrie (rhombisch, triklin, etc.), so dass Absorptions- und Streukonstanten in den verschiedenen kristallographischen Hauptachsen verschieden sein können [20]. Daraus ergibt sich eine Richtungsabhängigkeit der Pigmenteigenschaften, darunter auch die Farbigkeit. Die Konstanten können direkt gemessen werden, wenn größere Einkristalle der Pigmente zur Verfügung stehen [29].

## 2.4. Farbigkeit

### 2.4.1. Definition Farbe und Farbigkeit von Pigmenten

Das Licht ist der Energieträger für die Information Farbe, die erst im Empfangsapparat (Auge-Gehirn) erzeugt wird [16]. Deshalb wird nach internationaler Übereinkunft der Begriff „Farbe“ auch nur für den durch das Auge vermittelten Sinnesausdruck verwendet. Allgemein können Bindemittelbezeichnungen mit dem Zusatz „Farbe“ versehen werden (Ölfarbe, Leimfarbe, etc.) um zu beschreiben, dass es sich um farbgebenden Stoffe handelt. Ihre Farbigkeit wird durch den Farbton oder den sogenannten *Colour Index C. I.* ausgedrückt [19].

Entsprechend ihrer optischen Wirkung auf den Menschen lassen sich Pigmente nach DIN 55944:2011-12 unter anderem in Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente einteilen [19]. Die vom Menschen wahrgenommene Farbigkeit von Pigmenten hängt von dem absorbierten Licht des Pigments und dem in das Auge remittierten Strahlungsspektrum (Remission) ab (Abbildung 5) [21]. Das Absorptionsverhalten hängt dabei zum einen vom Chemismus und zum anderen von der Teilchengröße und dem Brechungsindex der Pigmente ab [20].

- Weißpigmente streuen das Licht nichtselektiv, so dass das komplette auf das Pigment treffende Strahlungsspektrum in das Auge zurückgestrahlt wird.
- Buntpigmente absorbieren bzw. streuen das einfallende Licht selektiv, so dass bestimmte Wellenlängenanteile aus dem Licht subtrahiert werden (Subtraktives Farbsehen). Es entsteht beim Menschen ein Farbeindruck, der den absorbierten Wellenlängen komplementär ist.
- Schwarzpigmente absorbieren die gesamte einfallende Strahlung im sichtbaren Bereich.

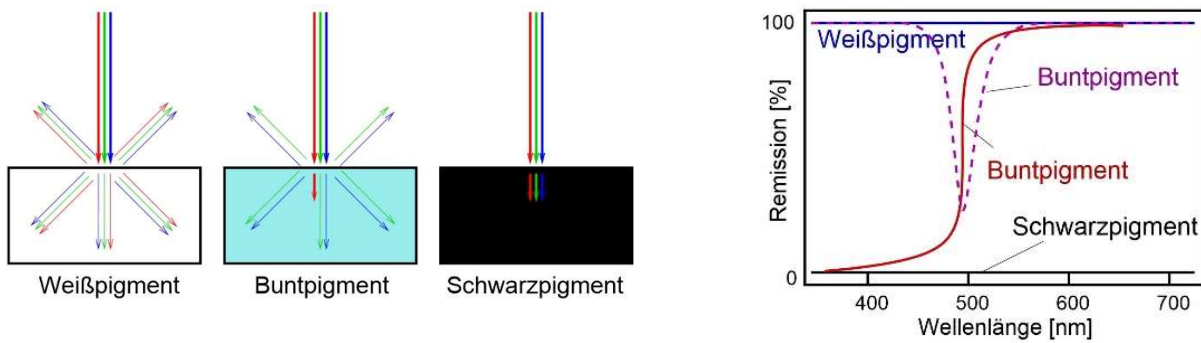


Abbildung 5, (li.) Einteilung der Pigmente nach ihrer Farbigkeit und (re.) schematische Darstellung des Remissionsvermögens der jeweiligen Pigmente in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge [30].

### 2.4.2. Wechselwirkung von Licht an Materie

Für die auf ein Medium treffende optische Strahlung gibt es verschiedene Wege des Strahlengangs (Abbildung 6, li.). Bei Medien mit geringer optischer Dichte (optisch klar) wird die Strahlung ohne Wechselwirkung mit der Materie transmittiert. Findet eine Wechselwirkung optischer Strahlung mit Materie statt, kann dies durch den Begriff der Streuung beschrieben werden. Als Streuung definiert man die Wechselwirkung von Objekten mit anderen Objekten, den Streuzentren, wobei die Streuzentren im Gegensatz zu den abgelenkten Objekten immer eine Masse haben müssen [31]. Die sogenannte Reflexion (Rückstrahlung) ist ein Sonderfall des physikalischen Vorgangs der Streuung von Strahlung. Man unterscheidet zwischen diffuser und gerichteter bzw. regulärer Reflexion.

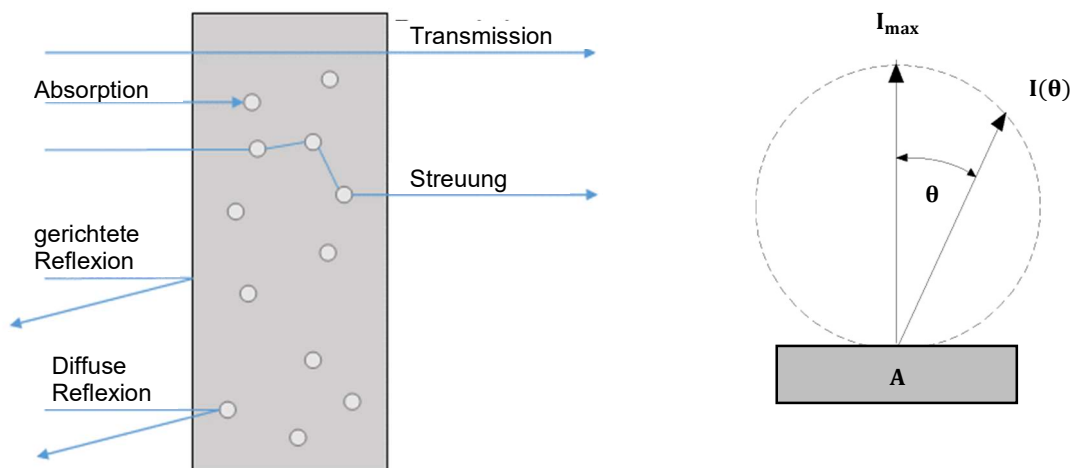


Abbildung 6, (li.) Wechselwirkung von optischer Strahlung mit fester Materie nach [31] und (re.) Prinzip eines Lambert'schen Strahlers nach [32].

Bei ausreichender Schichtdicke und genügend großer Zahl kleiner Streuteilchen wird die einfallende Strahlung im Inneren des Mediums und weitgehend auch nach außen diffus und isotrop reflektiert [31]. Die diffuse Reflexion folgt dem Lambert'schen Kosinusetz, wobei die abgestrahlte Intensität  $I$

abhängig vom Winkel zur Flächennormale  $\theta$  und dem *Lambert'schen Flächenelement*  $A$  ist (Abbildung 6, re.).

$$I(\theta) \sim A \cos \theta \quad (1)$$

Bei gerichteter Reflexion an der Oberfläche gilt das Prinzip, dass der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel ist (z. B. Spiegel). Wird die gesamte auf die Oberfläche einfallende Strahlung in das durchquerte Medium (z. B. Luft) zurückgeworfen, spricht man von Totalreflexion. Dringt die Strahlung in das Medium ein, kann außerdem eine Wechselwirkung mit ein oder mehreren Molekülen stattfinden. Beispielsweise bei Buntpigmenten findet neben der Streuung der Strahlung auch eine selektive Absorption des Lichtes statt [20]. Absorption und Streuung der Strahlung sind abhängig von der Pigmentvolumenkonzentration, der Teilchengröße der Pigmente und dem Brechungsindex (Abbildung 7). Je höher der Brechungsindex eines Pigmentes ist, desto optisch dichter bzw. deckender ist es. Ein Pigment mit sehr hohem Brechungsindex  $n = 2,42$  ist beispielsweise das Bleioxidpigment Mennige. Vergleichsweise ist der Brechungsindex des Azurits mit  $n = 1,7$  als relativ gering einzuordnen [21].

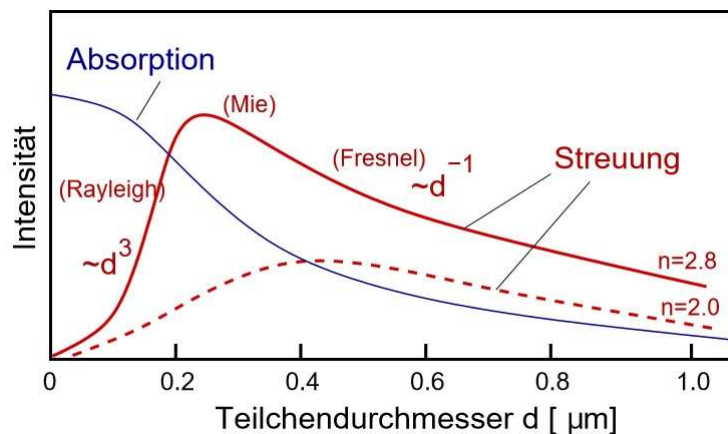


Abbildung 7, Absorptions- und Streuungsintensität von optischer Strahlung in Abhängigkeit vom Streuteilchendurchmesser [30].

Das relative Absorptionsvermögen von Buntpigmenten wird durch die sogenannte Kubelka-Munk-Gleichung beschrieben [33]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (2)$$

mit dem Absorptionsvermögen  $K$ , der Streuung  $S$  und der diffusen Reflexion  $R$  [20]. Der Quotient aus Absorption und Streuung  $\frac{K}{S}$  wird als relativer Absorptionskoeffizient definiert.

### 2.4.3. Die Streuung

Streuung wird als Sammelbegriff für verschiedene physikalische Phänomene verwendet, die einen Lichtstrahl von seinem geometrisch vorgeschriebenen Weg ablenken und möglicherweise seine Wellenlänge ändern können (Brechung, Beugung und Reflexion) [31]. Die Art der Streuung hängt primär vom Verhältnis der Lichtwellenlänge  $\lambda$  zum Teilchendurchmesser  $d$  und erst sekundär von Art und Form der streuenden Teilchen ab [31]. Optische Strahlung kann an Materie entweder elastisch oder inelastisch gestreut werden bzw. wechselwirken. Als Folge einer elastischen Streuung (Rayleigh- und Mie-Streuung) ändert sich im Regelfall die Ausbreitungsrichtung, die kinetische Energie der Strahlung bleibt jedoch erhalten (Abbildung 7, Tabelle 2).

Tabelle 2, Elastische Streuungsmechanismen von Licht ( $\lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$ ) an Teilchen mit einem Durchmesser  $d$  [31].

Rayleigh - Streuung	Mie - Streuung
$d \ll \lambda$ ( $\approx 0,5 \mu\text{m}$ )	$d \approx$ oder $\leq \lambda$
Für wenig statistisch verteilte Streuzentren $I \sim f^4$ bzw. $\sim \frac{1}{\lambda^4}$ I: Intensität der gestreuten Strahlung	Schwach wellenlängenabhängig, wobei Abhängigkeit mit größer werdenden Partikeldurchmessern abnimmt

Bei einer inelastischen Streuung der Strahlung ändert sich die Energie, unter Umständen auch die Polarisationsrichtung der Strahlung (Raman- und Comptonstreuung). Da das physikalische Prinzip der Ramanstreuung u. a. zur Analyse von Pigmenten ausgenutzt wird, soll es im Folgenden näher erläutert werden. Die Ramanstreuung wurde 1928 von dem indischen Physiker *Sir Chandransekhar Venkata Raman* entdeckt und ist eine inelastische Streuung von einfallender Strahlung an Materie. Dabei wird angenommen, dass die Moleküle dem Masse-Feder-Prinzip folgen. Hat man beispielsweise ein zweiatomiges Molekül, werden die zwei Atome mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$  durch eine massenlose Feder mit der Federkonstanten  $k$  verbunden. Wie leicht sich solch ein System durch eine einfallende Strahlung in eine erzwungene Schwingung versetzen lässt, wird durch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls bestimmt, welche wiederum von der Struktur des Kristalls abhängt [34]. Handelt es sich um eine symmetrische Schwingung bei der sich die Elektronenwolke derart ändert, dass ihre Ausdehnung und Verschiebbarkeit (Polarisierbarkeit) im Rhythmus der Erregerfrequenz schwingt, spricht man von einer Ramanstreuung [31].

Mit der Erregerfrequenz  $f_E$  und der Frequenz der Molekülschwingung  $f_M$  lässt sich die Gleichung (1) durch

$$E = E_0 \cdot \cos(2\pi f_E \cdot t) \quad (3)$$

und

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_M \cdot \cos(2\pi f_M \cdot t) \quad (4)$$

zu

$$M = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi f_E \cdot t) + \frac{\alpha_M \cdot E_0}{2} \cdot [\cos(2\pi \cdot (f_E + f_M) \cdot t) + \cos(2\pi \cdot (f_E - f_M) \cdot t)]$$

**(1. Term)**

**(2. Term)** (5)

umformen.

Der 1. Term der Dipolgleichung bildet einen *Herz'schen Dipol*. Dieses oszillierende Dipolmoment  $M$  emittiert Strahlung mit einer Frequenz, die der des schwingenden Dipols entspricht. Diese elastische Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Im Gegensatz dazu ergibt der 2. Term der Gleichung einen Dipol der mit einer um die Molekülfrequenz veränderten Frequenz schwingt. Die Schwingungsfrequenzen der angeregten Moleküle werden als Differenz zur Erregerfrequenz (Ramanshift) in Wellenzahlen  $k$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben. Wird bei der Ramanstreuung die Energie so aufgenommen, dass ein Übergang von einem niedrigeren zu einem höheren Niveau stattfindet, spricht man von einer Stokes-Ramanstreuung ( $f_E - f_M$ ). Fällt ein Molekül von einem angeregten Zustand auf ein energetisch niedrigeres Niveau zurück wird Energie frei und es findet eine Verschiebung zu höheren Frequenzen statt ( $f_E + f_M$ ). Diesen Übergang bezeichnet man als Antistokes-Ramanstreuung (Abbildung 8). Bei Umgebungstemperaturen von etwa  $20^\circ\text{C}$  befinden sich die meisten Molekülschwingungen im Grundzustand, so dass Stokesübergänge wahrscheinlicher und intensiver als Anti-Stokesübergänge sind [35].

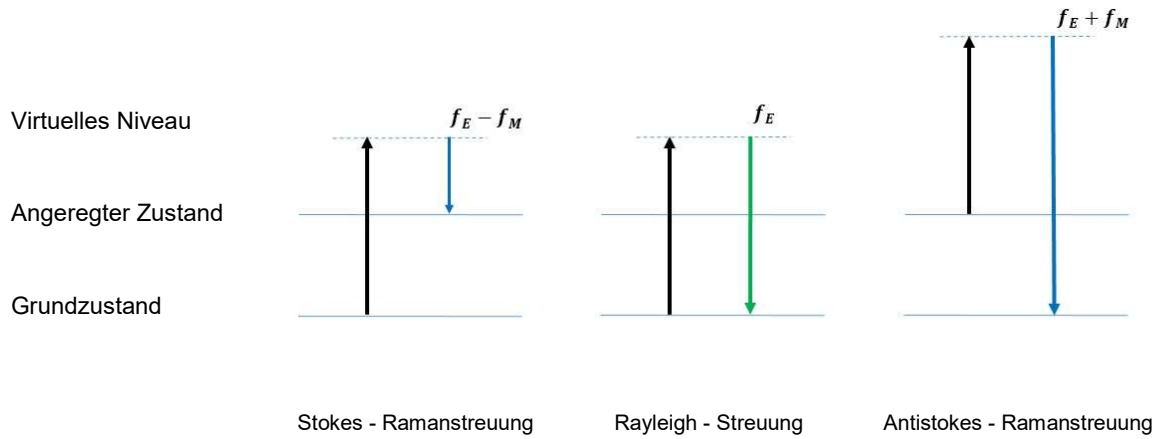


Abbildung 8, Übergänge der elastischen Rayleighstreuung und der inelastischen Ramanstreuung mit (Anti-)Stokesübergängen nach [36].

Im Falle einer asymmetrischen Molekülschwingung ändert sich üblicherweise das elektrische Dipolmoment, die Polarisierbarkeit bleibt konstant und man spricht von einer Raman-inaktiven bzw. Infrarot(IR)-aktiven Schwingung. Durch diesen physikalischen Zusammenhang verhalten sich Moleküle üblicherweise entweder Raman- oder IR-aktiv (Abbildung 9) [37].

	<p>IR - inaktiv / Raman - aktiv (<math>M = 0</math> &amp; <math>\alpha \neq 0</math>)</p>
	<p>IR - aktiv / Raman - inaktiv (<math>M \neq 0</math> &amp; <math>\alpha = 0</math>)</p>

Abbildung 9, Symmetrische und asymmetrische Molekülschwingungen am Beispiel eines Kohlenstoffdioxidmoleküls unter Angabe des entsprechenden Dipolmoments  $M$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$  (Sauerstoff = rot, Kohlenstoff = blau).

### 3. Stand des Wissens über die Schädigungswirkung von optischer Strahlung

#### 3.1. Definition von Licht und optischer Strahlung

Licht ist Teil der sogenannten optischen Strahlung, welche sich von der kurzwelligen ultravioletten Strahlung bis in den nahen Infrarotbereich (IR-A), dementsprechend von 100 nm bis 1000 nm erstreckt [38]. Der darin enthaltene, für den Menschen sichtbare Spektralbereich von 380 nm bis 780 nm wird definitionsgemäß als Licht bezeichnet (Abbildung 10). Natürlicherweise ist Licht ein Teil der Sonnenstrahlung. Diese elektromagnetische Strahlung kann aber auch durch künstliche Lichtquellen wie thermische Strahler (z. B. Glühlampen), Gasentladungslampen und LEDs erzeugt werden. Zur Beschreibung der Lichtintensität an einem bestimmten Punkt wird oft die sogenannte Beleuchtungsstärke  $E$  [lx] herangezogen. Dabei handelt es sich jedoch um eine lichttechnische Größe, welche die tatsächlich gemessene Bestrahlungsstärke  $E_e \left[ \frac{W}{m^2} \right]$  mit einer sogenannten Helligkeitsempfindlichkeitskurve  $V(\lambda)$  des menschlichen Auges gewichtet. Dies hat zur Folge, dass die Größe der Beleuchtungsstärke nicht die tatsächlich vorhandene Intensitäts- und Spektralverteilung einer Bestrahlungsquelle wiedergibt und damit ungeeignet zur Beschreibung der (schädigenden) Bestrahlung ist.

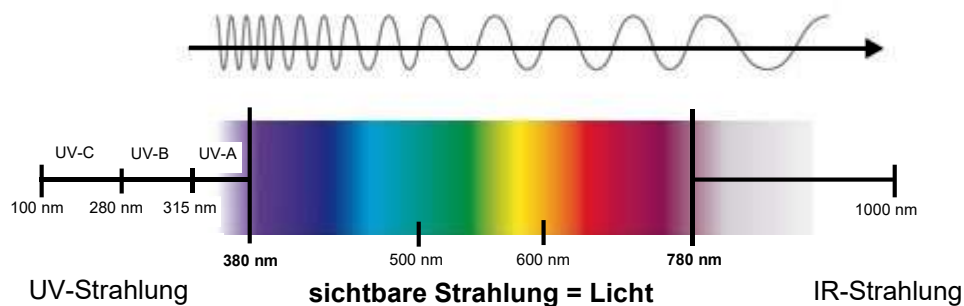


Abbildung 10, Optischer Strahlungsbereich von ultravioletter Strahlung (100 nm - 380 nm) über Licht bzw. sichtbarer Strahlung (380 nm - 780 nm) bis einschließlich der nahen Infrarotstrahlung (780 nm - 1000 nm) nach [39].

#### 3.2. Photochemische Prozesse

Die schädigende Wirkung der Sonnenstrahlung kennt jeder Mensch in Form eines Sonnenbrandes, welcher durch die sogenannte UV-A- und UV-B-Strahlung hervorgerufen wird [39]. Durch zahlreiche Studien konnte nachgewiesen werden, dass Strahlung im ultravioletten und teilweise im visuellen Bereich auf und in oberflächennahen Bereichen photochemische Reaktionen hervorruft [40]. Voraussetzung für eine photochemische Veränderung ist die Absorption von optischer Strahlung. Die Absorption von Strahlung muss aber nicht zwangsläufig zu einer photochemischen Veränderung führen.

Ein Molekül absorbiert ein Photon, wenn die Photonenenergie der einfallenden Strahlung genau oder fast gleich der Energiedifferenz von zwei Energieniveaus des Moleküls ist (Abbildung 11). Durch die Absorption des Photons wird das Molekül in einen angeregten Zustand versetzt ( $S_0 \rightarrow T_1$  bzw.  $T_2$ ). Befindet sich das Molekül in einem angeregten Zustand, kann die Anregungsenergie des Moleküls in Form von Wärme abgeführt, an ein anderes Molekül abgegeben oder als Fluoreszenz emittiert werden ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Es ist auch möglich, dass nur ein Teil der Energie wieder abgegeben wird und das Molekül damit auf ein etwas niedrigeres aber stabileres Energieniveau fällt ( $S_2$  oder  $S_1 \rightarrow T_1$ ). Nach einer gewissen Zeit wird die restliche Energie entweder als Wärmeenergie oder als Phosphoreszenz abgeben ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Mit der Energie können aber auch andere Molekülbindungen aufgebrochen werden. Letzteres führt zu einer chemischen Veränderung des Moleküls, die jedoch im Vergleich zu den anderen möglichen Vorgängen durch Photonenabsorption nicht sehr wahrscheinlich ist [41]. Befindet sich das Molekül nach der Strahlungsabsorption auf einem relativ stabilen angeregten Niveau und gibt es seine Energie nicht innerhalb von einer Mikrosekunde wieder ab, ist die Wahrscheinlichkeit einer photochemischen Reaktion weitaus größer.

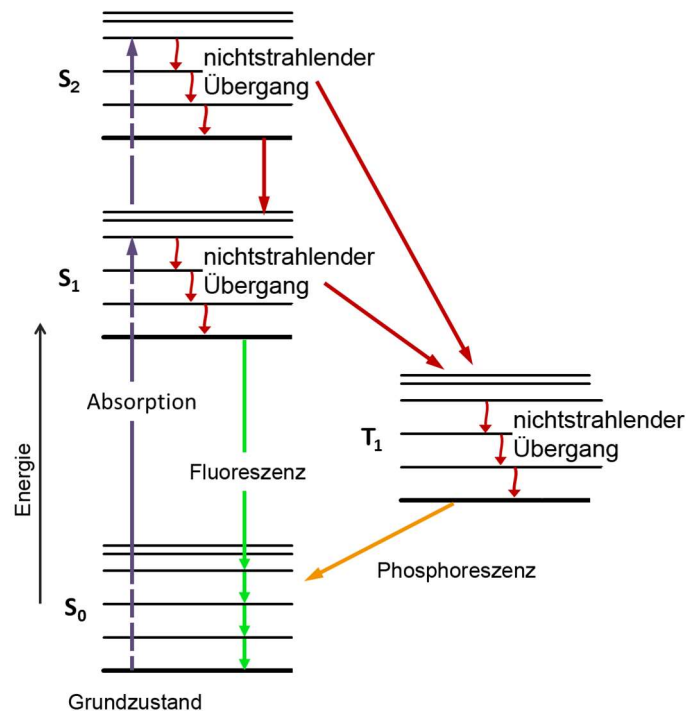


Abbildung 11, Jablonski Diagramm zur Beschreibung von möglichen Valenzelektronenübergängen nach der Absorption von Licht [42].



Die Wahrscheinlichkeit einer photochemischen Reaktion ist neben anderen Faktoren vor allem abhängig von der Umgebung des Moleküls [41]. Folgende Umstände beeinflussen das Reaktionsverhalten:

- Höhe der Umgebungstemperatur
- Vorhandensein von Wassermolekülen und Sauerstoff
- Befindet sich das Molekül in einer Flüssigkeit oder in einem Festkörper / an der Oberfläche oder in einer Verbindung / in der Nähe andere Moleküle, so dass es seine Anregungsenergie an diese abgeben oder mit diesen chemisch reagieren kann

Es gibt verschiedene Kategorien von photochemischen Reaktionen, darunter die

- Photospaltung in freie Radikale,
- Photozerlegung in zwei kleinere Moleküle ohne die Erzeugung von freien Radikalen,
- Photooxidation, eine chemische Veränderung durch Licht und Sauerstoffeinwirkung,
- Photosensibilisierung, wobei das angeregte Molekül die absorbierte Energie in ein anderes Molekül eines anderen Materials transferiert, was wiederum eine photochemische Reaktion erfährt [43].

Die Art der photochemischen Reaktion ist überwiegend aber nicht vollständig durch die Natur des angeregten Moleküls und das Vorhandensein anderer Substanzen, die für die Reaktion benötigt werden, abhängig [41]. Beispiele sind bei Turro und Lamola [44] sowie Diskussionen zu möglichen chemischen Reaktionen bei Wayne [45] zu finden.

Die angeführten photochemischen Veränderungen können

- Farbigkeit von ursprünglich farblosen Substanzen hervorrufen,
- Farbigkeit der Substanz verändern (z. B. Photochromatismus: Das Molekül existiert in zwei unterschiedlichen Formen mit verschiedenen Absorptionsmaxima, die sich durch Bestrahlung im jeweiligen Maximum wechselseitig ineinander umwandeln lassen [31],
- zur Veränderung des Helligkeitsgrades führen: Abnahme (Ausbleichen) oder Zunahme (Dunkeln) der Farbigkeit in Materialien.

Die Reaktionen müssen nicht unbedingt eine sofortige Veränderung hervorrufen, aber die modifizierten Moleküle können eine weitere chemische Reaktion durchlaufen, die erst mit der Zeit zu einer Veränderung des Aussehens führt. Auch durch Photosensibilisierung ist schlussendlich eine farbliche Veränderung der photosensibilisierten Moleküle möglich [41].

Durch ein gleichzeitiges Einwirken von Infrarotstrahlung werden photochemische Prozesse beschleunigt und können mit den durch Wärme erzeugten thermodynamischen Prozessen in Wechselwirkung treten. Thermodynamische Prozesse, die zu den physikalischen Prozessen gezählt werden, können das Material austrocknen und zu Zugfestigkeits- und Elastizitätsverlusten des Materials führen. Unter Umständen folgen auch Verformungen des Materials. Auch wenn Temperatur und relative

Feuchte wechseln, zum Beispiel durch das Ein- und Ausschalten von optischen Strahlungsquellen, beschleunigt sich die thermodynamische Veränderung. Anders als die molekulare Veränderung bei photochemischen Prozessen, die zum Stillstand kommen kann, wirkt eine thermische Belastung immer schädigend [40].

### 3.3. Phänomenologische Beschreibung der Farbveränderung durch den Farbabstand $\Delta E$

#### 3.3.1. Der Farbabstand $\Delta E$

Um den empfindungsgemäßen farblichen Unterschied zwischen zwei Farbtönen in Zahlenwerten angeben zu können, kann der so genannte Farbabstand  $\Delta E$  verwendet werden. Das Formelzeichen  $E$  leitet sich ab vom deutschen Wort „Empfindung“, welches im Kontext der Farbwahrnehmung durch den Menschen von den Wissenschaftlern *Helmholtz und Hering* Ende des 19. Jahrhunderts eingeführt wurde [46, 47]. Dieser wird üblicherweise in der Druck- und Textilindustrie zur Qualitätssicherung eingesetzt [48]. Auf diese Größe wird auch zur Beschreibung der farblichen Veränderung von Malmitteln zurückgegriffen [11].

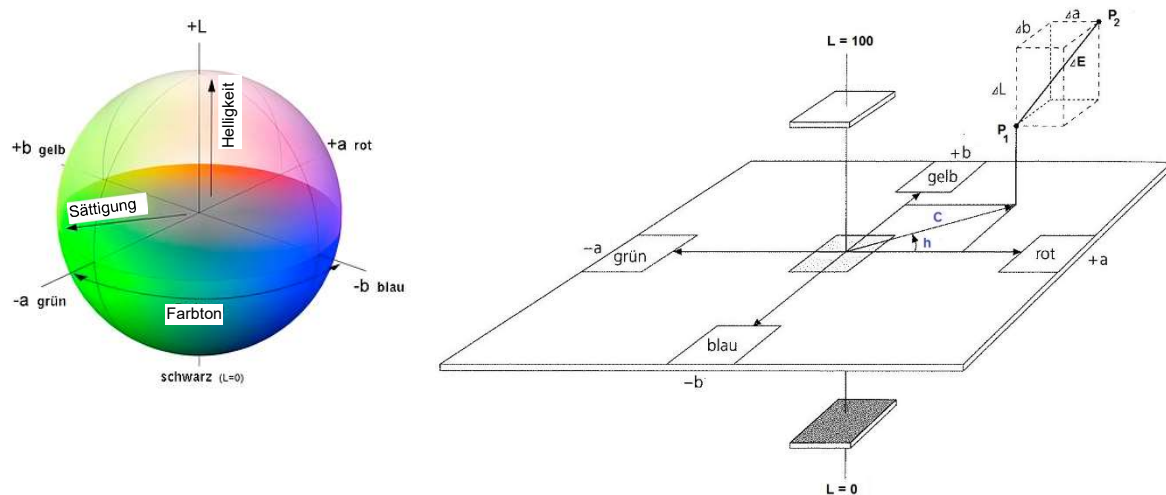


Abbildung 12, (li.) Kugelförmiger, dreidimensionaler CIE-Lab-Farbraum zur Bestimmung von Farborten nach [49] und (re.) schematische Darstellung des Farbabstandes  $\Delta E$  und der Zylinderkoordinaten  $Ch$  im CIE-Lab-Farbraum nach [3].

Der Farbabstand wird heute üblicherweise durch das 1976 eingeführte CIE-Lab-Modell beschrieben [18]. Der dazugehörige *CIE-Lab-Farbraum* basiert auf dem *CIE-Normvalenzsystem*, welches 1931 von der *Internationalen Beleuchtungskommission* eingeführt wurde, um einen Zusammenhang zwischen physikalischer Ursache des Farbreizes an den für das Farbsehen verantwortlichen L-,M-,S-Zapfen (L: long, M: medium, S: short)<sup>5</sup> und der menschlichen Farbwahrnehmung herzustellen [50]. Die Verknüpfung zwischen physikalischer und physiologischer Komponente des Farbsehens erfolgt über die empirisch gefundenen *Normspektralwertfunktionen*  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  und  $\bar{z}(\lambda)$  (Abbildung 13, li.) [3]. Nach *Kittel* lassen sich durch Multiplikation dieser Funktionen mit der Spektralfunktion der verwendeten Beleuchtung  $S(\lambda)$  und der von der betrachteten Oberfläche remittierten Spektralfunktion  $R(\lambda)$  (Remissionskurve) Farbtöne im CIE-Normvalenzsystem durch die *Normfarbwerte* X, Y und Z eindeutig bestimmen [3].

$$X = \int_{400}^{700} R(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

$$Y = \int_{400}^{700} R(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

$$Z = \int_{400}^{700} R(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

Zur besseren Anschauung wurde dieses dreidimensionale System durch Zuhilfenahme der relativen Anteile der Normfarbwerte x und y auf ein zweidimensionales System überführt (Formel 9 & 10). Die durch die relativen Anteile aufgespannte *CIE-Normfarbtafel* wird aufgrund ihrer charakteristischen Form auch als „Schuhsohle“ oder „Hufeisen“ bezeichnet (Abbildung 13, re.).

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (9)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (10)$$

$$x + y + z = 1 \quad (11)$$

Das „Hufeisen“ wird durch die *Spektralfarblinie* (reine Farbtöne mit höchster Sättigung) und durch die *Purpurlinie* begrenzt. Innerhalb dieser Grenzen liegen alle visuell wahrnehmbare Farbtöne des Menschen [51]. Der „Nachteil dieses Systems ist, dass die Farben nicht empfindungsgemäß gleichabständig angeordnet sind“ [3]. Es gilt also nicht:

$$\Delta E = \sqrt{(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 + (Z_1 - Z_2)^2} \quad (12)$$

Um räumliche Entfernungen zwischen zwei Farborten bzw. empfundene Farbunterschiede dem menschlichen Empfinden besser anzunähern, wurde der CIE-Lab-Farbraum eingeführt. Durch Umrechnung der Normfarbwerte in Abhängigkeit von der verwendeten Beleuchtung lässt sich ein

---

<sup>5</sup> Benannt nach dem Wellenlängenbereich, in dem ihr Empfindungsmaximum liegt.

Farbort aus dem Normvalenzsystem in den CIE-Lab-Farbraum transformieren [52]. Der orthogonale CIE-Lab-Farbraum wird durch eine kreisförmige, zweidimensionale Farbfläche mit den Achsen a (a<sup>-</sup> = blaugrün, a<sup>+</sup> = karminrot) und b (b<sup>-</sup> = tiefes blau, b<sup>+</sup> = leuchtendes gelb) sowie einer Helligkeitsachse L (L<sup>-</sup> = schwarz, L<sub>min</sub> = 0 / L<sup>+</sup> = weiß, L<sub>max</sub> = 100) aufgespannt<sup>6</sup> (Abbildung 12) [18].

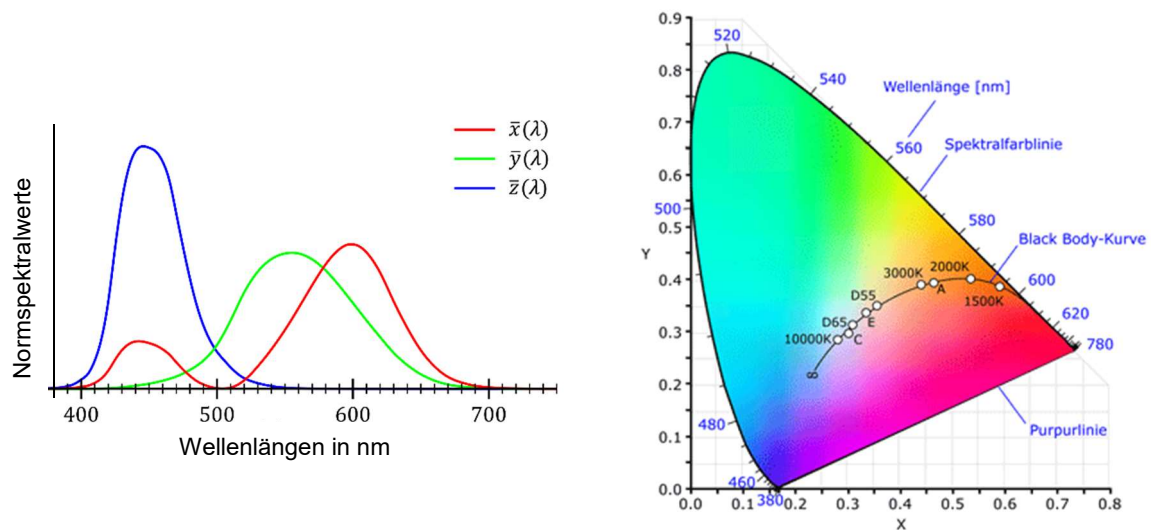


Abbildung 13, (li.) Normspektralwertfunktionen  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  und  $\bar{z}(\lambda)$  zur Verknüpfung von physikalischen und physiologischen Komponenten des Farbsehens nach [53]. (re.) Zweidimensionale CIE-Normfarbtafel mit ihrer formgebenden Spektralfarblinie und Purpurlinie. Außerdem ist die Black Body (Schwarzer Strahler) - Kurve in Abhängigkeit von der Farbtemperatur eingezeichnet [51].

Existieren zwei Farborte  $P_1 (L_1, a_1, b_1)$  und  $P_2 (L_2, a_2, b_2)$ , so wird nach ISO 13655 der euklidische Abstand  $\Delta E_{ab}$  oder auch  $\Delta E$  berechnet durch [54]

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (13)$$

In Zylinderkoordinaten wird der Farbort mit der Helligkeit L, dem Radiusvektor C (Chroma = Buntheit) vom Mittelpunkt sowie dem Winkel h (hue = Buntton) angegeben. Die Umrechnung erfolgt über [55]

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (14)$$

und 
$$\tan h = \frac{b}{a} \quad (15)$$

<sup>6</sup> Die einzelnen CIE-Lab-Koordinaten sind nach CIE-Norm mit einem \* versehen. Auf diese Kennzeichnung wird in einigen Literaturquellen verzichtet. Auch hier wird zur Vereinfachung diese Kennzeichnung nicht verwendet.

Es gilt [56]:

$$\Delta E_{ab} = \Delta E_{ch} \quad (16)$$

Durch empirische Untersuchungen mit Probanden stellte sich heraus, dass sich die Farbabstandsformel nach CIE-Lab vor allem zur Bewertung von großen Farbunterschieden eignet. Abweichungen ergeben sich u. a. bei Farbunterschieden im Rotbereich von berechneten Werten im Vergleich zu Bewertungen der Farbabstände durch Testpersonen [57]. Um die Farbabstandswerte den durch Menschen wahrnehmbaren Farbunterschieden weiter anzunähern, wurde versucht die CIE-Lab-Formel weiterzuentwickeln. Die daraus resultierenden Farbabstandsformeln, wie beispielsweise die Funktionen nach CIE94 und CIE2000, führen jedoch weiterhin zu Abweichungen vom menschlichen Empfinden, je nachdem in welchen Bereichen der Helligkeit, Buntheit oder Größenordnung des Farbabstandes man sich bewegt [58]. Trotz aller Neuerungen zur Berechnung des Farbabstandes hat sich in der Wissenschaft und praktischen Anwendung bisher die CIE-Lab-Abstandsformel gehalten, welche auch nach Norm ISO 13655:2009-12 immer noch Gültigkeit besitzt [54, 3].

Tabelle 3, Farbabstand und seine Bewertung durch den Menschen [59, 60, 61, 62].

$\Delta E$	Bewertung durch den Menschen
0 - 1	Kein Unterschied feststellbar
1	Schwellenwert ab dem ein Unterschied feststellbar sind
1 - 2,5	Unterschied kann für genügend lange Beobachtungszeit festgestellt werden
2,5 - 4	Farbunterschied wird durch genaue Beobachtung wahrgenommen
4 - 10	Farbunterschied wird auf den ersten Blick wahrgenommen
10 - 126	Wesentlicher Farbunterschied
127	Maximalwert für typische Skalen - Farbton erscheint exakt gegenteilig

### 3.3.2. Die schädigende Bestrahlungsstärke $E_{dm}$

Zum optischen Strahlungsschutz von Kulturgütern werden heutzutage üblicherweise bestimmte Schwellenwerte für Beleuchtungsstärken herangezogen [10, 9]. Ferner hat sich eine explizite Berechnung einer *schädigenden Bestrahlungsstärke*  $E_{dm}$  etabliert [63]. Bei dieser Größe handelt es sich im Prinzip um eine spektrale Bestrahlungsstärke (bzw. Intensität)  $E_{e,\lambda}$ , welche mit einer objektspezifischen und wellenlängenabhängigen Strahlungsempfindlichkeitsfunktion, der sogenannten *relativen spektralen Objektempfindlichkeit*  $s(\lambda)_{dm,rel}$ , gewichtet wird. Das Produkt wird über das gesamte sichtbare Wellenlängenspektrum integriert [10]. Die von *Hilbert et al.* empirisch gefundene Funktion der relativen spektralen Objektempfindlichkeit, auch *Berlin Funktion* genannt, hängt exponentiell von der Wellenlänge und einem materialspezifischen *Formfaktor*  $b$  ab und löste die ursprüngliche Funktion des *relativen Schädigungsfaktors*  $D_\lambda$  ab [10, 64, 65]. Allerdings konnte diese Funktion bisher nur erfolgreich auf den Farbstoffabbau in Malmitteln angewendet werden [11].

$$s(\lambda)_{dm,rel} = e^{-b(\lambda-300)} \quad (17)$$

$$E_{dm} = \int_{380}^{780} E_{e,\lambda} \cdot s(\lambda)_{dm,rel} d\lambda \quad (18)$$

Die Berlin Funktion wurde auf eine Wellenlänge von 300 nm normiert, da man davon ausgeht, dass in Innenräumen mit künstlicher Beleuchtung keine Wellenlängen unter 300 nm zu finden sind [66]. 1994 untersuchten *Saunders und Kirby* die spektrale Objektempfindlichkeit von Pigmenten sowie gefärbten Textilien und verglichen die Ergebnisse mit dem wellenlängenabhängigen Absorptionsverhalten der untersuchten Objekte [67]. Sie konzentrierten sich dabei auf die Wirkung von Licht im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm, konnten aber keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Absorptionsverhalten und spektraler Objektempfindlichkeit finden. Außerdem konnten sie zeigen, dass die Berlin Funktion nur tendenziell den Verlauf der tatsächlich gemessenen spektralen Objektempfindlichkeit beschreibt [12]. Andere Studien zu diesem Forschungsthema kamen zu unterschiedlichen Ergebnissen, so dass bis heute noch keine praktisch anwendbare Funktion zur Beschreibung der wellenlängenabhängigen Objektempfindlichkeit von Pigmenten zur Verfügung steht. Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass neben den spektralen Absorptionseigenschaften von Materialien auch ihre spezifische Disposition für Sekundärreaktionen sowie Umgebungs- und Objekttemperatur, Feuchte im Objekt und in seiner Umgebung, Zusammensetzung der Atmosphäre (besonders O<sub>2</sub>-Gehalt) und Schadstoffe oder Staub, die sich auf dem Objekt abgelagert haben, Einfluss auf ihre spektrale Empfindlichkeit haben [40]. Damit wird die spektrale Objektempfindlichkeit zu einer sehr komplexen Größe, die außer einem materialspezifischen Formfaktor auch klimatische Parameter mitberücksichtigen müsste.

### 3.3.3. Das Reziprozitätsgesetz

Nach CIE157:2004 lässt sich aus der schädigenden Bestrahlungsstärke die sogenannte *wirksame bzw. schädigende Bestrahlung*  $H_{dm}$  als Ursache für eine Farbveränderung berechnen [68]. Die Berechnung der schädigenden Bestrahlung erfolgt nach dem 1862 von *Bunsen und Roscoe* gefundenen *Reziprozitätsgesetz* (Bunsen-Roscoe-Gesetz), wonach es sich bei dem Produkt von Bestrahlungsstärke und Bestrahlungsdauer um eine kumulative Größe handelt [69].

$$H_{dm} = \int_{t_0}^{t_1} E_{dm} \cdot dt \quad (19)$$

Dieses Gesetz wurde im Zusammenhang mit „Lichtschutz“ in Museen erstmals 1888 im *Russel and Abney-Report* postuliert [70]. Obwohl der Physiker *Karl Schwarzschild* 1899 bei Versuchen zur Lichtempfindlichkeit von Fotoschichten zu dem Ergebnis kam, dass bei sehr langen Belichtungszeiten oder hohen Bestrahlungsstärken das Reziprozitätsgesetz nicht mehr gilt, wird die Gültigkeit des Gesetzes bis heute im Bereich der Konservierung und Restaurierung unkritisch angenommen [71, 72, 73]. Eine Allgemeingültigkeit des Gesetzes wird beispielsweise im *Leitfaden für Präventive Konservierung der ICOM Deutschland* postuliert [5]. Die Anwendbarkeit des Reziprozitätsgesetzes

erklärt auch der 2006 von der *Fördergemeinschaft Gutes Licht* herausgegebene Leitfaden zur *Strahlung und ihrem Schädigungspotential* auf Grund eigener Studien an Papieren, Textilien, Aquarell- und Ölfarben [40]. Auch das Standardwerk *Sammlungsgut in Sicherheit* von *Hilbert* erklärt, dass „das Ausmaß farblicher Veränderung [...] allein vom Produkt aus Beleuchtungsstärke und -dauer abhängig [ist und] beide Faktoren [...] gegeneinander austauschbar“ sind [11]. Wobei angemerkt werden muss, dass diese Aussage aus Bestrahlungsversuchen mit einer Xenondampflampe abgeleitet wurde, deren Intensität zwischen  $150 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$  und  $225 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$  liegt. Im Vergleich dazu erreichen Tageslicht-Leuchtstofflampen maximal  $50 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ . Intensitäten von handelsüblichen LED-Leuchtmitteln liegen noch deutlich darunter. Festzuhalten ist, dass die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeit bisher nur für sehr hohe Intensitäten, ausgewählte Bestrahlungsquellen und nur wenige Materialien verifiziert wurde.

### 3.3.4. Zusammenhang zwischen Farbveränderung und Bestrahlung

Experimentelle Untersuchungen fanden einen nichtlinearen Zusammenhang des Farbabstands mit zunehmender schädigender bzw. wirksamen Bestrahlung (Abbildung 11) [68]. Ist ein bestimmter Wert der schädigenden Bestrahlung erreicht, tritt ein Gleichgewichtszustand ein bzw. keine weitere Farbveränderung mehr auf. Die von *Fischer et al.* formulierte Näherungsfunktion für den Farbabstand lautet [71]:

$$\Delta E = m \cdot (1 - e^{-n \cdot H_{dm}}) \quad (20)$$

mit den Parametern  $m$  und  $n$

$$\lim_{H_{dm} \rightarrow \infty} \Delta E = m \quad (21).$$

Bei der Grenzwertberechnung für eine unendlich große wirksame Bestrahlung ergibt sich aus dem Parameter  $m$  der maximal erreichbare Farbabstand  $\Delta E_{\text{max}}$ . Laut CIE157:2004 wird die wirksame Bestrahlung, die zu einem ersten, für das Auge wahrnehmbaren farblichen Unterschied ( $\Delta E = 1$ , Tabelle 3) führt, als Schwellenbestrahlung  $H_{s, dm}$  definiert [10]. Zur Bestimmung der Schwellenbestrahlung spielt die Vorbelichtung keine Rolle.

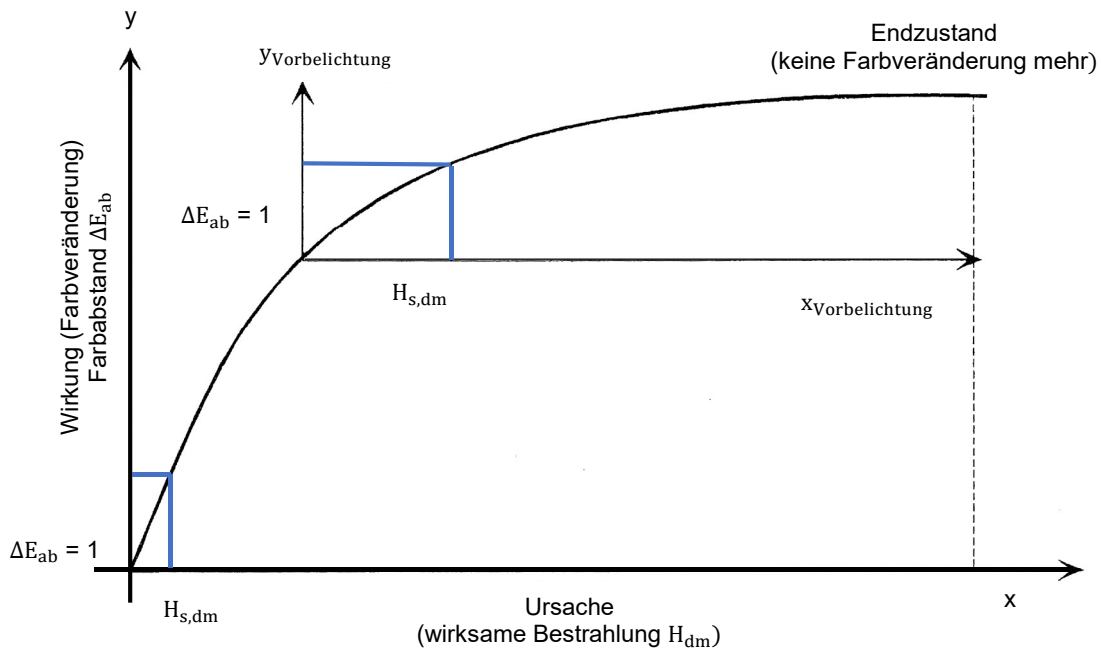


Abbildung 14, Verlauf des Farbabstandes (Wirkung) in Abhängigkeit von der wirksamen Bestrahlung (Ursache) nach CIE157:2004 [72, 40, 10].

### 3.4. Lichtbeständigkeit von anorganischen Pigmenten (in Bindemitteln)

Eine erste Veröffentlichung einer Übersicht über die Einteilung von farbgebenden Substanzen nach ihrer „Lichtbeständigkeit“ erfolgte 1986 durch *Thomson* [73]. Anorganische Pigmente werden dabei im Gegensatz zu organischen Pigmenten und den sehr lichtsensiblen Farbstoffen generell in höhere Lichtbeständigkeitsklassen eingeordnet. Besonders moderne Pigmente fallen überwiegend in die Kategorie der extrem „lichtbeständigen“ ebenso wie die Gruppe der Erdpigmente, bei welchen der Einfluss von optischer Strahlung im Prinzip als vernachlässigbar angesehen wird [10]. Nach *Thomson* liegen die „Lichtbeständigkeiten“ von mineralischen Pigmenten verteilt in den Kategorien von mäßig bis extrem beständig (Tabelle 4).

Heutzutage wird zur ISO-Klassifizierung der „Lichtbeständigkeit“ von Pigmenten oft der für die Textilherstellung entwickelte *Blaumaßstab* („Blue Wool“-Maßstab) von 1 (nicht beständig) bis 8 (extrem beständig) nach DIN EN ISO 105-B02:2014-11 verwendet [2, 74]. Die Blaumaßstabskala beschreibt dabei den Ausbleichungsgrad und leitet daraus die „Lichtbeständigkeit“ des Textilmaterials ab. Das Verfahren des Blaumaßstabes zur Überprüfung der „Lichtbeständigkeit“ von Textilien gegen künstliches Licht wird nach DIN EN ISO 105-B02:2014-11 mit einem Xenonbogenlicht, welches die Wirkung eines D65-Tageslichts simulieren soll, durchgeführt [74]. Zur Prüfung der Farbechtheit von Textilien gibt es außerdem noch die sogenannte *Graumaßstabzahl*, durch welche sich die Farbveränderung der Textilfarbe durch optische Strahlungseinflüsse einordnen lässt. Die Graumaßstabzahl wird aus gemessenen Farbabstandswerten nach DIN EN ISO 105-A02 berechnet [75]. Im Kontext der „Lichtbeständigkeit“ von Farbmitteln bzw. Pigmenten wird die Graumaßstabzahl jedoch nicht gebraucht. Auf Grundlage der ISO-Klassifizierung entwickelte *Michalski* die heute ebenfalls



verwendeten Kategorien high (hoch), medium (mittel), low responsivity (niedrige Sensibilität) und irresponsive (keine Sensibilität) zur Einordnung der Beständigkeit von Materialien gegenüber optischer Strahlung [76, 77].

Tabelle 4, Einordnung einiger ausgewählter Farbmittel in Kategorien ihrer Lichtbeständigkeit nach Thomson [78].

<b>extrem beständig</b>	Erdpigmente, Elfenbeinschwarz, Titanweiß, Zinkweiß, Kobaltviolett, Ultramarin, Kobalt blau, Chromgrün, Malachit, Neapelgelb, Bleizinn Gelb, Auripigment, etc.
<b>beständig</b>	Manganblau, Preußischblau, Zinkgelb, Cadmiumgelb, Zinnober, Karminrot, etc.
<b>mäßig beständig</b>	Grünspan, Chromgelb, Chromrot, Smalte, etc.
<b>wenig beständig</b>	die meisten organischen Farbstoffe, z. B. Magenta

Streng genommen muss jede Angabe einer „Lichtbeständigkeit“ von Pigmenten unter Berücksichtigung des verwendeten Bindemittels erfolgen, was nur selten der Fall ist. Allgemein ist davon auszugehen, dass sich die „Lichtbeständigkeit“ von Pigmenten in Ölbindemitteln anders darstellt als in Leimbindemitteln. Bei ersteren Bindemitteln bildet der Ölfilm eine sogenannte optische Brücke, die auffallendes Licht tiefer eindringen lässt und damit das dunklere Aussehen des Ölfarbenaufstrichs hervorruft [21]. Man sagt, „der Aufstrich trocknet mit Tiefenlicht auf“ [21]. Pigmente in Ölbindemitteln besitzen aus zwei Gründen eine hohe optische Strahlungsbeständigkeit. Zum einen umhüllt das Öl die Pigmentteilchen und schwächt dadurch die Strahlungswirkung. Zum anderen ist der Strahlenweg im Aufstrich so lang, dass die Strahlungsenergie pro Volumen Aufstrichsschicht verhältnismäßig gering ausfällt. Tritt eine Farbveränderung auf, dann macht sich die Veränderung bis tief in den Aufstrich bemerkbar [21]. Im Gegensatz dazu sind Pigmente in Leimbindemitteln nicht in einen zusammenhängenden Film eingepackt, sondern nur schwach mit dem Maluntergrund verklebt. Die Pigmente sind in diesem Aufstrich direkt der Luft ausgesetzt. Da es beim Leimbindemittel keine optische Brücke gibt, dringen die Strahlen nur oberflächennah in den Aufstrich ein („der Aufstrich trocknet mit Oberflächenlicht auf“ [21]). Dadurch wird die Strahlungsenergie nur auf eine geringe Fläche verteilt, was insgesamt eine relativ hohe Strahlungsintensität an der Oberfläche des Aufstrichs verursacht. Daraus folgt, dass Pigmente in Leimbindemitteln tendenziell eine geringere optische Strahlungsbeständigkeit besitzen als solche in Ölbindemitteln. Die Veränderungen in der Farbigkeit werden nur in der Oberfläche stattfinden, so dass beim Abkratzen der obersten Schicht, der ursprüngliche Farbton wieder zu Tage tritt. Die oben genannten physikalischen Zusammenhänge führen außerdem dazu, dass bei dünnen Aufstrichen wie Lasuren, bei welchen die Strahlen bis zum Maluntergrund durchdringen können, eine

weitaus höhere optische Strahlungssensibilität angenommen werden kann als für dicke Farbschichten [77].

Insgesamt hängt die „Lichtbeständigkeit“ der Pigmente von vielen Faktoren ab. Dabei sind Pigmenteigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur, Teilchengröße - größere Teilchen sind meist lichtbeständiger - und Teilchenform genauso zu berücksichtigen wie die Art des Anwendungsmediums (Bindemittel), Maluntergrund, Aufstrichdicke und das Raumklima (z. B. Temperatur, Feuchte, Atmosphärengelalt) [77, 20, 79]. Auf der anderen Seite ist die Spektralfunktion der einwirkenden optischen Strahlung mit ihren spektralen Bestrahlungsstärken, die auf das Pigment-Bindemittel-System einwirken, entscheidend.

### **3.5. Konsequenzen aus der Literaturlauswertung für die vorliegende Arbeit**

Zunächst einmal ist es als kritisch zu betrachten, wenn der Begriff der „Lichtecktheit“ zur Beschreibung einer Stabilität gegenüber optischer Strahlung (z. B. Sonnenstrahlung) von ultraviolett über visuell bis in den infraroten Wellenlängenbereich verwendet wird. Wenn von „Lichtecktheit“ gesprochen wird, sollte sich dies auch ausschließlich auf den Wellenlängenbereich von 380 nm bis 780 nm (Licht) beziehen. Die Begriffe Licht und optische Strahlung (UV-VIS-IR) werden im folgenden Text deshalb auch definitionsgemäß gebraucht. Werden umgangssprachliche Formulierung verwendet, da es im Kontext sinnvoll erscheint, werden diese mit „“ gekennzeichnet. Die benannte sprachliche Ungenauigkeit macht allerdings auch das Grundproblem der Thematik der optischen Strahlungsbeständigkeit von Farbmitteln deutlich. Fast alle in der Literatur auffindbaren Angaben über eine „Lichtbeständigkeit“ von Farbmitteln geben diese als eine allgemeine Größe an - unabhängig von wirkenden Strahlungsparametern oder Einflüssen der Pigmentumgebung. Die alleinige Angabe der „Lichtbeständigkeit“ von Farbmittel ohne Bindemittelbezug ist nicht sinnvoll, da sich die Strahlungsempfindlichkeit je nach Materialzusammensetzungen unterschiedlich ausprägen kann (siehe Kapitel 3.4.). Dies gilt besonders für Pigmente, da diese bis auf die Verwendung bei ungefirnissten Pastellbildern fast ausschließlich in Bindemitteln angewendet werden und bekannt ist, dass „die Anwesenheit von Bindemitteln genau [...] wie ihr nicht Vorhandensein die Lichtecktheit von Pigmenten beeinflussen“ können [21]. Dies konnte durch eigene Voruntersuchungen bestätigt werden [7]. Eine Literaturrecherche zur optischen Strahlungsbeständigkeit von Pigmenten in Bindemitteln ergab nur eine geringe Anzahl an Studien zu diesem Thema, welche wiederum nur relativ undifferenzierte Aussagen zur „Lichtbeständigkeit“ von Pigment-Bindemittel-Systemen zur Folge hatten.

Um die „Lichtbeständigkeit“ von Pigmenten feststellen und beschreiben zu können, wird heutzutage üblicherweise der Blaumaßstab verwendet, welcher ursprünglich für Textilien zur Prüfung von Farbecktheiten eingeführt wurde und nur in diesem Zusammenhang normativ festgelegt ist (siehe Kapitel 3.4.). Bei Verwendung des Blaumaßstabes zur Beurteilung der optischen Strahlungsbeständigkeit von Farbmitteln ergibt sich ein grundsätzliches Problem. Die Skala bezieht sich nur auf den Ausbleichungsgrad; andere farbliche Veränderungen werden nicht berücksichtigt. Demzufolge wäre es denkbar, dass ein Pigment, welches laut Hersteller höchste „Lichtecktheit“ besitzt,

durch optische Strahlungseinwirkung zwar nicht ausbleicht, jedoch eine Änderung des Farbtons oder eine Dunklung erfahren könnte. Auch die von *Michalski* vorgestellten vier Kategorien der „Lichtbeständigkeit“ folgen keinem standardisierten Verfahren und müssen darüber hinaus als sehr undifferenziert bewertet werden.

Schlussendlich existiert bis heute kein normatives Verfahren zur Anwendung des Blaumaßstabes oder ein anderes Normverfahren zur Beurteilung der Farbechtheit von Farbmitteln gegenüber optischen Strahlungseinflüssen. Eine Vergleichbarkeit der Aussagen über eine „Lichtbeständigkeit“ oder optische Strahlungsbeständigkeit von Farbmitteln ist daher nicht möglich.

Ein weiteres Problem stellt sich in den zur Prüfung angewendeten Bestrahlungsquellen dar. Oftmals wird nicht zwischen Innenraumstrahlung und Außenraumstrahlung bzw. Sonnenstrahlung unterschieden. Entweder werden die Proben direkt der Witterung im Außenraum ausgesetzt - mit unkontrollierbaren Klimaparametern - oder es wird Sonnenstrahlung mit Hilfe einer Xenondampflampe simuliert. Sogar bei expliziten Farbechtheitsprüfungen gegen künstliches Licht wie beispielsweise bei Textilprüfungen wird nur eine Bestrahlungsart, ebenfalls eine hochintensive Xenondampflampe, verwendet [74]. Auswirkungen unterschiedlicher Spektralfunktionen von künstlichen Bestrahlungsarten<sup>7</sup> (Glühlampe, Leuchtstofflampe, LED, etc.) und Intensitätseinflüssen, wie diese in Innenräumen üblich sind, fließen bei den bekannten Prüfungen nicht als Parameter mit ein.

Auf der wissenschaftlichen Seite gibt es zwar mathematische Ansätze um eine wellenlängenabhängige optische Strahlungsschädigung an Pigmenten zu beschreiben, wobei von einem allgemeinen exponentiellen Zusammenhang zwischen Wellenlänge und schädigender Wirkung ausgegangen wird (siehe Kapitel 3.3.2). Eine Sichtung der Publikationen zu diesem Thema zeigt jedoch überwiegend kritische Aussagen zur Allgemeingültigkeit der angenommenen Zusammenhänge. *Katano, M. et al.* geben an, dass die Funktion - wenn überhaupt - nur tendenziell für organische Pigmente anwendbar ist [12]. Eine Anwendungsmöglichkeit dieser Funktionen für anorganische Pigmente wurde bis heute nicht umfassend experimentell überprüft. Ferner wurde der Einfluss definierter Strahlungsfunktionen von künstlichen Bestrahlungsarten an anorganischen Pigmenten bis heute nur unzureichend untersucht [80]. In diesem Kontext ist auch in Frage zu stellen, ob die Angabe einer Grenzwellenlänge - besonders für anorganische Pigmente - überhaupt sinnvoll ist (Tabelle 5). Auch Intensitätseinflüsse stellen bis heute generell keinen Gegenstand von Untersuchungen dar, da allgemein von der Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes ausgegangen wird (siehe Kapitel 3.3.3). Insgesamt ist das Feld des schädigenden Einflusses konkreter Strahlungsparameter auf Farbmittel insbesondere im sichtbaren Strahlungsbereich (Licht) nur sehr mangelhaft untersucht.

Diese Fragestellungen sind bezogen auf die Wirkung von beispielsweise LED-Bestrahlung jedoch von großem Interesse, da es sich hier um lichtemittierende Strahler handelt. Hinzu kommt, dass sich diese Technologie immer schneller und flächendeckender u. a. auch im Museen- und Ausstellungsbetrieb

---

<sup>7</sup> Bestrahlungsarten sind Bestrahlungsquellen mit definierter Spektralfunktion

durchsetzt. Dass es sich diesem Leuchtmittel umfangreicher zu widmen gilt, ergibt sich auch aus der Problematik, dass „LED nicht gleich LED“ ist. Bei LEDs handelt es sich um keine normierte Lichtart, wie dies beispielsweise bei Leuchtstofflampen der Fall ist und es ist auch keine Normierung für diese Leuchtmittelgruppe in Sicht. Vielmehr variieren die einzelnen LED-Produkte in ihrer Spektralfunktion je nach Hersteller und Entwicklungsstand der Technologie. Die Schädigungswirkung einer bestimmten LED ist daher im Prinzip immer individuell zu untersuchen. Die in dieser Arbeit untersuchten LEDs sollen deshalb stellvertretend für die Vielfalt der auf dem Markt befindlichen LED-Leuchtmittel stehen und für das mögliche Schädigungspotential von LEDs im Allgemeinen sensibilisieren.

Es ist festzuhalten, dass weder normierte oder differenzierte Prüfverfahren zur Farbechtheit von Farbmitteln, noch ausreichend wissenschaftliche Erkenntnisse über das spektralspezifische Verhalten von Pigment-Bindemittel-Systemen vorliegen. Um sich dieser Problematik zu nähern, soll für die Gruppe der mineralischen Pigmente eine geeignete Methodik entwickelt werden, mit der die optische Strahlungsbeständigkeit hinsichtlich ihrer Farbgebung untersucht werden kann. Diese Pigmentgruppe wird deshalb gewählt, weil sich diese Pigmente am heterogensten in Bezug auf ihre optische Strahlungsempfindlichkeit verhalten (Tabelle 4) [7]. Fokussiert betrachtet werden soll die Wirkung von Strahlungseinflüssen durch Innenraumbelichtungen, folglich niedrigintensiver optischer Strahlung. Als eines der Hauptziele gilt dabei die Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit von Pigment-(Bindemittel-)Systemen in Abhängigkeit von der einwirkenden Bestrahlungsart. Erstmals soll über die Beschreibung und Bewertung der phänomenologischen Farbveränderung durch optische Strahlungseinflüsse auch eine korrelierte Ursachenforschung auf molekularer Ebene stattfinden. Zur Feststellung einer chemischen Veränderung wird mit der Ramanspektroskopie - einer schwingungsspektroskopischen Methode - gearbeitet, die sich bereits zur allgemeinen Pigmentidentifikation und zum Nachweis von Witterungseinflüssen auf Pigmente bewährt hat. Bei vorangegangenen Ramanuntersuchungen wurde der optische Strahlungseinfluss meist als Teil einer allgemeinen Verwitterung, aber nur in wenigen Fällen als eine eigene Einflussgröße untersucht (siehe Kapitel 5). Außerdem erfolgte die überwiegende Anzahl der Ramanuntersuchungen entweder zur Analyse eines bestimmten pigmentierten Objektes oder selektiver Pigmentgruppen [72, 71, 81]. Insgesamt soll deshalb überprüft werden, inwieweit die Ramanspektroskopie als Nachweismethode für optische Strahlungseinflüsse einsetzbar ist.

Tabelle 5, Grenzwellenlängen  $\lambda_c$  für (pigmentierte) Materialien, bei welchen mit zunehmender Wellenlänge keine weitere Schädigung mehr zu erwarten ist [6].

Material	Grenzwellenlänge [nm]	Grenzwellenlänge für Pigmente im entsprechendem Material [nm]
Kunststoffe ohne eigenen UV-Schutz	405	-
Kunststoffe mit eigenem UV-Schutz	385	-
Unbehandelte Holzbestandteile	385	400
Papier (Hadergrundlage)	385	-
vorgeschädigte historische Textilien	395	405
Eiweißstrukturen, wie z.B.: Leder, Federn, Haut, Haar	405	405
moderne Bindemittel	385	-
historische Bindemittel	395	-
moderne Malmittel	-	385 (organische Pigmente)
historische Malmittel	-	400 (organische Pigmente)
Historische Tuschen und Tinten	400	-

## 4. Entwicklung einer geeigneten Untersuchungsmethodik zur Bestimmung der optischen Strahlungsbeständigkeit

Die zu entwickelnde Untersuchungsmethodik dient zur Bestimmung der durch künstliche optische Strahlung im niedrigintensiven Strahlungsbereich ( $< 50 \frac{W}{m^2}$ ) induzierten Schäden an mineralischen Buntpigmenten in Bindemittelmatrizen. Als Schädigungskriterium wird hier die Farbveränderung herangezogen. Durch das Verfahren kann allgemein eine differenzierte Einstufung von Pigment-(Bindemittel-)Systemen nach ihrer optischen Strahlungsbeständigkeit erfolgen. Dazu ist zunächst die Erarbeitung einer adäquaten Probenherstellungsweise notwendig, die auch die Möglichkeit der Untersuchung von reinem Pigmentpulver beinhaltet. Anschließend ist ein experimentelles Verfahren zur Bestimmung von Farbabstandskurven zu entwickeln und die Farbabstandskurven spezifisch für die Gruppe der mineralischen Buntpigmente zu charakterisieren. Durch Auswertung der erzielten Datenmatrix kann ein Schema zur Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit entwickelt werden. Schließlich soll das Analysepotential der Farbabstandskurven exemplarisch anhand einiger konkreter Fragestellungen aufgezeigt werden. Dadurch lassen sich außerdem Belastbarkeit und Fähigkeiten der Untersuchungsmethodik überprüfen.

### 4.1. Versuchsaufbau

#### 4.1.1. Charakterisierung der untersuchten Buntpigmente

Bei den untersuchten Pigmenten handelt es sich um mineralische Buntpigmente, die von der Firma *Kremer Pigmente* bezogen wurden (Tabelle 27). Die Pigmente liegen allesamt in Pulverform vor und wurden laut Hersteller durchgehend dunkel gelagert. Somit ist von keiner signifikanten Vorbelichtung der Pigmente auszugehen. Die Intension bei der Auswahl der zu untersuchenden Buntpigmente ist, einen Querschnitt hinsichtlich Chemismus und Farbigkeitsursache darstellen zu können (Tabelle 7, Tabelle 8). Bei den Gelb-, Orange- und Rotpigmenten handelt es sich jeweils um einen Halbleiter, dessen Eigenschaft für ihre Farbigkeit verantwortlich ist. Die Farbigkeit der gewählten Blau- und Grünpigmente wird hingegen mit der Molekülorbitaltheorie oder der Ligandenfeldtheorie erklärt. Die angenommene chemische Zusammensetzung der mineralischen Pigmente wird zunächst mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) verifiziert (Tabelle 6). Durch Abbildung der detektierten rückgestreuten Elektronen (BSE) können außerdem Teilchengröße und Struktur der Pulver bestimmt werden (Abbildung 61, Abbildung 62). Bei diesen Analysen werden teilweise leichte Verunreinigungen im Pigmentpulver gefunden, die jedoch unter 1% der Gesamtvolumenmenge liegen, so dass deren Einfluss auf das Untersuchungsergebnis der Strahlungsversuche zu vernachlässigen ist.

Tabelle 6, Ergebnis der durchgeführten Elementanalyse an den Pigmenten durch EDX-Spektroskopie. Graue Felder geben die in den Pigmenten gefundenen Elemente an.

Element	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Hg	Pb
Ordnungszahl	8	11	12	13	14	16	19	20	27	29	30	33	48	50	80	82
<b>Azurit</b>	x	-		x	x	-	x	-	-	x	-	-	-	-	-	-
<b>Malachit</b>	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-
<b>Kobalt blau</b>	x	x	-	x	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-
<b>Smalte</b>	x	x	-	-	x	-	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-
<b>Ultramarin blau</b>	x	x	-	x	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Ultramarin rot</b>	x	x	-	x	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Lapis Lazuli</b>	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Auripigment</b>	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
<b>Realgar</b>	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
<b>Bleizinn gelb I</b>	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	x
<b>Mennige</b>	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x
<b>Zinnober</b>	x	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-

Tabelle 7, Einteilung der untersuchten Pigmente nach ihrem Chemismus.

Kobalthaltig	Kupferhaltig	Schwefelhaltig			Bleihaltig
	Karbonat	Natriumaluminium	Arsen	Quecksilber	Oxid
Kobalt blau	Azurit	Ultramarin blau	Auripigment	Zinnober	Bleizinn Gelb I
Smalte	Malachit	Ultramarin rosa	Realgar	---	Mennige
---	---	Lapis Lazuli	---	---	---

Tabelle 8, Einteilung der untersuchten Pigmente nach der chemischen Ursache für ihre Farbigeit nach [82].

Molekülorbitaltheorie	Ligandenfeldtheorie	Halbleiter
Ultramarin blau	Kobalt blau	Auripigment
Ultramarin rosa	Smalte	Realgar
Lapis Lazuli	Azurit	Bleizinn Gelb I
---	Malachit	Mennige
---	---	Zinnober

#### 4.1.2. Probenherstellung

Im Folgenden wird der Herstellungsprozess der Pigmentproben ohne und mit Bindemittel beschrieben. Als Bindemittel kommt das Zellulosebindemittel Hydroxypropylcellulose zum Einsatz. Dieses moderne Bindemittel wird auf Grund seiner vielen Vorteile nicht nur in der Lebensmittelindustrie sondern bereits seit einigen Jahren beispielsweise auch in der Restaurierung von Wandmalereien verwendet [83, 7]. Die fertiggestellten Pigment-(Bindemittel-)Proben werden nach ISO 3668:2017 mindestens 16 Stunden lang dunkel bei einer Umgebungstemperatur von ca. 23°C, 40% relativer Luftfeuchte und frei zirkulierender Luft gelagert, bis sie im Versuch eingesetzt werden [84].

##### Pigmentproben ohne Bindemittel

Um Pigmente ohne Bindemittel untersuchen zu können, müssen die Kristallite des Pigmentpulvers in geeigneter Form auf den entsprechen Untergrund fixiert werden. Zu diesem Zweck werden zunächst zwei verschiedene Verfahren ausgewählt und deren Tauglichkeit überprüft. Zum einen dient eine klebende Acryldispersion mit etwa 60% Festkörperanteil als Haftgrund für das Pigmentpulver<sup>8</sup>. Mit einer Pipette wird je 1 ml der Dispersion flächig auf einen Objektträger aufgebracht. Durch physikalische Trocknung wird aus der milchigen Dispersion innerhalb weniger Stunden eine transparente Klebeschicht. Auf diese Klebeschicht werden anschließend die pulverförmigen Pigmente gestreut und leicht mit einem Pinsel hineingerieben; nicht haftende Pulverreste werden vorsichtig abgeklopft. In erster Linie haften die Kristallite zwar durch Adhäsion auf dem Klebestreifen. Für diesen Fall der Probenherstellung besteht allerdings die Möglichkeit einer chemischen Reaktion der Acryldispersion mit den Pigmenten. Deshalb wird eine weitere Methode angewendet, bei welcher die Pigmente nur durch mechanische Kräfte auf der Oberfläche halten und chemische Einflüsse ausgeschlossen werden können. Für diese Variante dient ein sehr feinkörniges Schleifpapier mit der Körnung 600 (matt schwarz) als Haftgrund. Darauf wird das Pigmentpulver mit einem Pinsel aufgebracht und leicht eingerieben. Durch die Oberflächenstruktur des Schleifpapiers ist eine gute bis sehr gute Fixierung des Pigmentpulvers möglich. Eine Ausnahme bildet das Kobaltpigment Smalte, welches nicht auf der Schleifpapieroberfläche haften bleibt.

Die Vergleichsanalyse der Farbabstandskurven aus Dunkel- und Bestrahlungsversuchen der beiden Probenarten zeigt bei der überwiegenden Anzahl der Pigmente eine eindeutige chemische Reaktion der Acryldispersion mit den Pigmenten (Tabelle 9). Aus diesen Resultaten wird die Konsequenz gezogen, dass für alle folgenden Versuche, bei welchen die reinen Pigmente ohne Bindemittel untersucht werden sollen, ausschließlich Schleifpapier als Haftgrund verwendet wird.

---

<sup>8</sup> Acryldispersion K360 von Kremer Pigmente (Art.-Nr.: 76101, Stand 16.07.2019).



Tabelle 9, Einteilung der untersuchten Pigmente nach ihrer Reaktivität mit einem Acryldispersionshaftgrund.

eindeutig reaktiv	nicht eindeutig reaktiv
Arsensulfide	Zinnober
Bleihaltige Pigmente	Kobalthaltige Pigmente
Natriumaluminiumsilikate	Kupferkarbonate

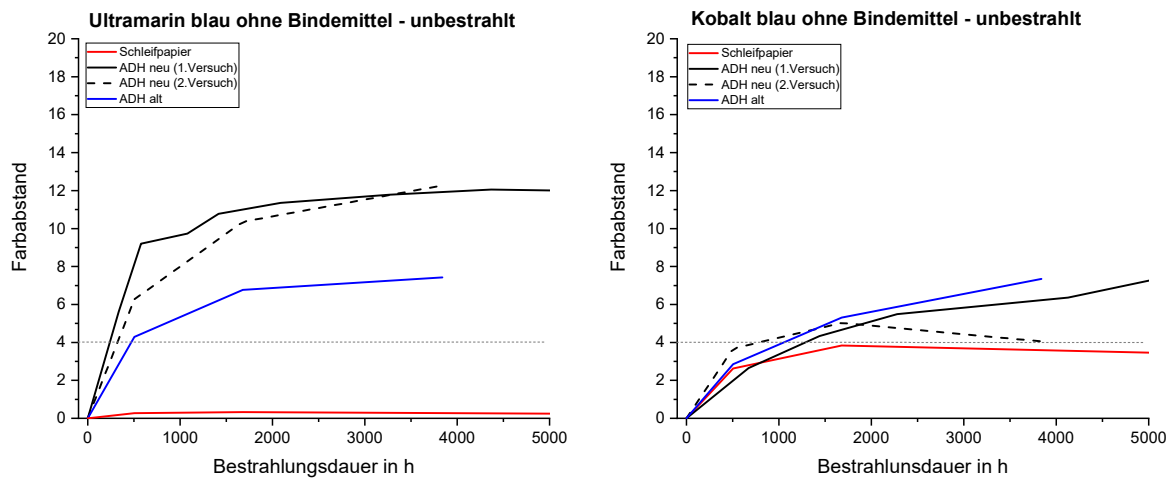


Abbildung 15, Während Dunkelversuchen gemessene Farbabstandskurven zur Bestimmung des reaktiven Verhaltens des Acryldispersionshaftgrundes (ADH) (li.) für Ultramarin blau (eindeutig reaktives Verhalten) und (re.) für Kobalt blau (keine eindeutige Reaktion).

### Pigment-Bindemittel-Proben

Zur Herstellung der Malmittel bzw. der Pigment-Bindemittel-Proben wird das Zellulosebindemittel Hydroxypropylcellulose (HpC) verwendet (Abbildung 16). Diese Zellulose gehört zu der Bindemittelgruppe der Klucel, welche prinzipiell in verschiedenen Kettenlängen herstellbar sind. Mit Veränderung der Kettenlänge lässt sich auch die Viskosität verändern [85]. Das in dieser Arbeit untersuchte Klucel besitzt eine niedrige Viskosität mit unter 150 mPas.

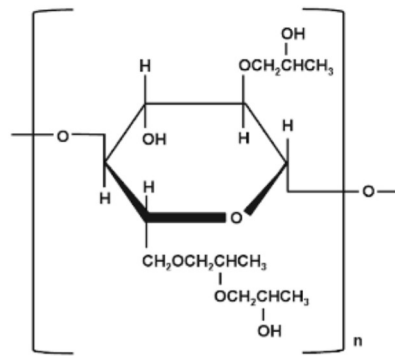


Abbildung 16, Strukturformel des untersuchten Bindemittels Hydroxypropylcellulose [83].

Um ein anwendbares Bindemittel zur Verfügung zu haben, muss die zunächst pulverförmig vorliegenden Hydroxypropylcellulose durch Zugabe von destilliertem, kaltem Wasser über einen längeren Zeitraum (ca. 12 Stunden) zum Quellen gebracht werden. Danach befindet sich die Hydroxypropylcellulose in einer flüssigen, klaren Form und kann entweder direkt auf ein Substrat aufgebracht werden oder zu einem Malmittel (Pigment-Bindemittel-System) verarbeitet werden. Durch Experimentieren mit der niedrig viskosen Hydroxypropylcellulose ( $\eta = 150$  mPas) in verschiedenen Konzentrationen (1% - 50%) stellt sich die 4%-Hydroxypropylcellulose als am geeignetsten heraus. Zu hohe Konzentrationen des Bindemittels führen dazu, dass sich das Malmittel bezogen auf die Schichtdicke nicht homogen auftragen lässt. Geringere Konzentrationen haben zur Folge, dass das Malmittel von dem Objektträger herunterfließt. Insgesamt lässt sich mit einer 4%igen-Bindemittelkonzentration ein Malmittel erzielen, welches dem realen Anwendungsfall am nächsten kommt.

Zur Probenherstellung wird das Pigmentpulver mit dem Zellulosebindemittel in einem Pigment-Bindemittel-Mischungsverhältnis von 1:4 verrührt und anschließend sofort auf das Substrat gegossen. Dabei ist besonders zu beachten, dass die Malfarbe genügend lange dispergiert wird, damit sich keine Agglomerate bilden und sich die Pigmentkristallite homogen verteilen. Als Substrat werden Glasobjektträger gewählt, um den Maluntergrund als chemische Einflussgröße ausschließen zu können. Für eine Probe bzw. einen Objektträger (76 mm x 26 mm) hat sich ein Mengenverhältnis von 0,25 g Pigmentpulver auf 1 g Bindemittel bewährt. Nach dem Aufgießen der Malfarbe wird diese mit einem Spatel so verteilt, dass der Objektträger komplett mit einer 0,2 mm bis 0,4 mm dicken Schicht überzogen ist. Die erzielten Malschichten ergeben eine opake Schicht mit relativ homogener Schichtdicke.

### 4.1.3. Bestrahlungssetting

Durch die eingesetzten Beleuchtungsmittel wird ein Strahlungsspektrum von 300 nm (UV-A) bis 1000 nm (IR-A) abgedeckt. Bei diesem Spektrum handelt es sich um den üblicherweise durch künstliche Bestrahlungsarten erzeugten Strahlungsbereich. Es werden zwei unterschiedliche Leuchtmittel, LEDs und Gasentladungslampen (Leuchtstofflampen) zur Bestrahlung der Proben verwendet. Der Bestrahlungswinkel zwischen Probe und Leuchtmittel beträgt  $180^\circ$ . Die Intensität der Strahlung wird durch den Abstand zwischen Leuchtmittel und Versuchsfläche geregelt. Spektralverteilung, Spektralbereich, *Farbwiedergabe*  $R_a$  und *Farbtemperatur* CCR werden mit einem Spektroradiometer namens *specbos 1211 UV* der Firma *JETI* ermittelt. Darstellung und Berechnung der Intensitäten in Abhängigkeit von dem relevanten Wellenlängenbereich erfolgen mit der Software *OriginPro2018*.

Zur Tageslichtbestrahlung werden normierte D65-Tageslichtlampen (300 nm - 1000 nm) der Firma *justdaylight* eingesetzt. Nach CIE-Norm besitzt eine D65-Lichtart eine Farbtemperatur von 6504 Kelvin. Die Bezeichnung D steht für einen UV-Anteil, der dem natürlichen UV-Anteil der Sonnenstrahlung entspricht. Jedoch liefern Leuchtstofflampen aufgrund ihres physikalischen Funktionsprinzips kein kontinuierliches Spektrum, wie dies bei Temperaturstrahlern (beispielsweise Sonne oder Glühlampe) der Fall ist. Um den schädigenden Wellenlängenbereich im UV-Bereich exakter eingrenzen zu können, kann bei dem Versuchsaufbau direkt unter die normierte D65-Tagelichtlampe ein UV-&IR-Filter, in Form einer Folie eingesetzt werden. Damit reduziert sich der Spektralbereich auf etwa 350 nm bis 900 nm. Zur Überprüfung des Reziprozitätsgesetzes wird ergänzend ein sogenannter Xenontest durchgeführt (siehe Kapitel [4.3.1.](#)). Bei diesem Testverfahren werden die Proben mit einer Xenondampflampe (300 nm - 800 nm) bestrahlt, welche mit ihrer Farbtemperatur, Spektralverteilung und Intensität die Sonnenstrahlung simulieren soll. Für diese Art der Bestrahlungsversuche wird ein *XENOTEST®150 S+* der Firma *Atlas* verwendet.

Um ausschließlich den Einfluss des Lichtspektrums von 380 nm bis 780 nm untersuchen zu können, werden LEDs mit unterschiedlichen Spektralbereichen benutzt. Dabei steht die Bestrahlung mit kaltweißen LEDs (410 nm - 780 nm) im Fokus, da ihre allgemeine Farbwiedergabe und Farbtemperatur mit der normierten D65-Tageslichtlampe vergleichbar sind (Tabelle 10). Das physikalische Prinzip dieser LEDs beruht auf der Anregung eines Leuchtstoffes durch blaues LED-Licht. Dadurch entsteht ein relativ kontinuierliches Spektrum (kaltweiß) mit einem breiten Peak um 450 nm. Um den Einfluss des blauen Lichts explizit untersuchen zu können, wird außerdem eine monochrom blaue LED mit einem Spektrum von 420 nm bis 530 nm mit einer Peakwellenlänge von 465 nm eingesetzt. Das Spektrum dieser LED ist im Spektrum der kaltweißen LED vollständig und in gleicher Verteilung enthalten (Abbildung 19, li.). Um darüber hinaus den Lichtbereich von 380 nm bis 410 nm abdecken zu können, findet eine sogenannte violett/blau LED mit einem Wellenlängenbereich von 380 nm bis 740 nm und einem Peak bei etwa 400 nm Anwendung (Abbildung 17).

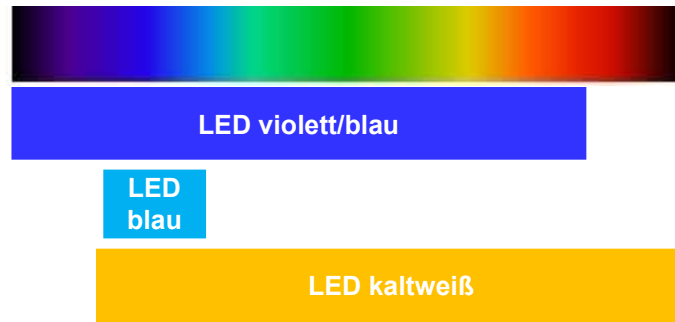


Abbildung 17, Bereiche des Lichtspektrums (380 nm - 780 nm), die durch die im Versuch eingesetzten LEDs abgedeckt werden.

Zur Eingrenzung des schädigenden Wellenlängenbereichs wird neben der Verwendung unterschiedlicher Beleuchtungsmittel zusätzlich mit sogenannten Langpasskantenfiltern aus Glas gearbeitet. Diese werden während der Bestrahlung mit kaltweißen LEDs zwischen Probe und Beleuchtungsmittel in einen für diesen Zweck gefertigten Probenhalter eingesetzt. Durch Einsatz der Glaskantenfilter kann nur Strahlung mit Wellenlängen über einer bestimmten kritischen Wellenlänge  $\lambda_c$  transmittiert werden. Die verwendeten Filter der Firma ITOS besitzen kritische Wellenlängen bei 495 nm, 515 nm, 550 nm, 570 nm, 590 nm, 610 nm und 665 nm (Abbildung 19). Sie haben quadratische Dimensionen mit einer Kantenlänge von 50 mm und eine Glasdicke von 2 mm.

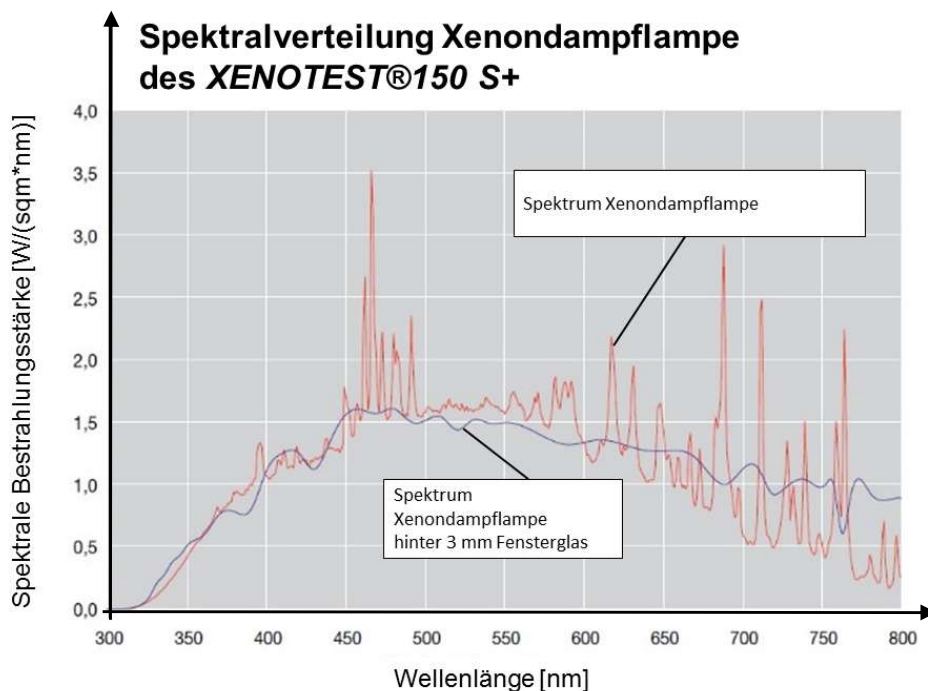


Abbildung 18, Spektrum der Xenondampflampe des XENOTEST®150 S+ der Firma Atlas [86].

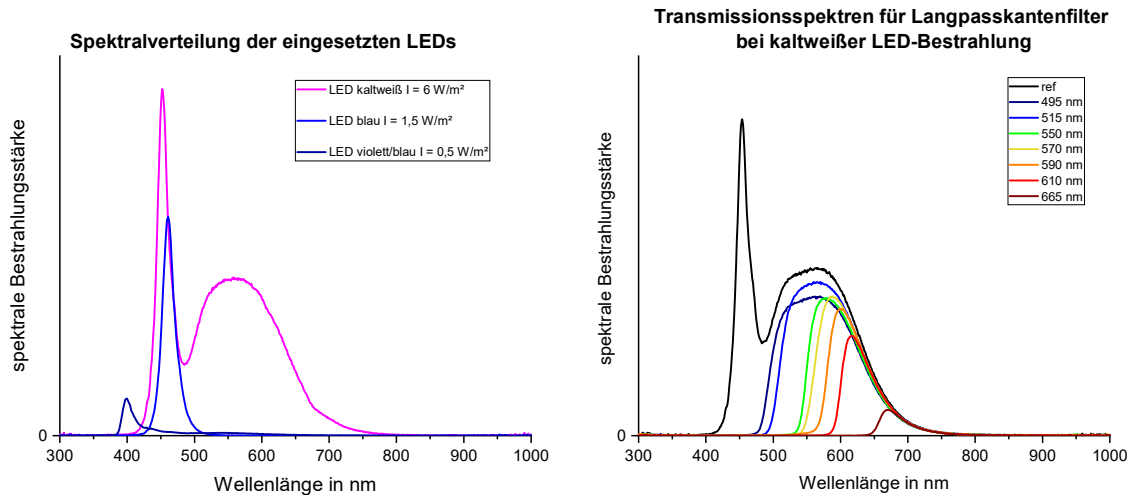
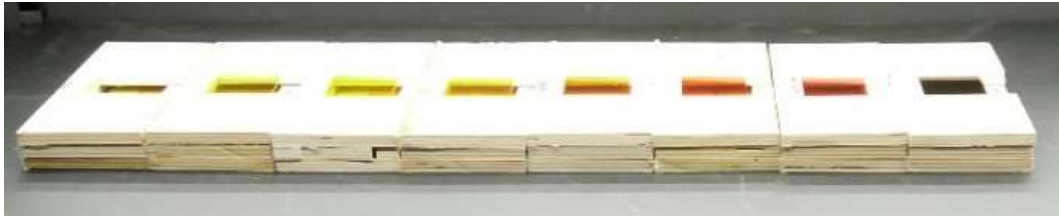


Abbildung 19, (li.) Spektrale Verteilung der eingesetzten LEDs: kaltweiße, blaue und violett/blau LEDs. (re.) Gemessene Spektren für Bestrahlung mit kaltweißen LEDs (ref) und bei zusätzlicher Verwendung von Langpasskantenfilter mit kritischen Wellenlängen  $\lambda_c$  bei 495 nm, 515 nm, 550 nm, 570 nm, 590 nm, 610 nm und 665 nm (oben: Probenhalter mit eingesetzten Glaskantenfiltern).

Tabelle 10, Gemessener Spektralbereich und mittlere gemessene Bestrahlungsstärke bzw. Intensität, Farbwiedergabe und Farbtemperatur der in den Versuchen eingesetzten Leuchtmittel.

Bestrahlungsart	Spektralbereich $\lambda$ in nm	Bestrahlungsstärke $E_e$ bzw. Intensität $I$ in $\frac{W}{m^2}$	allgemeiner Farbwiedergabeindex $R_a$	Farbtemperatur CCT in K
Xenontest	300 - 800	ca. 500	> 90	ca. 6500
D65-Tageslichtlampe	300 - 1000	7 / 18 / 36	96	6324
D65-Tageslichtlampe mit UV-&IR-Filter	350 - 900	4,5	---	---
LED kaltweiß	410 - 780	0,5 / 6	80	6159
LED blau	420 - 530	1,5 / 5,5	---	---
LED violett/blau	380 - 740	0,5	73	6269

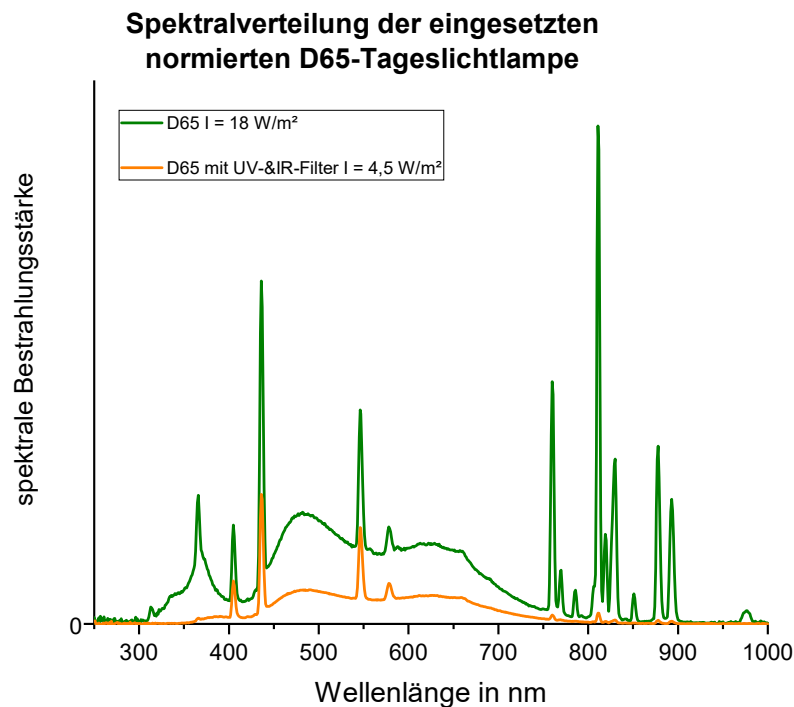


Abbildung 20, Gemessene spektrale Verteilung der im Versuch eingesetzten normierten D65-Tageslichtlampe ohne und mit Verwendung eines zusätzlichen UV-&IR-Filters.

#### 4.1.4. Klimaparameter

Das Prüfklima für Lacke, Anstrichstoffe und deren Rohstoffe, also für Pigmente, sollte nach ISO 3270 bei  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  und  $50\% \pm 5\%$  relativer Luftfeuchte liegen [87]. Der Großteil der Versuche wird in einem Klimaschrank mit Normklima von  $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  und  $50\% \pm 5\%$  relativer Luftfeuchte durchgeführt. Die Umgebungsluft wird dabei nicht extra vorkonditioniert, so dass es sich um normale Umgebungsluft handelt. Einige Versuche, z. B. die Bestrahlung der Proben durch Glaskantenfilter, erfolgen unter sogenannten Reinraumbedingungen der Klasse ISO 7 bei einer relativen Luftfeuchte von  $37\% \pm 1\%$  und einer Temperatur von  $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  [88].

## 4.2. Bestimmung der phänomenologischen Farbveränderung

Zur Bestimmung der farblichen Veränderungen von Pigment-(Bindemittel-)Systemen durch optische Strahlungseinflüsse wird die Remissionsspektroskopie gewählt. Das Prinzip der Remissionsspektroskopie beruht auf einer kurzzeitigen Bestrahlung (ca. eine Sekunde) einer definierten Oberfläche mit einer definierten optischen Strahlungsquelle (Lichtart) und der Detektion der anschließend von der Oberfläche remittierten optischen Strahlung. Die von einem Sensor aufgenommene remittierte Strahlung kann als sogenannte Remissionskurve  $R(\lambda)$  dargestellt werden. Mit dem in Kapitel [3.3.1](#) beschriebenen Verfahren kann durch die Remissionskurve und der bekannten

Spektralfunktion der eingesetzten Lichtart  $S(\lambda)$  der entsprechende Farbort im dreidimensionalen CIE-Lab-Farbraum berechnet werden.

Zur Messung der Remissionskurven wird in dieser Arbeit ein Handmessgerät (Kolorimeter) der Firma *techkon* verwendet, welches nach ISO 13655 den Farbort im dreidimensionalen CIE-Lab Farbraum mit einer CIE-D50 Lichtart unter einem Winkel von 2°-Normalbeobachter bestimmt [11]. Der Blendendurchmesser des Messgeräts beträgt 3 mm, um ein möglichst intensives Remissionssignal zu erhalten. Die Messbedingung wird auf M0 eingestellt, so dass bei der Messung kein UV-Filter oder Pol-Filter zum Einsatz kommt. Die Lichtart D50 muss laut ISO 3664 einen allgemeinen Farbwiedergabeindex  $R_a > 90$  und das Auflicht während der Messung eine Beleuchtungsstärke von  $2000 \text{ lx} \pm 500 \text{ lx}$  besitzen [89]. Diese Normanforderungen werden durch das hier verwendete Remissionsmessgerät erfüllt.

Um die Farbveränderung einer Probe während des Bestrahlungsversuches feststellen zu können, wird zunächst der Farbort der Probe vor Beginn des Versuchs (Zustand  $t_0$ ) bestimmt. Dieser Farbort dient im Folgenden als Referenzfarbort  $P_{\text{ref}} (L_{\text{ref}}, a_{\text{ref}}, b_{\text{ref}})$ . Während des laufenden Bestrahlungsversuchs werden die Farborte der Probe in bestimmten Zeitintervallen immer wieder neu gemessen. Um den Umfang der Messaktivitäten und den Aufwand zur Datenauswertung auf ein überschaubares Maß zu reduzieren, müssen die Messintervalle sinnvoll gewählt werden. Es hat sich bewährt, die Intervalle mit zunehmender Bestrahlungsdauer zu verlängern, da mit andauernder Bestrahlung der Gradient der Farbabstandskurve, respektive die Farbveränderung, meist auch geringer wird.

Für jeden einzelnen Messvorgang muss die Probe dem Versuchsaufbau entnommen werden. Anschließend wird die Probe in eine speziell für diese Untersuchungen konstruierte Halterung eingesetzt (Abbildung 21, re.). Als Messuntergrund dient ein mattschwarzer Karton, so dass nur die von der Probenoberfläche remittierte Strahlung zum Messsensor gelangen kann und die restliche Strahlung von dem Karton absorbiert wird. Gemessen wird an mindestens drei definierten Punkten mittig auf der homogenen Probenfläche. Nach der Messung wird die Probe sofort wieder in den Versuchsaufbau eingebracht. Die Verwendung der selbstkonstruierten Messvorrichtung erlaubt es, bei jedem Messvorgang exakt die gleichen Punkte auf der Probenoberfläche messen zu können. Die Remissionsmessungen erfolgen bei gleichbleibenden klimatischen Bedingungen ( $\vartheta = 21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  und  $\varphi = 40\% \pm 5\%$ ). Aus dem für jeden Messvorgang bestimmten Farbort  $P_x (L_x, a_x, b_x)$  kann anschließend durch Vergleich mit dem Referenzfarbort  $P_{\text{ref}}$  ein Farbabstand  $\Delta E$  berechnet werden.

Allgemein werden alle Farbabstände als Betrag des Vektors  $|\overrightarrow{P_{\text{ref}}P_x}|$  (Farbveränderungsvektor) zwischen den Farborten  $P_{\text{ref}}$  und  $P_x$  aufgefasst. Als Referenzfarbort wird hier der Farbort im Ursprungszustand ( $t_0$ ) festgelegt.

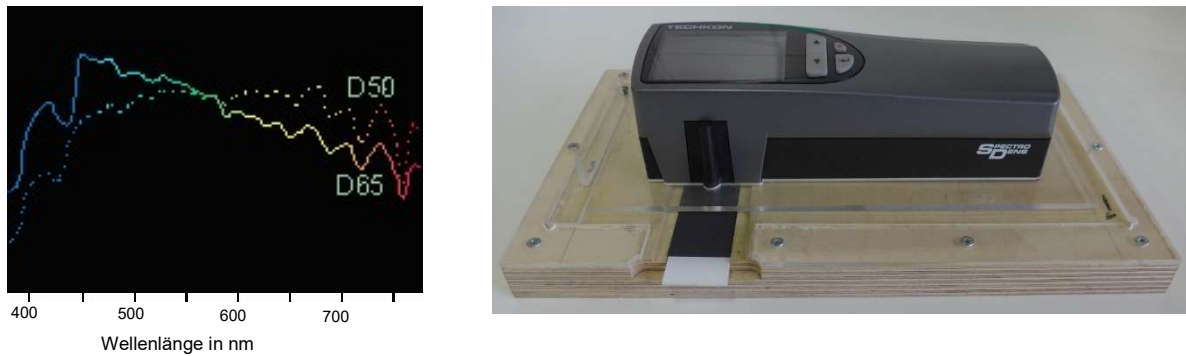


Abbildung 21, (li.) Spektralverteilung der Normlichtart D50 und D65 [90] und (re.) selbstgebaute Messvorrichtung für das Kolorimeter „spectro dens“ mit Einschubmöglichkeit für die Pigmentproben auf Objektträgern.

$$|\overrightarrow{P_{ref}P_x}| = \Delta E \quad (22)$$

$$E = \sqrt{(L_x - L_{ref})^2 + (a_x - a_{ref})^2 + (b_x - b_{ref})^2} \quad (23)$$

Schließlich kann aus den berechneten Farbabständen eine Farbabstandskurve in Abhängigkeit von der Gesamtenergie-dichte oder Bestrahlungsdauer dargestellt werden. Durch den Vergleich der Farborte kann außerdem festgestellt werden, in welcher Form sich die Farbigkeit verändert hat. Gegebenenfalls lässt sich eine Aussage über die durch optische Strahlung induzierte Farbveränderung in Form einer Helligkeitsverschiebung und/oder einer Verschiebung der Farbigkeit auf der Buntheitsebene treffen (siehe Kapitel 3.3.1.). Diese Information der Farbveränderung ist gleichbedeutend mit der Richtung des Farbveränderungsvektors  $\overrightarrow{P_{ref}P_x}$  und kann als Interpretationshilfe der Farbabstandskurven angewendet werden. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll eine Einstufung der Helligkeitsverschiebung festzulegen, welche sich als Dunklung  $-\Delta L$  (negative Verschiebung) oder Aufhellung  $+\Delta L$  (positive Verschiebung) darstellen kann. Nach Auswertung der in dieser Arbeit erzielten Datenmatrix sind die in Tabelle 11 angegebenen Helligkeitseinstufungen als geeignet zu erachten.

Tabelle 11, Einordnung der Helligkeitsverschiebung  $|\Delta L|$  für gemessene Farbveränderungen.

Helligkeitsverschiebung $ \Delta L $	Bezeichnung
$ \Delta L  < 1$	keine Helligkeitsverschiebung
$1 \leq  \Delta L  < 2$	geringe Helligkeitsverschiebung
$2 \leq  \Delta L  < 4$	leichte Helligkeitsverschiebung
$4 \leq  \Delta L  < 6$	mittlere Helligkeitsverschiebung
$ \Delta L  \geq 6$	starke Helligkeitsverschiebung



### 4.3. Notwendige Grundlagenuntersuchungen

Wie bereits in Kapitel 3.5. aufgezeigt wurde, existieren einige Annahmen zur optischen Strahlungswirkung, welche hier für den Fall der mineralischen Buntpigmente bei niedrigintensiven optischen Strahlungseinflüssen überprüft werden sollen. Erst nach Klärung ihrer Gültigkeit können weitere Entwicklungsschritte der Untersuchungsmethodik erfolgen.

#### 4.3.1. Verifizierung des Reziprozitätsgesetzes für niedrigintensive optische Strahlung

Zunächst soll der Einfluss der Intensität auf die schädigende Wirkung von optischer Strahlung untersucht werden. Diese Untersuchungen gehen einher mit der Verifizierung des sogenannten Reziprozitätsgesetzes (siehe Kapitel 3.3.3.). Da es sich bei Innenräumen üblicherweise um geringe Strahlungsintensitäten  $I < 50 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$  handelt, wird im ersten Schritt untersucht, ob sich das durch niedrigintensive Strahlung hervorgerufene Farbveränderungsverhalten prinzipiell mit dem durch hochintensive Strahlung wie beispielsweise der Sonnenstrahlung ( $I \approx 1000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ) vergleichen lässt [91]. Zu diesem Zweck wird eine Reihe von Vergleichsexperimenten mit einer Xenondampflampe ( $I \approx 500 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ) durchgeführt. Als Versuchsstand dient ein sogenannter Xenontest der Firma Atlas, welcher speziell zur Untersuchung von Verwitterungs- und/oder Strahlungseinflüssen entwickelt wurde (Abbildung 22).



Abbildung 22, (li.) Sicht auf die Bestrahlungskammer des Xenontests der Fachhochschule Erfurt mit der in der Mitte befindlichen Xenondampflampe und (re.) der um die Lampe angebrachten Probenhalter.

Qualitative Vergleichsanalysen der Ergebnisse für hochintensive Bestrahlung (Xenontest) mit den Ergebnissen für niedrigintensive Bestrahlung zeigen signifikant unterschiedliches Farbveränderungsverhalten für die beiden Intensitätsbereiche. Da sich zwischen den Resultaten der jeweiligen Intensitätsbereiche keine eindeutigen Korrelationen herstellen lassen, ist anzunehmen, dass die durch optische Strahlung erzeugte Farbveränderungen generell für unterschiedliche

Intensitätsbereiche beurteilt werden müssen. Dadurch besitzen alle Ergebnisse und daraus resultierende Aussagen dieser Arbeit ausschließlich Gültigkeit für optische Strahlung niedriger Intensität bzw. für Intensitäten üblicher Innenraumbelichtungen. Geräte zur Bestimmung von optischen Strahlungseinflüssen (z. B. Xenontest), welche üblicherweise verwendet werden, um die Versuchsdauer signifikant zu beschleunigen, können daher nicht für Untersuchungen des schädigenden Einflusses von Innenraumbelichtungen angewendet werden. Außerdem ist es nicht möglich, die Ergebnisse von Untersuchungen mit hohen Intensitäten ( $\gg 50 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ), welche oft dazu verwendet werden ein schnelles Versuchsergebnis zu erzielen, ungeprüft auf den niedrigintensiven Strahlungsbereich zu übertragen.

Um die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes für den niedrigintensiven Strahlungsbereich zu überprüfen sowie daran anschließende Versuchsdurchführungen und Möglichkeiten der Auswertung ableiten zu können, werden Farbabstandskurven für Bestrahlungen mit variablen Intensitäten und variablen Bestrahlungsdauern von normierten D65-Tageslichtlampen (Leuchtstoff) sowie verschiedenen LEDs aufgenommen. Die Verifikation kann auf Basis von zwei verschiedenen Varianten der Kurvendarstellung erfolgen. Bei Darstellung der Farbabstandskurven in Abhängigkeit von der Gesamtenergiedichte ( $\omega = I \cdot t$ ) ist bei Gültigkeit des Gesetzes zu erwarten, dass die Farbabstandskurven bei Bestrahlung der Proben mit einer definierten Bestrahlungsart (Strahlungsfunktion) auch bei unterschiedlichen Intensitäten identisch sind. Dies folgt aus der Annahme, dass die Wirkung einer Bestrahlung mit geringer Intensität über einen langen Zeitraum genauso groß ist wie die Wirkung einer Bestrahlung mit hoher Intensität über einen kurzen Zeitraum. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem kumulativen Verhalten. Bei der zweiten Darstellungsvariante des Farbabstandes in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wäre für die selbe Bestrahlungsart demnach eine umso höhere Farbveränderung zu erwarten je höher die Intensität ist. Eine Zunahme der Farbveränderung bei Bestrahlung mit höherer Intensität kann jedoch nur für Zinnober eindeutig festgestellt werden (Abbildung 23, u.) Ansonsten kann für kein untersuchtes Pigment-(Bindemittel-)System ein signifikanter Einfluss der Intensität auf die Farbveränderung gefunden werden. Die Farbabstandskurven für die untersuchten Intensitäten (Abbildung 23, u.) weichen im Mittel nur um  $\Delta E = 1$  ab. Viele Farbabstandskurven zeigen für eine definierte Bestrahlungsart mit variablen Intensitäten sogar quasi identische Kurven (Abbildung 23, o.).

Auf Grund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse muss das Reziprozitätsgesetz - zumindest für die Gruppe der mineralischen Buntpigmente - folglich als ungültig erklärt werden. Die Resultate zeigen vielmehr, dass die schädigende Wirkung hauptsächlich von der einwirkenden Spektralfunktion abhängt und die Intensität zumindest im niedrigintensiven Strahlungsbereich das Farbveränderungsverhalten nicht maßgeblich beeinflusst. Handelt es sich um unterschiedliche Bestrahlungsarten, ist es ferner nicht sinnvoll Intensitäten bzw. Gesamtenergiedichten miteinander zu vergleichen. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass Intensitäten keine Aussagekraft über den tatsächlich einwirkenden Wellenlängenbereich oder die vorhandene Wellenlängenverteilung besitzen und konsequenterweise als Vergleichsgröße genauso wenig geeignet sind, wie die Größe der Beleuchtungsstärke

(siehe Kapitel 3.1). Folglich ist es ausreichend Farbabstandskurven ausschließlich in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer darzustellen<sup>9</sup>.

Eine weitere Konsequenz der überwiegend intensitätsunabhängigen Farbveränderung im niedrigintensiven Strahlungsbereich ist, dass es nicht möglich ist, die Versuchslaufzeit durch Bestrahlung mit höheren Intensitäten zu verkürzen bzw. den Farbveränderungsverlauf zu beschleunigen. Um eine vollständige Farbabstandskurve aufnehmen zu können, ist die Versuchslaufzeit für die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme mit etwa zwei Jahren anzusetzen. Im Fall der niedrigintensiveren Bestrahlung von mineralischen Buntpigmenten muss deshalb von Langzeitversuchen gesprochen werden.

#### 4.3.2. Verifizierung der spektralen Objekttempfindlichkeit für mineralische Buntpigmente

Die relative spektrale Objekttempfindlichkeit  $s(\lambda)_{\text{dm,rel}}$ , die sogenannte Berlin Funktion, wurde als Faktor zur Gewichtung der spektralen Bestrahlungsstärke hinsichtlich ihrer schädigenden Wirkung eingeführt. Die Funktion besagt, dass der schädigende Einfluss von optischer Strahlung mit zunehmender Wellenlänge exponentiell abnimmt (siehe Kapitel 3.3.2). Um die Gültigkeit dieser Annahme für die Gruppe der mineralischen Pigmente zu verifizieren, werden strahlungsphysikalische Versuche mit violett/blauen LEDs (380 nm - 740 nm) und kaltweißen LEDs (410 nm - 780 nm) unternommen. Diese Lichtarten decken insgesamt den kompletten sichtbaren Strahlungsbereich ab, wobei die violett/blauen LEDs den kurzwelligeren Bereich und die kaltweißen LEDs den langwelligeren Bereich beinhaltet (siehe Kapitel 4.1.3). Um ein zuverlässiges Ergebnis zu erzielen, werden für die beiden Lichtarten vergleichbare Intensitäten gewählt  $I_{\text{LED v/b}} = I_{\text{LED kw}} = 0,5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$  (Abbildung 24, li. o.). Der Berlin Funktion zufolge wäre zu erwarten, dass die Farbveränderung durch Bestrahlung mit violett/blauen LEDs sehr viel höher ausfällt, als die durch die weiter ins rötlich verschobene kaltweißen LEDs. Dieser Zusammenhang wird durch die Ergebnisse der strahlungsphysikalischen Versuche eindeutig falsifiziert (Abbildung 24). Beispielsweise für Zinnober in 4%-Hydroxypropylcellulose, dessen maximale Farbveränderung für beide Lichtarten identisch ist. Es kann sogar eine signifikant schneller ablaufende Farbveränderung für Bestrahlung mit kaltweißen LEDs festgestellt werden. Auch durch die Ergebnisse der Glaskantenfilter-Versuche kann für keines der untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme eine exponentielle Abnahme der Farbveränderung mit zunehmender Wellenlänge detektiert werden (Abbildung 25, Abbildung 41; Abbildung 51). Durch Falsifizierung der Berlin Funktion ist ihre Allgemeingültigkeit demnach widerlegt. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass aus der erzielten

---

<sup>9</sup> Siehe Anhang „Modifikation der Näherungsfunktion für Farbabstandskurven nach Fischer et al. zur Anwendung an mineralischen Pigmenten“.

Farbabstandskurven-Matrix kein allgemeiner Zusammenhang zwischen einwirkenden Wellenlängen und deren Wirkung ableitbar ist.

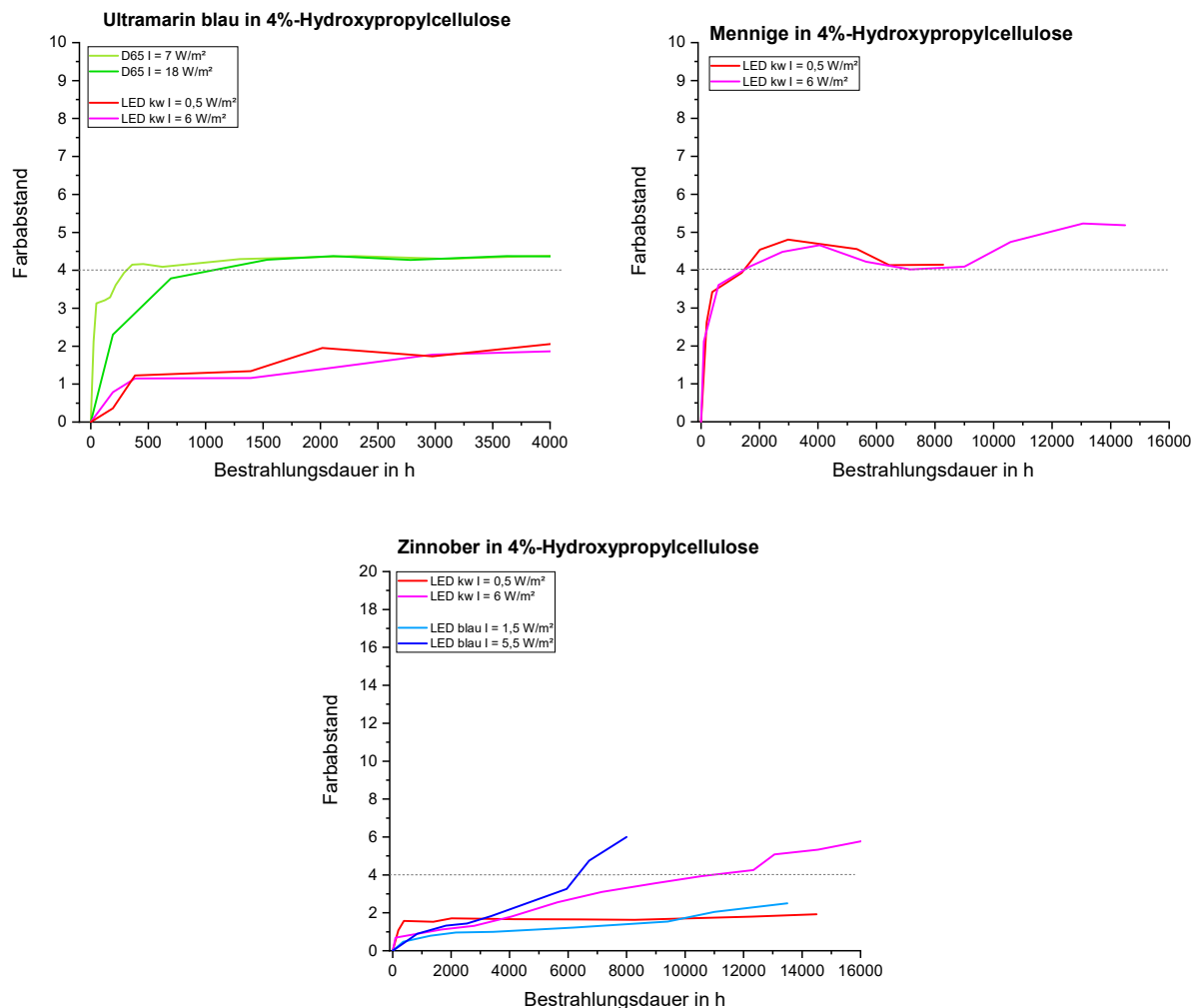


Abbildung 23, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li. o.) Ultramarin blau, (re. o.) Mennige und (u.) Zinnober in 4%-Hydroxypropylcellulose bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Intensitäten bei gleicher Bestrahlungsart.

Bei den Untersuchungen zur spektralen Objekttempfindlichkeit zeigt sich außerdem ein bedeutsamer Effekt hinsichtlich der Wirkung von schädigenden Wellenlängen(bereichen) bzw. eines Strahlungspeaks  $\lambda_{dm}$  bei Vorhandensein zusätzlicher Wellenlängen(bereiche). Dies wird besonders eindrücklich bei Betrachtung der Wirkung von blauen LEDs (420 nm - 530 nm) im Vergleich zu der Wirkung von kaltweißen LEDs (410 nm - 780 nm) im Falle von Bleizinn Gelb I (Abbildung 40). Theoretisch wäre anzunehmen, dass kaltweiße LEDs vergleichbare oder unter Umständen sogar stärkere Farbveränderungen als blaue LEDs hervorrufen würden, da das Spektrum der blauen LEDs faktisch in dem der kaltweißen LEDs enthalten ist (Abbildung 19, li.). Für Bleizinn Gelb I kann jedoch gezeigt

werden, dass die Bestrahlung mit blauen LEDs insgesamt zu höheren Farbveränderungen führt als die Bestrahlung mit kaltweißen LEDs (siehe Kapitel 8.1.2.). Aus dieser Tatsache lässt sich folgern, dass das Vorhandensein zusätzlicher Wellenlängen(bereiche) zu einer quasi *destruktiven Interferenz* mit den schädigenden Wellenlängen führt und damit deren Wirkung reduziert wird. Dieser Effekt lässt sich auch durch Einsatz von Langpasskantenfiltern während kaltweißer LED-Bestrahlung (Glaskantenfilter-Versuche) nachweisen. Beispielsweise für Zinnober in 4%-Hydroxypropylcellulose, deren Farbabstandskurve signifikant über der Farbabstandskurve für kaltweiße LED-Bestrahlung liegt, wenn aus dem kaltweißen LED-Spektrum Wellenlängen unter 495 nm herausgefiltert werden (Abbildung 25). Auch für Arsensulfidpigmente kann der Effekt der destruktiven Interferenz nachgewiesen werden (siehe Kapitel 8.2.1.).

Letztendlich kann weder eine eindeutige (exponentielle) Abnahme der Farbveränderung mit größer werdenden Wellenlängen noch ein allgemeiner Zusammenhang zwischen einwirkender Wellenlänge und erzeugter Farbveränderung für die untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme gefunden werden. Schädigende Einflüsse optischer Strahlung müssen demzufolge immer spezifisch für die jeweiligen Pigment-(Bindemittel-)Systeme bestimmt werden. Potentiell können neben dem ultravioletten Strahlungsbereich alle Wellenlängen des sichtbaren Spektrums zu einer Farbveränderung an mineralischen Pigmenten führen. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Einflussstärke der schädigenden Wellenlängen(bereiche) davon abhängt, in welche Spektralfunktion diese eingebettet sind. Deshalb ist dezidiert darauf hinzuweisen, dass auch die Angabe von Grenzwellenlängen<sup>10</sup> prinzipiell nicht möglich ist (vgl. Tabelle 5). Es können nur pigment(-bindemittel-)spezifisch schädigende Wellenlängenbereiche unter Berücksichtigung von destruktiven Interferenzeffekten angegeben werden.

---

<sup>10</sup> Eine Grenzwellenlänge gibt diejenige Wellenlänge an, ab welcher größere Wellenlängen keine Schädigung mehr verursachen.

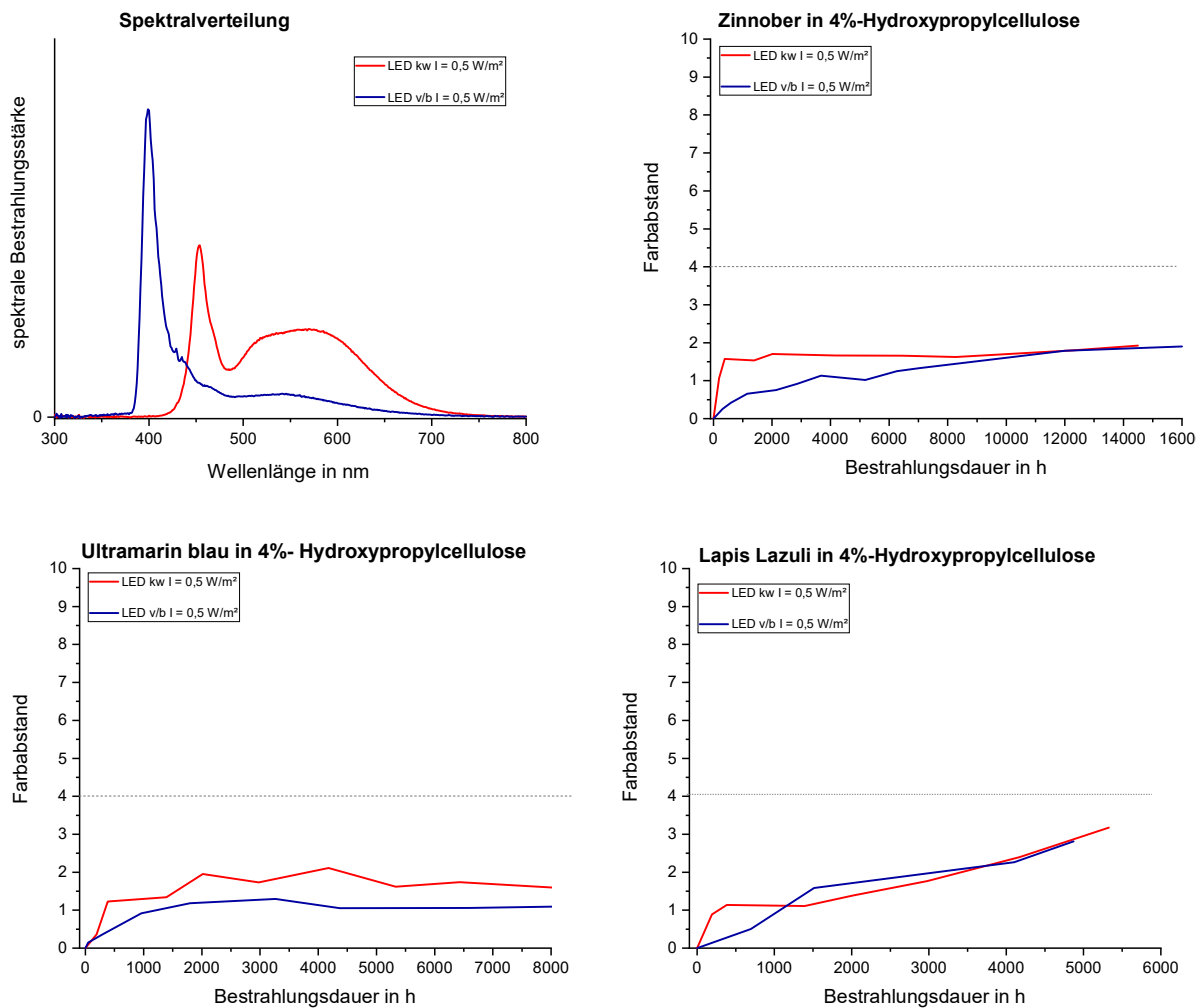


Abbildung 24, (li. o.) Spektralverteilung der kaltweißen und violett/blauen LEDs bei gleicher Gesamtintensität von  $I = 0,5 \text{ W/m}^2$  und geglättete Farbabstandskurven für (re. o.) Zinnober, (li. u.) Ultramarin blau und (re. u.) Lapis Lazuli in 4%-Hydroxypropylcellulose bei Bestrahlung mit diesem Setting.

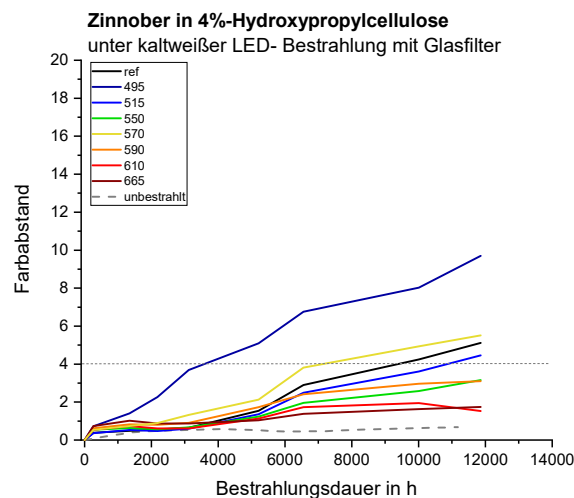


Abbildung 25, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für Zinnober in 4%-Hydroxypropylcellulose während kaltweißer LED-Bestrahlung und zusätzlicher Verwendung von Glaskantenfilter zur Einschränkung des wirkendend Wellenlängenbereichs.

#### 4.4. Charakterisierung der Farbabstandskurven

Die grafische Darstellung der gemessenen Farbabstandswerte erfolgt auf Grund der in Kapitel 5.1. beschriebenen, nichtintensitätsabhängigen Schädigung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer  $t$ . Die Anwendung der von Fischer *et al.* (siehe Kapitel 3.4.4.) formulierten Näherungsfunktion ist jedoch nur für wenige Farbabstandskurven sinnvoll. Im Gegensatz zu dieser Näherungsfunktion, die grob durch zwei Geraden  $g'_1$ ,  $g'_2$  und einen nichtlinearen Bereich in Form eines „Knies“ ( $t'_1 < t < t'_2$ ) zwischen diesen Geraden beschrieben werden kann, erfolgt bei der überwiegenden Zahl der Farbabstandskurven nach dem nichtlinearen Bereich nicht unmittelbar der Gleichgewichtszustand. Hingegen liegt zwischen dem nichtlinearen Bereich und der Konstanten bei den meisten Kurven ein relativ langes Bestrahlungsintervall, bei welchem der Farbabstand kontinuierlich weiter ansteigt.

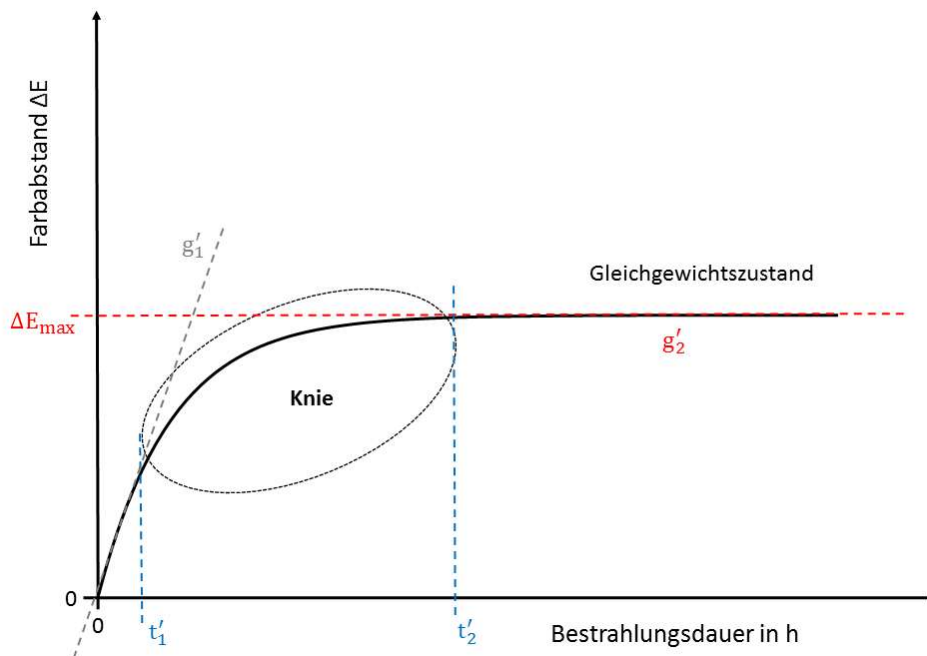


Abbildung 26, Die Näherungsfunktion für die Abstandskurve nach Fischer *et al.* [71] in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit ihren charakteristischen Abschnitten: der Geraden  $g'_1$  und  $g'_2$  sowie dem dazwischenliegenden nichtlinearen Bereich  $t'_1 < t < t'_2$ .

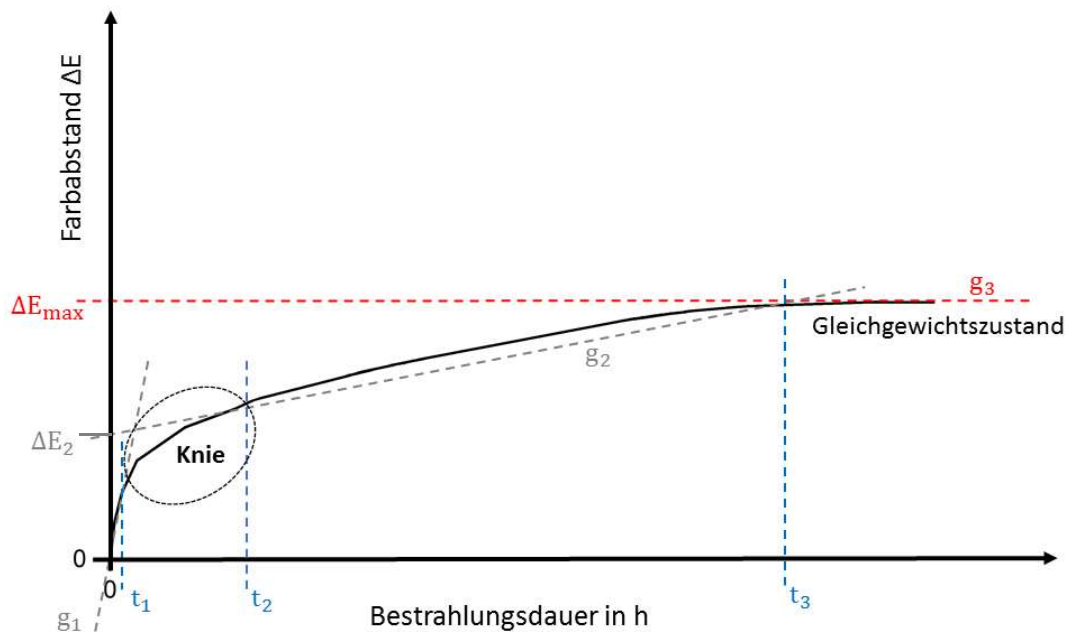


Abbildung 27, Ermittelte ideale Farbabstandskurve für mineralische Pigmente. Die Kurve ist gekennzeichnet durch drei Geraden  $g_1$ ,  $g_2$  und  $g_3$  sowie einen nichtlinearen Bereich (Knie) im Intervall  $t_1 < t < t_2$ . Im Gegensatz zur Näherungskurve von Fischer et al. [71] existiert ein zusätzlicher plastischer Farbveränderungsbereich ( $t_2 < t < t_3$ ).

Da dieser Kurvenverlauf für die Mehrzahl der untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme repräsentativ ist, wird diese im Weiteren als *ideale Kurve für mineralische Buntpigmente* bezeichnet. Im ersten Abschnitt der idealen Kurve folgt der Verlauf einer Ursprungsgeraden  $g_1$ , welche häufig von Oszillationen entlang der Geraden geprägt ist (Abbildung 28). Dieses Verhalten deutet auf eine - zumindest teilweise - reversible Farbveränderung hin und kann deshalb als elastische Phase bezeichnet werden. Es ist anzunehmen, dass durch Unterbrechung der Bestrahlung (Verdunklung) das Pigment-(Bindemittel-)System unter Umständen wieder seine ursprüngliche Farbigkeit erhält.

Tabelle 12, Beschreibung der idealen Kurve für mineralische Buntpigmente durch ihre charakteristischen Phasen.

Bezeichnung	Geradenfunktion	Gültigkeitsbereich
Elastische Phase	$g_1(t) = m_1 \cdot t$	$t < t_1$
Übergangsphase	nichtlineare Funktion	$t_1 \leq t < t_2$
Plastische Phase	$g_2(t) = m_2 \cdot t + \Delta E_2$	$t_2 \leq t < t_3$
Stabile Phase	$g_3(t) = \Delta E_{\max}$	$t \geq t_3$



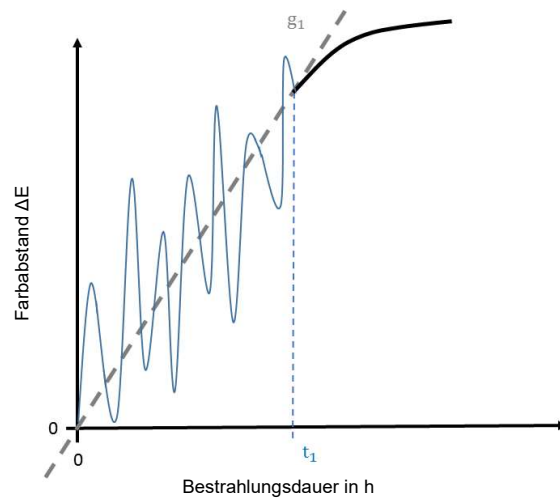


Abbildung 28, Oszillationen in der elastischen Phase der idealen Kurve entlang der Geraden  $g_1$ .

Auf die elastische Phase folgt eine nichtlineare Übergangsphase (Knie), wie sie auch in der Fitfunktion von *Fischer et al.* zu finden ist. In diesem Kurvenabschnitt geht das Farbveränderungsverhalten von elastisch in plastisch über. In der darauffolgenden plastischen Phase kann die Farbveränderung mit einer quasi-linearen Funktion, der Geraden  $g_2$  beschrieben werden. Entlang dieser Geraden sind keine Oszillationen zu finden, so dass man von einem irreversiblen Prozess ausgehen kann. Nach der plastischen Phase folgt die stabile Phase, in welcher keine weitere Farbveränderung mehr zu erwarten ist und der Farbabstand als konstant betrachtet werden kann. Charakteristisch für die idealen Kurven ist eine kurze elastische Phase ( $t < t_1$ ) mit einer relativ großen Steigung  $m_1$ , welche nach Überwinden des Knies von einer langen plastischen Phase ( $t_2 < t < t_3$ ) mit einer im Vergleich zur Steigung  $m_1$  sehr viel geringeren Steigung  $m_2$  abgelöst wird. Für die ideale Farbabstandskurve gilt allgemein:

$$m_1 > m_2 \quad \& \quad m_3 = 0$$

$$t_1 \ll t_2$$

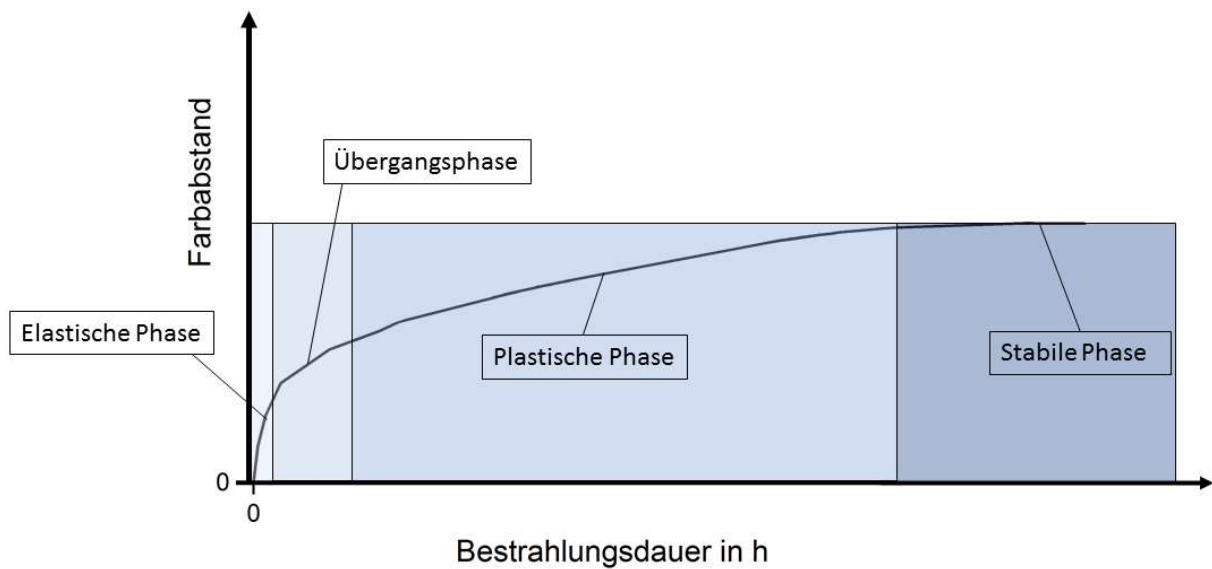
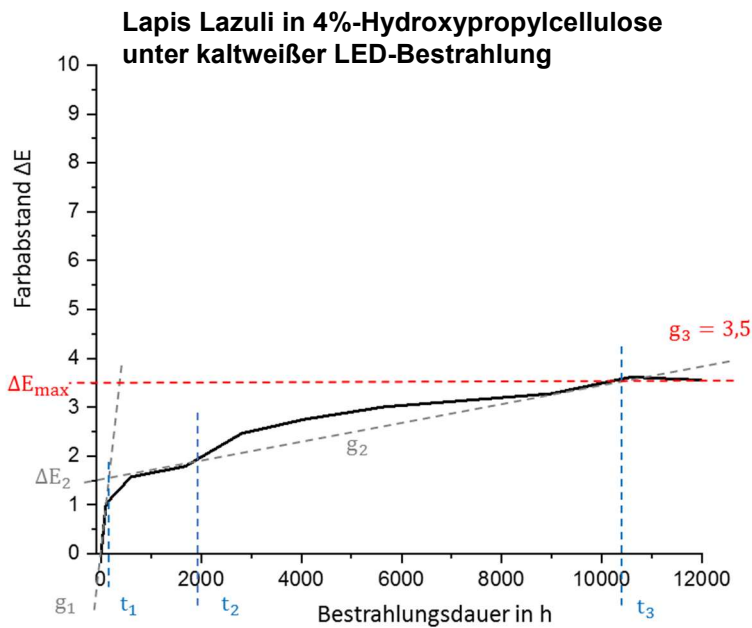


Abbildung 29, Schematische Darstellung der idealen Kurve für mineralische Buntpigmente mit ihren charakteristischen Phasen.

Anwendungsbeispiel:



Für  $0 h < t < 200 h (t_1)$

gilt  $g_1(t) = 0,005 \cdot t$

$m_1 = 0,005 = 5 \text{ ‰}$

Für  $2000 h (t_2) < t < 10400 h (t_3)$

gilt  $g_2(t) = 0,00017 \cdot t + 1,5$

$m_2 = 0,00017 = 0,17 \text{ ‰}$

$\Delta E_2 = 1,5$

Für  $t > 10400 h$

gilt  $g_3(t) = \Delta E_{max} = 3,5$

Abbildung 30, Charakterisierung einer gemessenen Farbabstandskurve (geglättet) am Beispiel von Lapis Lazuli in 4%-Hydroxypropylcellulose unter kaltweißer LED-Bestrahlung ( $I = 6 \text{ W/m}^2$ ).

#### 4.5. Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit

Da der üblicherweise verwendete Begriff der „Lichtbeständigkeit“ definitionsgemäß nur Schädigungen durch Strahlung im sichtbaren Bereich beinhaltet, wird hier der Begriff der *optischen Strahlungsbeständigkeit ORS* (engl.: *Optical Radiation Stability*) eingeführt. Dies ist sinnvoll, weil damit allgemein der gesamte von einer (künstlichen) optischen Bestrahlungsquelle auf ein Malsystem einwirkende Wellenlängenbereich von 100 nm bis 1000 nm eingeschlossen wird [38].



Abbildung 31, Ideale Farbabstandskurve für mineralische Buntpigmente in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit den für die Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit charakteristischen Punkten  $P_{th}$  ( $t_{th}$ ,  $x_{th}$ ) und  $P_{max}$  ( $t_{max}$ ,  $\Delta E_{max}$ ) sowie dem Gradienten  $\alpha$ .

Zur Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit von Pigment-(Bindemittel-)Systemen unter definierter Bestrahlungsbedingungen ist die Festlegung bestimmter Kurvenparameter notwendig. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das hier eingeführte Kategorisierungsverfahren nur für die Farbmittelgruppe der mineralischen Buntpigmente und für niedrigintensive optische Bestrahlung Gültigkeit besitzt. Das Verfahren ist möglicherweise für andere Farbmittelgruppen und/oder intensivere optische Strahlung ( $I \gg 50 \frac{W}{m^2}$ ) anzupassen. Um das Kategorisierungsverfahren durchführen zu können, ist die Kenntnis zweier signifikanter Punkte der Farbabstandskurve erforderlich. Zum einen der Kurvenpunkt  $P_{th}$  ( $t_{th}$ ,  $x_{th}$ ), ab dem eine erste signifikante Schädigung des Pigment-(Bindemittel-)Systems zu beobachten ist. Der *Schwellenwert*  $x_{th}$  (th: threshold) für eine signifikante Schädigung wurde empirisch durch Auswertung der in dieser Arbeit erzielten Datenmatrix auf  $\Delta E = 4$  festgelegt. Nach Tabelle 3 entspricht dieser Schwellenwert einem Farbunterschied, der „auf den ersten Blick wahrgenommen“ werden kann. Die Bestrahlungsdauer, die zum Erreichen des Schwellenwertes benötigt wird, wird dementsprechend als *schädigende Bestrahlungsdauer*  $t_{th}$  bezeichnet.

Als zweiter kennzeichnender Kurvenpunkt wird der Punkt  $P_{\max}(t_{\max}, \Delta E_{\max})$  gewählt, an dem die Farbabstandskurve in den Gleichgewichtszustand (stabile Phase) übergeht. Dieser Punkt ist charakterisiert durch den *maximalen Farbabstand*  $\Delta E_{\max}$  bzw. den Farbabstand im Gleichgewichtszustand und die zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes erforderliche Bestrahlungsdauer  $t_{\max}$ . Um einen allgemeinen Schädigungsgrad und eine grobe Einordnung der optischen Strahlungsschädigung eines Pigment-(Bindemittel-)Systems treffen zu können, ist zunächst der maximale Farbabstand ausreichend. Der Schädigungsgrad für mineralische Buntpigmente reicht von 0 (keine Schädigung) bis 7 (extreme Schädigung) (Tabelle 13). Prinzipiell werden alle Farbabstände, die mindestens den Wert 2 erreichen ( $\Delta E \geq 2$ ) als eine Art von Schädigung aufgefasst. Der maximal gemessene Farbabstandswert der in dieser Arbeit untersuchten Pigmente lag knapp über  $\Delta E_{\max} = 45$ . Es ist anzunehmen, dass sich die Farbveränderungen von mineralischen Buntpigmenten prinzipiell innerhalb dieser Skalierung erfassen lassen. Orientiert an dem Maximalwert der Skalierung erfolgte die Festlegung des Kategorisierungsschemas.

*Tabelle 13, Aus der Datenmatrix entwickelte Kategorisierung der maximalen Farbabstandswerte  $\Delta E_{\max}$  nach ihrem Schädigungsgrad.*

<b>maximaler Farbabstand <math>\Delta E_{\max}</math></b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Schädigungsgrad</b>
$\Delta E_{\max} < 2$	keine Schädigung	0
$2 \leq \Delta E_{\max} < 4$	keine signifikante Schädigung	1
$4 \leq \Delta E_{\max} < 6$	geringe Schädigung	2
$6 \leq \Delta E_{\max} < 10$	mäßige Schädigung	3
$10 \leq \Delta E_{\max} < 20$	hohe Schädigung	4
$20 \leq \Delta E_{\max} < 30$	starke Schädigung	5
$30 \leq \Delta E_{\max} < 40$	sehr hohe Schädigung	6
$\Delta E_{\max} \geq 40$	extreme Schädigung	7

Um feststellen zu können, ob die während eines Bestrahlungsversuches gemessenen Farbveränderungen allein auf optische Strahlungseinflüsse zurückzuführen sind, muss zeitgleich eine Farbabstandskurve der Referenzprobe im Dunkerversuch unter ansonsten gleichen Klimabedingungen aufgenommen werden. Für den Fall, dass für die unbestrahlten Proben keine Farbveränderungen gemessen werden ( $\Delta E_{\max, \text{unbestrahlt}} < 2$ ), können Schädigungen an den bestrahlten Proben ( $\Delta E_{\max, \text{bestrahlt}} \geq 2$ ) als nur durch optische Strahlungseinflüsse induziert bewertet werden. Somit gilt als Voraussetzung zur Durchführung des Kategorisierungsverfahrens die Anforderung an den maximalen Farbabstand der unbestrahlten Probe  $\Delta E_{\max, \text{unbestrahlt}} < 2$ . Wird die Anforderung nicht erfüllt, müssen andere Ursachen als optische Strahlungseinflüsse grundlegend für eine farbliche Veränderung der Proben sein. Die Ursachen hierfür sind individuell und können beispielsweise in vorhandenen Klimaparametern wie Temperatur oder relativer Feuchte sowie in Bindemittleinflüssen liegen. Je nachdem wie sich die Farbabstandskurven für die entsprechend bestrahlten Proben gestalten, können durch Vergleich mit den in Dunkerversuchen erzielten Kurven optische Strahlungseinflüsse entweder

ausgeschlossen oder Wechselwirkungen von optischer Strahlung mit anderen Faktoren als Möglichkeit in Betracht gezogen werden (Abbildung 32).

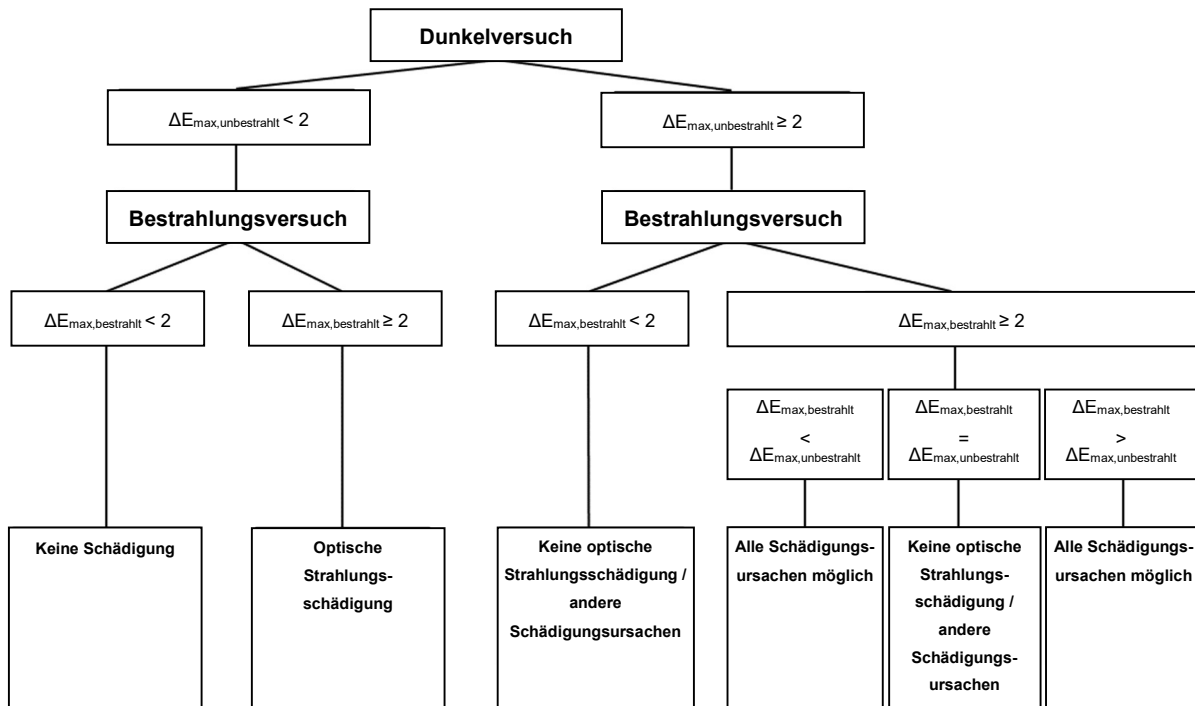


Abbildung 32, Schema zur Festlegung der Ursachen einer farblichen Veränderung von Pigment-(Bindemittel-)Systemen.

Zieht man die variablen Kurvenparameter maximaler Farbabstand  $\Delta E_{\max}$  und schädigende Bestrahlungsdauer  $t_{th}$  der oben genannten Kurvenpunkte heran kann eine Kategorisierung erfolgen. Die optische Strahlungsbeständigkeit ORS von mineralischen Buntpigmenten wird dabei in acht Hauptkategorien von I (extrem instabil) bis VIII (sehr stabil) eingeteilt. Für optische Strahlungsbeständigkeiten, welche über der Kategorie „mäßig stabil“ ( $ORS < VI$ ) liegen, gibt es zudem weitere Unterkategorien. Diese Unterkategorien werden eingeführt, um die Geschwindigkeit des Schädigungsprozesses bzw. die Geschwindigkeit der Farbveränderung des Pigments in der Kategorisierung zu berücksichtigen. Je nachdem in welche Unterkategorie der Verlauf der Farbabstandskurve fällt, gibt es einen Schwellenwert  $\alpha_{th,v}$  (th: threshold, v: velocity), durch welchen sich die Farbveränderungs- bzw. Prozessgeschwindigkeit  $\alpha_v$  in niedrig ( $< \alpha_{th,v}$ ) oder hoch ( $\geq \alpha_{th,v}$ ) einteilen lässt (Formel 24 & 25). Der Schwellenwert leitet sich aus dem Gradienten  $\alpha$  zwischen den Punkten der ersten signifikanten Schädigung  $P_{th}(t_{th}, x_{th})$  und der maximalen Schädigung  $P_{max}(t_{max}, \Delta E_{max})$  der Farbabstandskurve ab. Der Gradient zur Bestimmung der Prozessgeschwindigkeit kann für jede Kurve, bei welcher der maximale Farbabstand über dem Schwellenwert  $x_{th}$  liegt, bestimmt werden.

Allgemein gilt

$$\alpha = \frac{d}{dt} \Delta E \quad (24),$$

so dass für die Prozessgeschwindigkeit folgt

$$\alpha_v = \frac{\Delta E_{max} - x_{th}}{t_{max} - t_{th}} \quad (25).$$

Liegt eine vollständige Farbabstandskurve für ein bestimmtes Pigment-(Bindemittel-)System vor, lässt sich die optische Strahlungsbeständigkeit entweder aus dem Kategorisierungsschema in Abbildung 33 ablesen oder mit Hilfe der Tabelle 14 ermitteln. Die Einführung des in dieser Arbeit entwickelten Kategorisierungssystems lässt sich als Erweiterung und Verbesserung des bereits existierenden Blaumaßstabes verstehen, welcher ebenfalls acht Kategorien der „Lichtbeständigkeit“ vorgibt. Dabei stellt die Kategorie 8 die „höchste Lichtbeständigkeit“ dar (siehe Kapitel 3.4.).

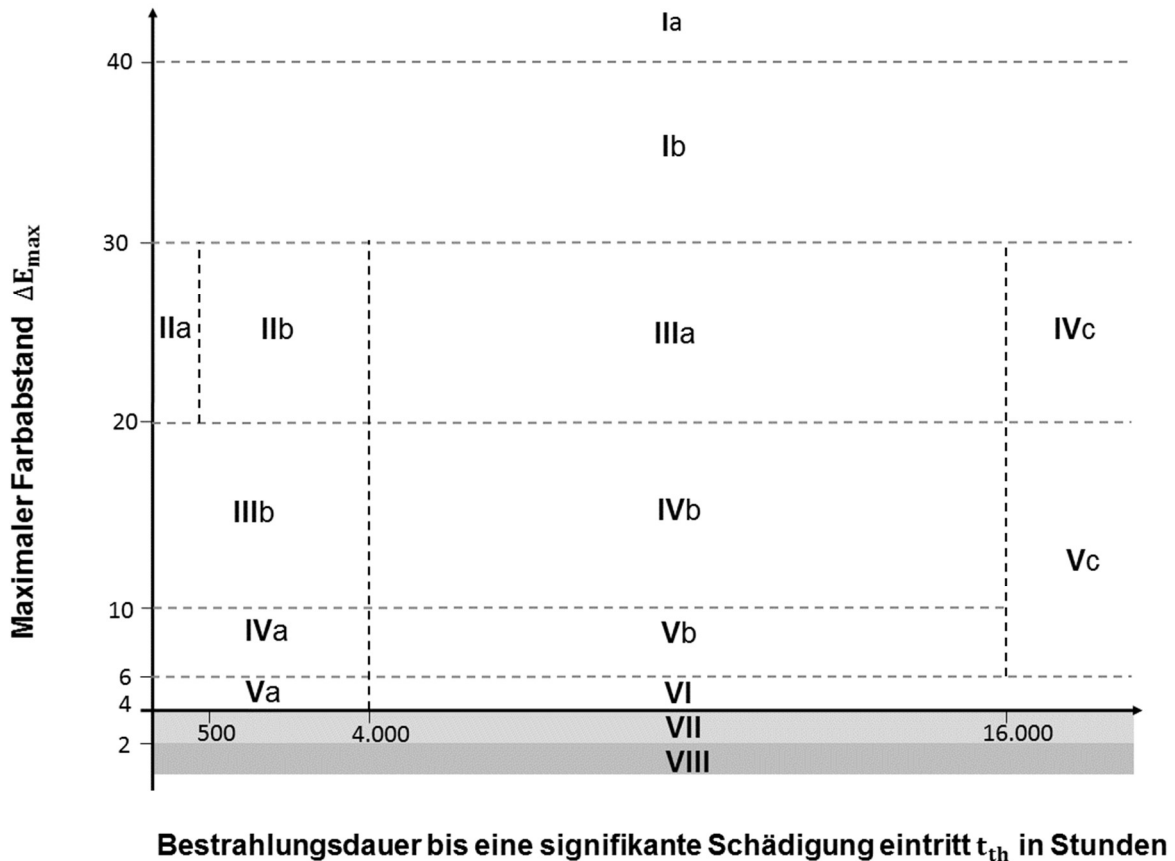


Abbildung 33, Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit (ORS) in Abhängigkeit vom maximalem Farbabstand  $\Delta E_{max}$  und der signifikant schädigenden Bestrahlungsdauer  $t_{th}$ .

Tabelle 14, Entwickeltes Kategorisierungsschema zur Bestimmung der optischen Strahlungsbeständigkeit (ORS-Schema) von mineralischen Pigment-(Bindemittel-)Systemen.

Optische Strahlungsbeständigkeit ORS	Bezeichnung	Unter-kategorie	Schädigende Bestrahlungsdauer $t_{th}$ in h	Maximaler Farbabstand $\Delta E_{max}$	Schwellenwert der Prozessgeschwindigkeit $\alpha_{th,v}$ in %
I	extrem instabil	I a	> 0	> 40	0,8
		I b	> 0	$30 \leq \Delta E_{max} < 40$	0,6
II	stark instabil	II a	0 – 500	$20 \leq \Delta E_{max} < 30$	0,4
		II b	500 - 4.000	$20 \leq \Delta E_{max} < 30$	0,5
III	sehr instabil	III a	4.000 - 16.000	$20 \leq \Delta E_{max} < 30$	0,2
		III b	0 - 4.000	$10 \leq \Delta E_{max} < 20$	0,05
IV	instabil	IV a	0 - 4.000	$6 \leq \Delta E_{max} < 10$	0,1
		IV b	4.000 - 16.000	$10 \leq \Delta E_{max} < 20$	0,2
		IV c	> 16.000	$20 \leq \Delta E_{max} < 30$	0,5
V	leicht instabil	V a	0 - 4.000	$4 \leq \Delta E_{max} < 6$	0,05
		V b	4.000 - 16.000	$6 \leq \Delta E_{max} < 10$	0,04
		V c	> 16.000	$6 \leq \Delta E_{max} < 20$	0,4
VI	mäßig stabil	---	> 4.000	$4 \leq \Delta E_{max} < 6$	---
VII	stabil	---	> 0	$2 \leq \Delta E_{max} < 4$	---
VIII	sehr stabil	---	> 0	< 2	---

Anwendungsbeispiel des Kategorisierungsschemas:

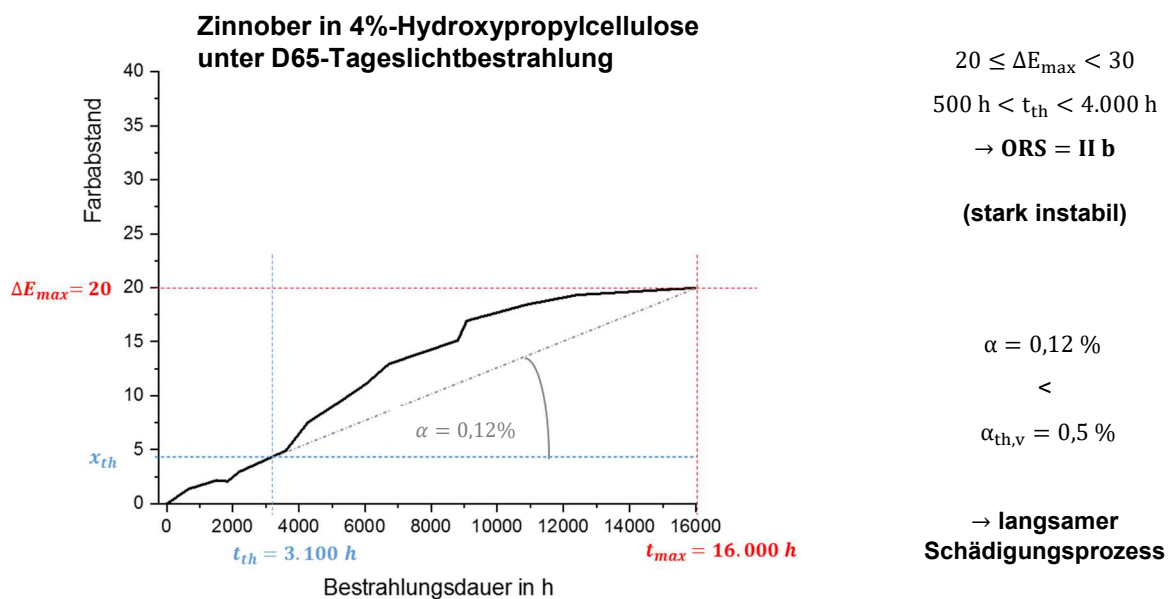


Abbildung 34, Anwendung des Kategorisierungsschemas am Beispiel der Farbabstandskurve von Zinnober in 4%-Hydroxypropylcellulose unter normierter D65-Tageslichtbestrahlung ( $I = 18 \text{ W/m}^2$ ).

## 5. Die Ramanspektroskopie zur Bestimmung molekularer Farbveränderungsursachen

Atome in einem Molekül haben verschiedene Schwingungsmöglichkeiten. Man unterscheidet zwischen Valenz- bzw. Dehnungsschwingungen  $\nu$  (stretching) und Deformationsschwingungen  $\delta$  (bending). Valenzschwingungen zeichnen sich prinzipiell dadurch aus, dass die Schwingungen entlang der Bindungsachse der Atome durch Dehnung und Stauchung in symmetrischer oder asymmetrischer Form erfolgen. Im Gegensatz dazu wird bei Deformationsschwingungen der Bindungswinkel zwischen den Atomen verändert. Laufen die Schwingungen in der Bindungsebene ab, spricht man von Biege – bzw. Beugeschwingungen. Schwingungen außerhalb der Bindungsebene werden als Dreh- oder Kipperschwingung bezeichnet und finden meist senkrecht zur Ebene statt.

Um die verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten eines Moleküls und damit seine Zusammensetzung herausfinden zu können, werden vibrationsspektroskopische Analysemethoden eingesetzt. Zu den wichtigsten Werkzeugen um Schwingungsspektren beobachten zu können gehören die Infrarot- und die Ramanspektroskopie (siehe Kapitel [2.4.3](#)). Bei diesen nicht invasiven und zerstörungsfreien spektroskopischen Methoden werden die zu untersuchenden Proben mit monochromen Wellenlängen aus dem visuellen bis fernen Infrarotspektrum bestrahlt, um die Moleküle zu Schwingungen anzuregen. Da die Intensität der angeregten Schwingungen aufgrund der geringen Anregungswahrscheinlichkeit nur etwa  $10^{-6} I_0$  beträgt, ist eine intensive Bestrahlungsquelle, wie ein Laser notwendig [31]. Auf Grund des von der Probe emittierten Spektrums kann die chemische Zusammensetzung und Struktur der beteiligten Moleküle bestimmt werden. Die Identifikation der Peaks im aufgenommenen Spektrum kann durch Vergleich mit Spektren aus öffentlichen (digitalen) Datenbanken und Publikationen realisiert werden.

Zur Bestimmung von Verwitterungszuständen von anorganischen Pigmenten, die unter anderem auch auf optische Strahlungseinflüsse zurückzuführen sind, hat sich die Ramanspektroskopie bereits bewährt. Die auf dem Prinzip der Ramanstreuung beruhende Ramanspektroskopie eignet sich besonders für anorganische Pigmente. Denn im Gegensatz zu organischen Pigmenten ist für anorganische Pigmente keine zusätzliche Oberflächenbehandlung (SERS) notwendig, um Fluoreszenzeffekte durch Laseranregung zu vermeiden. Die Ramanspektroskopie kann in diesem Fall genutzt werden um Peakentwicklungen zu beobachten oder spezifische Peaks zu identifizieren, welche (am stärksten) durch die Umwelteinwirkung beeinflusst werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem Fingerabdruck („fingerprint“) der Alterung bzw. Verwitterung im Ramanspektrum. Da durch die absoluten Peakintensitäten keine quantitative Aussage über das Vorhandensein einer bestimmten Schwingung getroffen werden kann, werden Intensitätsverhältnisse („band intensity ratio“) ausgewertet [92]. Bisher wurde diese Analyseverfahren überwiegend zur Bestimmung von allgemeinen Alterungsprozessen angewandt.



Die in dieser Arbeit durchgeführten Ramanuntersuchungen erfolgen bis auf Ausnahmen (Analyse von Mennige) mit einem grünen 532 nm-Laser ( $P_{\max} = 5 \text{ mW}$ ). Die Wellenzahl wird mit einer Siliziumplatte (Peakwellenlänge  $520,7 \text{ cm}^{-1} \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ) auf einen Nanometer genau kalibriert, der Beobachtungswinkel beträgt  $90^\circ$  zur Probenoberfläche. Bei dem Ramanspektrometer handelt es sich um ein Mikro-Ramanspektrometer der Firma *Jobin Yvon Technologie*, das sogenannte *LabRAM HR Evolution Raman*, bei welchem in das Spektrometer bereits ein Mikroskop integriert ist (Abbildung 35). Der Spotdurchmesser des Lasers liegt je nach Fokussierbarkeit der Pigmentteilchen zwischen  $3 \mu\text{m}$  und  $7 \mu\text{m}$ . Während der Ramanmessungen herrschen Raumklimabedingungen von  $20 \%$  relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von  $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .

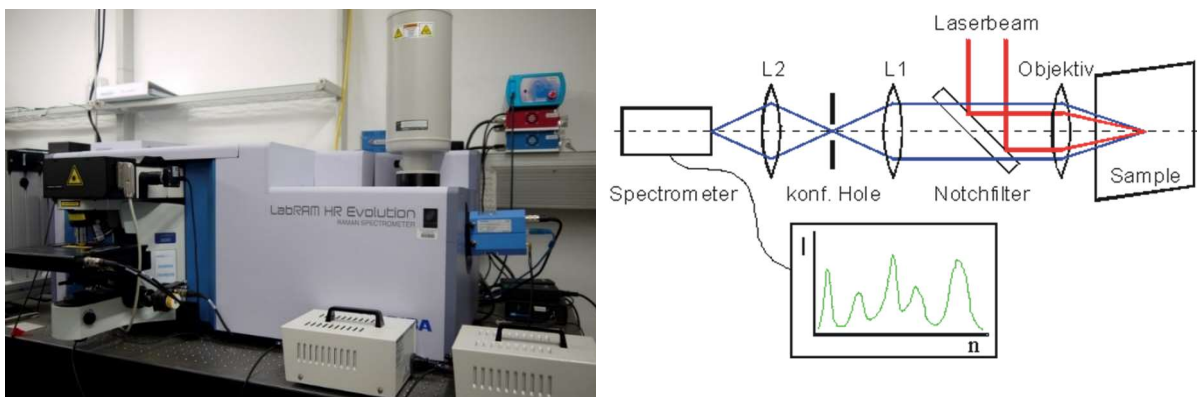


Abbildung 35, (li.) Mikro-Ramanspektrometer LabRAM HR Evolution Raman von Jobin Yvon Technologie des Interdisziplinären Zentrums der MLU Halle-Wittenberg. (re.) Schematischer Aufbau des Ramanspektrometers [93].

Der Vergleich der Ergebnisse für die unbestrahlten Pigmente ohne und mit Bindemittel ergibt keine Unterschiede im Ramanspektrum. Das heißt, dass sich durch Einbettung der Pigmente in die Zellulosebindemittelmatrix die molekularen Schwingungsmoden der Pigmente nicht verändern. Zum Nachweis einer molekularen Ursache für die makroskopisch messbare Farbveränderung werden alle unbestrahlten Proben am Zeitpunkt  $t_0 = 0$  und Pigment-(Bindemittel-) Proben, welche eine signifikante Farbveränderung ( $\Delta E_{\max, \text{bestrahlt}} \geq x_{\text{th}}$ ) durch optischen Strahlungseinfluss aufweisen, ramanspektroskopisch untersucht. Durch Vergleich von charakteristischen Ramanpeaks, Verschiebung der Peaks und Peakhöhenverhältnisse, durch die Suche nach Fehlen oder Entstehen neuer Peaks sollte der eindeutige Nachweis einer molekularen Veränderung gelingen. Grundsätzlich war es möglich, Ramanspektren für alle Pigmente aufzunehmen. Jedoch konnte auch bei variierenden Anregungswellenlängen und Messeinstellungen nur für die Halbleiter Bleizinn Gelb I, Zinnober, Auripigment und Realgar ein eindeutiger Nachweis einer molekularen Veränderung durch optische Strahlungseinflüsse erfolgen (Tabelle 16). Die Ramanspektren der Bleioxid- und Arsensulfidpigmente sind im Kapitel 8 ausführlich dargestellt und wurden mit den in Tabelle 15 genannten Einstellungen aufgenommen. Für Pigmente wie beispielsweise das Ultramarin blau in Hydroxypropylcellulose, für das eine signifikante Schädigung durch D65-Tageslichtbestrahlung nachweisbar war ( $\text{ORS}_{\text{D65}} = \text{VI}$ ), konnte

jedoch keine Veränderungen in den Ramanspektren festgestellt werden. In diesen Fällen müssen auch rein physikalische Effekte in Betracht gezogen werden.

Tabelle 15 Setting des Ramanspektrometers zur Untersuchungen der molekularen Veränderung von Pigment-(Bindemittel-)Systemen durch optische Strahlungseinflüsse.

<b>Objektiv / Vergrößerung [x]</b>	50
<b>Laserleistung [%] (<math>P_0 = 5 \text{ mW}</math>)</b>	0,1
<b>Acquisition [s]</b>	2
<b>Accumulation</b>	12
<b>Gitter</b>	1800 gr/mm

Tabelle 16, Übersicht der Möglichkeit des eindeutigen Nachweises einer chemischen Ursache für eine signifikante optische Strahlungsschädigung durch Anwendung der Ramanspektroskopie. (rot: nicht möglich, grün: möglich, bei Feldern ohne Angabe, wurde keine signifikante Farbveränderung durch niedrigintensive Strahlung beobachtet).

<b>Pigment</b>	Azurit	Malachit	Kobalt blau	Smalte	Ultramarin blau	Ultramarin rot	Lapis Lazuli	Auripigment	Realgar	Bleizinn gelb I	Mennige	Zinnober
<b>Ramanspektroskopie als Nachweismethode</b>	---	---	✗	---	✗	---	✗	✓	✓	✓	✗	✓

## 6. Anwendung und Ergebnisse der entwickelten Untersuchungsmethodik

Um Aussagen über die optische Strahlungsbeständigkeit von Pigment-(Bindemittel-)Systemen treffen zu können, müssen zunächst die Farbabstandskurven für die unbestrahlten Referenzproben mit den Kurven für die bestrahlten Proben verglichen werden. Erst wenn die Anforderungen nach Kapitel [4.5](#) erfüllt sind (Abbildung 32), kann eine Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit in Abhängigkeit von der wirkenden Spektralfunktion vorgenommen werden. Für ein beliebiges Malmittel ist es prinzipiell möglich, eine Untersuchungsmatrix aus dem reinen Bindemittel, dem reinen Pigment(pulver) und dem Pigment-Bindemittel-System aufzustellen. Erweitert sich das System um eine zusätzliche Einflussgröße wie beispielsweise den Maluntergrund (vollständiges Malsystem), vergrößert sich die entsprechende Untersuchungsmatrix. Für jedes System ist individuell zu überlegen, wie sich die Ergebnisse in Beziehung setzen lassen und wie durch Vergleichsanalysen Erkenntnisse über die Einflussgrößen ermittelt werden können. Es konnte ein grundsätzliches Ablaufschema zur Bestimmung von optischen Strahlungseinflüssen in Abhängigkeit vom Bindemittel entwickelt werden (Abbildung 36). Dieses zeigt, dass aus den jeweiligen Einzelergebnissen für das reine Bindemittel und das reine Pigment prinzipiell keine optische Strahlungsbeständigkeit des entsprechenden Pigment-Bindemittel-Systems abgeleitet werden kann. Allerdings kann durch Vergleich der Farbabstandskurven für das reine Pigment mit den Kurven für das Pigment-Bindemittel-System ein qualitativer Bindemittelinfluss ermittelt werden. Durch Gegenüberstellung der für ein bestimmtes Pigment-(Bindemittel-)System durch Bestrahlung mit unterschiedliche Spektralfunktionen erzeugten Farbabstandskurven ist es darüber hinaus möglich, den expliziten Einfluss der Strahlungsparameter zu ermitteln. Ferner kann natürlich auch die optische Strahlungsbeständigkeit des reinen Bindemittels bestimmt werden.

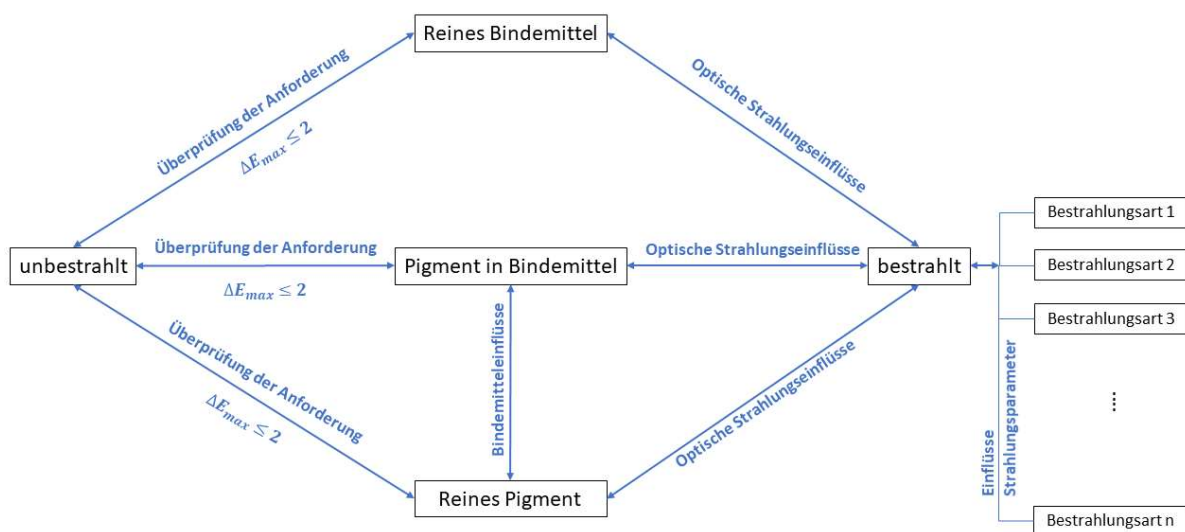


Abbildung 36, Ablaufschema zur Bestimmung von optischen Strahlungseinflüssen auf Malmittel (Pigment-Bindemittel-Systemen) in Abhängigkeit vom Bindemittel.

## 6.1. Optische Strahlungsbeständigkeit des Bindemittels Hydroxypropylcellulose

Bei Bestrahlung der reinen 4%-Hydroxypropylcellulose konnte nur durch die violett/blauen LEDs eine signifikante Schädigung in Form einer Dunklung und Farbveränderung ins Blaue hervorgerufen werden (Abbildung 37). Wendet man das Kategorisierungsschema auf die 4%-Hydroxypropylcellulose an, ergibt sich für Bestrahlung mit violett/blauen LEDs eine optische Strahlungsbeständigkeit ORS Va (leicht instabil). Auch hier kann - wie in Kapitel 4.3.2. beschrieben - der Effekt einer destruktiven Interferenz beobachtet werden, wenn man die Farbabstandskurve der normierten D65-Tageslichtlampe (mit UV-&IR-Filter) mit der Farbabstandskurve für violett/blau LED-Bestrahlung vergleicht. Zu erwarten wäre, dass die Wirkung des normierten D65-Tageslichts mindestens so groß wie die der violett/blauen LEDs ist, da das Wellenlängenspektrum der violett/blauen LEDs in dem des normierten D65-Tageslichts enthalten ist. Dementgegen konnte für normierte D65-Tageslichtbestrahlung (mit UV-&IR-Filter) keine signifikante Schädigung festgestellt werden. Damit ist auch für die 4%-Hydroxypropylcellulose der Einfluss der gesamten Spektralfunktion auf die Wirkung der schädigenden Wellenlängenbereiche nachweisbar. Ferner sind auch bei kaltweißer und blauer LED-Bestrahlung keine signifikanten Farbveränderungen zu beobachten, so dass der schädigende Bereich auf Wellenlängen zwischen 380 nm und 410 nm eingegrenzt werden kann.

Tabelle 17, Schädigender Wellenlängenbereich des untersuchten Bindemittels Hydroxypropylcellulose.

Bindemittel	schädigender Wellenlängenbereich	optischer Strahlungsbereich
4%-Hydroxypropylcellulose	380 nm - 410 nm	violett

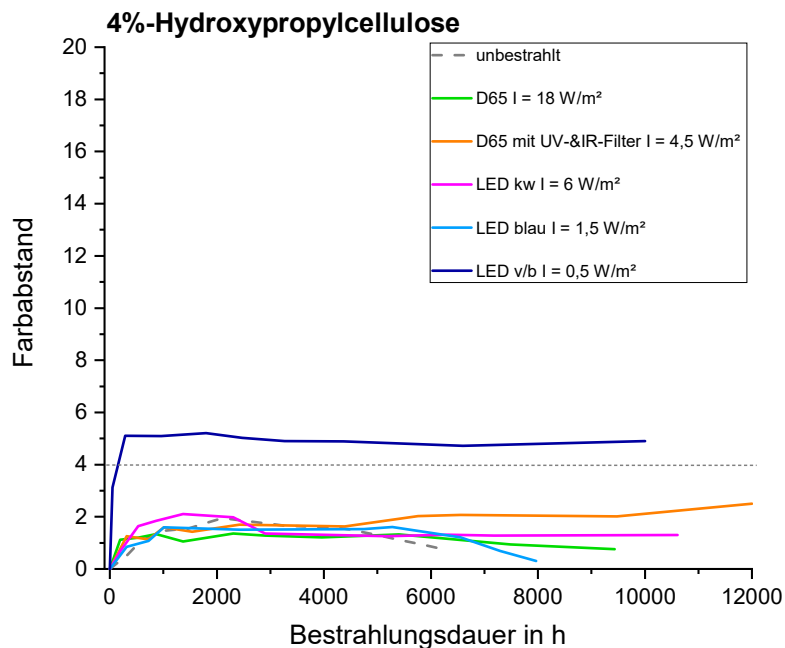


Abbildung 37, Gemessene Farbabstandskurve (geglättet) für reine 4%-Hydroxypropylcellulose bei Anwendung verschiedener Bestrahlungsarten.

## 6.2. Optische Strahlungsbeständigkeit der Pigment-(Bindemittel-)Systeme

Um die während der Bestrahlungsversuche gemessenen Farbveränderungen der Pigment-(Bindemittel-)Proben eindeutig optischen Strahlungseinflüssen zusprechen zu können, müssen zunächst die für die unbestrahlten Proben aufgenommenen Farbabstandkurven hinsichtlich einer Schädigung bewertet werden. Die Auswertung der erzielten Messwerte ergab für einige Pigment-(Bindemittel-)Systeme im Dunkelversuch einen über dem Grenzwert  $\Delta E_{\text{max,unbestrahlt}} = 2$  (Abbildung 32) liegenden maximalen Farbabstand (Tabelle 18).

Tabelle 18, Nach Abbildung 32 ermittelte Schädigungsursachen für eine während Bestrahlungsversuchen gemessene Farbveränderung für den Fall, dass die Pigment-(Bindemittel-)Systeme bereits im Dunkelversuch eine über dem zulässigen Grenzwert liegende Farbveränderung aufweisen ( $\Delta E_{\text{max,unbestrahlt}} \geq 2$ ).

<b>Azurit</b>	ohne Bindemittel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LED kaltweiß</li> <li>- LED violett/blau</li> <li>- LED blau</li> <li>- D65-Tageslicht</li> </ul>	Keine optische Strahlungsschädigung
<b>Kobalt blau</b>	ohne Bindemittel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LED kaltweiß</li> <li>- LED violett/blau</li> <li>- D65-Tageslicht</li> </ul>	Alle Schädigungsursachen möglich
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- LED blau</li> </ul>	Keine optische Strahlungsschädigung
<b>Mennige</b>	ohne Bindemittel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LED kaltweiß</li> <li>- LED violett/blau</li> <li>- D65-Tageslicht</li> </ul>	Keine optische Strahlungsschädigung
	mit 4%-Hydroxypropylcellulose	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LED kaltweiß</li> <li>- LED violett/blau</li> <li>- LED blau</li> <li>- D65-Tageslicht</li> </ul>	Alle Schädigungsursachen möglich

Die Richtung der Farbveränderung wird für die untersuchten Proben zwischen dem unbestrahlten Originalzustand ( $E_0 = 0$ ,  $t_0 = 0$ ) und dem Zustand der maximalen Farbveränderung ( $E_{\text{max}}$ ,  $t_{\text{max}}$ ) mittels der Analysesoftware *TECHKON Spectro Connect 2.4* bestimmt. Weisen die Pigment-(Bindemittel-)Systeme eine optische Strahlungsbeständigkeit  $\text{ORS} < \text{VIII}$  auf, wird aus den Parametern  $\Delta a$  und  $\Delta b$  (Buntheit) sowie  $\Delta L$  (Helligkeit) eine Farb- und Helligkeitsverschiebung ermittelt (Tabelle 29, Tabelle 30). Es zeigte sich, dass für fast alle untersuchten Proben eine eindeutige Richtung der Farbveränderung - unabhängig von der Bestrahlungsart - vorliegt. Vereinzelt sind bei Anwendung unterschiedlicher Bestrahlungsarten leichte Abweichungen um Nuancen auf der Buntheitsebene zu beobachten. Daraus lässt sich ableiten, dass den durch optische Strahlung induzierten Farbveränderungen eines Pigment-(Bindemittel-)Systems immer dieselben Prozesse zu Grunde liegen. Umgekehrt heißt das, dass die ausgelösten Prozesse unabhängig von der einwirkenden Spektralfunktion sind. Allgemein können keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Farbveränderungsrichtung zwischen Proben mit ungebundenen Pigmenten und Proben mit Pigmenten in einer 4%-Hydroxypropylcellulose festgestellt werden. Es deutet nichts darauf hin, dass das Zellulosebindemittel einen Einfluss auf den der Farbveränderung zu Grunde liegenden Mechanismus hat. Dies konnte durch die Ergebnisse der durchgeführten Ramanuntersuchungen - soweit diese

möglich waren - bestätigt werden (siehe Kapitel 5). Eine Ausnahme bildet das Bleioxidpigment Mennige, dessen Farbveränderungsverhalten in Kapitel 8.1 ausführlicher diskutiert wird.

Auch wenn die Mechanismen der Farbveränderung für Pigmente ohne und in einer Zellulosebindemittelumgebung scheinbar dieselben sind, ist eine Tendenz zu einer erhöhten optischen Strahlungsschädigung durch Einbettung der Pigmente in die 4%-Hydroxypropylcellulose zu beobachten. Wie in Kapitel 3.4 bereits geschildert wurde, bilden Leimbindemittel, wie beispielsweise die in dieser Arbeit untersuchte Hydroxypropylcellulose, keine optische Brücke für die einwirkende optische Strahlung. Dadurch kann die Strahlung nur oberflächennah in den Aufstrich eindringen und es kommt zu einer relativ hohen Strahlungsintensität an der Oberfläche des Aufstrichs. Folglich müsste die auf die Oberfläche einwirkende Intensität für die Proben ohne und mit Zellulosebindemittel prinzipiell vergleichbar sein. Eine mögliche Ursache des erhöhten Schädigungseffektes bei Anwendung des Zellulosebindemittels ist, dass durch die Bindemittelmatrix die Aufenthaltsdauer der Strahlung in der Oberfläche erhöht wird. Die daraus resultierende Steigerung der Strahlungswechselwirkung mit den Pigmenten führt dann letztendlich zu einer höheren Pigmentschädigung. Eine signifikante Ausnahme bilden die Arsensulfidpigmente Auripigment und Realgar, bei welchen die Zellulosebindemittelmatrix zu einem optischen Strahlungsschutz führt (siehe Kapitel 8.2).

Allgemein gilt:

$$ORS_{ohne\ BM} \geq ORS_{4\% - HPC} \quad (26)$$

(mit Ausnahme von Arsensulfidpigmenten).

Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass das allgemeine Schädigungspotential des normierten D65-Tageslichts tendenziell als höher zu bewerten ist als das der in dieser Arbeit untersuchten kaltweißen LEDs (Tabelle 19, Tabelle 20). Die optische Strahlungsbeständigkeit der Pigment-(Bindemittel-)Systeme unterscheidet sich dabei aber meist nur um eine ORS-Kategorie. In vielen Fällen ist die optische Strahlungsbeständigkeit für die beiden Bestrahlungsarten sogar vergleichbar. Es kann somit eine nicht zu vernachlässigende Lichtschädigung an mineralischen Pigmenten durch Wellenlängen über 410 nm nachgewiesen werden.

Allgemein gilt:

$$ORS_{LED\ kw} \geq ORS_{D6} \quad (27)$$

(mit Ausnahme von Malachit ohne Bindemittel, für das gilt  $ORS_{LED\ kw} < VII$  &  $ORS_{D65} < VIII$ ).

Generell zeigt die Gruppe der Gelb-, Orange- und Rotpigmente eine deutlich geringere optische Strahlungsbeständigkeit als die Gruppe der Blau- und Grünpigmente. Die in dieser Arbeit untersuchten Gelbpigmente Auripigment und Bleizinn Gelb I, die Orangepigmente Realgar und Mennige sowie das Rotpigment Zinnober sind im Gegensatz zu den Blau- und Grünpigmenten allesamt Halbleiter

(Tabelle 8). Diese Eigenschaft begründet ihre Farbigkeit. Je nachdem wie groß die Mindestenergie zur Anregung der Valenzelektronen in das Leitungsband ist, wird optische Strahlung ab einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Die allen untersuchten Halbleitern gemeinsamen Anregungswellenlängen liegen im (ultra)violett bis blauen Spektralbereich. Das ist der Grund, weshalb Halbleiter nicht in den blau bis grünen Farbigkeiten vorliegen [82]. Auf der anderen Seite kommt diesem Spektralbereich damit auch ein erhöhtes Schädigungspotential zu. Durch Versuche mit unterschiedlichen LED-Arten und durch den Einsatz von Glaskantenfiltern konnte außerdem gezeigt werden, dass auch Wellenlängen bis mindestens 670 nm (rot) zu einer signifikanten Schädigung der Halbleiter beitragen können. Die Farbigkeit der untersuchten Blau- und Grünpigmente wird in der Farbmittelchemie hingegen durch die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) oder Ligandenfeldtheorie (LF-Theorie) erklärt [82]. Ihre optische Strahlungsbeständigkeit liegt im Bereich von sehr stabil bis mäßig stabil

$$VI \leq ORS_{MO\&LF\text{-Theorie}} \leq VIII \quad (28)$$

mit signifikanter Ausnahme von Kobalt blau (Farbigkeit: LF-Theorie) in 4%-Hydroxypropylcellulose, für das unter D65-Tageslichtbestrahlung eine starke Instabilität  $ORS_{D65} < IIb$  festgestellt wurde.

Allgemein gilt:

$$I \leq ORS_{Halbleiter} \leq ORS_{MO\text{-Theorie}} = ORS_{LF\text{-Theorie}} \quad (29)$$

Trotz der gefundenen Zusammenhänge und deren allgemeiner Formulierung ist zu betonen, dass die Reaktion auf optische Strahlungseinflüsse und deren Kausalität grundsätzlich individuell für jedes spezifische Pigment-(Bindemittel-)System zu bestimmen ist. Nur so ist es möglich, exakte Aussagen zu treffen.

Tabelle 19, Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit der Pigmente ohne Bindemittel für normierte D65-Tageslichtbestrahlung ( $I = 18 \text{ W/m}^2$ ) und kaltweiße LED-Bestrahlung ( $I = 6 \text{ W/m}^2$ ). Graumarkierte Felder kennzeichnen Fälle, für die keine Aussage getroffen werden konnte.

Pigment ohne Bindemittel	normiertes D65- Tageslicht	LED kaltweiß
Azurit		
Malachit	< VIII	< VII
Kobalt blau		
Smalte	< VIII	VIII
Ultramarin blau	VII	< VII
Ultramarin rot	VIII	< VIII
Lapis Lazuli	VII	< VIII
Auripigment	I a	< II a
Realgar	I a	< II a
Bleizinn gelb I	< VII	< VII
Mennige		
Zinnober	< III b	< VII

Tabelle 20, Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit der Pigmente in 4%-Hydroxypropylcellulose für normierte D65-Tageslichtbestrahlung ( $I = 18 \text{ W/m}^2$ ) und kaltweiße LED-Bestrahlung ( $I = 6 \text{ W/m}^2$ ). Graumarkierte Felder kennzeichnen Fälle, für die keine Aussage getroffen werden konnte.

Pigment in 4% - Hydroxypropylcellulose	normiertes D65-Tageslicht	LED kaltweiß
Azurit	VII	VIII
Malachit	< VI	VIII
Kobalt blau	< II b	< VI
Smalte	VII	VII
Ultramarin blau	VI	VII
Ultramarin rot	VII	VIII
Lapis Lazuli	VI	VII
Auripigment	< II b	< III b
Realgar	< I b	< II a
Bleizinn gelb I	< III b	< III b
Mennige		
Zinnober	< II b	< V b



## 7. Fehlerbetrachtung und Grenzen der Untersuchungsmethodik

### Probenherstellung

Fehler in der Bestimmung der Farbabstandskurven können durch unterschiedliche Faktoren hervorgerufen werden. Zum einen ist die Vorbestrahlung („Vorbereitung“) der untersuchten Pigmentpulver nicht mit Bestimmtheit feststellbar. Laut Hersteller wurden die Pigmente allerdings in absoluter Dunkelheit und unter optimalen klimatischen Bedingungen gelagert. Unter dieser Annahme ist die Auswirkung eventueller vorhergegangener optischer Strahlungsbelastung als vernachlässigbar anzusehen. Betrachtet man die fertigen Pigment-(Bindemittel-)Proben unter dem Mikroskop, sind leichte pigmentspezifische Unterschiede in der Schichtdicke und Pigmentverteilung festzustellen. Dies gilt auch für die Pigmentproben ohne Bindemittel auf einem Schleifpapieruntergrund und kann prinzipiell zu leicht abweichenden Farborten bzw. farblichen Unterschieden auf der Probenfläche führen. Da in die Auswertung jedoch nur relative Farborte einfließen, stellt sich die Inhomogenität der Proben nicht als signifikantes Problem dar. Außerdem sollte die Vergleichbarkeit der Malmittel-Proben mit den reinen Pigmentproben durch leicht abweichende Aufstrichsstärken nicht beeinflusst werden. Dies ist vor allem durch die Annahme begründet, dass die optische Strahlung in die Malmittel mit Leimbindemittel nur oberflächennah eindringt (siehe Kapitel [3.4](#)).

### Messwerte

Alle Remissionsmessungen werden mit dem Handmessgerät *spectrodens* der Firma *techkon* durchgeführt. Mit diesem Messgerät werden die Farborte an mindestens drei definierten Messpunkten auf der Probenoberfläche gemessen. Der zufällige Fehler der einzelnen Lab-Dimension des Farbortes liegt nach eigenen Versuchen probenunabhängig bei etwa

$$\Delta L = \Delta a = \Delta b = \pm 0,01 \quad (30)$$

Als Auswertegröße wird jedoch der Farbabstand  $\Delta E$  verwendet, also der Abstand zwischen gemessenen Farbort  $P_x$  und dem Farbort im Ursprungszustand  $P_{ref}$ .

$$\Delta E = \sqrt{(L_x - L_{ref})^2 + (a_x - a_{ref})^2 + (b_x - b_{ref})^2} \quad (\text{vgl. Formel 23})$$

Durch Fehlerfortpflanzung ergibt sich für jeden einzelnen Farbabstand bei Berücksichtigung der in dieser Untersuchung relevanten Dimensionsgrößen ein Fehler von

$$\Delta \Delta E \leq \pm 0,005.$$

Dieser Fehler erweist sich als so gering, dass er im Ganzen als vernachlässigbar angesehen werden kann. Der Fehler des mittleren Farbabstands  $\Delta\bar{E}$ , der für eine Probe aus den drei berechneten Farbabstandswerten berechnet wird, kann dann in Form einer Standardabweichung  $\sigma$  dargestellt werden. Da die Höhe der Standardabweichung des mittleren Farbabstandswertes unabhängig von Bestrahlungsdauer, Spektralfunktion und Intensität ist, kann sie als gemittelte Größe aus allen berechneten Standardabweichung  $\bar{\sigma}$  angegeben werden. Die gemittelten Standardabweichungen liegen bis auf wenige Ausnahmen bei  $\bar{\sigma} \leq 1$ . Dabei ist zu beobachten, dass die Standardabweichung am Anfang der Bestrahlung am geringsten ist und tendenziell mit zunehmender Bestrahlungsdauer auf Grund der Inhomogenität der Proben zunimmt.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die Pigmente ungebunden sind oder sich in einer Bindemittelmatrix befinden (Tabelle 21). Wenn man demnach prinzipiell für alle Pigmente-(Bindemittel-)Systeme einen Offset von  $\Delta E = 1$  annimmt - bei Berücksichtigung der Messunsicherheit des Messgerätes - und zudem von einem Farbabstandswert  $\Delta E = 1$  für einen ersten farblichen Unterschied ausgeht (Tabelle 3), ist es gerechtfertigt den Schwellenwert für eine Schädigung bei  $\Delta E = 2$  festzulegen. Messfehler des Farbabstandes wirken sich daher nicht auf das Kategorisierungsergebnis aus.

Tabelle 21, Gerundete Werte für eine gemittelte Standardabweichung  $\bar{\sigma}$  für die untersuchten mineralischen Pigmente ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose.

<b>Pigment</b>	<b>Mittlere Standardabweichung <math>\bar{\sigma}</math></b>	<b>Pigment ohne Bindemittel</b>	<b>Pigment in 4% - Hydroxypropylcellulose</b>
Azurit		$\pm 0,5$	$\pm 0,0$
Malachit		$\pm 0,0$	$\pm 0,5$
Kobalt blau		$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
Smalte		$\pm 1,0$	$\pm 0,5$
Ultramarin blau		$\pm 1,0$	$\pm 0,5$
Ultramarin rot		$\pm 0,0$	$\pm 0,5$
Lapis Lazuli		$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
Auripigment		$\pm 1,0$	$\pm 0,5$
Realgar		$\pm 1,0$	$\pm 0,5$
Bleizinn gelb I		$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
Mennige		$\pm 1,0$	$\pm 1,5$
Zinnober		$\pm 0,5$	$\pm 1,5$

### Versuchsdurchführung

Zur vollständigen Untersuchung des Einflusses von niedrigintensiver optischer Strahlung ( $< 50 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ), wie sie üblicherweise durch künstliche Bestrahlungsarten gegeben ist, sind Langzeitversuche von etwa zwei Jahren notwendig. Durch eine kontinuierliche Bestrahlung während der Versuchslaufzeit kann jedoch bis auf Ausnahmen der komplette Farbveränderungsverlauf bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes erfasst werden. Für einige Pigment-(Bindemittel-)Systeme stellt sich auch nach Durchlaufen dieser Bestrahlungsdauer noch kein stabiler Zustand ein. Eine vollständige Aufnahme der Farbabstandskurven ist jedoch unerlässlich, da erst dadurch belastbare Aussagen über das durch optische Strahlung induzierte Farbveränderungsverhalten getroffen werden können. Problematisch hierbei ist auch, dass diese Langzeitversuche nicht durch Kurzzeitversuche mit hohen Intensitäten ersetzt werden können (siehe Kapitel 4.3.1.). Da die Farbabstandskurven in dem überprüften Umfang größtenteils reproduzierbar sind, ist für eine approximative Einschätzung zunächst ein Versuchsdurchlauf ausreichend. Differenziertere Aussagen erfolgen natürlich erst durch mehrfache Wiederholung eines definierten Versuchs, konnten aber in dieser Arbeit auf Grund der umfangreichen Versuchskonzeption nicht realisiert werden.

### Ramanspektroskopie

Als Fehlerquelle der Ramanspektroskopie ist in erster Linie der Einfluss des Laserlichtes zu zählen. Der für die Messungen angewendete grüne 532 nm-Laser besitzt eine Gesamtleistung von 5 mW. Bei einer eingestellten Laserleistung von 0,1% und einer bestrahlten Fläche von etwa 1 mm<sup>2</sup> beläuft sich die auf die Probe einwirkende Intensität auf etwa  $0,5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ . Die Bestrahlungsdauer (Acquisition) pro Messvorgang dauert 2 s, so dass bei je 12 Durchgängen (Accumulation) die Gesamtbestrahlungsdauer folglich 24 s beträgt (Tabelle 14). Unter diesen Bedingungen kann prinzipiell davon ausgegangen werden, dass das Messergebnis nicht beeinflusst wird. Für das Pigment Mennige, bei welchem laut Literaturangaben bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm eine signifikante Schädigung zu erwarten ist, wird mit einem roten 633 nm-Laser gearbeitet.

## 8. Analysemöglichkeiten durch Anwendung der Remissions- und Ramanspektroskopie

Die Analysemöglichkeiten der Remissionsspektroskopie in Verbindung mit der Ramanspektroskopie soll im Folgenden detaillierter untersucht werden. Ziel ist es, Ursache (molekulare Veränderung) und Wirkung (farbliche Veränderung) zu korrelieren und in Abhängigkeit von den für diese Prozesse verantwortlichen optischen Strahlungsparametern zu beschreiben. Die expliziten Untersuchungen erfolgen an zwei verschiedenen Pigmentgruppen, den Arsensulfidpigmenten Auripigment und Realgar sowie den Bleioxidpigmenten Mennige und Bleizinn Gelb I. Dabei handelt es sich um sehr bis mäßig optisch instabile Halbleiter. Durch die exemplarische Analyse sollen unter anderem die Aussagefähigkeit und die Belastbarkeit der Untersuchungsmethodik auf den Prüfstand gestellt werden.

### 8.1. Am Beispiel von Bleioxidpigmenten

Stellvertretend für die Gruppe der Bleioxidpigmente werden in dieser Arbeit Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) und Bleizinn Gelb I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) auf ihre optische Strahlungsbeständigkeit untersucht. Das Blei(II,IV)-oxidpigment Mennige, auf Grund seiner intensivorangenen Farbigekeit auch Saturnrot genannt, hatte seine Hochphase als Farbmittel während des Mittelalters zur Herstellung von Handschriften und Buchmalereien. Später wurde es ebenso für Wand- und Tafelmalereien verwendet. Noch bis vor einigen Jahren setzte man Mennige beispielsweise auch als Rostschutzfarbe ein, um eisenhaltige Metalloberflächen vor Korrosion zu schützen [94]. Die Verwendung von Mennige als Rostschutzfarbe ist allerdings seit 2012 in Deutschland verboten, da Mennige als sehr toxisch eingestuft wird. Das Bleizinnoxidpigment Bleizinn Gelb I oder auch Bleistannat Typ I ist ein blasses Gelbpigment, welches auch als „Gelb alter Meister“ bekannt ist. Dieses Pigment wurde hauptsächlich zwischen 1300 und 1700 für Tafel-, Wand- und Fassmalereien verwendet. Im 18. Jahrhundert wurde es vermutlich durch das neu entdeckte Neapelgelb ersetzt und geriet daraufhin in Vergessenheit [82]. Erst 1941 wurde es von Richard Jacobi durch spektralanalytische Untersuchungen an Materialproben wieder entdeckt [95]. Mennige und Bleizinn Gelb I werden auf Grund ihrer Gesundheitsschädlichkeit heutzutage nur noch selten als Farbpigment eingesetzt. Die „Lichtbeständigkeit“ von Bleizinn Gelb I wird in aktuellen Publikationen, im Gegensatz zu Mennige, als sehr hoch angegeben [96, 97].

#### 8.1.1. Remissionsmessung – Ergebnisse und Auswertung

Für das reine Mennigepigment können Farbveränderungen bereits in Dunkelversuchen unter Normklimabedingungen ( $\vartheta = 23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\varphi = 50\% \pm 5\%$ ) festgestellt werden (Abbildung 38, li.). Zwar sind diese Farbveränderungen als nicht signifikant ( $\Delta E \approx 3$ ) einzustufen, jedoch zeigt der Kurvenverlauf, dass hier irreversible Veränderungen im Pigment stattgefunden haben. Die Ursache liegt dabei

höchstwahrscheinlich in klimatischen Einflüssen wie Temperatur und relativer Luftfeuchte, da optische Strahlungseinflüsse und Wechselwirkungen mit dem Untergrund (aufgrund mechanischer Haftung) ausgeschlossen werden können. Es ist davon auszugehen, dass bereits vor Versuchsbeginn Farbveränderungen im Pigment stattgefunden haben, da die Pigmentlagerung und Probenherstellung bei vergleichbaren klimatischen Bedingungen erfolgten. Die für die reinen Pigmente gemessene Farbabstandskurve unter Dunkelbedingungen stellt damit nur die plastische sowie stabile Phase der Gesamtkurve dar. Zusätzlich einwirkende niedrigintensive optische Strahlung (300 nm - 1000 nm) konnte zwar insgesamt zu keiner Erhöhung des Farbabstandes beitragen, allerdings ist eine deutlich veränderte Farbveränderungsrichtung von violett (unbestrahlt) zu gelb/orange (bestrahlt) feststellbar (Tabelle 22). Daraus lässt sich ein gewisser Einfluss von optischer Strahlung auf den Farbveränderungsmechanismus der reinen Pigmente ableiten.

Ein anderes Verhalten ist zu sehen, wenn die Mennigepigmente in die Hydroxypropylcellulose eingebunden werden. Insgesamt ist ein Anstieg der Farbabstandskurven-Streubreite im Vergleich zu den ungebundenen Pigmenten im gleichen Bestrahlungszeitraum zu verzeichnen. Die im Dunkerversuch ermittelte Farbabstandskurve des Pigment-Bindemittel-Systems ist vergleichbar mit der Kurve der ebenfalls unbestrahlten reinen Pigmente. Ferner sind die Farbabstandskurven der Pigment-Bindemittel-Systeme für LED-Bestrahlung mit Licht über 410 nm nahezu identisch mit der Kurve des unbestrahlten Systems. Ihr maximaler Farbabstand liegt im Bereich des empirisch gefundenen Schwellenwertes für eine signifikante Schädigung ( $\Delta E_{\max} = x_{\text{th}} \pm 1 = 4 \pm 1$ ).

Für Bestrahlungsarten, welche Wellenlängen unter 410 nm beinhalten, ist hingegen ein deutlich verändertes Farbveränderungsverhalten zu beobachten. Dabei ist der im sichtbaren Spektrum liegende Wellenlängenbereich von 380 nm bis 410 nm (violett) als Kernschädigungsbereich zu definieren (Abbildung 39). Kommen kürzere Wellenlängen im ultravioletten Spektralbereich bis 300 nm bei Verwendung des normierten D65-Tageslichts hinzu, resultieren zunächst vergleichbare Farbabstandskurven und Farbveränderungen in Richtung gelb mit einer gleichzeitigen Aufhellung. Jedoch nach etwa einem Jahr konstanter Bestrahlung steigt die Farbabstandskurve für normierte D65-Tageslichtbestrahlung aus einem quasi-stabilen Zustand heraus noch einmal mit einem sehr hohen Gradienten an (Abbildung 38). Gleichzeitig sind ein Wandel der Farbveränderung in Richtung blau sowie eine Dunklung nachweisbar (Tabelle 22). Eine Tendenz zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes ist für die normierte D65-Tageslichtbestrahlung auch nach etwa 16.000 Stunden nicht zu erkennen. Korreliert man den Verlauf der Farbabstandskurve mit der Richtung der Farbveränderung, muss demnach von einem neu einsetzenden Farbveränderungsmechanismus ausgegangen werden.

Für das ungebundene Bleizinn Gelb I zeigt sich die höchste Farbabstandskurve für blaue LED-Bestrahlung (Abbildung 40, li.). Die Kurven für kaltweiße und violett/blau LED-Bestrahlung liegen deutlich darunter. Daraus lässt sich folgern, dass schädigende Wellenlängen in einem Spektralbereich von 420 nm bis 530 nm liegen müssen und hier der Effekt der destruktiven Interferenz bei zusätzlich vorhandenen Wellenlängen auftritt (siehe Kapitel 4.3.2.). Die Farbveränderungsrichtung für alle bestrahlten Pigmente stellt sich als eine Buntheitsänderung ins violette mit keiner bis geringer Dunklung dar.

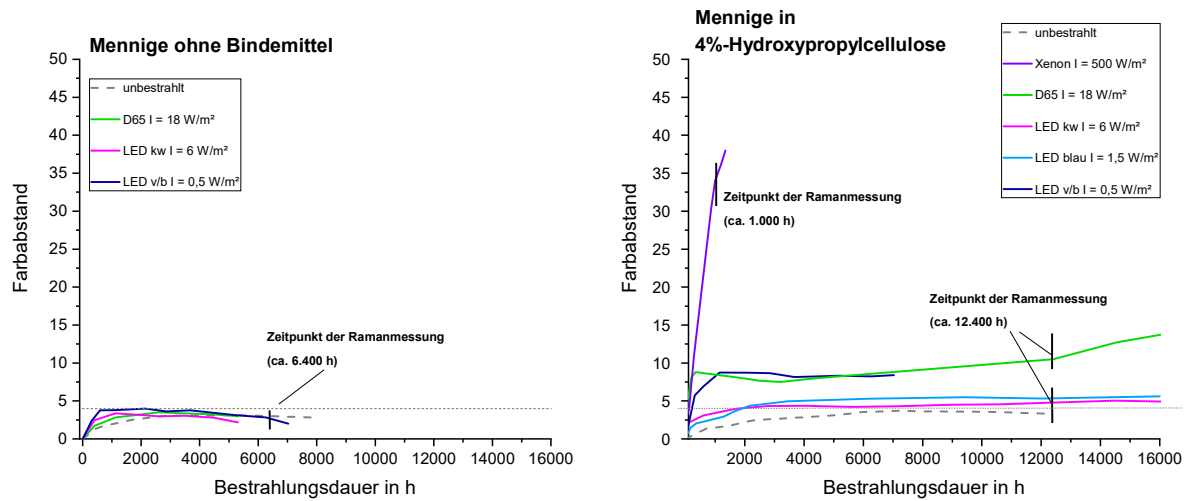


Abbildung 38, Gemessene Farbabstandskurve (geglättet) für Mennige (li.) ohne und (re.) in 4%-Hydroxypropylcellulose. Für die unbestrahlten Proben ist eine relativ starke Farbveränderung feststellbar.

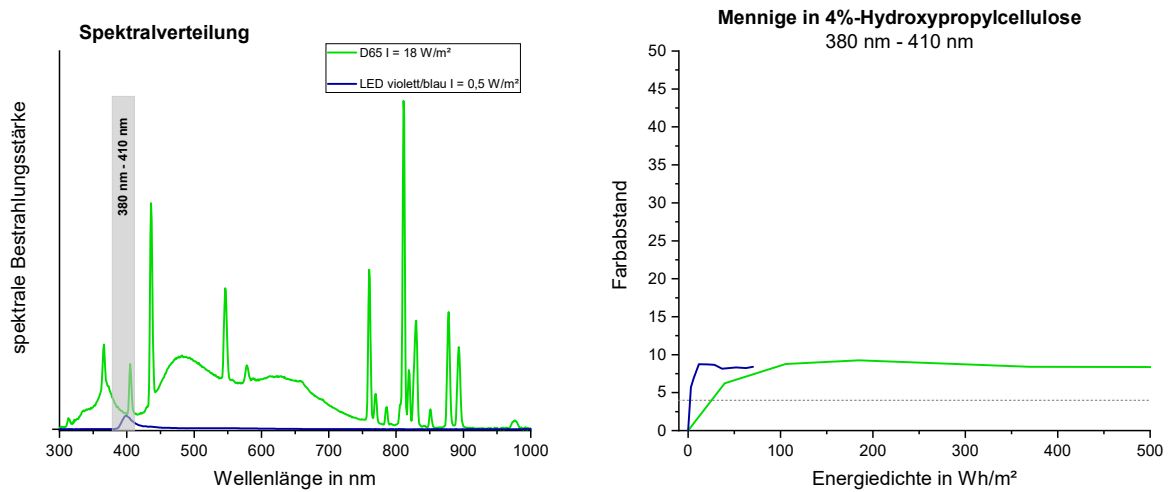


Abbildung 39, (li.) Spektralverteilung der violett/blauen LEDs und des normierten D65-Tagslichts. (re.) Geglättete Farbabstandskurven in Abhängigkeit von der Energiedichte im Spektralbereich von 380 nm bis 410 nm bei Bestrahlung mit violett/blauen LEDs ( $I_{380-410 \text{ nm}} = 0,01 \text{ W/m}^2$ ) und normiertem D65-Tageslicht ( $I_{380-410 \text{ nm}} = 0,55 \text{ W/m}^2$ ).

Tabelle 22, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) von Mennige ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden.

Mennige	Xenon	D65	LED kaltweiß	LED blau	LED violett/blau	unbestrahlt
ohne Bindemittel	---	Orange	Orange	---	Orange	Violett
	---	geringe Aufhellung	keine	---	keine	leichte Aufhellung
in 4%-HpC	Blau	Blau	Orange	Gelb	Gelb	Orange
	starke Dunklung	leichte Dunklung	leichte Aufhellung	geringe Aufhellung	mittlere Aufhellung	leichte Aufhellung

Durch Einbettung der Pigmente in die Hydroxypropylcellulose kann für alle Bestrahlungsarten eine deutlich erhöhte Farbveränderung und eine veränderte Farbveränderungsrichtung ins Blaue festgestellt werden. Dabei ist bemerkenswert, dass für Bleizinn Gelb I ohne und in dem Zellulosebindemittel die Wirkung der blauen LEDs insgesamt vergleichbar ist und durch das Bindemittel nur hinsichtlich einer beschleunigten Farbveränderung beeinflusst wird. Außerdem fächern sich die Kurven der in Zellulose gebundenen Pigmente über einen großen Farbabstandsbereich von  $1,5 \leq \Delta E_{\max} \leq 10$  auf (Abbildung 40, re.). Der höchste Farbabstand wird mit normiertem D65-Tageslicht erzeugt. Gefolgt von der Farbabstandskurve für kaltweiße LED-Bestrahlung, welche mit der Kurve für normierte D65-Tageslicht-Bestrahlung bei gleichzeitiger Verwendung eines UV-&IR-Filters identisch ist. Es ist festzuhalten, dass sich die (extrapolierten) Farbabstandskurven für alle Bestrahlungsarten auch nach etwa zwei Jahren kontinuierlicher Bestrahlungsdauer noch nicht in der stabilen Phase befinden. Bei Anwendung von Glaskantenfiltern während kaltweißer LED-Bestrahlung ist ab dem Einsatz des 495 nm-Filters eine deutliche Reduktion des Farbabstands um mindestens  $\Delta E = 4$  festzustellen (Abbildung 41). Alle Farbabstandskurven, die mit Glaskantenfilter unter 665 nm erzeugt werden, sind auch nach etwa 14.000 Bestrahlungsstunden noch nicht aus ihrer plastischen Phase heraus in einen Gleichgewichtszustand übergegangen. Vergleicht man alle aufgenommenen Farbabstandskurven der Pigment-Bindemittel-Systeme unter Berücksichtigung der in der Spektralfunktion enthaltenen Wellenlängen miteinander, ist eine gewisse Intensitätsabhängigkeit in der Schädigungswirkung festzustellen. Insgesamt führt das Vorhandensein der Zellulosebindemittelumgebung dazu, dass sich der schädigende Wellenlängenbereich verbreitert und der Effekt der destruktiven Interferenz verloren geht. Außerdem ist ein unterschiedlicher Farbveränderungsmechanismus zwischen reinen und in Zellulose gebundenem Bleizinn Gelb I auf Grund unterschiedlicher Farbveränderungsrichtungen anzunehmen (Tabelle 23).

Tabelle 23, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) von Bleizinn Gelb I ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Dazu ist die entsprechende optische Strahlungsbeständigkeit (ORS) angegeben. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden.

Bleizinn Gelb I	D65	D65 mit UV-&IR-Folie	LED kaltweiß	LED blau	LED violett/blau	unbestrahlt
ohne Bindemittel	< VII	---	< VII	VI	VIII	VIII
	Violett	---	Violett	Violett		
	geringe Dunklung	---	geringe Dunklung	keine		
in 4%-HpC	< III b	< IV b	< III b	< V a	< VII	< VIII
	Blau	Blau	Blau	Blau	Violett	
	leichte Aufhellung	leichte Aufhellung	leichte Aufhellung	mittlere Dunklung	geringe Dunklung	

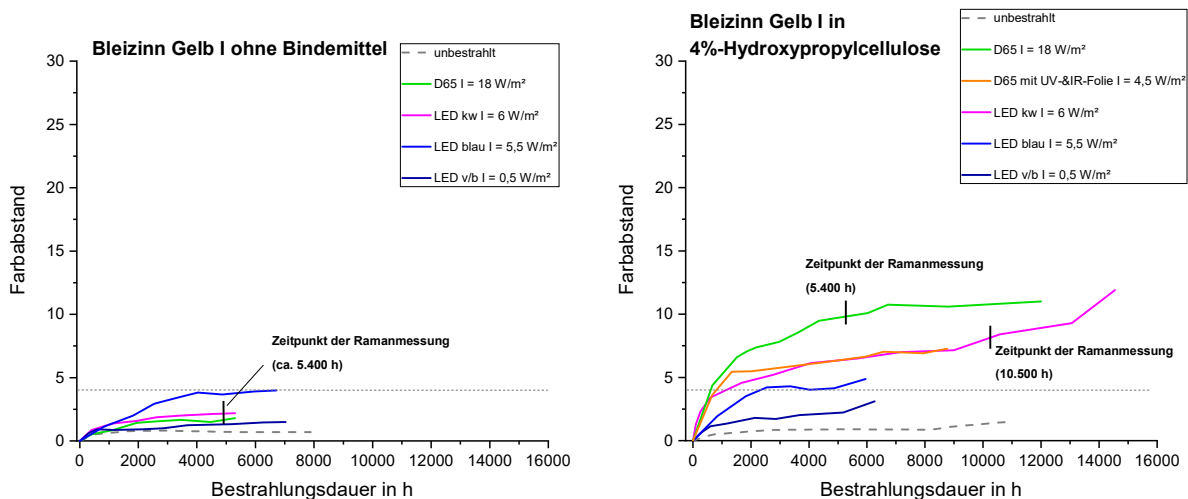


Abbildung 40, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für Bleizinn Gelb I (li.) ohne und (re.) in 4%-Hydroxypropylcellulose.



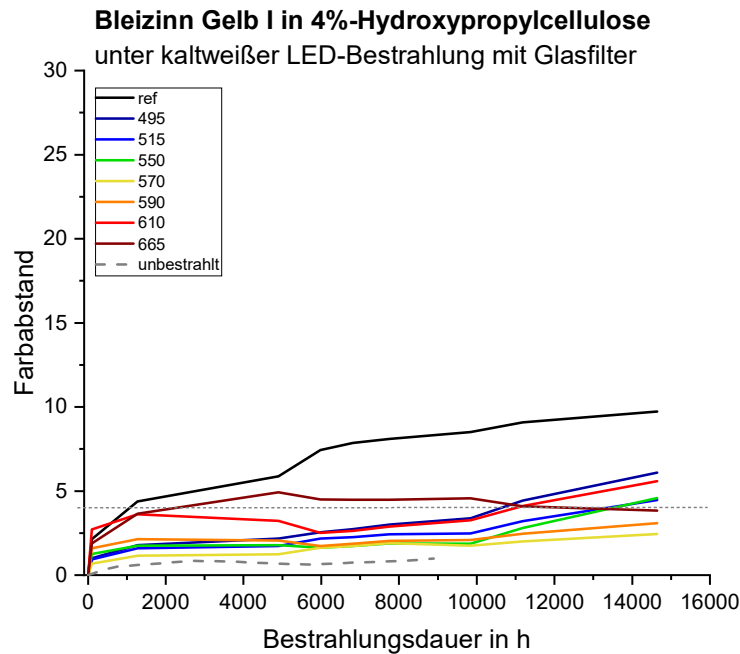


Abbildung 41, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für Bleizinn Gelb I in 4%-Hydroxypropylcellulose während kaltweißer LED-Bestrahlung und zusätzlicher Verwendung von Glaskantenfilter zur Einschränkung des wirkendend Wellenlängenbereichs.

### 8.1.2. Ramanuntersuchung – Ergebnisse und Auswertung

Alle Ramanuntersuchungen an den Bleioxidpigmenten erfolgten mit den Einstellungen nach Tabelle 15. Da Rastermessungen (4 x 4) über die Probenoberfläche nur marginale Abweichungen in den einzelnen Ramanspektren ergeben, entsprechen die im Folgenden dargestellte Ramanspektren immer den über eine Fläche gemittelten Spektren.

Bei Mennige handelt es sich um einen Halbleiter, dessen Bandlücke in der Literatur in etwa - je nach Reinheit und Herstellungsprozess - bei etwa 2 eV liegt [94]. Damit muss die zur Photoaktivierung des Halbleiters notwendige Wellenlänge bei mindestens 620 nm (orange) liegen. Erst durch Anhebung der Elektronen in das Leitungsband, kann eine Photooxidation (bzw. -reduktion) stattfinden. Dabei wandelt sich das Blei(II,V)-oxid ( $Pb_3O_4$ ) in der ersten Stufe in Blei(II)-oxid ( $PbO$ ) um (Abbildung 42). Je nachdem welche Kristallstruktur das Blei(II)-oxid besitzt, kann es in gelber (Massicotit, orthorhombische Kristallstruktur) oder roter (Lithargit, tetragonale Kristallstruktur) Farbigkeit erscheinen und ist sehr viel reaktiver als Mennige (Abbildung 43). Bei Vorhandensein von z. B. atmosphärischem Kohlenstoffdioxid oder durch oxidative Decarboxylierung (Abspaltung eines  $CO_2$ -Moleküls) von organischen Bindemitteln ist anschließend eine Umwandlung zu Zerussit ( $PbCO_3$ , basisch oder neutral) möglich.

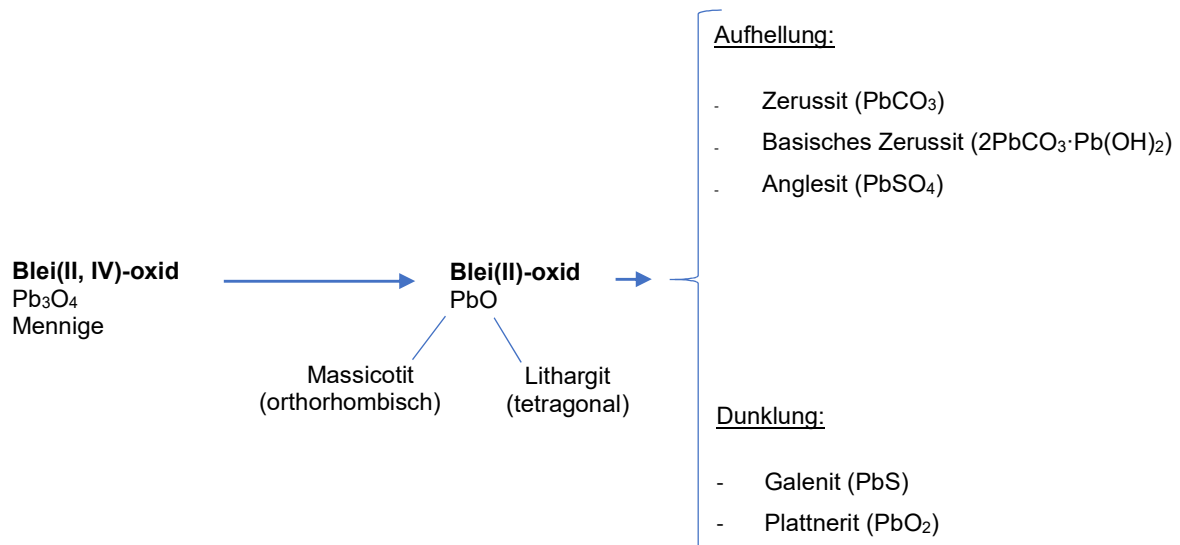


Abbildung 42, Mögliche Degradationsprodukte von Mennige durch Einwirkung von Umwelteinflüssen [97, 96].

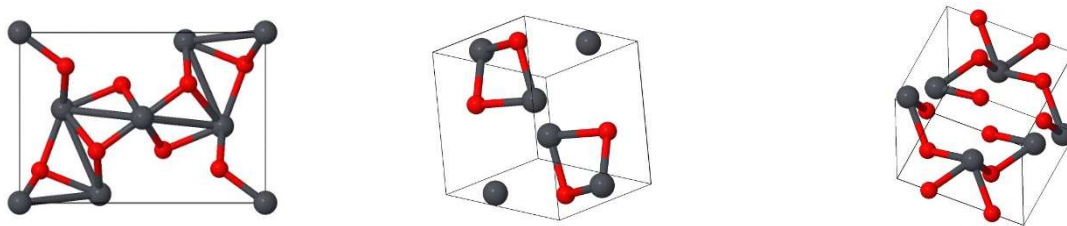


Abbildung 43, Einheitszellen von Bleioxidverbindungen: (li.) Mennige [98], (mi.) Massicotit [99] und Lithargit [100] (Blei = grau, Sauerstoff = rot).

Ebenso wie eine mögliche Reaktion zu Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ), geht diese Umwandlung mit einer Aufhellung (Ausbleichen) des Pigments einher [97]. Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass es zu einer Bildung von Galenit ( $\text{PbS}$ ) oder Plattnerit ( $\text{PbO}_2$ ) kommt, was zur Dunklung des Pigments (Schwärzung) führt [97]. Nach *Clark et al.* sollten für Ramanuntersuchungen nur sehr geringe Intensitäten des zur Anregung der Proben verwendeten Lasers gewählt werden, da bei zu hohen Intensitäten und sehr kurzer Bestrahlungsdauer (von einigen Sekunden) die Gefahr der Degradation von Mennige in Blei(II)-oxid besteht. Um das zur Ramanuntersuchung notwendige Laserlicht als Einflussgröße ausschließen zu können, wurde deshalb mit einem roten 633 nm-Laser ( $> 620 \text{ nm}$ ) gearbeitet, so dass die Anregungsenergie des Lasers zu gering ist, um die Valenzelektronen in das Leitungsband zu heben.

Da durch die Remissionsmessungen festgestellt wurde, dass alle angewendeten LED-Lichtarten eine Aufhellung von Mennige zur Folge haben (Tabelle 22), ist die Annahme, dass eine Photooxidation zu Zerussit oder Bleiweiß (basisches Zerussit), möglicherweise auch zu Anglesit, stattgefunden hat. Besonders bei Einbettung von Mennige in das organische Zellulosebindemittel wird

im Falle einer Photooxidation die Umwandlung zu (basischem) Zerussit erwartet. Für die mit Vollspektrum-Tageslicht bestrahlten Pigment-Bindemittel-Proben, welche in Folge eine Dunklung erfahren, wird eine Umwandlung zu Plattnerit, unter Umständen auch zu Galenit, angenommen. Diese molekularen Veränderungen sollten in den Ramanspektren nachweisbar sein. Zumal diese Farbveränderungen signifikant in den Farbabstandskurven abgebildet werden und Degradationsprodukte bzw. molekulare Veränderungen durch Umwelteinflüsse bereits in anderen Publikationen ohne Probleme nachgewiesen werden konnten (siehe Abbildung 44) [94, 101, 97].

In allen ramanuntersuchten Mennigeproben findet sich eine Reihe von Ramanpeaks, bei  $30\text{ cm}^{-1}$  (w),  $51\text{ cm}^{-1}$  (m),  $69\text{ cm}^{-1}$  (w),  $162\text{ cm}^{-1}$  (vw) und  $455\text{ cm}^{-1}$  (vw), welche in den gesichteten Literaturangaben zu Ramanpeaks von Mennige keine Entsprechungen enthielten. Diese Peaks können auch keinen Degradationsprodukten von Mennige eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 42). Der Vergleich der Ramanspektren von unbestrahlten Proben im Zustand  $t_0 = 0\text{ h}$  mit den über einen längeren Zeitraum bestrahlten Proben zeigt darüber hinaus weder Peakshifts oder variierende Peakhöhenverhältnisse noch das Verschwinden oder Auftauchen von neuen Peaks (Abbildung 46, Tabelle 31). Folglich lassen sich die durch Vollspektrum-Tageslicht induzierten, signifikant hohen Farbveränderungen auch nicht in den Ramanspektren nachweisen.

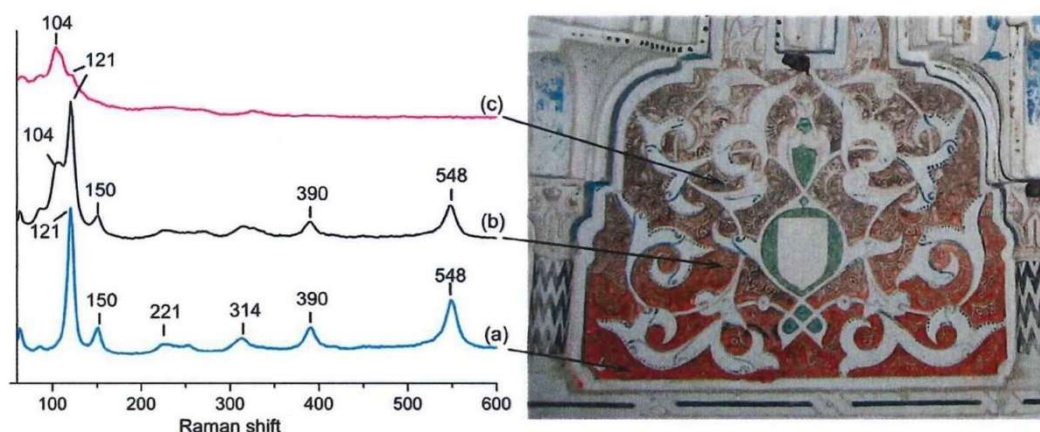


Abbildung 44, Von Dominguez-Vidal et al. mit der Ramanspektroskopie aufgenommenen Degradationszustände eines mit Mennige pigmentierten Putzes der Alhambra. (a, ungealtert - Ramanspektrum ist quasi identisch mit den in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren (vgl. Abbildung 46); b, teilweise gealtert; c, vollständig gealtert) [101].

Für Bleizinn Gelb I hingegen ist der optische Strahlungseinfluss in den Ramanspektren eindeutig nachweisbar. Die Veränderungen in den Ramanspektren werden vor allem durch das Peakhöhenverhältnis zwischen dem Ramanpeak bei  $129\text{ cm}^{-1}$  und dem Peak bei  $146\text{ cm}^{-1}$  sichtbar (Abbildung 47, Tabelle 32). Für Bleizinn Gelb I in Zellulose bleibt der sehr starke Dehnungsschwingungspeak bei  $129\text{ cm}^{-1}$  (vs) [96] zwar durch Strahlungseinflüsse unverändert, jedoch steigt der im unbestrahlten Zustand sehr schwache Peak bei  $146\text{ cm}^{-1}$  (vw) beispielsweise für einen Farbabstand von  $\Delta E = 10$  von 2% (bei  $\Delta E = 0$ ) auf etwa 30% der  $129\text{ cm}^{-1}$ -Peakhöhe an (Abbildung 47, u.). Durch die einwirkende optische Strahlung entstehen auch neue Ramanpeaks. So zeigt sich bei

allen bestrahlten Proben ein Peak bei einem Ramanshift von  $212/213\text{ cm}^{-1}$ . Bei den Pigment-Bindemittel-Systemen, für die im gleichen Bestrahlungszeitraum sehr viel höhere Farbabstände gemessen wurden als für die reinen Pigmente, kommen Peaks bei  $85\text{ cm}^{-1}$ ,  $320\text{ cm}^{-1}$  sowie  $347\text{ cm}^{-1}$  hinzu. Keiner der durch Strahlungseinwirkung veränderlichen oder neu entstehenden Peaks ( $85\text{ cm}^{-1}$ ,  $146\text{ cm}^{-1}$ ,  $212/213\text{ cm}^{-1}$ ,  $320\text{ cm}^{-1}$  und  $347\text{ cm}^{-1}$ ) konnte jedoch in Publikationen über Ramanuntersuchungen an Bleizinn Gelb I gefunden werden. Allerdings gibt es in Publikationen zu dem Blei(II)-oxid Lithargit (PbO) einige vergleichbare Peaks mit den Wellenzahlen von  $82\text{ cm}^{-1}$ ,  $147\text{ cm}^{-1}$  und  $322\text{ cm}^{-1}$  [96]. Clark *et al.* zufolge, handelt es sich bei dem  $147\text{ cm}^{-1}$ -Peak des Lithargits um eine Dehnungsschwingung im Bleioxid-Gitter [96]. Es ist vorstellbar, dass es sich bei dem für Bleizinn Gelb I gefundenen  $146\text{ cm}^{-1}$ -Peak ebenfalls um Dehnungsschwingungen der Blei-Oxid-Verbindungen handelt. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die im Bleizinn Gelb I vorliegenden Blei-Oxid-Verbindungen im Bleizinnoxid-Gitter zu Schwingungen angeregt werden (Abbildung 45). Zum anderen könnte es sein, dass die Zinn-Sauerstoff-Verbindungen durch den optischen Strahlungseinfluss aufgebrochen werden und die dann entstehenden, vom Gitter losgelösten Blei-Oxid-Verbindungen vom Ramanlaser angeregt werden.

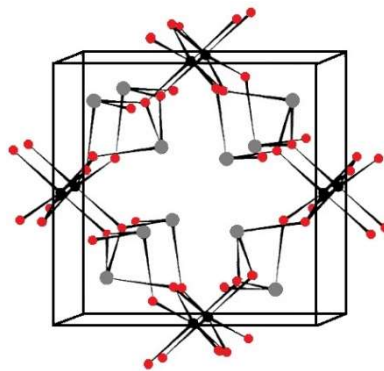


Abbildung 45, Einheitszelle von Bleizinn Gelb I nach Clark *et al.* (Blei = grau, Sauerstoff = rot, Zinn = schwarz) [96].

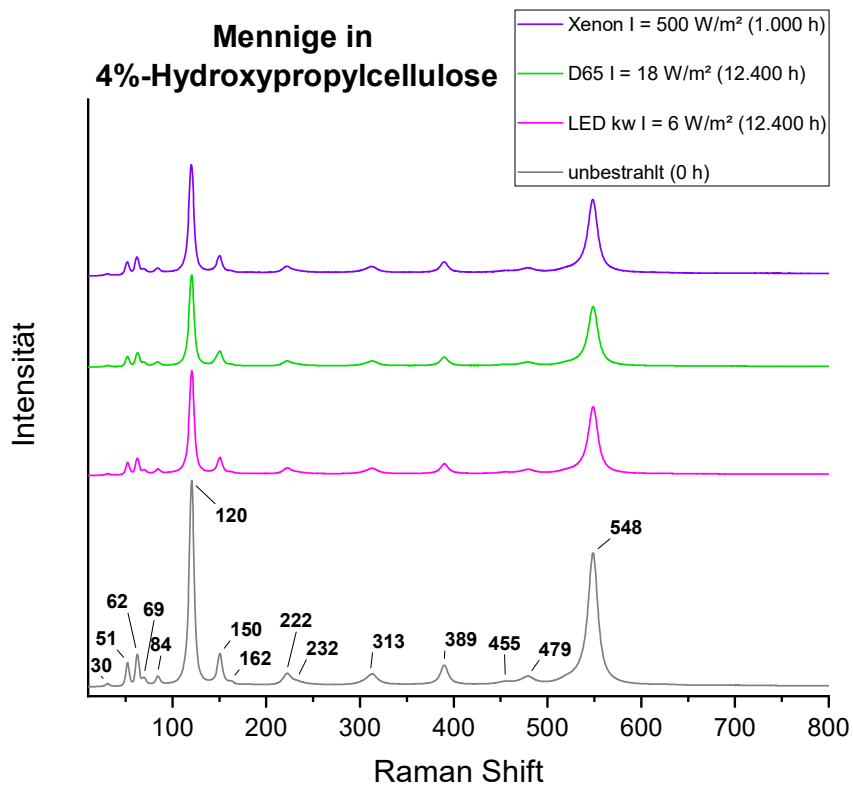
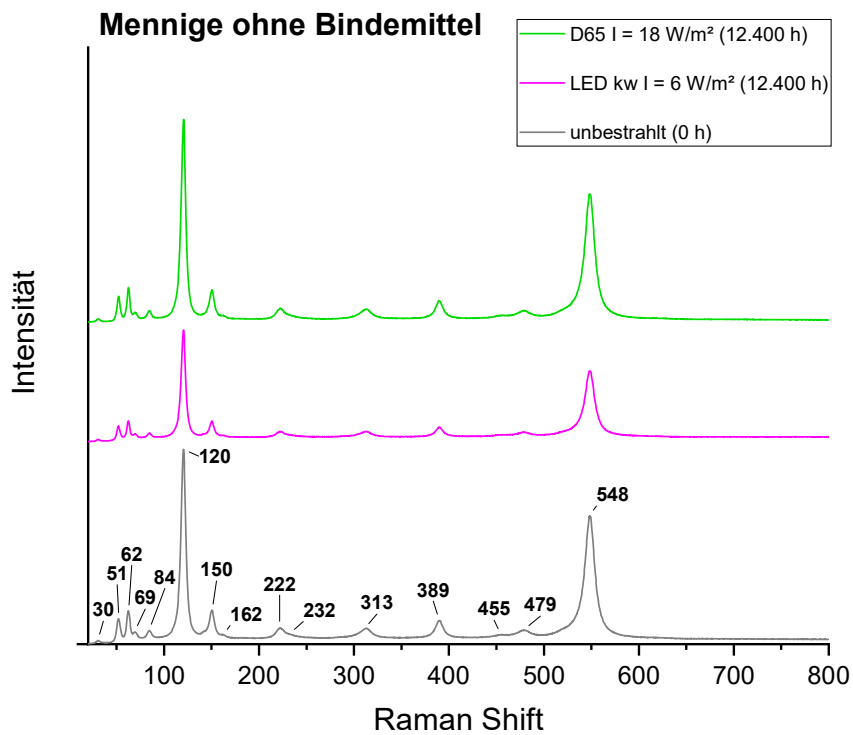


Abbildung 46, Aufgenommene Ramanspektren von Mennige (o.) ohne Bindemittel und (u.) in 4%-Hydroxypropylcellulose im unbestrahlten Zustand und nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen (Anregungswellenlänge des Lasers  $\lambda_L = 633 \text{ nm}$ ).

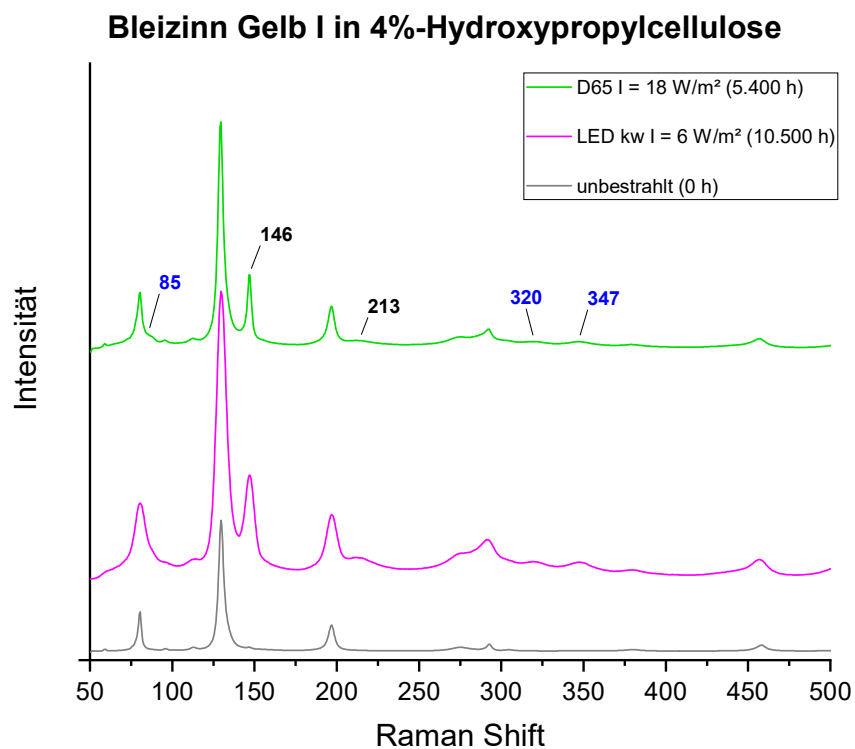
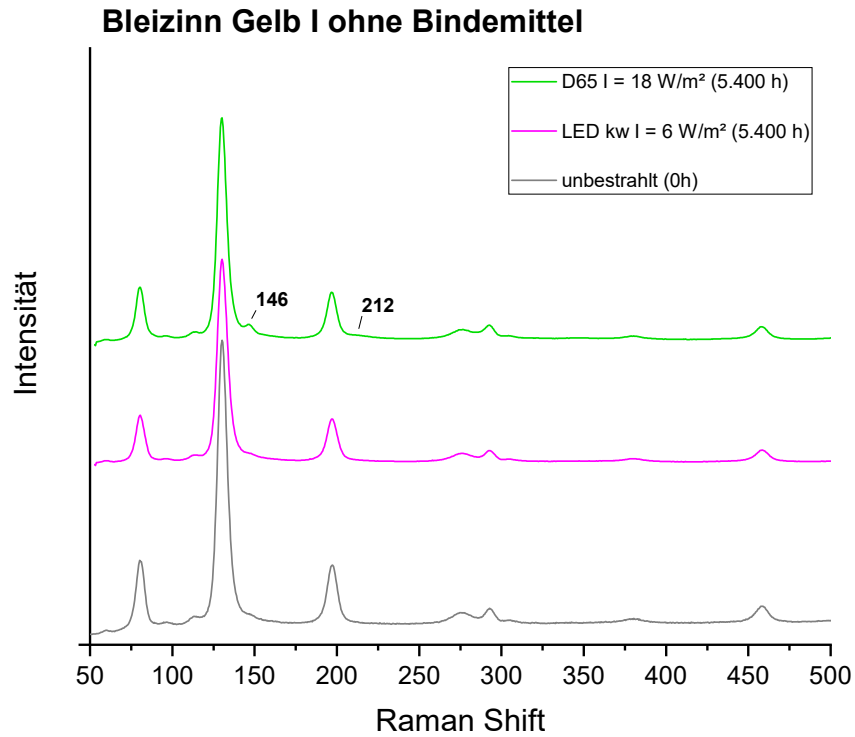


Abbildung 47, Aufgenommene Ramanspektren von Bleizinn Gelb I (o.) ohne Bindemittel und (u.) in 4%-Hydroxypropylcellulose im unbestrahlten Zustand und nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen (Anregungswellenlänge des Lasers  $\lambda_L = 532 \text{ nm}$ ). Blau markiert sind zusätzliche Peaks, welche nur in dem Pigment-Bindemittel-Proben gefunden wurden.

### 8.1.3. Zusammenfassung

Das ungebundene Mennigepigment erfährt eine Farbveränderung unabhängig davon, ob es bestrahlt wird oder nicht. Das bedeutet, dass auch Klimafaktoren wie relative Luftfeuchte und Temperatur zu einer Degradation von Mennige führen können. Zwar sind die Farbabstandskurven für die bestrahlten Mennigepigmente mit der Kurve der unbestrahlten Proben vergleichbar, jedoch werden bei Einwirkung von optischer Strahlung auf Mennige andere chemische Prozesse durch Photoaktivierung des Halbleiters ausgelöst. Dass die Farbveränderungen der bestrahlten und der unbestrahlten Pigmentproben auf unterschiedlichen chemischen Veränderungen basieren müssen, wird durch die Richtung der Buntheitsänderung sichtbar (bestrahlt: orange, unbestrahlt: violett) (Tabelle 22).

Wird das Mennigepigment in das organische Zellulosebindemittel Hydroxypropylcellulose eingebettet, verändert sich seine chemische Umgebung. Dies hat zur Folge, dass sowohl die optischen Strahlungseinflüsse als auch die zusätzlich vorhandenen klimatischen Bedingungen zu einem anderen Farbveränderungsverhalten führen. Zunächst ist erkennbar, dass die unbestrahlten Pigment-(Bindemittel-)Systeme vergleichbares Verhalten aufweisen wie die mit Wellenlängen über 410 nm bestrahlten Pigmente in 4%-Hydroxypropylcellulose. Es findet eine Aufhellung und eine Verschiebung der Buntheit in Richtung orange statt. Die resultierenden Farbabstandskurven sind hierbei quasi identisch. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass optische Strahlung über 410 nm zu keiner Photoaktivierung von Mennige führt und andere klimatische Parameter die gemessene signifikante Farbveränderung ( $\Delta E_{\max} = 4 \pm 1$ ) erzeugen. Wirkt Licht im Spektralbereich von 380 nm bis 410 nm, was einem Energiebereich von 3,26 eV bis 3,02 eV entspricht, bleibt die Farbveränderungsrichtung zwar gleich, allerdings ist ein deutlicher Anstieg des Farbabstandes zu beobachten ( $\Delta E_{\max} = 9 + x$ ). Kommt ultraviolette Strahlung im Bereich von 300 nm bis 380 nm (4,13 eV bis 3,26 eV) hinzu, ist die erzeugte Farbabstandskurve für die Pigment-Bindemittel-Systeme zwar mit der durch Strahlung im Bereich von 380 nm bis 410 nm erzeugten Kurve vergleichbar, jedoch laufen hier wiederum andere chemische Prozesse ab. Für die Pigment-Bindemittel-Systeme wird in diesem Fall eine Farbveränderung in Richtung blau mit einer damit einhergehenden Dunklung beobachtet. Insgesamt kann durch die Remissionsspektroskopie die unterschiedliche Wirkung einzelner Spektralbereiche auf die Farbveränderung des in Hydroxypropylcellulose gebundenen Mennige aufgezeigt werden.

All diese messbaren phänomenologischen Farbveränderungen können indes nicht mit Hilfe der Ramanspektroskopie begründet werden, da sich keinerlei Veränderungen in den aufgenommenen Ramanspektren zeigten. Diese Tatsache ist bemerkenswert, da chemische Umwandlungen von Mennige durch Photooxidation bereits in mehreren Publikationen aufgezeigt und deren Degradationsprodukte durch Ramananalysen nachgewiesen werden konnten. Eine plausible Erklärung hierfür ist zum einen, dass die Degradationsprodukte wie beispielsweise Plattnerit nur sehr schwache Ramanstreuher sind und/oder durch Anwendung des Ramanlasers während der Messung zerstört werden [101]. Zum anderen kann das Fehlen der Peaks von Degradationsprodukten auch dem Umstand geschuldet sein, dass der Anteil der Degradationsprodukte im Verhältnis zu gering ist und durch die dominierenden Ramanpeaks des Blei(II, IV)-oxids überlagert werden. Die makroskopischen Farbveränderungen könnten in diesem Fall als ein Indikator für einen beginnenden

Degradationsprozess - besonders bei Einwirkung von niedrigintensiver optischer Strahlung - dienen. Zukünftige Remissionsmessungen an Mennige müssen das Ziel haben, vollständige Farbabstandkurven in Abhängigkeit von den Parametern Temperatur, relative Luftfeuchte, optische Strahlung und Bindemittelumgebung aufzunehmen, um ihre Einflüsse auf das Farbveränderungsverhalten und die Wechselwirkungen untereinander untersuchen zu können.

Für Bleizinn Gelb I können die durch die Remissionsmessungen festgestellten Farbveränderungen eindeutig mit den Veränderungen in den Ramanspektren korreliert werden. Es zeigt sich ein signifikanter Peak bei einer Wellenzahl von  $146 \text{ cm}^{-1}$ , welcher umso stärker ausgeprägt ist desto höher die entsprechende Farbveränderung ist. Dieser Ramanpeak kann damit als Maß für den optischen Strahlungseinfluss gewertet werden. Der Kernschädigungsbereich von optischer Strahlung sowohl für das reine als auch für das in Zellulose gebundene Pigment kann auf einen Bereich zwischen 420 nm und 495 nm eingeschränkt werden. Im Falle der ungebundenen Pigmente wird außerdem der Effekt der destruktiven Interferenz festgestellt. Durch Einbettung von Bleizinn Gelb I in die 4%-Hydroxypropylcellulose ist eine Erhöhung der Farbveränderung durch optische Strahlungseinflüssen sichtbar, so dass das Pigment seine „Lichtbeständigkeit“ verliert. Explizite Ursachen dafür und der Zusammenhang zwischen einwirkender Spektralfunktion und resultierender Farbveränderung können in diesem Fall (noch) nicht geklärt werden. Zukünftige Untersuchungen zu diesen Fragenstellungen sollten deshalb grundsätzlich die Auswirkung von (Leim)Bindemittel und im Besonderen von Zellulosebindemittel auf die optische Strahlungsbeständigkeit von Bleizinn Gelb I im Blick haben.



## 8.2. Am Beispiel von Arsensulfidpigmenten

Die Schwefelarsenverbindungen Realgar und Auripigment waren als Pigmente bereits im 14. Jahrhundert v. Chr. im alten Ägypten bekannt [102]. Im Gegensatz zum Realgar fand das Auripigment mit seinem schwefelgelben Farbton und leicht glitzernden Oberfläche viel häufiger Verwendung. Vor allem im Mittelalter kam das Auripigment für Wand- und Buchmalereien zum Einsatz [102]. Sein Name leitet sich von der lateinischen Bezeichnung für „goldene Farbe“ (auripigmentum) ab, da man in früheren Zeiten annahm, dass dieses Pigment Gold enthält [103]. Das orangerote Realgar, dessen Name nach dem arabischen Ausdruck „Rahj al ghar“ so viel wie „Pulver aus der Mine“ bedeutet, wurde in Europa jedoch nur bis Anfang des Mittelalters verwendet [82]. Heutzutage werden Arsensulfide als Künstlerpigmente meist nur noch zu Restaurierungszwecken eingesetzt, da von ihnen eine hohe toxische Gefahr ausgeht.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Arsensulfiden Realgar und Auripigment handelt es sich um Halbleiter. Diese Eigenschaft verleiht ihnen auch ihre charakteristische Farbigkeit. Die Kristallstruktur des Realgars wird, genau wie die des Auripigments, durch kovalente Bindungen sowie Van-der-Waals Kräfte gestaltet [104]. Durch die relativ schwach wirkenden Kräfte dieser Bindung lässt sich die leichte Spaltbarkeit der Arsensulfide erklären. Obwohl beide Moleküle die gleichen Bindungslängen und Winkel besitzen, haben sie doch sehr unterschiedliche Strukturformen [105]. Realgar besitzt eine käfigförmige Struktur, in der ein Arsenatom mit einem weiteren Arsenatom und zwei Schwefelatomen verbunden ist. Im Gegensatz zu dem käfigförmigen Realgar liegt das Auripigment in einer schichtförmigen Kristallstruktur vor (Abbildung 56).

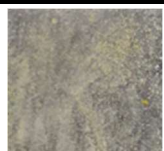







	D65	D65 mit UV-&IR-Filter	LED kaltweiß	LED blau	LED violett/blau	unbestrahlt
<b>Auripigment ohne Bindemittel</b>		---		---		
<b>Realgar ohne Bindemittel</b>		---		---		

Abbildung 48, Fotodokumentation von (o.) Auripigment und (u.) Realgar ohne Bindemittel nach 365 Tagen durchgehender Bestrahlung mit unterschiedlichen Bestrahlungsquellen (auf schwarzer Unterlage).

Tabelle 24, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) von Auripigment ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Dazu ist die entsprechende optische Strahlungsbeständigkeit (ORS) angegeben. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden.

Auripigment	D65	D65 mit UV-&IR-Filter	LED kaltweiß	LED blau	LED violett/blau	unbestrahlt
ohne Bindemittel	I a	---	< II a	---	< V b	< VIII
	Blau	---	Blau	---	Blau	
	mittlere Aufhellung	---	leichte Aufhellung	---	leichte Aufhellung	
in 4%-HpC	< II a	< III b	< III b	< III b	< IV b	< VIII b
	Blau	Blau	blau	Blau	Blau	
	mittlere Aufhellung	leichte Aufhellung	mittlere Aufhellung	starke Aufhellung	leichte Aufhellung	

Tabelle 25, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) von Realgar ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Dazu ist die entsprechende optische Strahlungsbeständigkeit (ORS) angegeben. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden.

Realgar	D65	D65 mit UV-&IR-Schutzfolie	LED kaltweiß	LED blau	LED violett/blau	unbestrahlt
ohne Bindemittel	I a	---	< II a	---	< III b	< VIII
	Blau	---	Blau	---	Blau	
	starke Aufhellung	---	starke Aufhellung	---	mittlere Aufhellung	
in 4%-HpC	< I b	< II a	< II a	< III b	< II b	< VIII
	Blau	Blau	Blau	Blau	Blau	
	mittlere Aufhellung	starke Aufhellung	starke Aufhellung	starke Aufhellung	starke Aufhellung	

### 8.2.1. Remissionsmessung – Ergebnisse und Auswertung

Die Auswertung der für die Arsensulfidpigmente gemessenen Farbabstandswerte ergibt eine auffallend geringe Schwankungsbreite der Messwerte. Im unbestrahlten Zustand liegen alle aufgenommenen Farbabstandskurven unter dem Schwellenwert von  $\Delta E_{\text{max,unbestrahlt}} = 2$ . Dies bedeutet, dass die Farbveränderungen in den Pigmenten ausschließlich durch optische Strahlung induziert werden. Im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit untersuchten Pigmenten ist eine generell hohe Instabilität der Arsensulfidpigmente gegenüber optischer Strahlung zu beobachten. Insgesamt ist für alle angewendeten Bestrahlungsarten ein Schädigungsgrad von mindestens 3 ( $\Delta E \geq 6$ ) bzw. eine optische Strahlungsbeständigkeit  $\text{ORS} \leq V$  festzustellen (Abbildung 28, Abbildung 29). Außerdem ist ein signifikanter Einfluss des Zellulosebindemittels auf den Farbveränderungsverlauf für alle untersuchten Bestrahlungsarten nachweisbar. Bei Bestrahlung der Pigmente in 4%-Hydroxypropylcellulose ergeben sich Farbabstandskurven, welche im Gegensatz zu den Kurven des reinen Pigmentpulvers geringere Gradienten in der plastischen Phase und in vergleichbaren Bestrahlungszeiträumen geringere Farbabstandswerte aufweisen.

Prinzipiell zeichnet sich das Auripigment im Vergleich zum Realgar dadurch aus, dass es eine sowohl länger andauernde elastische Phase als auch eine plastische Phase mit jeweils geringeren Gradienten durchläuft (Abbildung 53, Abbildung 54, Abbildung 55). Dieses Ergebnis deckt sich mit den Aussagen von *Douglass et al.*, welche ebenfalls einen viel schnelleren Farbveränderungsverlauf von Realgar im Gegensatz zum Auripigment feststellten [104]. Innerhalb einer Versuchslaufzeit von etwa zwei Jahren können für Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose vollständige Farbabstandskurven aufgenommen werden. Dagegen befindet sich das Auripigment nach einer Bestrahlungsdauer von 16.000 Stunden immer noch in der plastischen Phase. Extrapoliert man die Kurven des Auripigments über diesen Bestrahlungszeitraum hinaus, ist anzunehmen, dass der maximale Farbabstand des Auripigments beim Erreichen der stabilen Phase mit dem von Realgar vergleichbar ist. Um die genannten Unterschiede zwischen dem Auripigment und Realgar deutlich zu machen, sind charakterisierende Kurvenparameter exemplarisch in den durch normierte D65-Tageslichtbestrahlung erzeugten Farbabstandskurven eingezeichnet (Abbildung 52) und in Tabelle 26 aufgeführt.

Mit allen angewendeten LED-Bestrahlungsarten können Farbveränderungen in den Arsensulfiden hervorgerufen werden. In der Reihenfolge von kaltweißer über blaue bis hin zu violett/blauer LED-Bestrahlung werden die Gradienten in der elastischen Phase allerdings geringer und das „Knie“ breiter. Danach nähern sich die Kurven stetig so weit an, dass der Kurvenverlauf nahezu deckungsgleich wird. Allen LED-Bestrahlungsarten ist der Wellenlängenbereich von 420 nm bis 530 nm gemeinsam, welcher dem Spektralbereich der blauen LEDs entspricht (vgl. Tabelle 10). Das bedeutet, dass sich in diesem Wellenlängenbereich schädigende Wellenlängen befinden müssen.

Um die Wirkung der Wellenlängen in diesem Bereich tiefgreifender untersuchen zu können, werden außerdem Glaskantenfilter-Versuche durchgeführt (siehe Kapitel [4.1.3.](#)). Die Bestrahlungsdauer für diesen Versuch beträgt 5.000 Stunden. In diesem Zeitraum erreicht Realgar seine stabile Phase, das Auripigment hingegen befindet sich zu diesem Zeitpunkt immer noch in der plastischen Phase, so dass

für das Auripigment keine maximalen Farbabstandswerte angegeben werden können. Für die Arsensulfidpigmente sind die Kurvenverläufe in der Tendenz vergleichbar, wobei die Streubreite der Kurven für Realgar deutlich größer ist. So erstrecken sich die maximalen Farbabstandswerte bei Anwendung der 495 nm- bis 570 nm-Kantenfilter bei Realgar über einen Farbabstandsbereich von  $\Delta E = 30 \pm 5$ . Für das Auripigment liegen die Kurven indes in einem Bereich von  $\Delta E = 10 \pm 2$  sehr nah beieinander (Abbildung 51).

Da die Wirkung der schädigenden Wellenlängen bei Realgar sehr viel besser abgebildet wird, soll dieser Sachverhalt am Beispiel des Systems Realgar-Hydroxypropylcellulose näher diskutiert werden (Abbildung 49). So nimmt die Schädigung beim Herausfiltern der Wellenlängen unter 495 nm leicht zu bis sie beim Einsatz des 550 nm Kantenfilters ihr Maximum erreicht. Anschließend fällt der maximale Farbabstand mit zunehmenden Gradienten bis zu einer Kantenfilterwellenlänge von 610 nm ab. Danach nähert sich der Farbabstand kontinuierlich auf ein leichtes Schädigungsniveau bis zum Erreichen des 665 nm-Kantenfilters an. Das höchste Schädigungspotential besitzt der Wellenlängenbereich von 550 nm bis 570 nm, dessen Wirkung allerdings durch Vorhandensein von Wellenlängen unter 550 nm verringert wird. Es ist hier also auch von dem Effekt der destruktiven Interferenz zu sprechen (siehe Kapitel 4.3.2.). Diese Ergebnisse zeigen aber auch, dass über den ermittelten Kernschädigungsbereich hinaus Wellenlängen bis mindestens 670 nm zu einer signifikanten Schädigung führen.

Um den Einfluss der Spektralfunktion auf die schädigenden Wellenlängen tiefergehend untersuchen zu können, erfolgt zunächst die Überprüfung einer möglichen Intensitätsabhängigkeit der Farbveränderung. Dazu werden kaltweiße LEDs sowohl mit einer Gesamtintensität von  $I = 0,5 \frac{W}{m^2}$  als auch mit einer Intensität von  $I = 6 \frac{W}{m^2}$  angewendet. Es zeigt sich, dass die erzielten Farbabstandskurven nahezu identisch sind. Das heißt, dass die Intensität bzw. die wirkende Photonenzahl keinen Einfluss auf die Farbveränderung haben. Auch in diesem Fall kann also die Ungültigkeit des Reziprozitätsgesetzes festgestellt werden (siehe Kapitel 4.3.1.). Daran anschließend findet ein Vergleich zwischen der Farbabstandskurve für kaltweiße LED-Bestrahlung (410 nm - 780 nm) und der Kurve für normierte D65-Tageslichtbestrahlung mit UV-&IR-Filter (350 nm - 900 nm) in Abhängigkeit von der Energiedichte im Wellenlängenbereich von 550 nm bis 570 nm statt. Der Vergleich dieser Bestrahlungsarten bietet sich an, da sie beide in etwa das selbe Wellenlängenspektrum abdecken und eine vergleichbare Gesamtintensität aufweisen, jedoch eine signifikant unterschiedliche Spektralverteilung besitzen (Abbildung 50, li.). Durch Untersuchung dieser beiden Kurven lässt sich folglich die Abhängigkeit der Schädigungswirkung von der wirkenden Spektralfunktion nachweisen. Es zeigt sich, dass auch wenn gleiche Energiedichten des schädigenden Spektralbereiches von 550 nm bis 570 nm vorliegen, unterschiedlich hohe Farbabstandswerte erreicht werden. So liegt die Kurve für die D65-Tageslichtbestrahlung mit UV-&IR-Filter bei gleicher Energiedichte generell deutlich über der Farbabstandskurve für kaltweiße LED-Bestrahlung (Abbildung 50, re.). Dies könnte daran liegen, dass die Wellenlängen unter 550 nm in dem Spektrum der D65-Tageslichtbestrahlung mit UV-&IR-Filter im Verhältnis weit weniger stark vorhanden sind.

Exzeptionell ist die Wirkung des D65-Tageslichts, welches im Gegensatz zu den anderen Bestrahlungsarten noch den zusätzlichem Spektralbereich von 300 nm bis 350 nm beinhaltet. In der Anfangsphase ist im Vergleich zu den anderen Kurven zwar ein abgeschwächter Gradient zu sehen, jedoch steigt die Kurve über einen viel längeren Zeitraum kontinuierlich an. Schlussendlich werden mit D65-Tageslichtbestrahlung Farbabstandswerte erreicht, welche deutlich über den durch Bestrahlung mit Licht erzielten maximalen Farbabstandswerten liegen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass Wellenlängen im ultravioletten Strahlungsbereich unter 350 nm Einfluss auf den Farbveränderungsverlauf und die resultierende optische Strahlungsbeständigkeit der Arsensulfidpigmente haben.

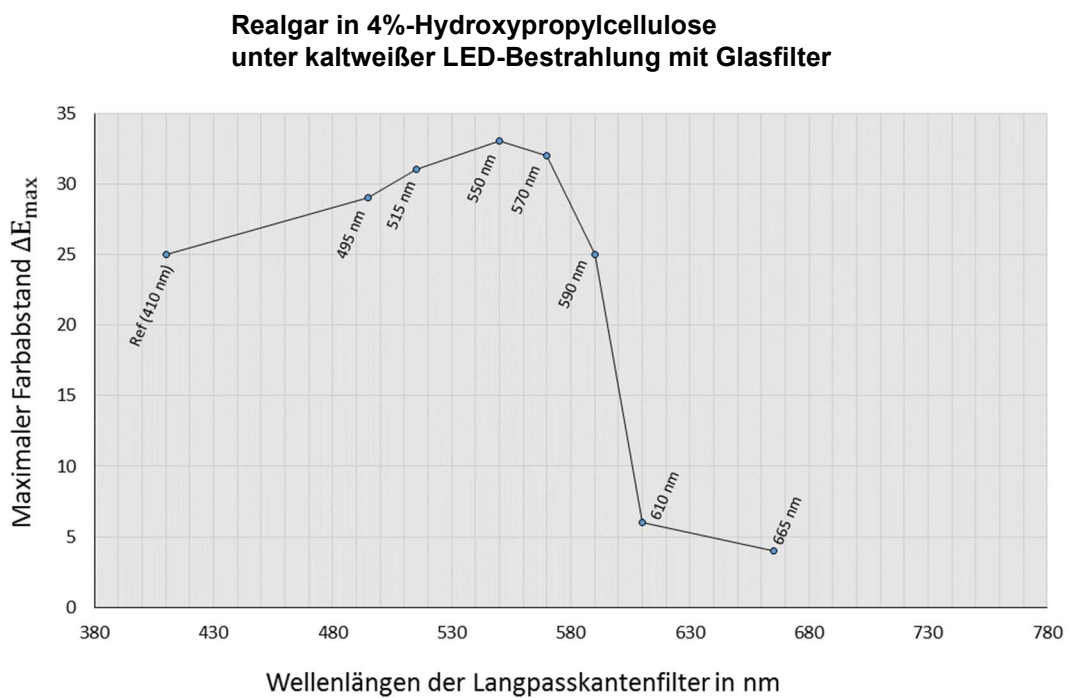


Abbildung 49, Maximal erreichte Farbabstände von Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose bei Verwendung von Langpasskantenfiltern während Bestrahlung mit kaltweißen LEDs.

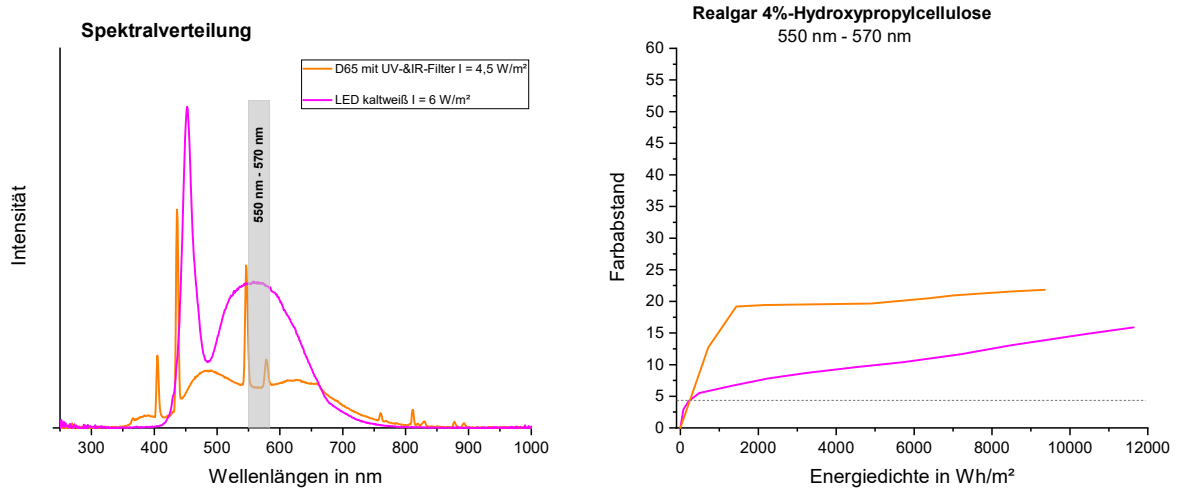


Abbildung 50, (li.) Spektralverteilung der kaltweißen LEDs und der normierten D65-Tagslichtlampe mit UV-&IR-Filter. (re.) Geglättete Farbabstandskurven in Abhängigkeit von der Energiedichte im Spektralbereich von 550 nm bis 570 nm bei Bestrahlung mit kaltweißen LEDs ( $I_{550-570nm} = 0,8 \text{ W/m}^2$ ) und mit der D65- Tageslichtlampe mit UV-&IR-Filter ( $I_{550-570nm} = 0,24 \text{ W/m}^2$ ).

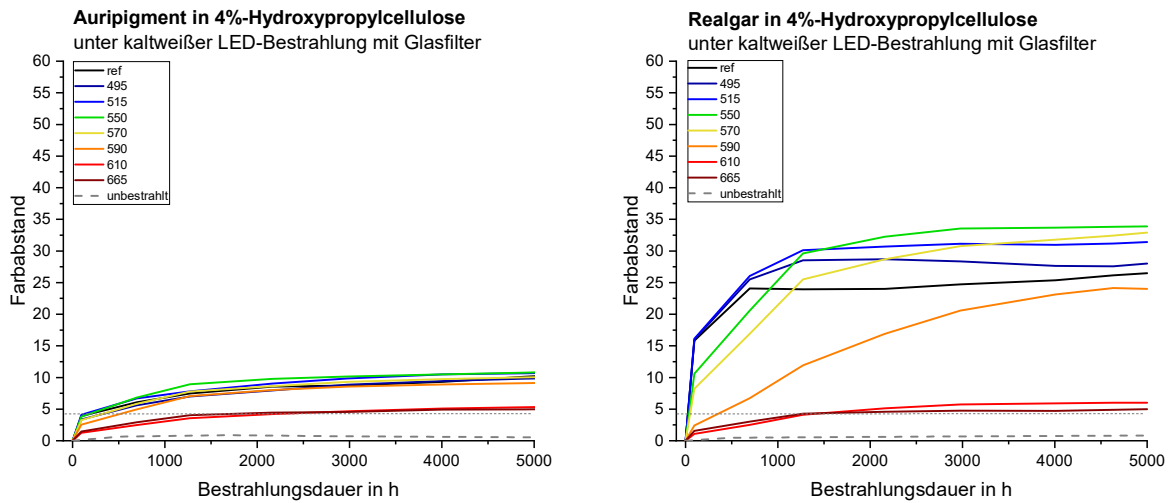


Abbildung 51, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li.) Auripigment und (re.) Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose während kaltweißer LED-Bestrahlung und zusätzlicher Verwendung von Glaskantenfilter zur Einschränkung des wirkenden Wellenlängenbereichs.

Tabelle 26, Gegenüberstellung der Kurvenparameter für die durch Bestrahlung mit normiertem D65-Tageslicht erzielten Farbabstandskurven der Arsensulfide Realgar und Auripigment in 4%-Hydroxypropylcellulose bezogen auf einen Bestrahlungszeitraum von etwa 16.000 h (vgl. Abbildung 52).

	<b>Auripigment in 4%-HpC</b>		<b>Realgar in 4%-HpC</b>
<b>Elastische Phase</b>	$g_{1,Auri}(t) = m_{1,Auri} \cdot t$		$g_{1,Realgar}(t) = m_{1,Realgar} \cdot t$
	$m_{1,Auri} \approx 0,25 \%$	<	$m_{1,Realgar} \approx 1,6 \%$
<b>Schädigende Bestrahlungsdauer</b>	$t_{th,Auri} = 1.100 \text{ h}$	>	$t_{th,Realgar} = 200 \text{ h}$
<b>Übergangsphase</b>	$t_{1,Auri} = 6.800 \text{ h}$	>	$t_{1,Realgar} = 800 \text{ h}$
	$t_{2,Auri} = 6.800 \text{ h}$	>	$t_{2,Realgar} = 1.800 \text{ h}$
	$t_{2,Auri} - t_{1,Auri} = 0$	<	$t_{2,Realgar} - t_{1,Realgar} = 1.000 \text{ h}$
<b>Plastische Phase</b>	$g_{2,Auri}(t)$ $= m_{2,Auri} \cdot t + \Delta E_{2,Auri}$		$g_{2,Realgar}(t)$ $= m_{2,Realgar} \cdot t + \Delta E_{2,Realgar}$
	$m_{2,Auri} \approx 0,03 \%$	<	$m_{2,Realgar} \approx 0,26 \%$
	$\Delta E_{2,Auri} = 17$	>	$\Delta E_{2,Realgar} = 13$
	$t_{3,Auri} > 16.000$	>	$t_{3,Realgar} = 13.000 \text{ h}$
<b>Stabile Phase / Maximaler Farbabstand</b>	$g_{3,Auri}(t) = \Delta E_{max,Auri}$ $\Delta E_{max,Auri} > 25$	?	$g_{3,Realgar}(t) = \Delta E_{max,Realgar}$ $\Delta E_{max,Realgar} = 40$
<b>Optische Strahlungsbeständigkeit</b>	ORS < IIa	?	ORS = Ia

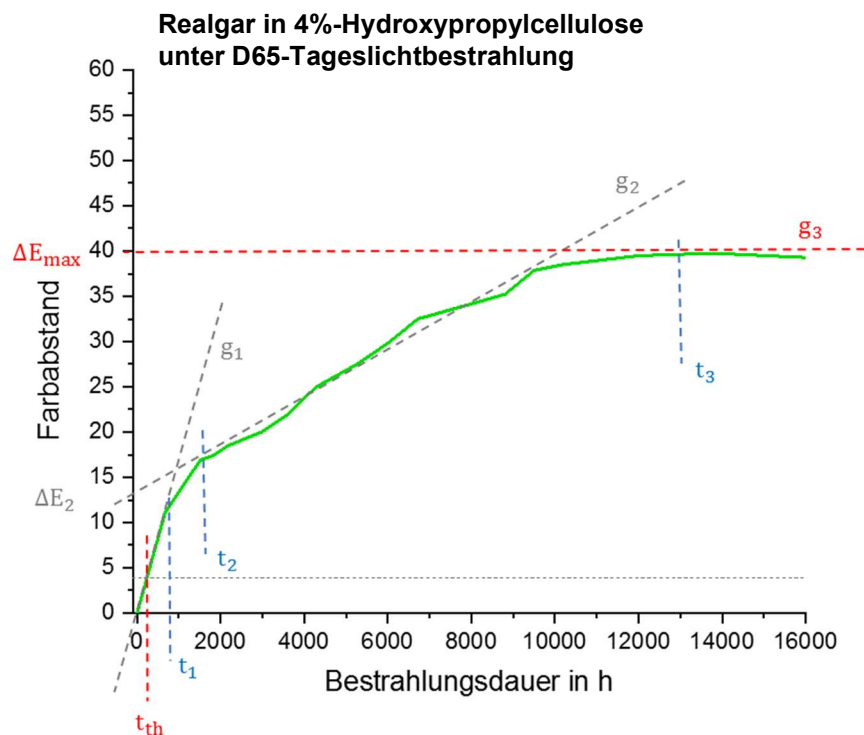
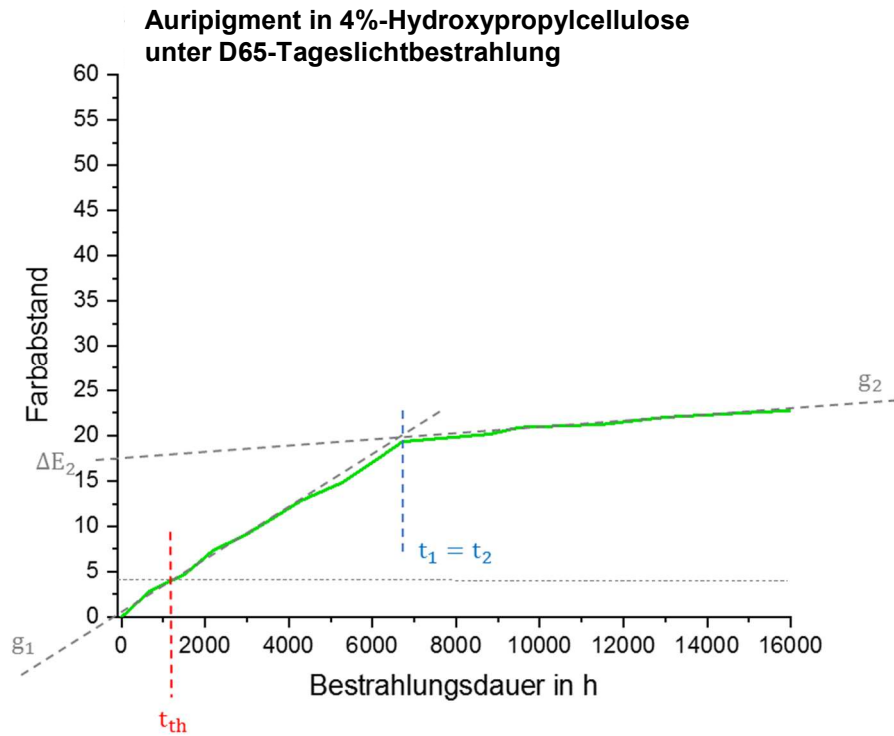


Abbildung 52, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (o.) Auripigment und (u.) Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose unter normierter D65-Tageslichtbestrahlung mit entsprechenden Kurvenparametern.



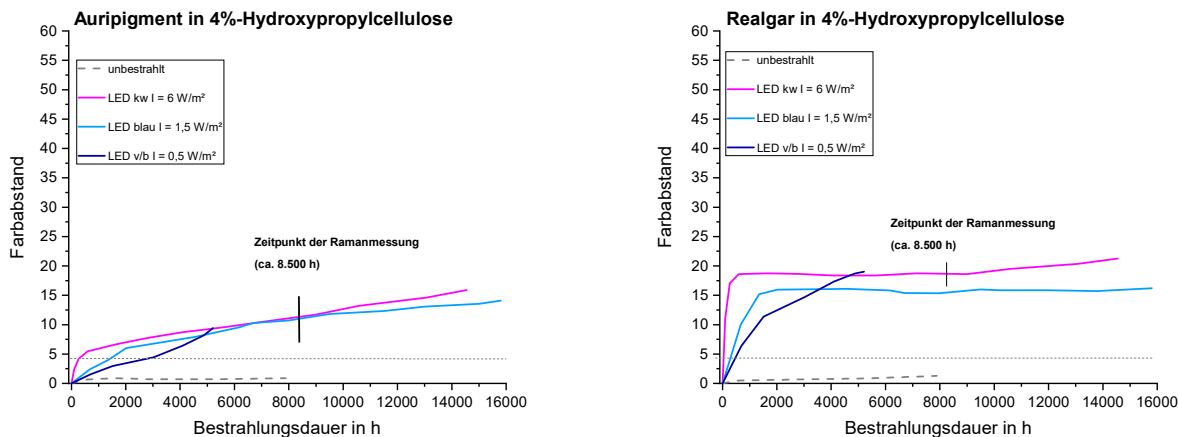


Abbildung 53, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li.) Auripigment und (re.) Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose unter LED-Bestrahlung.

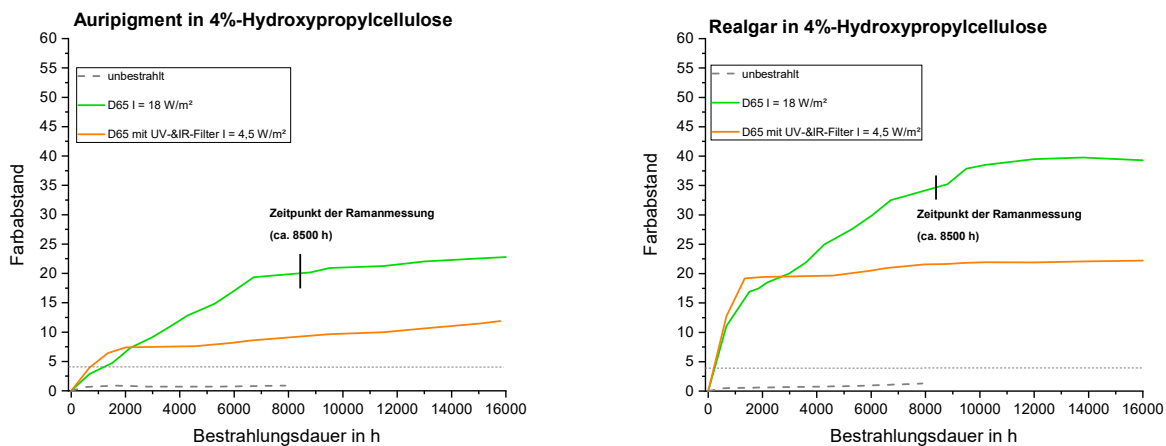


Abbildung 54, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li.) Auripigment und (re.) Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose unter D65-Tageslichtbestrahlung mit und ohne UV-&IR-Filter.

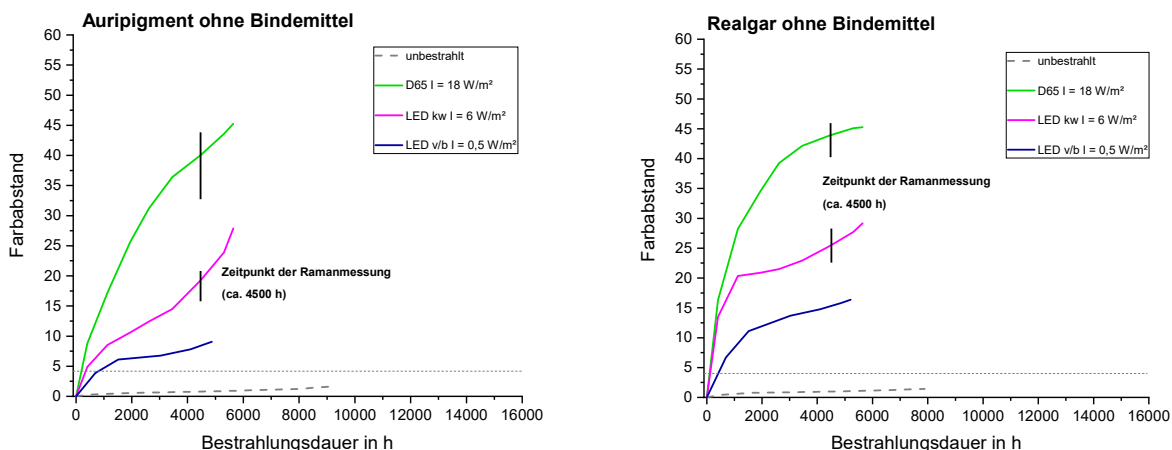


Abbildung 55, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li.) Auripigment und (re.) Realgar ohne Bindemittel unter verschiedener Bestrahlung.

## 8.2.2. Ramanuntersuchung – Ergebnisse und Auswertung

Publikationen zum Thema der Degradation von Arsensulfiden zeigen, dass sich Realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) bei Vorhandensein von Sauerstoff und optischen Strahlungseinflüssen zu weißlichem Arsenolith ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) sowie zu einer sogenannte X-Phase ( $\text{As}_4\text{S}_5$ ) und Pararealgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) umwandelt [104, 106, 103]. Die X-Phase und das gelbliche Pararealgar können nach *Douglass et al.* beide als Gleichgewichtsphase aufgefasst werden. Die Photooxidation des Auripigments ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) führt hingegen ausschließlich zu weißem Arsenolith [106, 104].

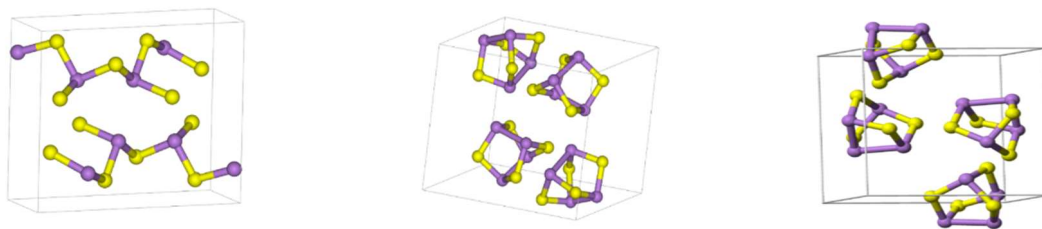


Abbildung 56, Einheitszellen von Arsen-Schwefelverbindungen: (li.) Auripigment [107] und (mi.) käfigförmiges Realgar [108] sowie Pararealgar [109] (Schwefel = gelb, Arsen = lila).

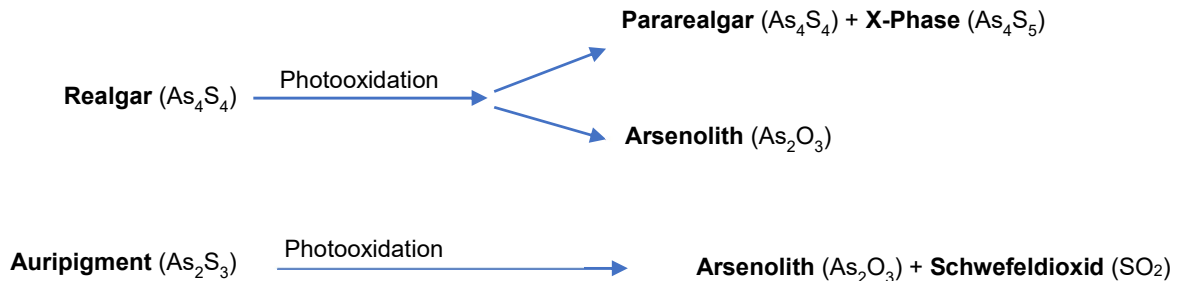


Abbildung 57, Chemische Veränderungen von Realgar und Auripigment durch Photooxidation [110, 104].

Gegenstand anderer publizierter Ramanuntersuchungen an Arsensulfiden sind sowohl einzelne Kristalle definierter Orientierung als auch Pigmentpulver (unorientierte Kristallite). Eine Abweichung der in dieser Arbeit bestimmten Ramanpeaks und Peakstärken im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Werten ist durch unterschiedliche Probenformen (Kristallorientierung, siehe Kapitel [2.3.](#)) oder Herstellungsweisen des Pigments möglich. Zur Auswertung der gemessenen Ramanspektren werden deshalb aus einer Reihe von geeigneten Publikationen [103, 111, 112, 113, 114] jeweils die Quellen mit den höchsten Übereinstimmungen gewählt. Außerdem fokussiert sich die Auswertung auf die Herausarbeitung von signifikanten Unterschieden in den Spektren, welche durch unterschiedliche Bestrahlungsparameter erzeugt werden [103].

Prinzipiell können die Ramanspektren von Arsensulfiden in drei Hauptabschnitte untergliedern werden [103]:

- Über  $355\text{ cm}^{-1}$  für Dehnungsschwingungen (stretching vibrations)
- Über  $250\text{ cm}^{-1}$  für Biegeschwingung (bending vibrations)
- Unter  $100\text{ cm}^{-1}$  Gittermoden

Die Ramanuntersuchungen in dieser Arbeit werden mit einer Anregungswellenlänge von  $532\text{ nm}$  im Ramanshift-Bereich von  $50\text{ cm}^{-1}$  bis  $800\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Rastermessungen auf der Probenoberfläche zeigen signifikant unterschiedliche Spektren, so dass im Folgenden Einzelaufnahmen dargestellt werden. Dadurch ist gleichzeitig eine Häufigkeitseinschätzung der vorkommenden Kristallitkompositionen möglich.

In den Ramanspektren der unbestrahlten Realgarproben ( $t_0 = 0$ ) können bereits die X-Phase ( $\text{As}_4\text{S}_5$ ) sowie Pararealgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) identifiziert werden. Es ist somit von einer Vorbelichtung des untersuchten Realgarpulvers oder einer dem Herstellungsprozess geschuldeten Unreinheit auszugehen. Für die unbestrahlten Proben ohne Bindemittel werden - im Gegensatz zu den Proben in 4%-Hydroxypropylcellulose - außerdem Peaks gefunden, welche dem Arsenolith ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) zugeordnet werden können. Es ist denkbar, dass bereits minimale Dosen an einwirkender Strahlung, welche bei der Herstellung und Untersuchung der Pigmentproben unvermeidlich ist, zu einer Photooxidation des reinen Pulvers führen. Das Einbinden des Pigmentpulvers in die Hydroxypropylcellulose scheint das Realgarpulver allerdings bis zu einem gewissen Grad vor einer Oxidation zu schützen. Dieser Effekt wird deutlich, wenn man die Ramanspektren der mit kaltweißem LED-Licht bestrahlten Proben miteinander vergleicht. Für Realgar ohne Bindemittel sind Arsenolith, die X-Phase und Pararealgar zu finden; für Realgar in Zellulosebindung fehlen jegliche Arsenolithpeaks, auch wenn der Bestrahlungszeitraum bei diesen Proben mit  $8.500\text{ h}$  fast doppelt so lange ist (Abbildung 58). Erst durch Bestrahlung mit normiertem D65-Tageslicht (ebenfalls  $8.500\text{ h}$ ) kann für die Pigment-Bindemittel-Proben eindeutig Arsenolith nachgewiesen werden. Darüber hinaus sind eine Reihe an Peaks identifiziert worden, welche nicht in der Literatur zu finden sind (Tabelle 33). Diese Peaks kommen mehr oder weniger in allen aufgenommenen Ramanspektren vor, wobei sie mehrheitlich in den Spektren der unbestrahlten Proben auftauchen. Da das Ausgangsrealgarpulver jedoch bereits eine inhomogene Mischung aus Realgar, X-Phase und Pararealgar ist, können die zusätzlichen Peaks keiner Verbindung eindeutig zugeordnet werden.

Für die unbestrahlten Auripigmentproben sowohl ohne als auch mit Bindemittel sind ausschließlich Peaks des Auripigments in den Ramanspektren zu finden, d. h. eine Photooxidation des Arsens hat hier noch nicht stattgefunden. Durch Bestrahlung mit kaltweißen LEDs sind (sehr) schwache Peaks bei  $85\text{ cm}^{-1}$  und  $269\text{ cm}^{-1}$  und  $370\text{ cm}^{-1}$  lokalisierbar, welche eindeutig dem Arsenolith zugeordnet werden können (Tabelle 34). Dabei scheinen die Auripigment-Kristallite allerdings anteilmäßig noch zu überwiegen (Abbildung 59). Die Ramanspektren der Auripigmentproben ohne Bindemittel und mit Hydroxypropylcellulose sind dabei nicht unterscheidbar. Bei Bestrahlung der Proben mit D65-Tageslicht sind weitere Arsenolithpeaks bei  $470\text{ cm}^{-1}$ ,  $559/561\text{ cm}^{-1}$  und  $781\text{ cm}^{-1}$  auszumachen. Dabei zeigt sich

für die Pigment-Bindemittel-Proben eine gleichhohe Verteilung von Arsenolith und Auripigment. Nach Bestrahlung mit normiertem D65-Tageslicht dominieren allerdings die Arsenolithpeaks für die Pigmentproben ohne Bindemittel; Auripigment ist auch identifizierbar, gleichwohl in geringer Anzahl. Da die Bestrahlung der ungebundenen Pigmente nur etwa halb so lange andauert bis eine Ramanuntersuchung erfolgt, ist davon auszugehen, dass das Einbinden des Auripigmentpulvers - wie auch für Realgar - zu einer Verlangsamung des Oxidationsprozesses führt. Da dieser Effekt bei Bestrahlung mit normiertem D65-Tageslicht stärker zu Tage tritt als bei Bestrahlung mit kaltweißen LEDs für vergleichbaren Bestrahlungsdauern, müssen auch hier ultraviolette Wellenlängen unter 350 nm ursächlich sein.

### 8.2.3. Zusammenfassung

Insgesamt reagiert das Auripigment bedeutend langsamer auf optische Strahlungseinflüsse als das Realgar. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Arsen-Schwefel-Verbindungen sehr viel stärker sind als die Arsen-Arsen-Verbindungen [104]. Da in der käfigförmigen Struktur von Realgar im Gegensatz zum Auripigment auch Arsen-Arsen-Verbindungen vorliegen, ist eine schnellere Reaktion des Realgars bei optischen Strahlungseinflüssen zu beobachten. Im Wesentlichen sind jedoch die strahlungsspezifischen Schädigungseffekte für beide Arsensulfide vergleichbar, so dass tendenziell von einer analogen Schädigungswirkung bestimmter Wellenlängenbereiche ausgegangen werden kann.

Durch Remissionsmessungen wurde ein Schädigungspotential im sichtbaren Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm nachgewiesen. Dieses Resultat steht aktuellen Publikationen gegenüber, welche ausschließlich einen schädigenden Spektralbereich von 500 nm bis 670 nm angeben [115, 104, 106]. Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten damit zeigen, dass auch kürzere Wellenlängen von 420 nm bis 500 nm Umwandlungsprozesse in Arsensulfiden anstoßen können. Die höchsten Schädigungseffekte wurden mit Wellenlängen zwischen 550 nm bis 570 nm erzielt. Dies deckt sich weitestgehend mit publizierten schädigenden Wellenlängenbereichen, welche nach *Keune et al.* zwischen 530 nm und 560 nm (grün) liegen [115]. Darüber hinaus ist festzustellen, dass das Schädigungspotential der Wellenlängen - wie dies auch für andere Pigmente in dieser Arbeit festgestellt wurde - von dem gesamten wirkenden Wellenlängenspektrum abhängt (destruktive Interferenz). Bei Vorhandensein von kürzeren Wellenlängen unter 550 nm reduziert sich die Wirkung, das heißt die Farbveränderungen laufen langsamer ab und resultieren insgesamt in geringeren maximalen Farbabstandswerten. Aber auch Wellenlängen, welche zwischen 560 nm und mindestens 670 nm liegen, führen zu einer Farbveränderung, wobei eine starke Abnahme des maximalen Farbabstandes zwischen 590 nm und 610 nm zu beobachten ist. Diese Ergebnisse bestätigen die Aussagen von Kapitel 4.3.2., wonach bei mineralischen Pigmenten nicht allgemein von einer exponentiell abnehmenden optischen Strahlungswirkung mit zunehmenden Wellenlängen ausgegangen werden kann.

Ist zudem UV-Strahlung unter 350 nm im Bestrahlungsspektrum vorhanden, findet eine beschleunigte Oxidation des Arsens statt. Dies hat zur Folge, dass sich die Farbigkeit der Pigmente bei normierter D65-Tageslichtbestrahlung (300 nm - 1000 nm) durch massive Bildung von weißem Arsenolith

(Arsenoxid) stärker und schneller verändert bzw. aufhellt als dies bei Bestrahlung mit LED-Licht möglich ist. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass die Hydroxypropylcellulose den Oxidationsprozess der Arsensulfide verlangsamt. Die Auswirkungen des Zellulosebindemittels sind besonders signifikant für das Auripigment, für welches eine Verlangsamung des Schädigungsprozesses für alle Bestrahlungsarten feststellbar ist. Dadurch führt die Einbettung der Arsensulfidpigmente in die Zellulosematrix zu einer Erhöhung der optischen Strahlungsbeständigkeit. Resultierend aus den erzielten Ergebnissen sollten sich zukünftige Untersuchungen der Wechselwirkung von ultravioletter Strahlung unter 350 nm mit sichtbarer Strahlung sowie dem Einfluss der ultravioletten Strahlung auf die Oxidationsprozesse der Arsensulfide widmen.

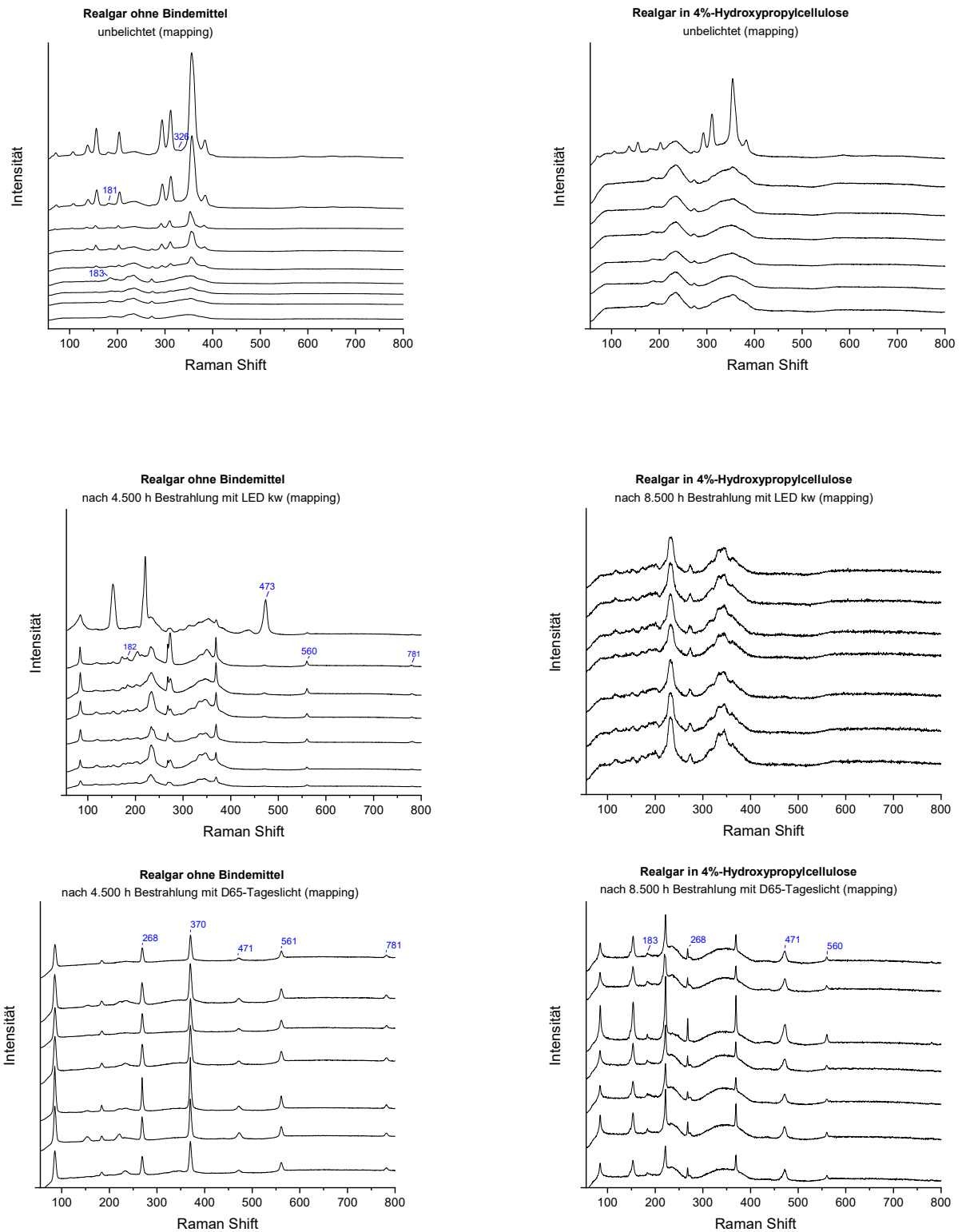


Abbildung 58, Aufgenommene Ramanspektren von Realgar (li.) ohne und (re.) in 4%-Hydroxypropylcellulose im unbestrahlten Zustand und nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen (Anregungswellenlänge des Lasers  $\lambda_L = 532 \text{ nm}$ ). Arsenolithpeaks sind in Blau angegeben.

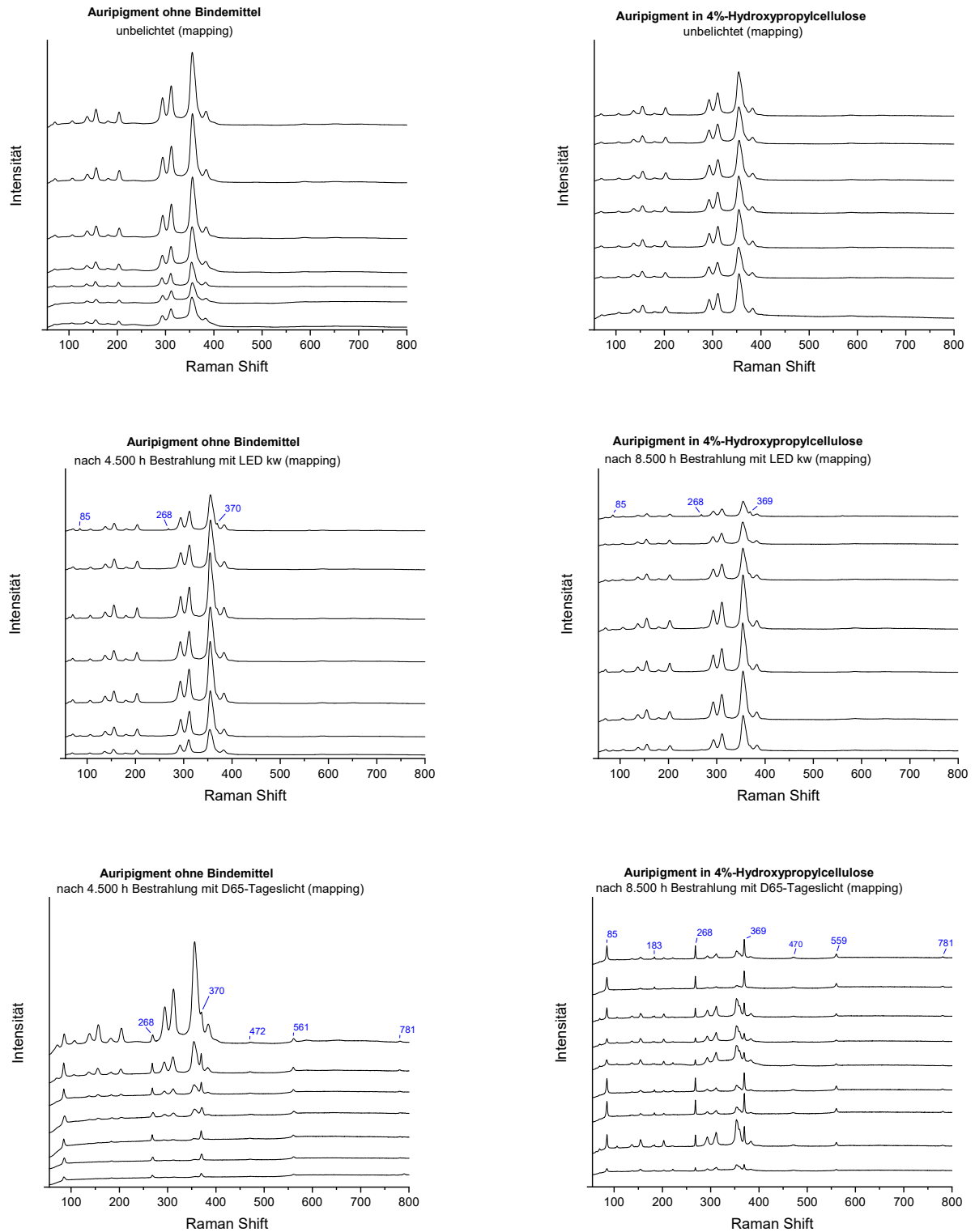


Abbildung 59, Aufgenommene Ramanspektren des Auripigments (li.) ohne und (re.) in 4%-Hydroxypropylcellulose im unbestrahlten Zustand und nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen (Anregungswellenlänge des Lasers  $\lambda_L = 532 \text{ nm}$ ). Arsenolithpeaks sind in Blau angegeben.

## 9. Fazit

Die in dieser Arbeit durchgeführten Grundlagenuntersuchungen und die Anwendung der daraus resultierenden Untersuchungsmethodik ergaben wesentliche Erkenntnisse, die zukünftig bei vergleichbaren Untersuchungen und in der konservatorischen Praxis unbedingt zu berücksichtigen sind. Dies gilt vor allem für die aktuellen Umsetzungen des optischen Strahlungsschutzes von in Innenräumen präsentierten Kulturgütern.

Zunächst ist dezidiert darauf hinzuweisen, dass die entwickelte Untersuchungsmethodik und die erzielten Ergebnisse ausschließlich für mineralische Pigmente unter niedrigintensiven optischen Strahlungseinflüssen gültig sind. Diese Festlegung ergibt sich aus den Resultaten der Grundlagenuntersuchungen, welche zeigen, dass die Schädigungswirkung von hochintensiver Tageslichtstrahlung (Xenondampflampe, wie im Xenontest verwendet) nicht mit der Wirkung von niedrigintensiver optischer Strahlung (insbesondere von LEDs), wie sie typischerweise in Innenräumen vorherrscht, vergleichbar ist. Konsequenterweise ist es nicht möglich optische Strahlungseinflüsse mit gängigen Bewitterungsprüfständen wie beispielsweise dem in dieser Arbeit vorgestellten Xenontest zu bestimmen, respektive Aussagen für die Strahlungsauswirkungen in niedrigintensiv bestrahlten Innenräumen abzuleiten.

Durch die Grundlagenuntersuchungen konnten außerdem prinzipielle Abhängigkeiten der durch optische Bestrahlung induzierten Farbveränderungen von den einwirkenden Strahlungsparametern aufgezeigt werden. Die Resultate widersprechen klar den in bisherigen Publikationen formulierten allgemeingültigen Zusammenhängen. Es zeigte sich in erster Näherung eine intensitätsunabhängige Strahlungswirkung. Damit kann das Reziprozitätsgesetz bei Anwendung von niedrigintensiver optischer Strahlung für die Gruppe der mineralischen Buntpigmente nur für wenige Fälle verifiziert werden. Entscheidend für eine Farbveränderung im niedrigintensiven Strahlungsbereich ist primär die einwirkende Spektralverteilung. Es konnte nicht nachgewiesen werden, dass eine exponentielle Abnahme der Schädigungswirkung mit länger werdenden Wellenlängen für die Gruppe der mineralischen Buntpigmente zutrifft. Es zeigte sich vielmehr, dass sich die schädigenden Wellenlängen(bereiche)  $\lambda_{dm}$  für mineralische Pigmente sehr variabel gestalten und sich auch oberhalb des (ultra)violetten Spektralbereichs bis in den roten Spektralbereich erstrecken können. Die Ergebnisse belegen damit eindeutig die Relevanz der Berücksichtigung einer durch Licht induzierten Strahlungsschädigung im kompletten sichtbaren Spektralbereich. Eine wesentliche Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass schädigende Wellenlängen(bereiche) nicht isoliert hinsichtlich ihres Schädigungspotentials betrachtet werden können. Es stellte sich heraus, dass die Überlagerung von schädigenden mit nichtschädigenden Spektralbereichen zu einer destruktiven Interferenz führen kann, die eine Verringerung oder vollständige Aufhebung der Wirkung des schädigenden Spektralbereichs zur Folge hat (subtraktive Schädigungswirkung). Es ist daher nicht sinnvoll, nur einzelne schädigende Wellenlängen(bereiche) oder gar Grenzwellenlängen anzugeben. Wie u. a. ausführlich anhand von Bleioxid- und Arsensulfidpigmenten dargelegt wurde, müssen Aussagen zur optischen



Strahlungsbeständigkeit immer pigment-(bindemittel-)spezifisch unter Angabe der Bestrahlungsquelle bzw. der emittierten Strahlungsfunktion erfolgen. Allgemeine Formulierungen, um das intensitäts- und wellenlängenabhängige Farbveränderungsverhalten von mineralischen Pigmenten zu beschreiben sind prinzipiell nicht möglich.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Grundlagenuntersuchungen dieser Arbeit wurde eine Untersuchungsmethodik entwickelt, mit der man erstmals die hier eingeführte und definierte optische Strahlungsbeständigkeit ORS von mineralischen Buntpigmenten kategorisieren kann. Die Untersuchungsmethodik konnte anschließend erfolgreich auf die in dieser Arbeit untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme angewendet werden. Die erzielten Resultate zeigen auf, dass bekannte Kategorisierungen - wie beispielsweise nach dem sogenannten Blaumaßstab - einer differenzierten Analyse nicht standhalten und bekannte „Lichtbeständigkeiten“ oft nur unter bestimmten Bedingungen Gültigkeit besitzen. Dies wird besonders deutlich, bei Einbettung der untersuchten Pigmente in das Bindemittel Hydroxypropylcellulose. Diese Maßnahme führt bei der überwiegenden Mehrheit der Pigmente zu einer deutlichen Reduzierung der optischen Strahlungsbeständigkeit. Dies hat beispielsweise für das als „lichtbeständig“ geltende Pigmente Bleizinn Gelb I zur Folge, dass deren optische Strahlungsbeständigkeit bei normierten D65-Tageslichtbestrahlung als sehr instabil (ORS = IIIa) eingestuft werden muss. Generell liegt das Schädigungspotential des normierten D65-Tageslichts über dem der untersuchten kaltweißen LEDs, wobei die Schädigungswirkung der kaltweißen LEDs in vielen Fällen sogar mit dem des D65-Tagslichts vergleichbar ist oder sich nur um eine ORS-Kategorie unterscheidet. Für kaltweiße LED-Bestrahlung wurden für die untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme variable optische Strahlungsbeständigkeiten zwischen ORS = VIII (sehr stabil) und ORS = II (stark instabil) bestimmt. Da die Schädigungswirkung von LEDs daher als nicht vernachlässigbar angesehen werden muss, ist zu einem prinzipiell kritischeren Umgang mit LEDs zur Beleuchtung von pigmentierten Oberflächen zu raten. Dies gilt vor allem dann, wenn es sich um die aus Halbleiterpigmenten bestehenden Farbmittel handelt. Diese meist gelb bis rotfarbigen Pigmente weisen besonders bei Bestrahlung mit sichtbaren Wellenlängen (Licht) generell eine sehr viel geringere optische Strahlungsbeständigkeit auf als die untersuchten Nicht-Halbleiterpigmente.

Die Ramanspektroskopie als Nachweismethode, der einer signifikanten Farbveränderung (ORS < VII) zu Grunde liegenden molekularen Ursache, war für die überwiegende Anzahl der Pigment-(Bindemittel-)Systeme möglich. In den Fällen, in denen die Strahlungseinwirkung klare Spuren im Ramanspektrum hinterlassen hatte („fingerprint“), konnten Korrelationen mit den aufgenommenen Farbabstandskurven hergestellt und eine umfassende Analyse der optischen Strahlungsbeständigkeit erfolgen. Dadurch gehen die Möglichkeiten dieser spektroskopischen Analysemethode über die einer reinen Pigmentidentifikation hinaus. Durch ihre einfache Handhabung und durch die Schnelligkeit, mit welcher die Spektren aufgenommen werden können, besitzt die Ramanspektroskopie ein hohes Potential sich zur Untersuchung von optischen Strahlungseinflüssen weiter zu etablieren.

## 10. Ausblick

Auf Basis der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse ist eine allgemeine Einordnung der Pigmente bezüglich ihrer „Lichtbeständigkeit“ wie beispielsweise nach Thomsen insgesamt als wenig differenziert zu beurteilen. Weiterführende Arbeiten zu dieser Thematik sind als dringend notwendig zu erachten. Zukünftige strahlungsphysikalische Untersuchungen müssen weitere künstliche Bestrahlungsarten, insbesondere die Wirkung von LEDs unterschiedlicher Spektralverteilung, beinhalten. Darüber hinaus muss das Farbveränderungsverhalten von Farbmitteln für verschiedene Intensitätsbereiche und deren Abgrenzung detaillierter untersucht werden. In diesem Zusammenhang sollte außerdem eine umfassendere Verifizierung des Reziprozitätsgesetzes umgesetzt werden.

Des Weiteren ist zu überprüfen, inwieweit ein Wechsel von Bestrahlungs- und Dunkelphasen zu einer Regeneration der Pigment-(Bindemittel-)Systeme führen kann. Einen Hinweis auf diese Möglichkeit geben die in dieser Arbeit festgestellten, häufig während der Anfangsphase der Bestrahlung auftretenden, starken Oszillationen im Farbabstandskurvenverlauf. Dieser auch als elastische Phase bezeichnete Abschnitt der Farbabstandskurve deutet auf mehr oder weniger reversible Prozesse der Farbveränderung hin.

Von besonderer Notwendigkeit sind außerdem weitere Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen einwirkender Spektralfunktion und explizit schädigenden Wellenlängen(bereichen) in Abhängigkeit von einem spezifischen Pigment-(Bindemittel-)System. Dabei ist eingehend zu ermitteln, inwiefern das gleichzeitige Vorhandensein zusätzlicher Wellenlängen das Wirkpotential der schädigenden Wellenlängen(bereiche) beeinflusst und welcher Nutzen beispielsweise für den Kulturgüterschutz daraus zu ziehen ist. Um den Effekt der destruktiven Interferenz tiefgreifender zu erfassen, sollten folgende Untersuchungen unbedingt auf weitere (pigmentierte) Materialien ausgedehnt werden.

Zukünftige Untersuchungen müssen ferner Klimaparameter wie Temperatur und relative Feuchte als Einflussfaktoren auf die optische Strahlungsbeständigkeit spezifischer Farb- und Malmittel berücksichtigen. Dies gilt ganz besonders für die in dieser Arbeit ermittelten Pigment-(Bindemittel-)Systeme, welche eine Farbveränderung auch ohne den Einfluss von optischer Strahlung erfahren oder bei welchen bereits eine Wechselwirkung zwischen Temperatur, relativer Feuchte und optischer Strahlung auf Grund der erzielten Ergebnisse zu vermuten ist.

Zur besseren Einordnung des Einflusses von dem in dieser Arbeit untersuchten Zellulosebindemittel (Hydroxypropylcellulose) auf die optische Strahlungsbeständigkeit von mineralischen Pigmenten ist es unerlässlich, dass weitere moderne und historische Bindemittel in folgende Versuche aufgenommen werden. Um möglichst anwendungsnahe Fälle darzustellen, sollten vollständige Malsysteme (Maluntergrund-Bindemittel-Farbmittel) untersucht werden. Dies bedeutet, dass unterschiedliche Maluntergründe, wie Leinwände, Papier etc. als Einflussparameter und Wechselwirkungsgröße auf das Pigment-Bindemittel-System hinzukommen. Dabei ist zu beachten, dass die in dieser Arbeit entwickelte

Untersuchungsmethodik kontinuierlich entsprechend des aktuellen Wissenstands weiterentwickelt werden muss. In diesem Zusammenhang ist außerdem zu überprüfen, inwieweit die hier entwickelte Untersuchungsmethodik auch für andere Farbmittelgruppen (z. B. organische Pigmente) oder pigmentierte Materialien anwendbar ist und gegebenenfalls einer Modifizierung bedarf. Bezogen auf die genannten Fragestellungen ist die entwickelte Untersuchungsmethodik als eine Art Basismethodik anzusehen, welche nach entsprechenden Anforderungen angepasst werden kann.

Auf der analytischen Seite muss daran gearbeitet werden - wie in dieser Arbeit exemplarisch an Arsensulfid- und Bleioxidpigmenten gezeigt wurde -, phänomenologische Farbveränderungen noch weitreichender mit chemischen bzw. molekularen Strukturveränderungen oder physikalischen Vorgängen in einen Kausalzusammenhang zu bringen. Erst dadurch kann ein vollständiges Bild der ablaufenden Farbveränderungsprozesse entstehen. Zu diesem Zweck sollten zukünftige Untersuchungen weitere spektroskopische Methoden, wie z. B. die IR-Spektroskopie oder die EDX-Spektroskopie, heranziehen um Kausalitäten zwischen chemischen Veränderungen und resultierenden Farbveränderungen feststellen zu können. Unter Umständen müssen weitere Versuchsanordnungen entwickelt werden, um möglichen physikalischen Ursachen auf den Grund gehen zu können.

Aus allen in dieser Arbeit erzielten Aussagen und zukünftigen Forschungsprojekten zum Thema der optischen Strahlungsschädigung sollte vor allem eine anwendergerechte Aufbereitung der Erkenntnisse resultieren, um sie z. B. in Form eines Handbuches oder Leitfadens für die verantwortlichen Fachleute zugänglich zu machen. Nur der Wissenstransfer von der Forschung in die Anwendungspraxis macht es letztendlich möglich, Kulturgüter bestmöglich zu schützen.

## 11. Zusammenfassung

Die Auswertung aktuell vorliegender Studien und Leitfäden zur schädigenden Wirkung von optischer Strahlung zeigte vor allem für die Gruppe der mineralischen Buntpigmente deutliche Wissensdefizite hinsichtlich strahlungsinduzierter Farbveränderungen. Da darüber hinaus bis heute allgemein kein standardisiertes Untersuchungsverfahren zur Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit von Mal- und Farbmitteln existiert, war dies das Kernziel der hier vorliegenden Arbeit. Dabei wurde sich auf den in Innenräumen vorherrschenden Strahlungseinfluss fokussiert, welcher besonders bei Verwendung von LED-Leuchtmitteln aus niedrigintensiver ( $50 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ), sichtbarer Strahlung (380 nm - 780 nm bzw. Licht) besteht. Die Untersuchung dieser definierten Strahlungsparameter ist vor allem vor dem Hintergrund des Kulturgüterschutzes in Museen und Ausstellungen von hohem Interesse. Als Kriterium zur Beurteilung der optischen Strahlungsschädigung wurde die Farbveränderung herangezogen. Sie ist die signifikanteste phänomenologische Reaktion von Farbmitteln auf optische Strahlungseinflüsse. Um ein komplettes Bild über die durch optische Strahlung ausgelösten Prozesse zu erhalten, fand außerdem eine Untersuchung der möglichen molekularen Veränderung statt. Als Analysemethode wurde die Ramanspektroskopie gewählt, die sich bereits zur Untersuchung von anorganischen Pigmenten bewährt hat.

Die Entwicklung der Untersuchungsmethodik beinhaltete die Probenherstellung und Versuchsdurchführung sowie das Verfahren zur Bestimmung der farblichen Veränderung von Pigment-(Bindemittel-)Systemen und zur daraus resultierenden Bestimmung des Schädigungsgrades. Um zu einer prinzipiellen Strukturierung der Methodik zu gelangen, wurden weitere die Farbechtheit potentiell beeinflussende Umweltparameter unberücksichtigt gelassen. Untersuchungsgegenstand war eine repräsentative Auswahl an mineralischen Buntpigmenten, welche auch als Malmittel gebunden in einem Zellulosebindemittel (Hydroxypropylcellulose) untersucht wurden. Dadurch sollte exemplarisch die Ermittlung des Bindemiteleinflusses auf die optische Strahlungsbeständigkeit der Pigmente gezeigt werden. Zunächst erfolgte die Durchführung der Bestrahlungsversuche mit normiertem D65-Tageslicht und LED-Licht unterschiedlicher Spektralverteilung. Aus der Gesamtheit der generierten Farbabstandskurven war es möglich, eine allgemeine, für mineralische Buntpigmente spezifische Farbabstandskurve und ihre kennzeichnenden Phasen abzuleiten (ideale Kurve für mineralische Buntpigmente). Dabei ist besonders die elastische Phase der idealen Kurve hervorzuheben, die für die Mehrheit der untersuchten Pigmente auf reversible Farbveränderungsprozesse in der Anfangsphase der Bestrahlung hindeutet. Es ließen sich außerdem charakterisierende Kurvenparameter festlegen, auf Grundlage derer ein Kategorisierungsschema zur optischen Strahlungsbeständig (ORS-Schema) von mineralischen Buntpigmenten entwickelt werden konnte. Bei Kenntnis der kompletten Farbabstandskurve eines beliebigen Mal- oder Farbmittels konnte dadurch in Abhängigkeit von der einwirkenden Spektralfunktion eine differenzierte Festlegung der optischen Strahlungsbeständigkeit erfolgen.

Schwerpunkt der Arbeit war ferner die differenzierte Betrachtung der Strahlungsparameter Intensität, Wellenlängenbereich und Spektralverteilung. Ein grundlegendes Ergebnis dieser Arbeit ist es, dass sich die Wirkungen von niedrigintensiver Strahlung nicht mit der von hochintensiver Strahlung durch das Reziprozitätsgesetz vergleichen lassen. Dies bedeutet, dass eine hohe Intensität in kurzer Zeit nicht zu der gleichen Farbveränderung führt, wie die Wirkung von niedriger Intensität über einen langen Zeitraum. Dieser Aussage kommt eine große Bedeutung zu, da bislang in Untersuchungen zu optischen Strahlungseinflüssen generell hohe Intensitäten ( $> 100 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ) eingesetzt werden, um sehr schnell zu Schädigungseffekten zu gelangen. Problematisch wird es allerdings, wenn aus den resultierenden Aussagen die Auswirkung von niedrigintensiver Bestrahlung abgeleitet wird. Detaillierte Untersuchungen zur Intensitätsabhängigkeit der Farbveränderung im niedrigintensiven Strahlungsbereich in dieser Arbeit ergaben, dass diese Abhängigkeit nur in Ausnahmefällen zu berücksichtigen ist. Hingegen spielt die einwirkende Spektralverteilung eine entscheidende Rolle. Es konnte festgestellt werden, dass die schädigende Wirkung allgemein nicht exponentiell mit zunehmender Wellenlänge abnimmt und schädigende Wellenlängen für mineralische Pigmente variabel im gesamten optischen Strahlungsspektrum liegen können. Außerdem wurde bei der Untersuchung der spektralabhängigen Schädigung bei einer Reihe von Pigment-(Bindemittel-)Systemen ein Effekt beobachtet, der hier als *destruktive Interferenz* bezeichnet wird. Sind zu bestimmten schädigenden Wellenlängen weitere Wellenlängen im Strahlungsspektrum vorhanden, kann es unter Umständen zu einer Reduzierung der Schädigungswirkung kommen. Dem in dieser Arbeit gefundenen Effekt ist in folgenden Untersuchungen unbedingt weiter nachzugehen.

Um die Fähigkeiten der entwickelten Untersuchungsmethodik darzustellen, wurde eine Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit an allen untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systemen im Falle einer D65-Tageslichtbestrahlung sowie einer kaltweißen LED-Bestrahlung vorgenommen. Damit war es ferner möglich, das Schädigungspotential von kaltweißen LEDs aufzuzeigen. Es stellte sich heraus, dass die Wirkung des LED-Lichts nicht generell zu vernachlässigen ist, wenngleich sie tendenziell unter der Wirkung von normiertem D65-Tageslicht liegt. Daraus folgt, dass gerade im musealen Bereich und im Besonderen bei wertvollem Kulturgut eine vorherige Prüfung einer expliziten Lichtempfindlichkeit der Pigmentierung unbedingt notwendig ist. Dies gilt vor allem für Halbleiterpigmente (Gelb-Rotpigmente), welche mit Abstand die höchsten Instabilitäten gegenüber optischen Strahlungseinflüssen aufweisen. Bei Auswertung der optischen Strahlungsbeständigkeit der in Zellulose gebundenen Buntpigmente ist, mit Ausnahme von Arsensulfidpigmenten, eine prinzipiell höhere optische Strahlungsempfindlichkeit der Pigmente festzustellen. Unter der Annahme, dass keine chemische Veränderung der Pigmente bei Einbettung in die Zellulose stattfindet, ist ein Erklärungsansatz, dass durch das Vorhandensein der Zellulose die Wechselwirkung der einwirkenden Strahlung mit den Pigmenten erhöht wird und dadurch eine stärkere Farbveränderung resultiert. Es besteht aber auch die Möglichkeit eines Strahlungsschutzes durch die Verwendung einer Zellulosebindemittelmatrix. Im Fall der Arsensulfidpigmente verlangsamt die Zellulose den Oxidationsprozess der Pigmente.

Des Weiteren wurde am Beispiel einiger auffallend strahlungssensibler Pigmente (Arsensulfid- und Bleioxidpigmente) aufgezeigt, wie aus den ermittelten Farbabstandskurven spektrale

Schädigungsbereiche und durch Farbveränderungsrichtungen die zu Grunde liegenden Schädigungsmechanismen eingegrenzt werden können. Anschließend wurden diese mit den Resultaten der Ramananalyse korreliert und Kausalzusammenhänge hergestellt. Insgesamt konnte mit Hilfe der Ramanspektroskopie eine strahlungsinduzierte molekulare Farbveränderung für alle Halbleiterpigmente (bis auf Mennige) nachgewiesen werden. Bei mäßig stabilen Pigmenten (ORS = VI), deren Struktur mit der Molekülorbital- oder Ligandenfeldtheorie (Grün-Blaupigmente) erklärt wird, konnten mit der Ramanspektroskopie hingegen keine Veränderungen in den Molekülschwingungen detektiert werden. Auf Grund dessen müssen in Zukunft weitere Analysemethoden Anwendung finden, um für alle möglichen Pigment-Bindemittel-Systeme zu einer eindeutigen und grundlegenden Beschreibung der durch optische Strahlung ausgelösten molekularen Vorgänge zu kommen.

Grundsätzlich stellt die hier entwickelte Untersuchungsmethodik ein „Basisverfahren“ dar, auf welchem zukünftige Untersuchungen aufbauen können. Durch ihre Konzeptionierung lässt sich die Methodik um relevante Umgebungsparameter und zu beliebigen Malsystemen erweitern. Letztendlich konnte gezeigt werden, dass der gewählte interdisziplinäre Ansatz sowohl zu einem elementaren Verständnis der Schädigungsprozesse als auch zu praxisorientierten Anwendungen führen kann.

## Formelzeichenverzeichnis

A	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
a, b	[-]	Buntheit
b	[-]	Formfaktor
C	[-]	Buntheit
CCR	[K]	(engl.: correlated color temperature) korrelierte Farbtemperatur
d	[m]	Durchmesser
D <sub>λ</sub>	[-]	(engl.: Relative Damage Factor) relativer Schädigungsfaktor
E	[N/C]	elektrische Feldstärke
E	[lx]	Beleuchtungsstärke
E <sub>dm</sub>	[W/m <sup>2</sup> ]	schädigende Bestrahlungsstärke
E <sub>e</sub>	[W/m <sup>2</sup> ]	Bestrahlungsstärke
E <sub>e,teil</sub>	[W/(m <sup>2</sup> nm)]	spektrale Bestrahlungsstärke für einen begrenzten Spektralbereich
E <sub>e,λ</sub>	[W/(m <sup>2</sup> nm)]	spektrale Bestrahlungsstärke
f	[Hz]	Frequenz
f <sub>E</sub>	[Hz]	Erregerfrequenz
f <sub>M</sub>	[Hz]	Molekülfrequenz
g	[-]	Gerade
H	[Wh/m <sup>2</sup> ]	Bestrahlung
h	[-]	Bunton
H <sub>dm</sub>	[Wh/m <sup>2</sup> ]	wirksame bzw. schädigende Bestrahlung
H <sub>e,ges</sub>	[Wh/m <sup>2</sup> ]	Gesamtbestrahlung
H <sub>s,dm</sub>	[Wh/m <sup>2</sup> ]	Schwellenbestrahlung
I	[W/m <sup>2</sup> ]	Intensität
I <sub>0</sub>	[W/m <sup>2</sup> ]	maximale Intensität
k	[cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahl
k	[N/m]	Federkonstante
K	[-]	Absorptionsvermögen
L	[-]	Helligkeit

m	[-]	Parameter
m	[kg]	Masse
m	[ $\Delta E/t$ ]	Steigung
M	[Nm]	Dipolmoment
n	[-]	Brechungsindex
n	[-]	Parameter
P	[-]	Kurvenpunkt
P	[W]	Leistung
$P_{\max}$	[-]	Kurvenpunkt, an dem der maximale Farbabstand $\Delta E_{\max}$ erreicht wird
$P_{\text{th}}$	[-]	Kurvenpunkt, an dem eine signifikante Schädigung $x_{\text{th}}$ erreicht wird
$P_0$	[W]	maximale Leistung
R	[-]	diffuse Reflexion
$R_a$	[-]	allgemeiner Farbwiedergabeindex
$R(\lambda)$	[W/(m <sup>2</sup> nm)]	Remissionskurve
S	[-]	Streuung
$S(\lambda)$	[W/(m <sup>2</sup> nm)]	Spektralfunktion einer optischen Strahlungsquelle
$s(\lambda)_{\text{dm,rel}}$	[-]	relative spektrale Objektempfindlichkeit
$S_0$	[-]	Singulett-Grundzustand
$S_1$	[-]	erster angeregter Singulettzustand
$S_2$	[-]	zweiter angeregter Singulettzustand
t	[s]	Zeit
$t_{\max}$	[s]	benötigte Bestrahlungsdauer zum Erreichen des maximalen Farbabstandes
$t_{\text{th}}$	[s]	schädigende Bestrahlungsdauer
$t_0$	[s]	Startzeitpunkt
$T_1$	[-]	erster angeregter Tripletzustand
$T_2$	[-]	zweiter angeregter Tripletzustand
$V(\lambda)$	[-]	Helligkeitsempfindlichkeitskurve
x	[-]	relativer Anteil der Normfarbwerte X, Y und Z
X	[-]	Normfarbwert
$\bar{x}(\lambda)$	[-]	Normspektralwertfunktion
$x_{\text{th}}$	[-]	Schwellenwert für eine signifikante Schädigung



$y$	[-]	relativer Anteil der Normfarbwerte X, Y und Z
$Y$	[-]	Normfarbwert
$\bar{y}(\lambda)$	[-]	Normspektralwertfunktion
$z$	[-]	relativer Anteil der Normfarbwerte X, Y und Z
$Z$	[-]	Normfarbwert
$\bar{z}(\lambda)$	[-]	Normspektralwertfunktion
$\alpha$	[Cm <sup>2</sup> /V]	Polarisierbarkeit
$\alpha$	[ΔE/t]	Gradient
$\alpha$	[-]	Kristallmodifikation
$\alpha_M$	[Cm <sup>2</sup> /V]	Polarisierbarkeit eines Moleküls
$\alpha_{th,v}$	[ΔE/t]	Schwellenwert zur Einstufung der Prozessgeschwindigkeit
$\alpha_v$	[ΔE/t]	Prozessgeschwindigkeit
$\beta$	[-]	Kristallmodifikation
$\gamma$	[-]	Kristallmodifikation
$\Delta$	[-]	Änderung
$\delta$	[-]	(engl.: stretching vibration) Dehnungsschwingung
$\Delta E$	[-]	Farbabstand
$\Delta \bar{E}$	[-]	mittlerer Farbabstand
$\Delta E_{ab}$	[-]	Farbabstand
$\Delta E_{Ch}$	[-]	Farbabstand
$\Delta E_{max}$	[-]	maximaler Farbabstand
$\eta$	[mPas]	Viskosität
$\theta$	[°]	Winkel
$\vartheta$	[°C]	Temperatur
$\lambda$	[m]	Wellenlänge
$\lambda_c$	[m]	kritische Wellenlänge der Langpasskantenfilter
$\lambda_{dm}$	[m]	schädigende Wellenlänge(nbereiche)
$\lambda_g$	[m]	Grenzwellenlänge
$\lambda_L$	[m]	Anregungswellenlänge des Ramanlasers
$\nu$	[-]	(engl.: bending vibration) Deformationsschwingung
$\sigma$	[-]	Standardabweichung

$\bar{\sigma}$	[-]	mittlere Standardabweichung
$\varphi$	[%]	relative Feuchte
$\omega$	[Wh/m <sup>2</sup> ]	Energiedichte
$\omega_{\text{ges}}$	[Wh/m <sup>2</sup> ]	Gesamtenergiedichte
$\omega_{\text{teil}}$	[Wh/m <sup>2</sup> ]	Energiedichte für einen begrenzten Spektralbereich

## Indicesverzeichnis

c	(engl.: critical) kritisch
dm	(engl.: damage) Schädigung
E	Erreger
e	Kennzeichnung einer strahlungsphysikalischen Größe
ges	gesamt
M	Molekül
max	maximal
min	minimal
ref	Referenz
rel	relativ
s	Schwellenwert
teil	Teilbereich
th	(engl.: threshold) Schwellenwert
v	(engl.: velocity) Geschwindigkeit
0	Ursprungszustand

## Abkürzungsverzeichnis

ADH	Acryldispersionshaftgrund
BM	Bindemittel
br	(engl.: broad) breit
BSE	(engl. Back Scattered Electron) rückgestreute Elektronen
C.I.	(engl.: Colour Index) Farbindex
CCT	(engl.: correlated color temperature) Farbtemperatur
CIE	(franz.: commission internationale de l'éclairage) Internationale Beleuchtungskommission
D50	normiertes D50-Tageslicht
D65	normiertes D65-Tageslicht
DIN	Deutsche Industrie Norm
EDX	(engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy) Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Europäische Norm
HpC	Hydroxypropylcellulose
ICOM	(engl.: International Council of Museums) Internationaler Museumsrat
IR	Infrarot
IR-A	nahes Infrarot
ISO	(engl.: International Organization for Standardization) Internationale Organisation für Normung
kw	kaltweiß
L	(engl.: long) lang
LB	Leitungsband
LED	(engl.: light emitting diode) Leuchtdiode
LF	Ligandenfeld
m	(engl.: medium) mittel
M	(engl.: medium) mittel
MO	Molekülorbital
ORS	(engl.: Optical Radiation Stability) optische Strahlungsbeständigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	(engl.: strong) stark

S	(engl.: short) kurz
SERS	(engl.: Surface Enhanced Raman Scattering) oberflächenverbesserte Ramanstreuung
sh	(engl.: shoulder) Schulter
UV	Ultraviolett
UV-A	nahes Ultraviolett
v	(engl.: very) sehr
v/b	violett/blau
VB	Valenzband
VIS	visuell
w	(engl.: weak) schwach

## Literaturverzeichnis

- [1] „Meisterstücke sind restauriert - Wörlitzer Originale glänzen wieder,“ MZ, [Online]. Available: <https://www.mz-web.de/landkreis-wittenberg/meisterstuecke-sind-restauriert-woerlitzer-originale-glaenzen-wieder-23738586>. [Zugriff am 17 10 2018].
- [2] Rosenberg, A., „Prüfung der Lichteinheit - Hilfestellung durch Messtechnik,“ *FORGA Forschungsbericht*, März 1999.
- [3] Kittel, H., *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band 10 - Analysen und Prüfungen*, Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 2006.
- [4] Genard, J., „Extrem ultraviolet radiation from tubular fluorescent lamps and its effects on museum lighting,“ *Museum*, 5, pp. 53-58.
- [5] ICOM Deutschland, „Präventive Konservierung - Ein Leitfaden,“ *Beiträge zur Museologie*, Bd. 5, p. 96, 2014.
- [6] Sandner, R., „Grundlagen des UV-Schutzes,“ [Online]. Available: [www.rothkegel.com/grundlagendesuvschutzes.html](http://www.rothkegel.com/grundlagendesuvschutzes.html). [Zugriff am 11 05 2014].
- [7] Feneis, C. & Steinbach, S., *Schädigende Wirkungen von Licht an Baudenkmalen - am Beispiel der historischen Wandteppichmalerei der Schlosskirche Wittenberg, Saarbrücken: Akademiker Verlag*, 2016.
- [8] ISO 105-B08 - 1995, *Textiles - Tests for colour fastness*, 1995.
- [9] Hilbert, G.S., „Lichtschutz: Die Erfindung der 50 Lux,“ *Museumskunde* 62, pp. 74-75, 1997.
- [10] CIE 157:2004, *Begrenzung des Schadens an Museumsobjekten durch optische Strahlung*, Beuth Verlag, 2004.
- [11] Hilbert, G.S., *Sammlungsgut in Sicherheit*, Berlin: Gebr. Mann Verlag, 2002.

- [12] Katano, M. et al., „An investigation of correlation between spectral absorptivity and discoloration degree of dyed fabrics,“ *CIE 133-1999, Proc. 24th Session of the CIE*, 1999.
- [13] „Höhlenmalerei der El-Castillo-Höhle,“ [Online]. Available: [https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Cueva\\_del\\_Castillo\\_interior.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Cueva_del_Castillo_interior.jpg). [Zugriff am 09 05 2017].
- [14] „Höhlenmalerei der Chauvet-Höhle,“ [Online]. Available: [https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Chauvet%C2%B4s\\_cave\\_horses.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Chauvet%C2%B4s_cave_horses.jpg). [Zugriff am 09 05 2017].
- [15] „Steine und Minerale - Ägyptisch Blau,“ [Online]. Available: <http://www.steine-und-minerale.de/artikel.php?topic=5&ID=477>. [Zugriff am 15 07 2019].
- [16] Acmeneva, E., „Anorganische Pigmente,“ [Online]. Available: [https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/Anorganische\\_Pigmente\\_\\_Eugenia\\_Acme\\_neva\\_.pdf](https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/Anorganische_Pigmente__Eugenia_Acme_neva_.pdf). [Zugriff am 11 01 2016].
- [17] Hörschemeyer, A. et al. , „Anorganische Pigmente,“ [Online]. Available: [https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Anorganische\\_Farbpigmente\\_Hoernesche\\_meyer-Stuhr-Uhl\\_.pdf](https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Anorganische_Farbpigmente_Hoernesche_meyer-Stuhr-Uhl_.pdf). [Zugriff am 09 07 2019].
- [18] Welsch, N. & Liebmann, C.C., *Farben - Natur, Technik, Kunst*, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2012.
- [19] DIN 55944:2011-12, *Farbmittel - Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten*, Beuth Verlag, 2011.
- [20] Benzing, G. et al., *Pigmente für Anstrichmittel - Eigenschaften und praktische Anwendungen; Band 160, Kontakt & Studium, Oberflächentechnik*, Ehningen: Expert Verlag, 1988.
- [21] Doerner, M., *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde*, Leipzig: E.A. Seemann, 2001.
- [22] Heid, H. & Reith, J., *Malerfachkunde*, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH: Vieweg+Teubner Verlag , 2010.

- [23] DIN EN ISO 18451-2, Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe - Begriffe - Teil 2: Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten, 2018.
- [24] DIN 53206-1:1972-08, Prüfung von Pigmenten; Teilchengrößenanalyse, Grundbegriffe, Beuth Verlag, 1972.
- [25] DIN EN ISO 787-5, Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe - Teil 5: Bestimmung der Ölzahl, 1995.
- [26] Pfaff, G., „Anorganische Pigmente - aktueller Stand und neue Erkenntnisse“. *Leibniz Online - Zeitschrift der Leibniz-Sozietät e. V., Nr. 36 (2009)*.
- [27] Kämpfe, B. & Hunger H.-J., Röntgenfeinstrukturanalyse, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983.
- [28] „Eisenoxid-Pigmente,“ [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-05-00476>. [Zugriff am 19 09 2019].
- [29] Patterson, D., Pigments - An Introduction to their Physical Chemistry, London: Elsevier Publishing Co. LTD., 1967.
- [30] „Anorganische Pigmente - Farbe und Kristalle,“ 2010. [Online]. Available: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/agp\\_pigmente.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/agp_pigmente.pdf). [Zugriff am 05 03 2016].
- [31] Schmidt, W., Optische Spektroskopie - Eine Einführung, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2000.
- [32] „Academic Dictionaries and Encyclopedias - Lambert'scher Strahler,“ [Online]. Available: <https://deacademic.com/dic.nsf/dewiki/822539>. [Zugriff am 12 09 2019].
- [33] Kubelka, P. & Munk, F., „Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche,“ *Zeitschrift für technische Physik*, Bd. 12, pp. 593-601, 1931.
- [34] Stöcker, H., Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten, Frankfurt am Main: Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, 2004.



- [35] TU Chemnitz, „Vorlesung Schwingungsspektroskopie,“ [Online]. Available: [https://www.tu-chemnitz.de/physik/OHL/vl\\_sc/VL09.pdf](https://www.tu-chemnitz.de/physik/OHL/vl_sc/VL09.pdf). [Zugriff am 15 07 2019].
- [36] „Raman-Spektroskopie,“ [Online]. Available: [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap\\_IV/Raman-Spektroskopie.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_IV/Raman-Spektroskopie.htm). [Zugriff am 13 09 2019].
- [37] Ibach, H. & Lüth, H., Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen, Berlin-Heidelberg: Springer Verlag.
- [38] „Optische Strahlung,“ Bundesamt für Strahlenschutz, [Online]. Available: [http://www.bfs.de/DE/themen/opt/opt\\_node.html](http://www.bfs.de/DE/themen/opt/opt_node.html). [Zugriff am 11 03 2019].
- [39] Deutsche Haut- und Allergiehilfe, „Haut und Sonne,“ [Online]. Available: <https://www.dha-sonnenschutz.de/hautsonne.html>. [Zugriff am 12 09 2019].
- [40] FGL, Museumsbeleuchtung: Strahlung und ihr Schädigungspotenzial - Konservatorische Maßnahmen, Grundlagen zur Berechnung, Frankfurt am Main: Fördergemeinschaft Gutes Licht, 2006.
- [41] Schaeffer, T.T., „Effects of Light on Materials in Collections - Data on Photoflash and Related Sources,“ The Getty Conservation Institute - The J. Paul Getty Trust, Los Angeles, 2001.
- [42] „Jablonski Diagramm,“ [Online]. Available: [https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Jablonski\\_Diagramm\\_of\\_Fluorescence\\_und\\_T1o.png](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Jablonski_Diagramm_of_Fluorescence_und_T1o.png). [Zugriff am 12 09 2019].
- [43] Spikes, J.D., „Photosensitization,“ *The Science of Photobiology*, pp. 87-112, 1977.
- [44] Turro, N. J. & Lamola A. A., „Photochemistry. In:“ in *The Science of Photobiology*. , Boston, Smith K.C. (eds), Springer, 1977.
- [45] Wayne, R. P. , „Principles and Applications of Photochemistry,“ Oxford, New York, Tokyo, Oxford University Press, 1988.
- [46] Backhaus, W. et al., Color Vision: Perspectives from Different Disciplines, Walter de Gruyter, 1998.

- [47] Valberg, A., Light Vision Color, Wiley, 2005.
- [48] DIN 5033-1:2009-05, Farbmessung - Teil 1: Grundbegriffe der Farbmeterik, Beuth Verlag, 2009.
- [49] „Lab-Farbraum,“ [Online]. Available: [http://s3.amazonaws.com/cmyktastic/assets/73/lab\\_farbraum.jpg](http://s3.amazonaws.com/cmyktastic/assets/73/lab_farbraum.jpg). [Zugriff am 08 02 2017].
- [50] „CIE-Normvalenzsystem,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/CIE-Normvalenzsystem>. [Zugriff am 18 09 2019].
- [51] „CIE-Normfarbtafel,“ [Online]. Available: [https://kompendium.infotip.de/files/wdb/GRAFIK/2200\\_VIDEO%2BFOTO/2211\\_FARBRAEUME/ABB\\_2211\\_01\\_03\\_CIE1931.gif](https://kompendium.infotip.de/files/wdb/GRAFIK/2200_VIDEO%2BFOTO/2211_FARBRAEUME/ABB_2211_01_03_CIE1931.gif). [Zugriff am 18 09 2019].
- [52] Kittel, H., Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band 5 - Pigmente, Füllstoffe und Farbmeterik, Leipzig: S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2003.
- [53] „Normspektralwerte,“ [Online]. Available: [https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:CIE\\_1931\\_XYZ\\_Color\\_Matching\\_Functions.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:CIE_1931_XYZ_Color_Matching_Functions.svg). [Zugriff am 19 09 2019].
- [54] ISO 13655:2009-12, Graphische Technik - Spektrale Messung und farbmeterische Berechnung für graphische Objekte, Beuth Verlag, 2009.
- [55] Goldschmidt, A. & Streitberger, H.-J., BASF Handbuch - Lackiertechnik, Hannover: Vincentz Verlag, 2002.
- [56] Grellmann, W. et al. , Lexikon der Kunststoffprüfung und Diagnostik, München: Carl Hanser Verlag, 2015.
- [57] Kittelmann, P. , Visuelle Überprüfung großer CIELAB-Farbabstände von 3- und 5- stufigen Farbreihen - Diplomarbeit, Berlin , 2005.
- [58] Wisotop, „Farbenabstand - Farben vergleichen,“ [Online]. Available: <https://wisotop.de/farbabstand-farben-vergleichen.php>. [Zugriff am 13 12 2018].

- [59] „Farbabstand,“ [Online]. Available: [https://de.wikipedia.org/wiki/Delta\\_E](https://de.wikipedia.org/wiki/Delta_E). [Zugriff am 2017 03 01].
- [60] Coltelli, P. et al., „Reconstruction of the absorption spectrum of an object spot from the color values of the corresponding pixel(s) in its digital image: the challenge of algal colours,“ *Journal of Microscopy*, pp. 3, 264, 311-320, 2016.
- [61] Newmann, T. & Has, M. , „Color Management: Current Practice and the Adoption of a New Standard,“ [Online]. Available: <http://www.color.org/wpaper1.xalter>. [Zugriff am 02 03 2017].
- [62] Stokes, M. et al., „Colorimetric quantified visual tolerances for pictorial images,“ *Proc. TAGA*, pp. 2, 757-777, 1992.
- [63] Krochmann, J., *Farbveränderungen von museumstypischen Materialien*, 1987.
- [64] Aydinli, S. et al., „Über die Gefährdung von Ausstellungsgegenständen durch optische Strahlung,“ *Lichtforschung*, Bd. 5, 1983.
- [65] Hilbert, G.S., „Eine neue konservatorische Bewertung der Beleuchtung in Museen,“ *Materialien aus dem Institut für Museumskunde*, Bd. 5, 1983.
- [66] Herzberg, H., „Konzeption und Aufbau eines Monitoringsystems zur Vermeidung von Schädigungen durch optische Strahlung an Sammlungsgut,“ Technische Universität Berlin,, Berlin, 2014.
- [67] Saunder, D. & Kirby, J., „Wavelength-dependent fading of artist's pigments,“ *Preventive Conservation: Practice, Theory and Research*, 1994.
- [68] Herzberg, H. & Völker, S., „Sensor zur direkten Erfassung objektschädigender Strahlung - Entwicklung eines neuen Messsystems,“ Nr. 7, 2010.
- [69] Bunsen, R., „Photochemische Untersuchungen,“ Bd. 108, 1859.
- [70] Russel, W.J. & Abney, W., „Action of light on water colours,“ Report to the science and art department of the committee of council on education, London, 1888.

- [71] Fischer, B. et al., „Bestimmung spektraler Wirkungsfunktionen und Schwellenwerte beleuchtungsbedingter farblicher Veränderungen von museumstypischen Materialien, insbesondere bei Öl- und Aquarellmalerei,“ *Tagungsberichte d. 12. Gemeinschaftstagung der Lichttechnischen Gesellschaften Deutschlands, der Niederlande, Österreichs und der Schweiz*, 1996.
- [72] Fischer, B. et al., „Ausstellung und Beleuchtung. Farbliche Veränderungen bei der Öl- und Aquarellmalerei,“ *Restauro* 5, pp. 328-331, 1997.
- [73] Thomson, G., *The museum environment - Second edition*, Butterworth-Heinemann, 1986.
- [74] DIN EN ISO 105-B02:2014, Textilien - Farbechtheitsprüfungen - Teil B02: Farbechtheit gegen künstliches Licht: Xenonbogenlicht, Beuth, 2014.
- [75] DIN EN ISO 105-A02:2014, Textilien - Farbechtheitsprüfungen - Teil A02: Graumaßstab zur Bewertung der Änderung der Farbe, Beuth Verlag, 2014.
- [76] Michalski, S., „The Lighting Decision,“ Ottawa, 1997.
- [77] Michalski, S., „Damage to museum objects by visible radiation and ultraviolet radiation,“ *Proc. Conference on lighting museums, galleries and historic houses*, 1987.
- [78] Thomson, G., *The museum environment* (2. ed., reprinted. Aufl.), Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [79] Barberio, M et al., „Pigment darkening as case study of In-Air Plasma-Induced Luminescence,“ *Sci. Adv.*, Bd. 5, Juni 2019.
- [80] Villmann, B. & Weickhardt, C., „Licht schadet - mehr oder weniger; Eine detaillierte Untersuchung an historischen Pigmenten und Farbstoffen,“ *Restauro*, Nr. 7, pp. 22-27, 07 2015.
- [81] Hilbert, G.S., „Zum Beleuchten textilen Sammlungsguts,“ *Restauro*, Nr. 107, pp. 124-128, 2001.
- [82] Klöckl, I., *Chemie der Farbmittel*, Berlin, München, Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2015.

- [83] Wüstenberg, T., Cellulose und Cellulosederivate - Grundlagen, Wirkungen und Applikationen, Behr's GmbH, 2013.
- [84] ISO 3668:2017, Paint and varnishes - Visual comparison of colour of paints, 2017.
- [85] Kremer Pigmente, „Klucel, Hydroxypropylcellulose,“ [Online]. Available: <http://www.kremer-pigmente.com/media/pdf/63700-63712.pdf>. [Zugriff am 07 03 2017].
- [86] „Produktdatenblatt XENOTEST®150 S+,“ [Online]. Available: [https://www.grupo-certilab.com/resources/files/S/ATLAS/XENOTEST\\_150S\\_PLUS.PDF](https://www.grupo-certilab.com/resources/files/S/ATLAS/XENOTEST_150S_PLUS.PDF). [Zugriff am 21 8 2018].
- [87] ISO 3270:1984, in *DIN-Taschenbuch 157 - Farbmittel 2*, Beuth Verlag, 1997.
- [88] DIN EN ISO 14644-1:2016-06, Reinräume und zugehörige Reinraumbereiche - Teil 1: Klassifizierung der Luftreinheit anhand der Partikelkonzentration, Beuth Verlag, 2016.
- [89] ISO 3664:2009-04, Betrachtungsbedingungen für die graphische Technologie und die Fotografie, Beuth Verlag, 2009.
- [90] „Spektralverteilung der Normlichtart D50 und D65,“ [Online]. Available: <http://user-old.f1.htw-berlin.de/scheibl/dbv/licht/normli1.png>. [Zugriff am 23 02 2017].
- [91] Fachverband für Strahlenschutz e.V., „Leitfaden „Sonnenstrahlung“,“ [Online]. Available: [https://www.fs-ev.org/fileadmin/user\\_upload/04\\_Arbeitsgruppen/08\\_Nichtionisierende\\_Strahlung/02\\_Dokumente/Leitfaeden/Leitfaden-Sonnenstrahlung-\\_AKNIR-29112012.pdf](https://www.fs-ev.org/fileadmin/user_upload/04_Arbeitsgruppen/08_Nichtionisierende_Strahlung/02_Dokumente/Leitfaeden/Leitfaden-Sonnenstrahlung-_AKNIR-29112012.pdf). [Zugriff am 12 3 2019].
- [92] Špec, T. et al., „The influence of UV-VIS radiation, and oscillations of temperature and relative humidity, on malichte alteration in the presence of different organic binders and varnishes,“ *J. Raman Spectrosc.*, Nr. 45, 1068-1075, 2014.
- [93] CMAT Uni Halle, „IZM - Gerätetechnische Ausstattung - Raman-Mikroskopie,“ [Online]. Available: <http://www.cmat.uni-halle.de/?labor=1&raman=1>. [Zugriff am 14 12 2018].
- [94] Ayalew, E. et al., „Unraveling the Reactivity of Minium toward Bicarbonate and the Role of Lead Oxides Therein,“ *Anal. Chem.*, pp. 1564-1569, 2016.

- [95] Jacobi, R., „Lead-Tin-Yellow,“ *Studies in Conservation*, Bd. 14, pp. 7-33, 1969.
- [96] Clark, R. et al., „Synthesis, Structural Characterisation and Raman Spectroscopy of the Inorganic Pigments Lead Tin Yellow Types I and II and Lead Antimonate Yellow: Their Identification on Medieval Paintings and Manuscripts,“ *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, pp. 2577-2582, 1995.
- [97] Vanmeert, F. et al., „Plumbonacrite Identified by X-ray Powder Diffraction Tomography as a Missing Link during Degradation of Red Lead in a Van Gogh Painting,“ *Angew. Chem.*, Nr. 127, pp. 3678-3681, 2015.
- [98] „Mineral Mennige,“ [Online]. Available: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Mennige>. [Zugriff am 19 06 2019].
- [99] „Mineral Massicotit,“ [Online]. Available: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&mineral=Massicot>. [Zugriff am 19 06 2019].
- [100] „Mineral Lithargit,“ [Online]. Available: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Lithargit>. [Zugriff am 19 06 2019].
- [101] Dominguez-Vidal, A. et al. , „In situ noninvasive Raman microspectroscopic investigation of polychrome plasterworks in the Alhambra,“ *Analyst*, pp. 5763-5769, 2012.
- [102] Kühn H., et al. , Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Bd. 1, Stuttgart: Philipp Reclam jun. Stuttgart, 1988.
- [103] Frost, R.L. et al., „Raman spectroscopic study of cinnabar (HgS), realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), and orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) at 298 and 77K,“ *N.Jb.Mineral.Mh.*, Bd. 10, pp. 469-480, 2002.
- [104] Douglass, D.L. et al., „The light-induced alteration of realgar to pararealgar,“ *American Mineralogist*, 1992.
- [105] Ito, T. et al., „The crystal structure of realgar,“ Bd. 5, pp. 775-782, 1952.

- [106] Macchia, A. et al., „Realgar and Light,“ Bd. 8, pp. 185-193, 2013.
- [107] „Einheitszelle - Auripigment,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Arsensulfide#/media/File:Orpiment-unit-cell-3D.png>. [Zugriff am 07 02 2017].
- [108] „Einheitszelle - Realgar,“ [Online]. Available: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/39/Realgar-unit-cell-3D.png>. [Zugriff am 08 02 2017].
- [109] Benjah-bmm27, „Einheitszelle des Pararealgars,“ [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Pararealgar-unit-cell-3D-balls.png>. [Zugriff am 02 05 2019].
- [110] Kyono, A. et al., „Light-induced degradation dynamics in realgar: in situ structural investigation using single-crystal X-ray diffraction study and X-ray photoelectron spectroscopy,“ *American Mineralogist*, pp. 1563–1570, Band 90, Heft 10, 2005.
- [111] Trentelman, K. & Stodulski, L., „Characterization of pararealgar and other light-induced transformation products from realgar by raman microspectroscopy,“ *Anal. Chem.*, Bd. 68, pp. 1755-1761, 1996.
- [112] Farmer, V.C., „The infrared spectra of minerals,“ *Mineralogical Society Monograph*, Bd. 4, p. 539, 1974.
- [113] Scheuermann, W. & Ritter, G. J., „Raman spectra of cinnabar (HgS), realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), and orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>),“ *Z. Naturforsch. A*, Bd. 24a, pp. 408-411, 1969.
- [114] Forneris, R., „Infrared and Raman spectra of realgar and orpiment,“ *American Mineralogist*, Bd. 54, p. 1062, 1969.
- [115] Keune, K. et al., „Analytical imaging studies of the migration of degraded orpiment, realgar, and emerald green pigments in historic paintings and related conservation issues,“ *Heritage Science - Springer Open*, 2016.

- [116] Bell, I.M. et al., „Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-approximately 1850 AD),“ *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, Bd. 53, pp. 2159-79, 1997.
- [117] Burgio, L. & Clark, R., „Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation,“ *Spectrochimica Acta Part A* 57, pp. 1491-1521, 2001.
- [118] „Raman Spectroscopic Library,“ UCL Chemistry, [Online]. Available: <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>. [Zugriff am 20.03.2017].
- [119] Gilliam, S.J. et al., „Raman spectroscopy of arsenolite: crystalline cubic As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>,“ *Journal of Solid State Chemistry* 173, pp. 54-58, 2003.
- [120] Grzechnik, A., „Compressibility and vibrational modes in solid As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>,“ *Journal of Solid State Chemistry* 144, p. 416, 1999.
- [121] Hebblethwaite, I., *Artist's materials*, Oxford: Phaidon Press, 1986.
- [122] Plinius, C., *Naturalis Historia - Naturgeschichte*, Bremen: M.E.L. Strack, 1854-1857.
- [123] Brill, T.B., *Light - Its interaction with art and antiquities*, New York: Plenum Press, 1980.
- [124] Latscha, H.P. & Klein, H.A., *Anorganische Chemie - Chemie-Basiswissen I*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002.
- [125] Aceto, M. et al., „Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry,“ *Analytical Methods*, 2014.
- [126] Meschede, D., *Gerthsen Physik*, Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2015.
- [127] Schlütter, F., „Umweltbedingte Pigmenteveränderungen der gotischen Ausmalung in der Burg Ziesar und der Marienkirche Herzberg - Entwicklung eines Konzeptes zur nachhaltigen Konservierung,“ DBU-Projekt 2006-2008.
- [128] Fisk, P.M., *The Physical Chemistry of Paints*, London: Leonard Hill [Books] Limited, 1963.



- [129] Wehlte, K., *Werkstoffe und Techniken der Malerei*, Ravensburg: Ravensburger Buchverlag, 1992.
- [130] Schönburg, K., *Bauwerksoberflächen schützen & bewahren - Nachhaltige Arbeitstechniken zur Erhöhung der Resistenz*, DINBeuth, 2014.
- [131] Brock, T. et al., *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Hannover: Vincentz Verlag, 2000.
- [132] Ricciardi, P. et al., „It's not easy being green': a spectroscopic study of green pigments used in illuminated manuscripts,“ *Analytical Methods*, pp. 3819-3824, 2013.
- [133] Nakamoto, K., „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,“ in *Part A, 5th edition*, New York, Wiley, 153-175, 1990\_1.
- [134] Aceto, M. et al., „Non-invasive differentiation between natural and synthetic ultramarine blue pigments by means of 250 - 900 nm FORS analysis,“ *Analytical Methods*, pp. 4184-4189, 2013.
- [135] Schütz, R. et al., „Quantifying degradation of collagen in ancient manuscripts: the case of the Dead Sea Temple Scroll,“ *Analyst*, pp. 5594-5599, 2013.
- [136] Müller, H.G., *Schoenfeld's Malerfibel - Pigmente und Bindemittel*, Düsseldorf, 1962.
- [137] Derrick, M.R. et al., „Scientific Tools for Conservation - Infrared Spectroscopy in Conservation Science,“ Los Angeles, 113-120, J. Paul Getty Trust, 1999.
- [138] Robinet, L. et al., „Vibrational spectroscopy correlated with elemental analysis for the investigation of smalt pigment and its alteration in paintings,“ *Analytical Methods*, pp. 4628-4638, 2013.
- [139] Klaas, J., „Die "Ultramarinkrankheit". Studien zu Veränderungen in ultramarinhaltigen Farbschichten an Gemälden,“ *Dissertation TU, München*, 2011.
- [140] Aydinli, S., „Museumsbeleuchtung: Was bringt die Filterung des kurzwelligeren Strahlungsanteils,“ *Tagungsband Licht 1992*, pp. 384-399, 1992.

- [141] „Seilnacht- Lexikon der Pigmente,“ [Online]. Available: <http://www.seilnacht.com/Lexikon/Pigmente.htm>. [Zugriff am 11 02 2016].
- [142] „Anorganische Pigmente,“ [Online]. Available: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/agp\\_pigmente.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/agp_pigmente.pdf). [Zugriff am 22 11 2016].
- [143] [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/w/inde>. [Zugriff am 12 10 2016].
- [144] [Online]. Available: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Strukturtypen/a3b4\\_spinell.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Strukturtypen/a3b4_spinell.html). [Zugriff am 19 01 2016].
- [145] Schwarzschild, K., „Beiträge zur photographischen Photometrie der Gestirne,“ Unveröffentlichte Dissertation , Universität München, München, 1899.
- [146] Trouillet, V. et al. , „FT Raman und FTIR Untersuchungen zur Qualitätskontrolle und Alterung von Papier,“ Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2000.
- [147] „Periodensystem,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem>. [Zugriff am 11 01 2016].
- [148] „Ionenkristalle - Spinelle,“ [Online]. Available: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_5/vlu/ionenkristalle.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_5/kap5\\_9/kap59\\_3/kap593\\_2.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_5/vlu/ionenkristalle.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_5/kap5_9/kap59_3/kap593_2.vscml.html). [Zugriff am 10 05 2017].
- [149] Gerth, E., „Analytische Darstellung der Schwärzungskurve unter Berücksichtigung des Schwarzschild-Effekts,“ *Sonderdruck aus Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie*, Bd. 59, Nr. 1-4, pp. 1-18, 1965.
- [150] Hiesgen, R. & Meichsner, G., „Farbtonübereinstimmungen bei Lacken aus dem Dekor- und Industrielackbereich,“ *Farbe und Lack*, Bd. 115, Nr. 4, pp. 132-135, 2009.
- [151] Chaplin, T.D. et al., „Raman spectroscopic analysis of selected astronomical and cartographic folios from the early 13th century Islamic 'Book of Curiosities of the Sciences and Marvels for the Eyes',“ Bd. 37, pp. 865-877, 2006.

- [152] San Andrés, M. et al., „Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from raman spectroscopy,“ Bd. 41, pp. 1468-1476, 2010.
- [153] Weber, H. & Gerhards, J., *Farbe und Lack*, Bd. 67, Nr. 7, pp. 434-437, 1961.
- [154] Desnica, V. et al., „Multianalytical characterisation of a variety of ultramarine pigments,“ Bd. 1, pp. 15-21, 2004.
- [155] Bruni, S. et al., „Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectsocopies,“ *Spectrochim. Acta, Part A*, Bd. 55, pp. 1371-1377, 1999.
- [156] Domenech Carbo, M.T. et al., „Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purpose of diagnosis and conservation,“ *Anal. Chim. Acta*, Bd. 330, pp. 207-215, 1996.
- [157] Froment, F. et al., „Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores,“ *J. Raman Spectrosc.*, Bd. 39, pp. 560-568, 2008.
- [158] Bouchard, M. & Gambardella, A., „Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art,“ *J. Raman Spectrosc.*, Bd. 41, pp. 1477-1485, 2010.
- [159] Tell, B. et al., „Raman effect in cadmium sulfide,“ *Phys. Rev.*, Bd. 144, p. 771, 1966.
- [160] DIN EN ISO 3668:2001-12, Beschichtungsstoffe - Visueller Vergleich der Farbe von Beschichtungen, Beuth Verlag, 2012.
- [161] Textilien - Farbechtheitsprüfungen - Teil A02: Graumaßstab zur Bewertung der Änderung der Farbe.
- [162] DIN EN ISO 105-B08:2014, Textilien - Farbechtheitsprüfungen - Teil B08: Überprüfung der blauen Lichtechtheitstypen aus Wollgewebe 1 bis 7, Beuth Verlag, 2014.
- [163] Benjah-bmm27, „Einheitszelle des Menniges,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Red-lead-unit-cell-3D-balls.png>. [Zugriff am 28 05 2019].

- [164] RRUFF, „Ramanspektrum Mennige,“ [Online]. Available: [http://rruff.info/repository/sample/by\\_minerals/Minium\\_\\_P001241\\_\\_Sample\\_\\_Photo\\_\\_37625\\_\\_M.jpg](http://rruff.info/repository/sample/by_minerals/Minium__P001241__Sample__Photo__37625__M.jpg). [Zugriff am 29 05 2019].
- [165] Röhr, C., „Vorlesung - Anorganische Pigmente,“ Universität Freiburg, 2015.
- [166] Dick, B., „Elektronische Übergänge in Molekülen. Absorption im UV und im Sichtbaren. Praktikum Physikalische Chemie (Spektroskopie),“ Universität Regensburg, 2015.
- [167] Goslar, J. et al., „Structure and dynamics of  $S_3^-$  radicals in ultramarine-type pigment base on zeolith A: Electron spin resonance and electron spin echo studies,“ *J. Chem. Phys.*, Bd. 130, p. 204504, 2009.
- [168] Aguayo, T. et al., „Raman vibrational study of pigments with patrimonial interest for the chilean cultural heritage,“ *J. Chil. Chem. Soc.*, Bd. 55, p. 3, 2010.
- [169] „Ionenstruktur-Spinell,“ [Online]. Available: [www.ac2.uni-bayreuth.de/teaching/ionenstrukturen/Spinell2.ppt](http://www.ac2.uni-bayreuth.de/teaching/ionenstrukturen/Spinell2.ppt). [Zugriff am 19 01 2016].
- [170] „Raman Spectroscopic Library,“ [Online]. Available: <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>. [Zugriff am 08 02 2017].
- [171] „Lab-Farbraum,“ [Online]. Available: [http://s3.amazonaws.com/cmyktastic/assets/73/lab\\_farbraum.jpg](http://s3.amazonaws.com/cmyktastic/assets/73/lab_farbraum.jpg). [Zugriff am 08 02 2017].
- [172] „Spektren Langpasskantenfilter,“ [Online]. Available: [http://www.itos.de/uploads/pics/Grafik\\_RG9\\_OptProp\\_E\\_09.png](http://www.itos.de/uploads/pics/Grafik_RG9_OptProp_E_09.png). [Zugriff am 08 02 2017].
- [173] „Aufbau Periodensystem,“ [Online]. Available: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_3/vlu/periodensystem\\_aufbauprinzip.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_3/kap3\\_4/kap34\\_2.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_3/vlu/periodensystem_aufbauprinzip.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_3/kap3_4/kap34_2.vscml.html). [Zugriff am 11 03 2016].
- [174] [Online]. Available: <http://www.zum.de/Faecher/Materialien/beck/chemkurs/cs11-13.htm>. [Zugriff am 14 03 2016].

- [175] „Das hookesche Gesetz,“ [Online]. Available: <http://www.maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik/metall/26-das-hookesche-gesetz>. [Zugriff am 16 07 2019].
- [176] McCann, L.I. et al., „Corrosion of ancient Chinese bronze money trees studied by Raman microscopy,“ *J. Raman Spectrosc.*, Bd. 30, pp. 121-132, 1999.
- [177] Böcher, J., „Funktionelle Farbstoffe und Pigmente, Wissenschaftliche Hausarbeit im Rahmen der ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien im Fach Chemie,“ Marburg, 2007.
- [178] „Höhlenmalereien,“ [Online]. Available: <http://www.opus-x.de/malerei/malerei-tassili-1.jpg>. [Zugriff am 08 02 2017].

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1, (li.) Weltweit älteste (ca. 40.000 Jahre) gefundene Malerei in der El-Castillo-Höhle (Spanien) [13] und (re.) mehr als 30.000 Jahre alte Tierdarstellungen in der Chauvet-Höhle (Frankreich) [14].....	6
Abbildung 2, Anteile der heutzutage produzierten anorganischen Pigmente nach [13]. .....	7
Abbildung 3, Exemplarischer Pfad einer möglichen Einteilung von Pigmenten im Schema einer Baumstruktur. ....	8
Abbildung 4, Pigmentteilchenarten und ihre Eigenschaften nach DIN 53206-1 [24, 26]. ....	10
Abbildung 5, (li.) Einteilung der Pigmente nach ihrer Farbigkeit und (re.) schematische Darstellung des Remissionsvermögens der jeweiligen Pigmente in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge [30]. ....	12
Abbildung 6, (li.) Wechselwirkung von optischer Strahlung mit fester Materie nach [31] und (re.) Prinzip eines Lambert'schen Strahlers nach [32]. ....	12
Abbildung 7, Absorptions- und Streuungsintensität von optischer Strahlung in Abhängigkeit vom Streuteilchendurchmesser [30]. ....	13
Abbildung 8, Übergänge der elastischen Rayleighstreuung und der inelastischen Ramanstreuung mit (Anti)-Stokesübergängen nach [36]. ....	16
Abbildung 9, Symmetrische und asymmetrische Molekülschwingungen am Beispiel eines Kohlenstoffdioxidmoleküls unter Angabe des entsprechenden Dipolmoments $M$ und der Polarisierbarkeit $\alpha$ (Sauerstoff = rot, Kohlenstoff = blau). ....	16
Abbildung 10, Optischer Strahlungsbereich von ultravioletter Strahlung (100 nm - 380 nm) über Licht bzw. sichtbarer Strahlung (380 nm - 780 nm) bis einschließlich der nahen Infrarotstrahlung (780 nm - 1000 nm) nach [39]. ....	17
Abbildung 11, Jablonski Diagramm zur Beschreibung von möglichen Valenzelektronenübergängen nach der Absorption von Licht [42]. ....	18
Abbildung 12, (li.) Kugelförmiger, dreidimensionaler CIE-Lab-Farbraum zur Bestimmung von Farborten nach [49] und (re.) schematische Darstellung des Farbabstandes $\Delta E$ und der Zylinderkoordinaten $Ch$ im CIE-Lab-Farbraum nach [3]. ....	20
Abbildung 13, (li.) Normspektralwertfunktionen $\bar{x}(\lambda)$ , $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ zur Verknüpfung von physikalischen und physiologischen Komponenten des Farbsehens nach [53]. (re.) Zweidimensionale CIE-Normfarbtafel mit ihrer formgebenden Spektralfarblinie und Purpurlinie. Außerdem ist die Black Body (Schwarzer Strahler) - Kurve in Abhängigkeit von der Farbtemperatur eingezeichnet [51]. ....	22
Abbildung 14, Verlauf des Farbabstandes (Wirkung) in Abhängigkeit von der wirksamen Bestrahlung (Ursache) nach CIE 157:2004 [72, 40, 10]. ....	26

Abbildung 15, Während Dunkelversuchen gemessene Farbabstandskurven zur Bestimmung des reaktiven Verhaltens des Acryldispersionshaftgrundes (ADH) (li.) für Ultramarin blau (eindeutig reaktives Verhalten) und (re.) für Kobalt blau (keine eindeutige Reaktion). .....	35
Abbildung 16, Strukturformel des untersuchten Bindemittels Hydroxypropylcellulose [83]. .....	36
Abbildung 17, Bereiche des Lichtspektrums (380 nm - 780 nm), die durch die im Versuch eingesetzten LEDs abgedeckt werden. ....	38
Abbildung 18, Spektrum der Xenondampfampe des XENOTEST®150 S+ der Firma Atlas [86]. .....	38
Abbildung 19, (li.) Spektrale Verteilung der eingesetzten LEDs: kaltweiße, blaue und violett/blau LEDs. (re.) Gemessene Spektren für Bestrahlung mit kaltweißen LEDs (ref) und bei zusätzlicher Verwendung von Langpasskantenfilter mit kritischen Wellenlängen $\lambda_c$ bei 495 nm, 515 nm, 550 nm, 570 nm, 590 nm, 610 nm und 665 nm (oben: Probenhalter mit eingesetzten Glaskantenfiltern). .....	39
Abbildung 20, Gemessene spektrale Verteilung der im Versuch eingesetzten normierten D65-Tageslichtlampe ohne und mit Verwendung eines zusätzlichen UV-&IR-Filters. ....	40
Abbildung 21, (li.) Spektralverteilung der Normlichtart D50 und D65 [90] und (re.) selbstgebaute Messvorrichtung für das Kolorimeter „spectro dens“ mit Einschubmöglichkeit für die Pigmentproben auf Objektträgern. ....	42
Abbildung 22, (li.) Sicht auf die Bestrahlungskammer des Xenontests der Fachhochschule Erfurt mit der in der Mitte befindlichen Xenondampfampe und (re.) der um die Lampe angebrachten Probenhalter. ....	43
Abbildung 23, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li. o.) Ultramarin blau, (re. o.) Mennige und (u.) Zinnober in 4%-Hydroxypropylcellulose bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Intensitäten bei gleicher Bestrahlungsart. ....	46
Abbildung 24, (li. o.) Spektralverteilung der kaltweißen und violett/blauen LEDs bei gleicher Gesamtintensität von $I = 0,5 \text{ W/m}^2$ und geglättete Farbabstandskurven für (re. o.) Zinnober, (li. u.) Ultramarin blau und (re. u.) Lapis Lazuli in 4%-Hydroxypropylcellulose bei Bestrahlung mit diesem Setting. ....	48
Abbildung 25, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für Zinnober in 4%-Hydroxypropylcellulose während kaltweißer LED-Bestrahlung und zusätzlicher Verwendung von Glaskantenfilter zur Einschränkung des wirkendend Wellenlängenbereichs. ....	48
Abbildung 26, Die Näherungsfunktion für die Abstandskurve nach Fischer et al. [71] in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit ihren charakteristischen Abschnitten: der Geraden $g'_1$ und $g'_2$ sowie dem dazwischenliegenden nichtlinearen Bereich $t'_1 < t < t'_2$ . ....	49
Abbildung 27, Ermittelte ideale Farbabstandskurve für mineralische Pigmente. Die Kurve ist gekennzeichnet durch drei Geraden $g_1$ , $g_2$ und $g_3$ sowie einen nichtlinearen Bereich (Knie) im Intervall $t_1 < t < t_2$ . Im Gegensatz zur Näherungskurve von Fischer et al. [71] existiert ein zusätzlicher plastischer Farbveränderungsbereich ( $t_2 < t < t_3$ ). ....	50
Abbildung 28, Oszillationen in der elastischen Phase der idealen Kurve entlang der Geraden $g_1$ . ....	51

Abbildung 29, Schematische Darstellung der idealen Kurve für mineralische Buntpigmente mit ihren charakteristischen Phasen. ....	52
Abbildung 30, Charakterisierung einer gemessenen Farbabstandskurve (geglättet) am Beispiel von Lapis Lazuli in 4%-Hydroxypropylcellulose unter kaltweißer LED-Bestrahlung ( $I = 6 \text{ W/m}^2$ ).....	52
Abbildung 31, Ideale Farbabstandskurve für mineralische Buntpigmente in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit den für die Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit charakteristischen Punkten $P_{th}$ ( $t_{th}$ , $x_{th}$ ) und $P_{max}$ ( $t_{max}$ , $\Delta E_{max}$ ) sowie dem Gradienten $\alpha$ . ....	53
Abbildung 32, Schema zur Festlegung der Ursachen einer farblichen Veränderung von Pigment-(Bindemittel-)Systemen.....	55
Abbildung 33, Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit (ORS) in Abhängigkeit vom maximalem Farbabstand $\Delta E_{max}$ und der signifikant schädigenden Bestrahlungsdauer $t_{th}$ . ....	56
Abbildung 34, Anwendung des Kategorisierungsschemas am Beispiel der Farbabstandskurve von Zinnober in 4%-Hydroxypropylcellulose unter normierter D65-Tageslichtbestrahlung ( $I = 18 \text{ W/m}^2$ ). ....	57
Abbildung 35, (li.) Mikro-Ramanspektrometer Labram HR Evolution Raman von Jobin Yvon Technologie des Interdisziplinären Zentrums der MLU Halle-Wittenberg. (re.) Schematischer Aufbau des Ramanspektrometers [93]. ....	59
Abbildung 36, Ablaufschema zur Bestimmung von optischen Strahlungseinflüssen auf Malmittel (Pigment-Bindemittel-Systemen) in Abhängigkeit vom Bindemittel. ....	61
Abbildung 37, Gemessene Farbabstandskurve (geglättet) für reine 4%-Hydroxypropylcellulose bei Anwendung verschiedener Bestrahlungsarten. ....	62
Abbildung 38, Gemessene Farbabstandskurve (geglättet) für Mennige (li.) ohne und (re.) in 4%-Hydroxypropylcellulose. Für die unbestrahlten Proben ist eine relativ starke Farbveränderung feststellbar. ....	72
Abbildung 39, (li.) Spektralverteilung der violett/blauen LEDs und des normierten D65-Tagslichts. (re.) Geglättete Farbabstandskurven in Abhängigkeit von der Energiedichte im Spektralbereich von 380 nm bis 410 nm bei Bestrahlung mit violett/blauen LEDs ( $I_{380-410 \text{ nm}} = 0,01 \text{ W/m}^2$ ) und normiertem D65-Tageslicht ( $I_{380-410 \text{ nm}} = 0,55 \text{ W/m}^2$ ). ....	72
Abbildung 40, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für Bleizinn Gelb I (li.) ohne und (re.) in 4%-Hydroxypropylcellulose. ....	74
Abbildung 41, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für Bleizinn Gelb I in 4%-Hydroxypropylcellulose während kaltweißer LED-Bestrahlung und zusätzlicher Verwendung von Glaskantenfilter zur Einschränkung des wirkendend Wellenlängenbereichs.....	75
Abbildung 42, Mögliche Degradationsprodukte von Mennige durch Einwirkung von Umwelteinflüssen [97, 96].....	76



Abbildung 43, Einheitszellen von Bleioxidverbindungen: (li.) Mennige [98], (mi.) Massicotit [99] und Lithargit [100] (Blei = grau, Sauerstoff = rot).....	76
Abbildung 44, Von Dominguez-Vidal et al. mit der Ramanspektroskopie aufgenommenen Degradationszustände eines mit Mennige pigmentierten Putzes der Alhambra. (a, ungealtert - Ramanspektrum ist quasi identisch mit den in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren (vgl. Abbildung 46); b, teilweise gealtert; c, vollständig gealtert) [101]. .....	77
Abbildung 45, Einheitszelle von Bleizinn Gelb I nach Clark et al. (Blei = grau, Sauerstoff = rot, Zinn = schwarz) [96]. .....	78
Abbildung 46, Aufgenommene Ramanspektren von Mennige (o.) ohne Bindemittel und (u.) in 4%-Hydroxypropylcellulose im unbestrahlten Zustand und nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen (Anregungswellenlänge des Lasers $\lambda_L = 633 \text{ nm}$ ).....	79
Abbildung 47, Aufgenommene Ramanspektren von Bleizinn Gelb I (o.) ohne Bindemittel und (u.) in 4%-Hydroxypropylcellulose im unbestrahlten Zustand und nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen (Anregungswellenlänge des Lasers $\lambda_L = 532 \text{ nm}$ ). Blau markiert sind zusätzliche Peaks, welche nur in dem Pigment-Bindemittel-Proben gefunden wurden. ....	80
Abbildung 48, Fotodokumentation von (o.) Auripigment und (u.) Realgar ohne Bindemittel nach 365 Tagen durchgehender Bestrahlung mit unterschiedlichen Bestrahlungsquellen (auf schwarzer Unterlage).....	83
Abbildung 49, Maximal erreichte Farbabstände von Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose bei Verwendung von Langpasskantenfiltern während Bestrahlung mit kaltweißen LEDs.....	87
Abbildung 50, (li.) Spektralverteilung der kaltweißen LEDs und der normierten D65-Tagslichtlampe mit UV-&IR-Filter. (re.) Geglättete Farbabstandskurven in Abhängigkeit von der Energiedichte im Spektralbereich von 550 nm bis 570 nm bei Bestrahlung mit kaltweißen LEDs ( $I_{550-570\text{nm}} = 0,8 \text{ W/m}^2$ ) und mit der D65- Tageslichtlampe mit UV-&IR-Filter ( $I_{550-570\text{nm}} = 0,24 \text{ W/m}^2$ ).....	88
Abbildung 51, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li.) Auripigment und (re.) Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose während kaltweißer LED-Bestrahlung und zusätzlicher Verwendung von Glaskantenfilter zur Einschränkung des wirkenden Wellenlängenbereichs.....	88
Abbildung 52, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (o.) Auripigment und (u.) Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose unter normierter D65-Tageslichtbestrahlung mit entsprechenden Kurvenparametern.....	90
Abbildung 53, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li.) Auripigment und (re.) Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose unter LED-Bestrahlung. ....	91
Abbildung 54, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li.) Auripigment und (re.) Realgar in 4%-Hydroxypropylcellulose unter D65-Tageslichtbestrahlung mit und ohne UV-&IR-Filter.....	91
Abbildung 55, Gemessene Farbabstandskurven (geglättet) für (li.) Auripigment und (re.) Realgar ohne Bindemittel unter verschiedener Bestrahlung.....	91

Abbildung 56, Einheitszellen von Arsen-Schwefelverbindungen: (li.) Auripigment [107] und (mi.) käfigförmiges Realgar [108] sowie Pararealgar [109] (Schwefel = gelb, Arsen = lila). .....	92
Abbildung 57, Chemische Veränderungen von Realgar und Auripigment durch Photooxidation [110, 104]. .....	92
Abbildung 58, Aufgenommene Ramanspektren von Realgar (li.) ohne und (re.) in 4%-Hydroxypropylcellulose im unbestrahlten Zustand und nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen (Anregungswellenlänge des Lasers $\lambda_L = 532$ nm). Arsenolithpeaks sind in Blau angegeben. ....	96
Abbildung 59, Aufgenommene Ramanspektren des Auripigments (li.) ohne und (re.) in 4%-Hydroxypropylcellulose im unbestrahlten Zustand und nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen (Anregungswellenlänge des Lasers $\lambda_L = 532$ nm). Arsenolithpeaks sind in Blau angegeben. ....	97
Abbildung 60, EDX-Spektren (integrale Messung) für die untersuchten Pigmente zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung. ....	151
Abbildung 61, BSE-Aufnahmen mit dem energiedispersiven Röntgenspektroskop (v. l. n. r.): (o.) Azurit und Malachit, (m.) Kobalt blau und Smalte, (u.) Ultramarin blau und Ultramarin rot. ....	152
Abbildung 62, BSE-Aufnahmen mit dem energiedispersiven Röntgenspektroskop (v. l. n. r.): (o.) Bleizinn Gelb I und Mennige, (u.) Auripigment und Realgar. ....	153

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1, Einteilung anorganischer Pigmente nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten nach DIN EN ISO 18451-2 [23].	9
Tabelle 2, Elastische Streuungsmechanismen von Licht ( $\lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$ ) an Teilchen mit einem Durchmesser $d$ [31].	14
Tabelle 3, Farbabstand und seine Bewertung durch den Menschen [59, 60, 61, 62].	23
Tabelle 4, Einordnung einiger ausgewählter Farbmittel in Kategorien ihrer Lichtbeständigkeit nach Thomson [78].	27
Tabelle 5, Grenzwellenlängen $\lambda_c$ für (pigmentierte) Materialien, bei welchen mit zunehmender Wellenlänge keine weitere Schädigung mehr zu erwarten ist [6].	31
Tabelle 6, Ergebnis der durchgeführten Elementanalyse an den Pigmenten durch EDX-Spektroskopie. Graue Felder geben die in den Pigmenten gefundenen Elemente an.	33
Tabelle 7, Einteilung der untersuchten Pigmente nach ihrem Chemismus.	33
Tabelle 8, Einteilung der untersuchten Pigmente nach der chemischen Ursache für ihre Farbigkeit [82].	33
Tabelle 9, Einteilung der untersuchten Pigmente nach ihrer Reaktivität mit einem Acryldispersionshaftgrund.	35
Tabelle 10, Gemessener Spektralbereich und mittlere gemessene Bestrahlungsstärke bzw. Intensität, Farbwiedergabe und Farbtemperatur der in den Versuchen eingesetzten Leuchtmittel.	39
Tabelle 11, Einordnung der Helligkeitsverschiebung $\Delta L$ für gemessene Farbveränderungen.	42
Tabelle 12, Beschreibung der idealen Kurve für mineralische Buntpigmente durch ihre charakteristischen Phasen.	50
Tabelle 13, Aus der Datenmatrix entwickelte Kategorisierung der maximalen Farbabstandswerte $\Delta E_{\text{max}}$ nach ihrem Schädigungsgrad.	54
Tabelle 14, Entwickeltes Kategorisierungsschema zur Bestimmung der optischen Strahlungsbeständigkeit (ORS-Schema) von mineralischen Pigment-(Bindemittel-)Systemen.	57
Tabelle 15 Setting des Ramanspektrometers zur Untersuchungen der molekularen Veränderung von Pigment-(Bindemittel-)Systemen durch optische Strahlungseinflüsse.	60
Tabelle 16, Übersicht der Möglichkeit des eindeutigen Nachweises einer chemischen Ursache für eine signifikante optische Strahlungsschädigung durch Anwendung der Ramanspektroskopie. (rot: nicht möglich, grün: möglich, bei Feldern ohne Angabe, wurde keine signifikante Farbveränderung durch niedrigintensive Strahlung beobachtet).	60

Tabelle 17, Schädigender Wellenlängenbereich des untersuchten Bindemittels Hydroxypropylcellulose. .... 62

Tabelle 18, Nach Abbildung 32 ermittelte Schädigungsursachen für eine während Bestrahlungsversuchen gemessene Farbveränderung für den Fall, dass die Pigment-(Bindemittel-)Systeme bereits im Dunkelversuch eine über dem zulässigen Grenzwert liegende Farbveränderung aufweisen( $\Delta E_{\max, \text{unbestrahlt}} \geq 2$ ). .... 63

Tabelle 19, Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit der Pigmente ohne Bindemittel für normierte D65-Tageslichtbestrahlung ( $I = 18 \text{ W/m}^2$ ) und kaltweiße LED-Bestrahlung ( $I = 6 \text{ W/m}^2$ ). Graumarkierte Felder kennzeichnen Fälle, für die keine Aussage getroffen werden konnte. .... 66

Tabelle 20, Kategorisierung der optischen Strahlungsbeständigkeit der Pigmente in 4%-Hydroxypropylcellulose für normierte D65-Tageslichtbestrahlung ( $I = 18 \text{ W/m}^2$ ) und kaltweiße LED-Bestrahlung ( $I = 6 \text{ W/m}^2$ ). Graumarkierte Felder kennzeichnen Fälle, für die keine Aussage getroffen werden konnte. .... 66

Tabelle 21, Gerundete Werte für eine gemittelte Standardabweichung  $\sigma$  für die untersuchten mineralischen Pigmente ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose..... 68

Tabelle 22, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) von Mennige ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden..... 73

Tabelle 23, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) von Bleizinn Gelb I ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Dazu ist die entsprechende optische Strahlungsbeständigkeit (ORS) angegeben. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden..... 74

Tabelle 24, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) von Auripigment ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Dazu ist die entsprechende optische Strahlungsbeständigkeit (ORS) angegeben. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden..... 84

Tabelle 25, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) von Realgar ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Dazu ist die entsprechende optische Strahlungsbeständigkeit (ORS) angegeben. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden..... 84

Tabelle 26, Gegenüberstellung der Kurvenparameter für die durch Bestrahlung mit normiertem D65-Tageslicht erzielten Farbabstandskurven der Arsensulfide Realgar und Auripigment in 4%-Hydroxypropylcellulose bezogen auf einen Bestrahlungszeitraum von etwa 16.000 h (vgl. Abbildung 52).....	89
Tabelle 27, Liste der untersuchten Pigmente sortiert nach Farbigkeit und Chemismus mit Angabe der Ursache der Farbigkeit, Teilchengröße und „Lichtechtheit“ laut Hersteller.....	136
Tabelle 28, Aus den gemessenen Farbabstandswerten ermittelte Kurvenparameter (gerundet): maximale Farbabstand $\Delta E_{\max}$ (mit maximaler Bestrahlungsdauer $t_{\max}$ ), die schädigende Bestrahlungsdauer $t_{\text{th}}$ und die daraus resultierende optische Strahlungsbeständigkeit ORS. Graumarkierte Felder kennzeichnen Fälle für die keine optische Strahlungsbeständigkeit bestimmt werden konnte, da der maximale Farbabstand der unbestrahlten Probe $\Delta E_{\max, \text{unbestrahlt}} \geq 2$ beträgt.....	142
Tabelle 29, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) der untersuchten Pigmente ohne Bindemittel zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden.....	143
Tabelle 30, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) der untersuchten Pigmente in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden.....	144
Tabelle 31, Literaturwerte und gemessene Ramanpeaks von Mennige ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose für verschiedene Bestrahlungsarten und Bestrahlungszeiten. Fett markiert sind starke (s) und sehr starke (vs) Peaks.....	146
Tabelle 32, Literaturwerte und gemessene Ramanpeaks des Bleizinn Gelb I ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose für verschiedene Bestrahlungsarten und Bestrahlungszeiten. Blau markiert sind zusätzliche Peaks, welche nur in dem Pigment-Bindemittel-Proben gefunden wurden. Fett markiert sind starke (s) und sehr starke (vs) Peaks.....	147
Tabelle 33, Literaturwerte und gemessene Ramanpeaks des Realgars ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose und seiner Degradationsprodukte für verschiedene Bestrahlungsarten und Bestrahlungszeiten. Fett markiert sind starke (s) und sehr starke (vs) Peaks.....	149
Tabelle 34, Literaturwerte und gemessene Ramanpeaks des Auripigments ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose und seiner Degradationsprodukte für verschiedene Bestrahlungsarten und Bestrahlungszeiten. Fett markiert sind starke (s) und sehr starke (vs) Peaks.....	150

# Anhang

## Datenblatt der untersuchten Pigmente

Farbe	Pigmentname	Kremer Art.-Nr. <sup>11</sup>	Ursprung	Chemische Zusammensetzung (Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.)	Chemische Ursache der Farbigkeit [82]	Teilchengröße in µm (*laut Hersteller **eigene Analyse)	Lichtechtheit laut Hersteller
<b>Blau</b>	Kobalt blau, dunkel	45700	synthetisch	Co-haltiges Natriumaluminiumsilikat	LF	<30**	8
	Smalte, Standard	10000	synthetisch	Co-haltiges Natriumsilikat + K	LF	0-120*	8
	Lapis Lazuli	10520	natürlich	S-haltiges Natriumaluminiumsilikat+ Mg/K/Ca	MO	<100**	8
	Ultramarin blau, dunkel	45010	synthetisch	S-haltiges Natriumaluminiumsilikat	MO	<10**	8
	Azurit	10210	natürlich	Cu-haltiges Aluminiumsilikat + K	LF	0-120*	8
<b>Grün</b>	Malachit	10310	natürlich	Kupfercarbonat	LF	0-80*	8
<b>Gelb</b>	Bleizinn gelb I, dunkel	10110	synthetisch	Bleistannat/Bleizinnoxid	HL	<38*	8
	Auripigment	10700	natürlich	Arsensulfid	HL	175*	Nicht bekannt
<b>Orange</b>	Realgar	10800	natürlich	Arsensulfid	HL	175*	Nicht bekannt
	Mennige	42500	synthetisch	Bleioxid	CT	<10**	Nicht bekannt
<b>Rot</b>	Ultramarin rot, altrosa	42601	synthetisch	S-haltiges Natriumaluminiumsilikat	MO	<10**	8
	Zinnober, fein	10625	synthetisch	Quecksilbersulfid	HL	20-50*	Nicht bekannt

Tabelle 27, Liste der untersuchten Pigmente sortiert nach Farbigkeit und Chemismus mit Angabe der Ursache der Farbigkeit, Teilchengröße und „Lichtechtheit“ laut Hersteller.

<sup>11</sup> Stand: 30.08.2016

## Modifikation der Näherungsfunktion für Farbabstandskurven nach Fischer et al. zur Anwendung an mineralischen Buntpigmenten

Die allgemeine Näherungsfunktion für Farbabstandskurven nach *Fischer et al.* lautet:

$$\Delta E = m \cdot (1 - e^{-n \cdot H_{dm}}) \quad (\text{vgl. Formel 20})$$

Der Farbabstand wird hier in Abhängigkeit von der schädigenden Bestrahlung  $H_{dm}$  dargestellt, welche jedoch - wie unter Kapitel 3.3.2. beschrieben - von der sogenannten spektralen Objektempfindlichkeit  $s(\lambda)_{dm,rel}$  abhängt.

$$H_{dm} = \int_{t_0}^{t_1} E_{dm} \cdot dt = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{e,\lambda} \cdot s(\lambda)_{dm,rel} d\lambda \quad (\text{vgl. Formel 18})$$

Da die spektrale Objektempfindlichkeit nach Kapitel 4.3.1. für mineralische Pigmente - im Besonderen bei Bestrahlung mit niedrigen Intensitäten ( $< 50 \frac{W}{m^2}$ ) - keine Gültigkeit besitzt, wird sie auf den Wert 1 gesetzt.

$$s(\lambda)_{dm,rel} = e^{-b(\lambda-300nm)} = 1 \quad (31)$$

Es erfolgt dadurch keine Gewichtung der Wellenlängen bezüglich ihrer Schädigung und es ist möglich, den Zusammenhang zwischen einwirkenden Wellenlänge und der daraus resultierenden Schädigung durch Auswertung der Farbabstandskurven zu ermitteln. Außerdem wird im Gegensatz zum normativen Verfahren nach CIE157:2004 zur Bestimmung der schädigenden Bestrahlungsstärke  $E_{dm}$  über das gesamte von der Bestrahlungsquelle gelieferte Wellenlängenspektrum integriert. So würden die Integrationsgrenzen beispielsweise für normierte D65-Tageslichtbestrahlung bei  $\lambda_{min} = 300 \text{ nm}$  und  $\lambda_{max} = 1000 \text{ nm}$  liegen.

$$E_{dm} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{e,\lambda} \cdot s(\lambda)_{dm,rel} d\lambda = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_{e,\lambda} \cdot 1 d\lambda = E_e \quad (32)$$

Berücksichtigt man die genannten Annahmen, entspricht die schädigende Bestrahlungsstärke der einwirkenden Bestrahlungsstärke  $E_e$  bzw. der Intensität  $I$ .

$$E_e \triangleq I$$

Schlussendlich wird aus der schädigenden Bestrahlung die physikalische Größe der einwirkenden Gesamtenergiedichte  $\omega_{ges}$ .

$$H_{dm} = \int_{t_0}^{t_1} E_{dm} \cdot dt = \int_0^{t_{max}} E_e dt = H_{e,ges} \quad (33)$$

$$H_{e,ges} \triangleq \omega_{ges}$$

Und die Funktion des Farbabstandes ist von der Gesamtenergiedichte abhängig:

$$\Delta E = m \cdot (1 - e^{-n \cdot \omega_{ges}}) \quad (34)$$

Unter Umständen kann es sinnvoll sein, den Farbabstand in Abhängigkeit von der Energiedichte für Teilbereiche  $\omega_{teil}$  ( $\lambda_1$  bis  $\lambda_2$ ) des tatsächlichen einwirkenden Wellenlängenspektrums darzustellen.

$$\omega_{teil} = \int_0^{t_{max}} E_{e,teil} dt = \int_0^{t_{max}} \left( \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{e,\lambda} d\lambda \right) dt \quad (35)$$

Es ist zu berücksichtigen, dass bei der Verwendung der Gesamtenergiedichte implizit davon ausgegangen wird, dass das Reziprozitätsgesetz Gültigkeit besitzt, also Intensität und Bestrahlungsdauer kumulativ sind. Wie in Kapitel 4.3.1. ausführlich beschrieben wurde, ergaben die Untersuchungen dieser Arbeit jedoch, dass das Gesetz für mineralische Buntpigmente (bei Bestrahlung mit niedrigintensiver Strahlung) nicht gültig ist. Dadurch ist die optische Strahlungswirkung - neben der Spektralfunktion - nur von der Bestrahlungsdauer abhängig. Für eine qualitative Analyse der Schädigungswirkung bietet es sich folglich an, die Farbabstandskurven in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Bestrahlungsdauer darzustellen. Zum einen können damit Farbabstandskurven verschiedener Bestrahlungsquellen besser miteinander verglichen und ausgewertet werden als wenn sie in Abhängigkeit von der Gesamtenergiedichte dargestellt werden. Zum anderen sollen auch Farbabstandskurven von bestrahlten Proben und unbestrahlten Proben miteinander verglichen werden. Dies ist wiederum nur möglich, wenn als Parameter die Zeit (der Dunkelphase) bzw. die Bestrahlungsdauer verwendet wird.

$$\Delta E = m \cdot (1 - e^{-n \cdot t}) \quad (36)$$

Für  $t \rightarrow \infty$  geht die Funktion in einen konstanten Wert über, welcher dem maximalen Farbabstand  $\Delta E_{max}$  entspricht.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta E = m = \Delta E_{max} \quad (37)$$



## Ermittelte optische Strahlungsbeständigkeit ORS der untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme

<b>Azurit</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	1 (5.500 h)	---		2 (16.500 h)	---	VII
LED kaltweiß	6	1 (5.500 h)	---		1,5 (16.000 h)	---	VIII
LED blau	5,5	1 (8.000 h)	---		1 (8.000 h)	---	VIII
LED violett/blau	0,5	0 (6.000 h)	---		1 (7.000 h)	---	VIII
unbestrahlt	---	2 (8.000 h)	---		1 (8.000 h)	---	VIII
<b>Malachit</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	> 1 (5.500 h)	---	< VIII	> 4 (16.500 h)	14.500	< VI
LED kaltweiß	6	> 2 (5.500 h)	---	< VII	1,5 (16.500 h)	---	VIII
LED blau	5,5	2 (9.000 h)	---	VII	> 1 (9.000 h)	---	< VIII
LED violett/blau	0,5	> 1 (7.000 h)	---	< VIII	> 0,5 (7.000 h)	---	< VIII
unbestrahlt	---	1 (8.000 h)	---	VIII	1 (12.500 h)	---	VIII
<b>Kobalt blau</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	3 (5.500 h)	---		> 23 (16.500 h)	3.000 h	< II b
LED kaltweiß	6	> 4 (5.500 h)	1.000 h		> 4 (16.500 h)	13.000	< VI
LED blau	5,5	1 (9.000 h)	---		3 (9.000 h)	---	VII
LED violett/blau	0,5	2 (7.000 h)	---		3 (7.000 h)	---	VII
unbestrahlt	---	3 (8.000 h)	---		1,5 (12.500 h)	---	VIII
<b>Smalte</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	> 1,5 (5.500 h)	---	< VIII	2 (16.000 h)	---	VII
LED kaltweiß	6	1 (5.500 h)	---	VIII	2,5 (16.500 h)	---	VII
LED blau	5,5	---	---	---	1 (9.000 h)	---	VIII
LED violett/blau	0,5	---	---	---	3 (7.000 h)	---	VII
unbestrahlt	---	1,5 (8.000 h)	---	VIII	1,5 (12.500 h)	---	VIII

<b>Ultramarin blau</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	3,5 (5.500 h)	---	VII	> 5 (10.500 h)	1.000 h	VI
LED kaltweiß	6	> 2 (5.500 h)	---	< VII	2 (15.000 h)	---	VII
LED blau	1,5	---	---	---	2,5 (8.000 h)	---	VII
LED violett/blau	0,5	1 (7.000 h)	---	VIII	1 (8.500 h)	---	VIII
unbestrahlt	---	0,5 (8.000 h)	---	VIII	0,5 (8.000 h)	---	VIII
<b>Ultramarin rot</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	1 (5.500 h)	---	VIII	> 2 (9.000 h)	---	< VII
LED kaltweiß	6	> 1 (5.500 h)	---	< VIII	1,5 (6.500 h)	---	VIII
LED blau	1,5	---	---	---	4 (8.000 h)	6.000 h	VI
LED violett/blau	0,5	---	---	---	1 (7.000 h)	---	< VIII
unbestrahlt	---	> 1,5 (8.000 h)	---	< VIII	> 1,5 (13.500 h)	---	< VIII
<b>Lapis Lazuli</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	2 (5.500 h)	---	VII	5 (12.500 h)	7.500 h	VI
LED kaltweiß	6	> 1 (5.500 h)	---	< VIII	3 (16.500 h)	---	VII
LED blau	5,5	2 (5.000 h)	---	VII	> 2 (5.000 h)	---	< VII
LED violett/blau	0,5	1,5 (7.500 h)	---	VIII	3 (5.000 h)	---	VII
unbestrahlt	---	1 (8.000 h)	---	VIII	1 (12.500 h)	---	VIII

<b>Auripigment</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	> 45 (5.500 h)	190 h	I a	> 22 (9.000 h)	1.200 h	< II b
D65-Tageslicht mit UV-&IR-Filter	4,5	---	---	---	> 10 (9.000 h)	650 h	< III b
LED kaltweiß	6	> 27 (5.500 h)	330 h	< II a	> 16 (14.000 h)	250 h	< III b
LED blau	1,5	---	---	---	> 11 (8.000 h)	1.400 h	< III b
LED violett/blau	0,5	> 9 (5.000 h)	800 h	< V b	> 9 (5.000 h)	2.800 h	< IV a
unbestrahlt	---	> 1 (8.000 h)	---	< VIII	> 1 (8.000 h)	---	< VIII
<b>Realgar</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	> 46 (5.500 h)	120 h	I a	> 37 (9.000 h)	220 h	< I b
D65-Tageslicht mit UV-&IR-Filter	4,5	---	---	---	> 22 (9.000 h)	220 h	< II a
LED kaltweiß	6	> 29 (5.500 h)	120 h	< II a	> 21 (14.500 h)	10 h	< II a
LED blau	1,5	---	---	---	> 16,5 (8.000 h)	260 h	< III b
LED violett/blau	0,5	> 16 (5.000 h)	440 h	< III b	> 20 (5.000 h)	460 h	< II b
unbestrahlt	---	>1,5 (8.000 h)	---	< VIII	> 1,5 (8.000 h)	---	< VIII

<b>Bleizinn Gelb I</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	> 2,5 (5.500 h)	---	< VII	> 10 (9.000 h)	650 h	< III b
D65-Tageslicht mit UV-&IR-Filter	4,5	---	---	---	> 7 (9.000 h)	850 h	< IV a
LED kaltweiß	6	> 2 (5.500 h)	---	< VII	> 12 (17.500 h)	1.100 h	< III b
LED blau	5,5	4 (7.000 h)	5.900 h	VI	> 4,5 (7.000 h)	2.200 h	< V a
LED violett/blau	0,5	1 (6.500 h)	---	VIII	> 3 (6.500 h)	---	< VII
unbestrahlt	---	1 (8.000 h)	---	VIII	> 1,5 (8.000 h)	---	< VIII
<b>Mennige</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	3 (5.500 h)	---		13 (17.500 h)	45 h	
LED kaltweiß	6	> 2 (5.500 h)	---		5 (16.500 h)	1.700 h	
LED blau	1,5	---	---		5 (9.500 h)	1.900 h	
LED violett/blau	0,5	> 2 (6.500 h)	---		8 (6.500 h)	220 h	
unbestrahlt	---	3 (8.000 h)	---		3,5 (12.500 h)	---	
<b>Zinnober</b>							
Bestrahlungsart	Intensität in W/m <sup>2</sup>	Ohne Bindemittel			4%-Hydroxypropylcellulose		
		$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS	$\Delta E_{\max}(t_{\max})$	$t_{th}$	ORS
D65-Tageslicht	18	> 11 (5.500 h)	1.300 h	< III b	> 22 (17.500 h)	3.100 h	< II b
LED kaltweiß	6	> 3 (5.500 h)	---	< VII	> 6 (17.500 h)	12.200 h	< V b
LED blau	5,5	> 3 (7.000 h)	---	< VII	> 6 (7.000 h)	6.400 h	< V b
LED violett/blau	0,5	1,5 (7.000 h)	---	VIII	> 0,5 (7.500 h)	---	< VIII
unbestrahlt	---	1,5 (8.000 h)	---	VIII	> 1 (12.500 h)	---	< VIII

Tabelle 28, Aus den gemessenen Farbabstandwerten ermittelte Kurvenparameter (gerundet): maximale Farbabstand  $\Delta E_{\max}$  (mit maximaler Bestrahlungsdauer  $t_{\max}$ ), die schädigende Bestrahlungsdauer  $t_{th}$  und die daraus resultierende optische Strahlungsbeständigkeit ORS. Graumarkierte Felder kennzeichnen Fälle für die keine optische Strahlungsbeständigkeit bestimmt werden konnte, da der maximale Farbabstand der unbestrahlten Probe  $\Delta E_{\max,unbestrahlt} \geq 2$  beträgt.

## Ermittelte Farbveränderung der untersuchten Pigment-(Bindemittel-)Systeme im CIE-Lab-Farbraum

Bestrahlungsart \ Pigment ohne BM	D65	D65 mit UV-&IR-Schutzfolie	LED kaltweiß	LED blau	LED violett/blau	unbestrahlt
Azurit		---		---		Gelb
		---		---		leichte Aufhellung
Malachit		---	Magenta	Violett		
		---	geringe Aufhellung	geringe Dunklung		
Kobalt blau	Grün	---	Grün		Grün	Violett
	keine	---	keine		keine	geringe Aufhellung
Smalte		---		---	---	
		---		---	---	
Ultramarin blau	Türkis	---	Grün	---		
	geringe Aufhellung	---	geringe Aufhellung	---		
Ultramarin rot		---		---	---	
		---		---	---	
Lapis Lazuli	Violett	---		Violett		
	keine	---		keine		
Auripigment	Blau	---	Blau	---	Blau	
	mittlere Aufhellung	---	leichte Aufhellung	---	leichte Aufhellung	
Realgar	Blau	---	Blau	---	Blau	
	starke Aufhellung	---	starke Aufhellung	---	mittlere Aufhellung	
Bleizinn gelb I	Violett	---	Violett	Violett		
	geringe Dunklung	---	geringe Dunklung	keine		
Mennige	Orange	---	Orange	---	Orange	Violett
	geringe Aufhellung	---	keine	---	keine	leichte Aufhellung
Zinnober	Türkis	---	Türkis	Türkis		
	mittlere Dunklung	---	leichte Dunklung	leichte Dunklung		

Tabelle 29, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) der untersuchten Pigmente ohne Bindemittel zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden.

Bestrahlungsart Pigment in 4%-HpC	D65	D65 mit UV-&IR- Schutzfolie	LED kaltweiß	LED blau	LED violett/blau	unbestrahlt
Azurit	Gelb	---				
	geringe Aufhellung	---				
Malachit	Gelb/Orange	---				
	leichte Aufhellung	---				
Kobalt blau	Türkis	---	Grün	Grün	Grün	
	starke Aufhellung	---	mittlere Aufhellung	keine	leichte Aufhellung	
Smalte	Violett	---	Violett		Violett	
	geringe Aufhellung	---	geringe Aufhellung		leichte Dunklung	
Ultramarin blau	Grün	---	Türkis	Grün		
	leichte Aufhellung	---	geringe Aufhellung	keine		
Ultramarin rot	Türkis	---		Türkis		
	geringe Aufhellung	---		mittlere Dunklung		
Lapis Lazuli	Violett	---	Violett	Violett	Violett	
	leichte Aufhellung	---	leichte Aufhellung	geringe Aufhellung	mittlere Aufhellung	
Auripigment	Blau	Blau	blau	Blau	Blau	
	mittlere Aufhellung	leichte Aufhellung	mittlere Aufhellung	starke Aufhellung	leichte Aufhellung	
Realgar	Blau	Blau	Blau	Blau	Blau	
	mittlere Aufhellung	starke Aufhellung	starke Aufhellung	starke Aufhellung	starke Aufhellung	
Bleizinn gelb I	Blau	Blau	Blau	Blau	Violett	
	leichte Aufhellung	leichte Aufhellung	leichte Aufhellung	mittlere Dunklung	geringe Dunklung	
Mennige	Blau	---	Orange	Gelb	Gelb	Orange
	leichte Dunklung	---	leichte Aufhellung	geringe Aufhellung	mittlere Aufhellung	leichte Aufhellung
Zinnober	Türkis	---	Türkis	Türkis		
	starke Dunklung	---	leichte Dunklung	keine		

Tabelle 30, Buntheitsänderung und Helligkeitsverschiebung (nach Tabelle 11) der untersuchten Pigmente in 4%-Hydroxypropylcellulose zwischen Ursprungszustand und dem Zustand bei der letzten Messung. Liegt eine optische Strahlungsbeständigkeit von ORS = VIII (keine Farbveränderung) vor, werden die Felder grau gekennzeichnet. Gestrichelte Felder zeigen an, dass mit dieser Bestrahlungsart keine Versuche durchgeführt wurden.

## Gemessene Ramanpeaks

Mennige						
	ohne Bindemittel (Literaturangaben)			ohne Bindemittel (gemessene Werte)		
	unbestrahlt 0 h			unbestrahlt 0 h	LED kw 6.400 h	D65 6.400 h
Anregungs- wellenlänge	[116] 632,8 nm	[117] 647,1 nm	[96] 647,1 nm	633 nm	633 nm	633 nm
<b>Mennige</b> (orange) Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	---	54 m	---	---	---	---
	---	65 w	---	62 m	62 m	62 m
	---	86 vw	---	84 w	84 w	84 w
	122 vs	122 vs	121 vs	<b>120 vs</b>	<b>120 vs</b>	<b>120 vs</b>
	149 m	152 w	152 m	150 m	150 m	150 m
	223 w	225 vw	223 w	222 m	222 m	222 m
	---	---	232 w	232 vw (sh)	232 vw (sh)	232 vw (sh)
	313 w	313 vw	313 w	313 w	313 w	313 w
	340 vw	---	---	---	---	---
	390 w	391 w	391 w	389 m	389 m	389 m
	480 vw	---	477 w	479 w	479 w	479 w
	548 vs	549 s	549 s	<b>548 vs</b>	<b>548 vs</b>	<b>548 vs</b>
<b>Massicotit</b> (gelb) PbO	---	52 vw	---	---	---	---
	---	77 w	---	---	---	---
	---	88 m	87 s	---	---	---
	143 vs	143 vs	144 vvs	---	---	---
	---	---	171 sh	---	---	---
	---	---	217 vw	---	---	---
	289 s	289 m	289 s	---	---	---
	385 w	385 w	385 w	---	---	---
	---	---	424 w	---	---	---
<b>Lithargit</b> (rot) PbO	---	82 m	81 s	---	---	---
	145 vs	147 vs	147 vvs	---	---	---
	285 vw	---	---	---	---	---
	---	---	322 vw	---	---	---
	336 w	339 w(br)	338 s	---	---	---
<b>zusätzliche Peaks</b>				30 w	30 w	30 w
				51 m	51 m	51 m
				69 w	69 w	69 w
				162 vvw	162 vvw	162 vvw
				455 vvw	455 vvw	455 vvw

	ohne Bindemittel (Literaturangaben)			in 4%-Hydroxypropylcellulose (gemessene Werte)			
	unbestrahlt 0 h			unbestrahlt 0 h	LED kw 12.400 h	D65 12.400 h	Xenon 1.000 h
Anregungs- wellenlänge	[116] 632,8 nm	[117] 647,1 nm	[96] 647,1 nm	633 nm	633 nm	633 nm	633 nm
<b>Mennige</b> (orange) Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	---	54 m	---	---	---	---	---
	---	65 w	---	62 m	62 m	62 m	62 m
	---	86 vw	---	84 vw	84 vw	84 vw	84 vw
	122 vs	122 vs	121 vs	<b>120 vs</b>	<b>120 vs</b>	<b>120 vs</b>	<b>120 vs</b>
	149 m	152 w	152 m	150 m	150 m	150 m	150 m
	223 w	225 vw	223 w	222 w	222 w	222 w	222 w
	---	---	232 w	232 vvw (sh)	232 vvw (sh)	232 vvw (sh)	232 vvw (sh)
	313 w	313 vw	313 w	313 w	313 w	313 w	313 w
	340 vw	---	---	---	---	---	---
	390 w	391 w	391 w	389 w	389 w	389 w	389 w
	480 vw	---	477 w	479 vw	479 vw	479 vw	479 vw
	548 vs	549 s	549 s	<b>548 s</b>	<b>548 s</b>	<b>548 s</b>	<b>548 s</b>
<b>Massicotit</b> (gelb) PbO	---	52 vw	---	51 w	51 w	51 w	51 w
	---	77 w	---	---	---	---	---
	---	88 m	87 s	---	---	---	---
	143 vs	143 vs	144 vvs	---	---	---	---
	---	---	171 sh	---	---	---	---
	---	---	217 vw	---	---	---	---
	289 s	289 m	289 s	---	---	---	---
	385 w	385 w	385 w	---	---	---	---
	---	---	424 w	---	---	---	---
<b>Lithargit</b> (rot) PbO	---	82 m	81 s	---	---	---	---
	145 vs	147 vs	147 vvs	---	---	---	---
	285 vw	---	---	---	---	---	---
	---	---	322 vw	---	---	---	---
	336 w	339 w(br)	338 s	---	---	---	---
<b>zusätzliche Peaks</b>				30 vw	30 vw	30 vw	30 vw
				69 w	69 w	69 w	69 w
				162 vw	162 vw	162 vw	162 vw
				455 vvw	455 vvw	455 vvw	455 vvw

Tabelle 31, Literaturwerte und gemessene Ramanpeaks von Mennige ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose für verschiedene Bestrahlungsarten und Bestrahlungszeiten. Fett markiert sind starke (s) und sehr starke (vs) Peaks.



Bleizinn Gelb I							
ohne Bindemittel (Literaturangaben)		ohne Bindemittel (gemessene Werte)			in 4%-Hydroxypropylcellulose (gemessene Werte)		
unbestrahlt 0h		unbestrahlt 0 h	LED kw 5.400 h	D65 5.400 h	unbestrahlt 0 h	LED kw 10.500 h	D65 5.400 h
<b>Bleizinn Gelb I</b> (gelb) [117] [118] [96]	58 w	58 vw	58 vw	58 vw	58 vw	58 vw	58 vw
	81 m	80 m	81 m	80 m	80 m	80 m	80 m
	113 w	111 vw	113 vw	113 vw	111 vw	111 vw	111 vw
	129 vs	<b>129 vs</b>	<b>129 vs</b>	<b>129 vs</b>	<b>129 vs</b>	<b>129 vs</b>	<b>129 vs</b>
	196 s	196 m	197 m	197 m	196 m	196 m	196 m
	275 w(br)	274 w(br)	275 w(br)	275 w(br)	274 w(br)	274 w(sh)	274 w(sh)
	291 w	291 w	292 w	292 w	291 w	291 w	291 w
	303 w	303 vw	304 vw	304 vw	303 vw	303 vw (sh)	303 vw (sh)
	379 w	379 vw (br)	380 vw	380 vw	379 vw (br)	379 vw (br)	379 vw (br)
	457 m	457 w	457 w	457 w	457 w	457 w	457 w
<b>zusätzliche Peaks</b>		---	---	---	---	<b>85 vw (sh)</b>	<b>85 vw (sh)</b>
		95 vw	95 vw	95 vw	95 vw	95 vw	95 vw
		146 vw	146 vw	146 w	146 vw	<b>146 s</b>	<b>146 s</b>
		---	---	212 vw (br)	---	213 w (br)	213 vw (br)
		---	---	---	---	<b>320 vvw (br)</b>	<b>320 vvw (br)</b>
		---	---	---	---	<b>347 vw (br)</b>	<b>347 vw (br)</b>

Tabelle 32, Literaturwerte und gemessene Ramanpeaks des Bleizinn Gelb I ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose für verschiedene Bestrahlungsarten und Bestrahlungszeiten. Blau markiert sind zusätzliche Peaks, welche nur in dem Pigment-Bindemittel-Proben gefunden wurden. Fett markiert sind starke (s) und sehr starke (vs) Peaks.

Realgar							
ohne Bindemittel (Literaturangaben)		ohne Bindemittel (gemessene Werte)			in 4%-Hydroxypropylcellulose (gemessene Werte)		
unbestrahlt 0 h		unbestrahlt 0 h	LED kaltweiß 4.500 h	D65 4.500 h	unbestrahlt	LED kaltweiß 8.500 h	D65 8.500 h
<b>Realgar</b>	148	---	---	---	---	---	147 sh, m
(rot)	177	179 vw	---	---	---	---	---
$\alpha$ -As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	184	---	---	---	184 w	---	---
[114]	194	---	---	---	---	---	---
	221	---	---	220/221 w	---	---	---
	322	---	---	---	---	---	---
	341	---	---	---	---	---	---
	353	<b>356/357 vs</b>	---	---	<b>353 / 354 vs</b>	---	---
	368	---	---	---	---	---	---
	403	---	---	---	---	---	---
<b>Arsenolith</b>	89	---	---	---	---	---	---
(weiß)	184 / 182	183 / 181 vw	182 vw	---	---	---	183 w
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	228	---	---	---	---	---	---
[119] / [120]	268 / 266	---	---	<b>268 s</b>	---	---	268 m
	327	326 vw	---	---	---	---	---
	370	---	---	<b>370 vs</b>	---	---	---
	415	---	---	---	---	---	---
	443	---	---	---	---	---	---
	472	---	<b>473 s</b>	471 w	---	---	471 m
	511	---	---	---	---	---	---
	536	---	---	---	---	---	---
	561	---	560 w	561 m	---	---	560 w
	598	---	---	---	---	---	---
	687	---	---	---	---	---	---
	760	---	---	---	---	---	---
	781	---	781 vw	781 w	---	---	---
	828	---	---	---	---	---	---
	1049	---	---	---	---	---	---

<b>x-Phase</b> (orange)  $\text{As}_4\text{S}_5$ [111]	166 w	---	---	---	---	---	---
	186 m	---	---	---	---	188 vw	---
	193 sh, m	---	---	---	---	---	---
	202 vw	---	202 w	---	201 w	202 vw	201 vw
	218 ms	---	<b>219 s</b>	---	---	---	---
	234 m	---	---	234 w	234 br, m	---	235 sh, m
	314 sh, w	---	313 sh, w	---	---	---	---
	331 sh, m	---	---	---	---	---	---
	343 s	---	---	---	---	---	---
	352 s	---	---	---	---	---	---
	361 vs	---	---	---	---	---	---
377 sh, m	---	---	---	---	379 sh, m	---	
<b>Pararealgar</b> (gelb)  $\text{As}_4\text{S}_4$ [94]	173 w	---	170 w	---	---	173 vw	---
	197 m	---	---	---	---	---	---
	203 m	203 m	---	---	---	---	---
	222 sh, w	222 sh, vw	---	221 w	222 sh, m	220 sh, w	<b>221 vs</b>
	230 vs	---	---	---	---	232 s	---
	236 vs	237 br, w	---	---	---	---	---
	274 w	---	---	---	274 w	273 m	273 sh, w
	318 m	<b>312 s</b>	---	---	---	317 br, m	---
	332 vs	---	334 m	---	---	333 tm	---
	345 vs	---	346 m	---	---	344 m	345 sh, m/br
	363 m	---	---	---	---	362 m	---
	369 m	---	368 m	---	---	---	---
	384 w	384 m	---	---	---	---	<b>369 s</b>
<b>zusätzliche</b> <b>Peaks</b>		71 w	---	---	69 vw	---	---
		---	84 m	<b>85 s</b>	---	---	---
		107 w	---	---	106 vw	---	---
		---	116 vw	---	---	116 vw	---
		137 w	---	---	136 w	---	---
		<b>155 s</b>	151 vw	153 w	155 vw	153 vw	<b>153 s</b>
		<b>293 s</b>	---	---	293 w	---	---
		---	---	---	310 vw	---	---
	437 vw	437 vw	---	---	---	437 vw	

Tabelle 33, Literaturwerte und gemessene Ramanpeaks des Realgars ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose und seiner Degradationsprodukte für verschiedene Bestrahlungsarten und Bestrahlungszeiten. Fett markiert sind starke (s) und sehr starke (vs) Peaks.

Auripigment							
ohne Bindemittel (Literaturangaben)		ohne Bindemittel (gemessene Werte)			in 4%-Hydroxypropylcellulose (gemessene Werte)		
unbestrahlt 0 h		unbestrahlt 0 h	LED kw 4.500 h	D65 4.500 h	unbestrahlt 0 h	LED kw 8.500 h	D65 8.500 h
<b>Auripigment</b> (gelb) As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [111]	135 m	136 w	138 w	137 w	136 w	136 w	137 w
	154 m	156 m	156 m	156 m	154 w	155 w	154 w
	180 / 179 w	181 vw	180 vw	181 w	179 w	180 w	---
	202 m	203 w	204 m	205 m	202 w	202 w	202 w
	294 m / 292 s	294 m	<b>299 s</b>	<b>293 s</b>	292 w	292 m	293 m
	310/309 s	<b>311 s</b>	<b>311 s</b>	<b>311 s</b>	<b>311 s</b>	310 m	311 m
	325	---	---	---	---	325 sh	---
	355 / 353 vs	<b>355 vs</b>	<b>355 vs</b>	<b>355 vs</b>	<b>354 vs</b>	<b>354 vs</b>	<b>353 vs</b>
	381 / 382 sh, m	383 w	384 w	384 m	382 w	383 w	383 w
<b>Arsenolith</b> (weiß) As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> [119] / [120]	89	---	85 vw	86 w	---	85 vw	85 s
	184 / 182	---	---	---	---	---	183 w
	228	---	---	---	---	---	---
	268 / 266	---	268 vw	268 w	---	268 vw	<b>268 s</b>
	327	---	---	---	---	---	---
	370	---	370 vw	<b>370 s</b>	---	369 m	<b>369 vs</b>
	415	---	---	---	---	---	---
	443	---	---	---	---	---	---
	472	---	---	470 vw	---	---	470 w
	511	---	---	---	---	---	---
	536	---	---	---	---	---	---
	561	---	---	561 w	---	---	559 m
	598	---	---	---	---	---	---
	687	---	---	---	---	---	---
	760	---	---	---	---	---	---
	781	---	---	781 vw	---	---	781 vw
828	---	---	---	---	---	---	
<b>zusätzliche Peaks</b>		70 vw	70 vw	72 vw	69 w	69 w	---
		107 vw	107 vw	107 vw	105 w	105 w	106 vw
		---	---	---	---	---	221 w
		---	---	---	---	---	360 sh
		---	400 vw	399 vw	400 vw	399 vw	400 vw

Tabelle 34, Literaturwerte und gemessene Ramanpeaks des Auripigments ohne Bindemittel und in 4%-Hydroxypropylcellulose und seiner Degradationsprodukte für verschiedene Bestrahlungsarten und Bestrahlungszeiten. Fett markiert sind starke (s) und sehr starke (vs) Peaks.

## EDX-Messungen der untersuchten Pigmente

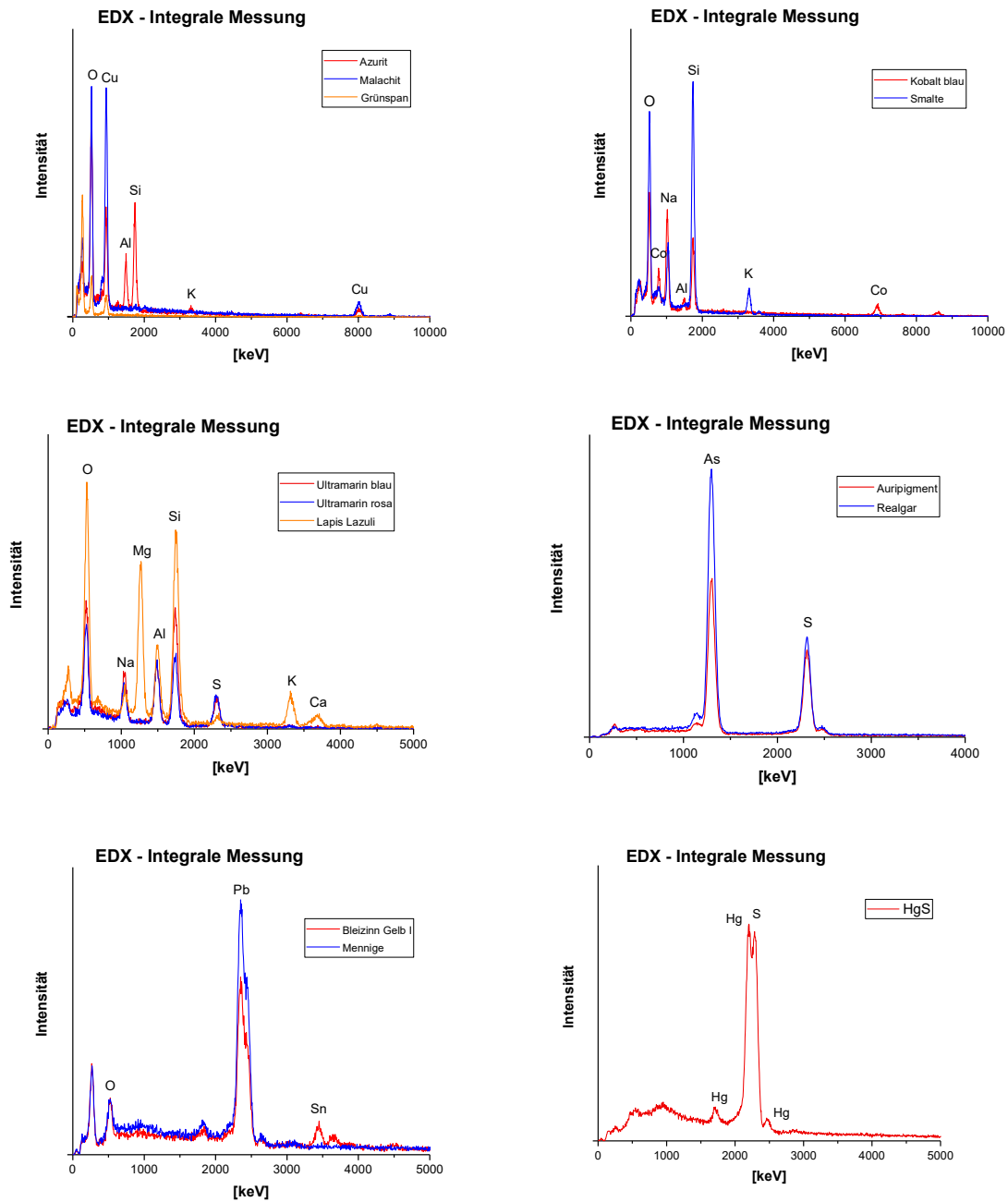


Abbildung 60, EDX-Spektren (integrale Messung) für die untersuchten Pigmente zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung.

## BSE-Aufnahmen der untersuchten Pigmente

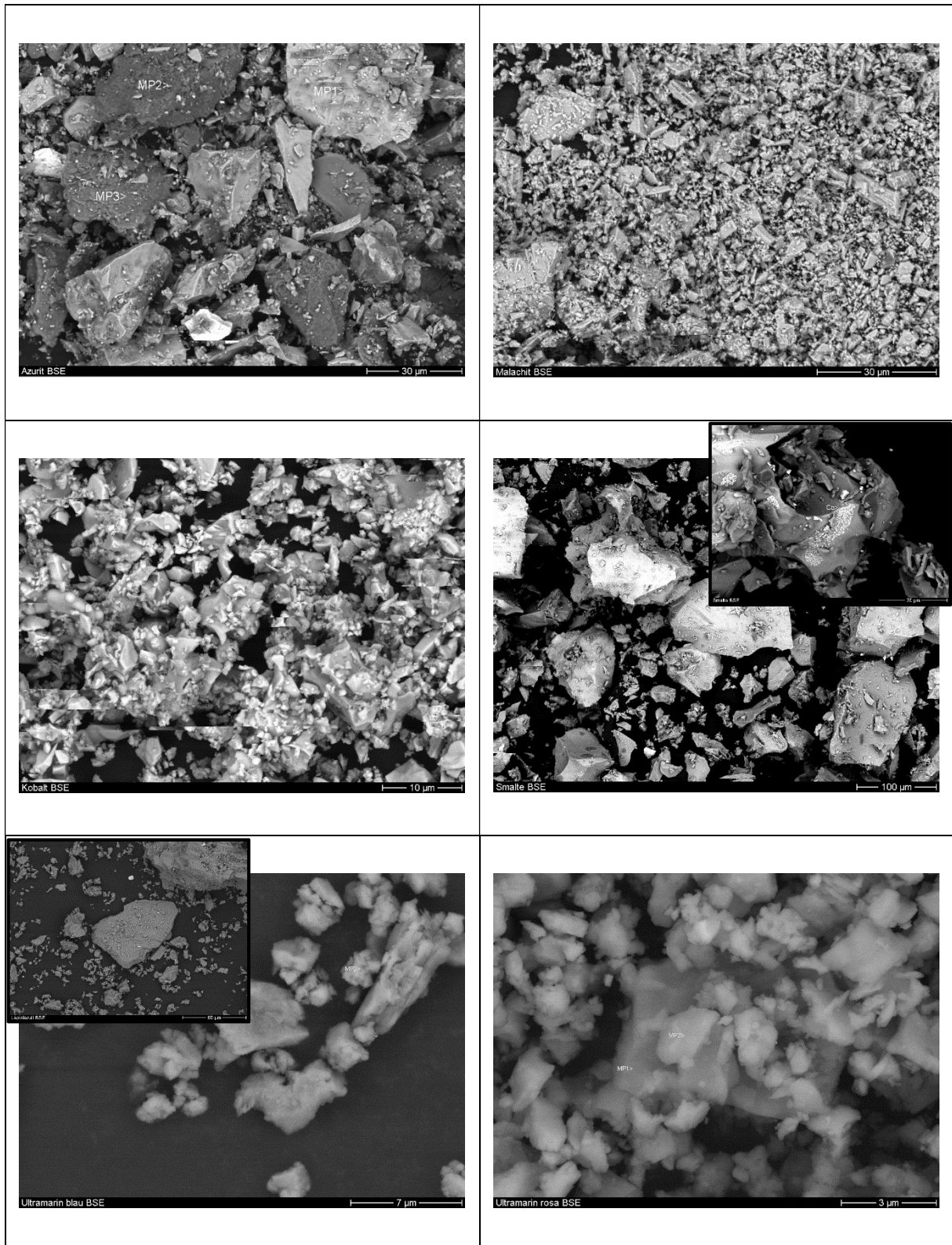


Abbildung 61, BSE-Aufnahmen mit dem energiedispersiven Röntgenspektroskop (v. l. n. r.): (o.) Azurit und Malachit, (m.) Kobalt blau und Smalte, (u.) Ultramarin blau und Ultramarin rot.

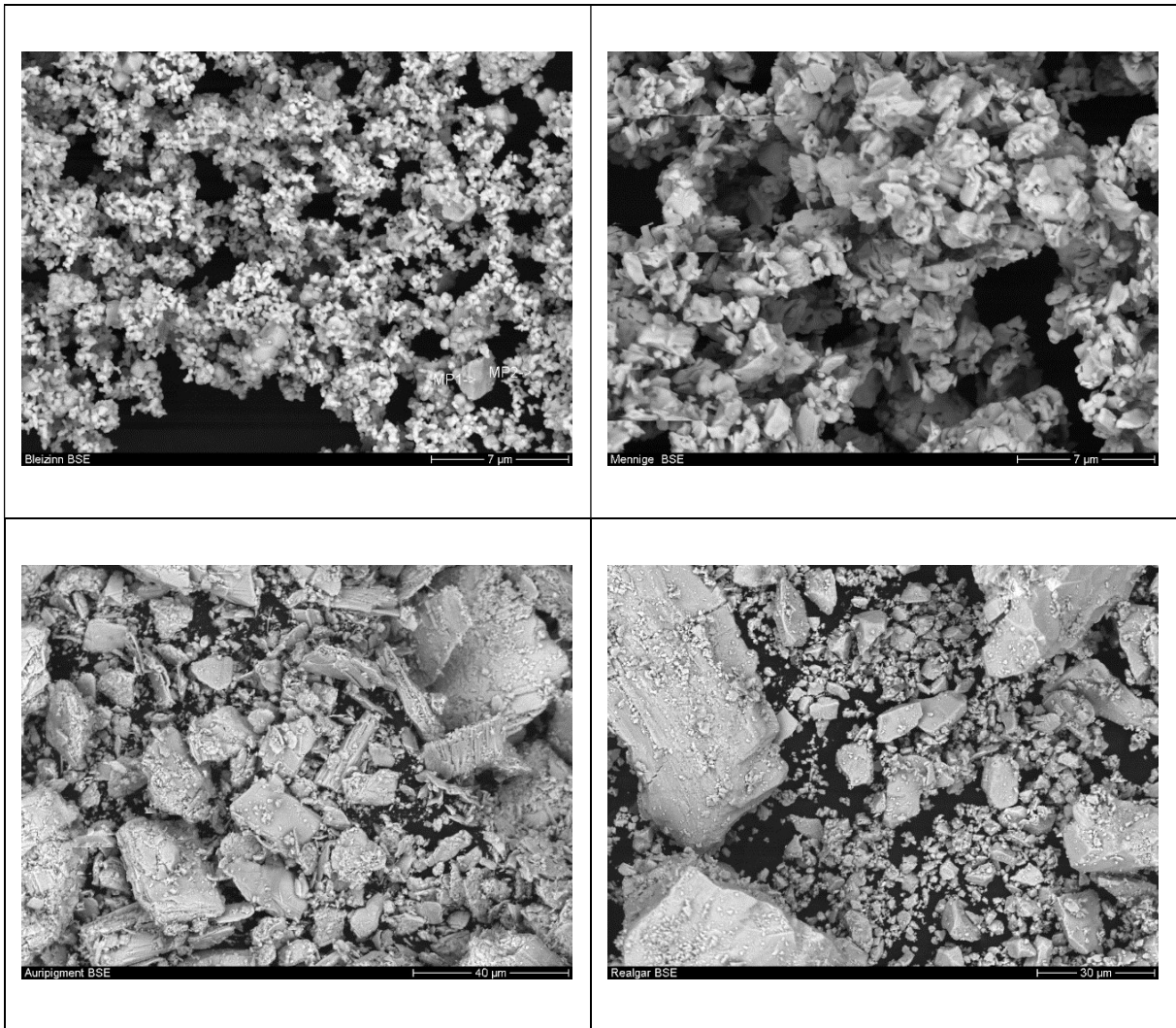


Abbildung 62, BSE-Aufnahmen mit dem energiedispersiven Röntgenspektroskop (v .l. n .r.): (o.) Bleizinn Gelb I und Mennige, (u.) Auripigment und Realgar.

## Danksagung

Die Dissertation wurde von Privatdoz. Dr. Hartmut Leipner, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften (IZM) der Martin - Luther - Universität in Halle, betreut. Für die Möglichkeit, meine experimentellen Versuche am IZM in Halle durchführen zu können, sowie für die Begleitung und Betreuung der Arbeit möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Auch möchte ich einen besonderen Dank an Prof. Dr. Sven Steinbach von der Fachhochschule Erfurt (Fakultät Gebäudetechnik und Informatik, Fachbereich Gebäude- und Energietechnik) aussprechen, der mich all die Jahre auf allen Ebenen mit viel Engagement unterstützt und gefördert hat.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften in Halle, Herrn Dr. Frank Heyroth, Herrn Dr. Bodo Fuhrmann; Herrn Schlenker und Herrn Frank Syrowatka für ihre Hilfsbereitschaft und tatkräftige Unterstützung während meiner experimentellen Arbeiten.

Des Weiteren ergeht Dank an Dr. Stefan Schweizer, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Institut für Physik, Fachgruppe Mikrostrukturbasiertes Materialdesign) für seine Einweisung in die Ramanspektroskopie sowie Herrn Frank Mucha, Fachhochschule Erfurt (Fakultät Bauingenieurwesen und Konservierung/Restaurierung, Fachbereich Konservierung und Restaurierung), der mir die Durchführung von Strahlungsexperimenten an der Fachhochschule Erfurt ermöglichte.

Ganz besonders danken möchte ich auch meinen Kollegen an der Hochschule Anhalt in Dessau und der Fachhochschule Erfurt, Carolin Schulze, Stephan Jörchel und Christian Pfützte, die für all meine Anliegen ein offenes Ohr hatten und nicht nur das Arbeiten schöner machten.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau Maruchi Yoshida und Herrn Rolf Sandner für hilfreiche Anstöße zur Entwicklung des Promotionsthemas. Alle jenen, die nicht namentlich erwähnt wurden, die jedoch durch ihre Unterstützung zur Verwirklichung dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenso danken.



## Lebenslauf

Name Charlotte Verena Feneis  
Geburtsdatum 06.09.1986  
Geburtsort München

### Studium

2005 - 2011 Studium Diplom Physik  
an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (Erlangen)

2012 - 2014 Aufbaustudium Master Denkmalpflege als Kooperationsstudiengang  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Halle) und  
der Hochschule Anhalt (Dessau)

### Berufstätigkeit

Seit 2019 Laboringenieurin Thermodynamik  
Fakultät: Gebäudetechnik und Informatik  
Fachrichtung: Gebäude- und Energietechnik  
an der Fachhochschule Erfurt

Seit 2017 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Professur Energetische Bewertung  
Fakultät: Gebäudetechnik und Informatik  
Fachrichtung: Gebäude- und Energietechnik  
an der Fachhochschule Erfurt

2014 - 2017 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet Bauklimatik  
Fachbereich: Architektur, Facility Management und Geoinformation  
an der Hochschule Anhalt (Dessau)

- 2013 - 2014 Wissenschaftliche Assistentin am Fachgebiet Bauklimatik  
Fachbereich: Architektur, Facility Management und Geoinformation  
an der Hochschule Anhalt (Dessau)
- 2010 - 2011 Wissenschaftliche Assistentin am Fachgebiet Geophysik und Mineralogie,  
Fachbereich: Petrologie und Geochemie Fachbereich Geo- und  
Umweltwissenschaften  
an der Ludwig-Maximilian-Universität (München)
- 2009 - 2010 Studentische Assistentin am Lehrstuhl für Physik  
an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (Erlangen)
- 2008 - 2010 Freiberufliche Tätigkeit für 3D-shape GmbH (Erlangen)

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

## Publikationen

- C. Feneis et al., *Effect of water saturation on the fragmentation threshold and tensile strength of rocks in volcanic environments*”, Posterpräsentation European Geosciences Union, Wien, 04.2011.
- B. Scheu, C. Feneis, Y. Lavallee, M.J. Heap & D.B. Dingwell, *Influence of water saturation on rock failure - Implications for volcanic environments*, American Geophysical Union, Fall Meeting, San Francisco, 2011.
- C. Feneis, *Exemplarische Untersuchungen zur schädigenden Wirkung von Licht an Baudenkmalen – am Beispiel der historischen Wandteppichmalerei der Schlosskirche Wittenberg*, Posterpräsentation 16. Nachwuchswissenschaftler Konferenz, Berlin, 04.2015.
- C. Feneis, *Exemplarische Untersuchungen zur schädigenden Wirkung von Licht an Baudenkmalen am Beispiel der historischen Wandteppichmalerei der Schlosskirche Wittenberg*, Tagungsband 16. Nachwuchswissenschaftlerkonferenz, Berlin, 04.2015.
- C. Feneis & S. Steinbach, *Schädigende Wirkungen von Licht an Baudenkmalen – am Beispiel der historischen Wandteppichmalerei der Schlosskirche Wittenberg*, Akademiker Verlag, Saarbrücken, 2016.
- C. Feneis, S. Steinbach & H. S. Leipner, *Untersuchungen zu schädigenden Wirkungen von Licht an anorganischen Buntpigmenten in Bindemittelmatrizen*, Jahresbericht CMAT, Halle/Saale, 2017.
- C. Feneis & S. Steinbach, *Untersuchungen zur Lichtschädigung an mineralischen Pigmenten – Farben im Laufe der Zeit*, Bauphysik, Heft 4, 2018.
- A. Rieche, C. Feneis & H. S. Leipner, *Untersuchungen zur schädigenden Wirkung von Licht an anorganischen Pigmenten am Beispiel von Bleioxidpigmenten*, Jahresbericht CMAT, Halle/Saale, 2018.
- C. Feneis, H. S. Leipner & S. Steinbach, *Entwicklung einer Untersuchungsmethodik zur Bewertung der schädigenden Wirkung von optischer Strahlung an mineralischen Pigmenten in Bindemittelmatrizen*, Jahresbericht CMAT, Halle/Saale, 2018.
- C. Feneis, S. Steinbach & H. S. Leipner, *Investigations of the Influence of LED Light on the Colour Stability of Mineral Pigments in Cellulose Binder*, Journal of Materials Sciences and Applications, 2019.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift