

Chemie im Altertum: die Erfindung von blauen und purpurnen Farbpigmenten

Heinz Berke*

Professor Roald Hoffmann zum 65. Geburtstag gewidmet

1. Die Welt der Farben und die antiken Blau- und Purpurpigmente

Farben faszinieren. Was die Menschen zunächst als Qualität oder Vielfalt in der Natur wahrnehmen, versuchen sie anschließend selbst herzustellen. Farben stehen daher durch Wahrnehmung und Ausdruck in besonderer Beziehung zum Menschen.^[1] Mit beiden Funktionen sind ästhetische Empfindungen verbunden, welche sich im Laufe der Menschheitsentwicklung in vielfältigen Formen als Kunst niedergeschlagen haben. Daraus resultiert, dass vor allem in frühen Zivilisationen Farbstoffe und Farbpigmente als materielle Grundlagen für Kunst sehr begehrt und geschätzt waren. In prähistorischen Kulturen und im Altertum kam der Verfügbarkeit solcher Stoffe eine zentrale Stellung zu. Zu allen Zeiten gut erhältlich waren Erdfarben, die z. B. in Höhlenmalereien Verwendung fanden, unter denen sich allerdings keine blaue Farbe befindet. Allgemein lässt sich sagen, dass die Quellen für beständige blaue Farbstoffe und insbesondere für entsprechende Pigmente im pflanzlichen, tierischen und mineralischen Bereich äußerst rar sind.

Die seltenen mineralischen Blaupigmente wurden im Altertum und auch später zum großen Teil aus nur schwer abbaubaren Lagerstätten gewonnen. Der dadurch bedingte Mangel an beständigem Blau konnte erst im 19. Jahrhundert mit der chemischen Massenproduktion von Farbstoffen behoben werden. Es war vermutlich diese Mangelsituation, die den blauen Pigmenten in der Antike eine hohe ideelle und materielle Wertschätzung verschaffte. Das wahrscheinlich erste mineralische Blaupigment, das wirklich stabil war und das sich die Menschheit zu eigen machen konnte, ist als Lapis Lazuli bekannt $[(\text{Na,Ca})_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{S}_2\text{O}_7)]$; S_3^- - oder S_2^- -Farbzentren in Sodalith-Käfigen.^[2] Dieser edle Stein konnte in der Antike nur im heutigen Afghanistan abgebaut werden. Der Bedarf an blauem Pigment wurde darüber hinaus auch

durch das häufiger vorkommende, allerdings wenig beständige Mineral Azurit, ein basisches Kupfercarbonat, gedeckt. Azurit lässt sich z. B. in den Farbschichten chinesischer Kunstobjekte der vorchristlichen Zeit nachweisen. Darüber hinaus konnte man in vorchristlicher Zeit durch Zusätze von Cobaltmineralien Blaufärbungen von Glasuren und Gläsern erzeugen. So enthalten die blauen Kachelglasuren des Ištar-Tors von Babylon^[3] erhebliche Anteile an Cobalt. In geringem Umfang scheint auch Smalte, ein Cobaltaluminiumspinell, im antiken Ägypten Verwendung gefunden zu haben.^[4]

Die vorindustriell genutzten Blaupigmente konnten aus unterschiedlichen Gründen nicht breit angewendet werden, was offensichtlich in vielen Zivilisationen Auslöser für die Suche nach Verfahren war, mit denen sich ein haltbares Blau herstellen lässt. Hierzu zählt auch das von indianischen Kulturen genutzte Maya-Blau,^[5] welches auf dem Indigofarbstoff basierte und durch Intercalation in Tone stabilisiert wurde.

Das Bemühen, die Verfügbarkeit und darüber hinaus auch die Qualität von Blaupigmenten durch eigene Herstellung zu verbessern, lässt sich schon im alten Ägypten nachweisen, und zwar bereits in prädynastischer Zeit (vor über 5200 Jahren).^[6] Damals schuf man ein Pigment, welches heute als Ägyptisch Blau bezeichnet wird und einer chemischen Verbindung der Zusammensetzung $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ entspricht.^[7–13] Dies bezeugen jedenfalls erste Spuren an Kunstgegenständen, zu denen die Täfelchen eines Olivenölbehälters gehören. Mit diesen Täfelchen wurde die Qualität des Öls zertifiziert, welches durch Gott Isset gesegnet war (3600 v. Chr.). In den späteren Jahrtausenden der ägyptischen Zivilisation(en) wurde Ägyptisch Blau in großem Umfang genutzt. Die Hochzeit seiner Anwendung lag vermutlich in der Periode des Neuen Reiches (1580–1085 v. Chr.), welche wahrscheinlich überhaupt die produktivste Periode künstlerischen Schaffens im alten Ägypten gewesen ist. Zu den bemerkenswerten Zeugnissen dieser Zeit gehören die Krone der Nofretete und die Talatatsteine des Tempels ihres Gatten Echnaton, die beide mit Ägyptisch Blau bemalt sind.^[6, 14]

Bereits vor dem Zusammenbruch des ägyptischen Reiches fand Ägyptisch Blau Eingang in die griechischen und römischen Kulturkreise.^[9] Auch in den Zivilisationen des Zweistromlandes und im Bereich des heutigen Iran lässt sich

[*] Prof. Dr. H. Berke
Anorganisch-chemisches Institut
Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-635-6802
E-mail: hberke@aci.unizh.ch

seine weite Verbreitung nachweisen. Unter den Römern wurde das Pigment zur Handelsware. So veröffentlichte der römische Architekt Vitruvius in seinem legendären Werk *De Architectura* (24 n. Chr.) eine Rezeptur für Ägyptisch Blau (bei den Römern als *caeruleus* bezeichnet), und er hat darüber hinaus dessen Herstellung in Fabriken erwähnt. Mit dem Ende der Römerzeit ging das Wissen um die Herstellung von Ägyptisch Blau verloren.

Blaupigmente spielten auch in China eine große Rolle. Der Bedarf an mineralischem Blau wurde im Wesentlichen durch das erwähnte Azurit und durch Cobaltoxid (in Glasuren und Gläsern) gedeckt. Das in China relativ häufige Mineral Azurit wurde vor allem für die Kupfergewinnung und die Herstellung wichtiger Kupferlegierungen abgebaut.^[15] Da Azurit relativ instabil ist und die Blaufärbung mit Cobaltoxid auf spezielle Anwendungsbereiche beschränkt war, gab es auch im antiken China kein universell einsetzbares Blaumineral, was offensichtlich ebenfalls ausreichender Antrieb für die Suche nach einer technisch-chemischen Eigenproduktion von Blaupigmenten mit möglicherweise verbesserten Eigenschaften war. Die Antworten Chinas heißen Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur, welche auch als Han Blau bzw. Han Purpur bezeichnet werden.^[16] Diese Pigmente enthalten im Unterschied zu Ägyptisch Blau Barium als höheres homologes Element zu Calcium^[8, 17, 18] und sind eigenständige chemische Verbindungen der Zusammensetzung $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ^[19] bzw. $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$.^[20]

Die bisher untersuchten Proben stammen von blauen oder purpurnen achteckigen Farbstäben, die als Basis für die Malerei vermutlich eine Handelsform waren.^[16, 18] Darüber hinaus fand man Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur in der Bemalung der Terracotta-Armee (Abbildung 1)^[6, 14, 18, 21] und bei Einfärbungen in Gläsern.^[22] Einige Datierungen gehen zurück bis in die „Zeit der kämpfenden Staaten“ (479–221 v. Chr.). Am häufigsten wurde das Blau und Purpur in der Qin- und Han-Dynastie (221 v.–220 n. Chr.) genutzt.^[16, 21] Eine spätere Verwendung ist bislang nicht gesichert.

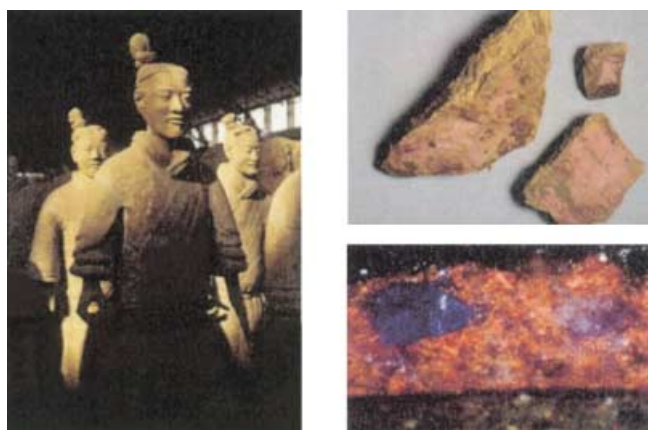


Abbildung 1. Links: Bild einer Figur der Terracotta-Armee in Xian, China. Rechts oben: Fragmente der purpurnen Hosen eines Terracotta-Soldaten (Fragmente 003-92); rechts unten: mikroskopische Aufnahme (500-fache Vergrößerung) der Pigmentschicht dieser Fragmente. Der gezeigte Ausschnitt hat eine horizontale Ausdehnung von 0,22 mm. Die Pigmentschicht enthält Körner von Chinesisch Purpur und Zinnober. Unter der Pigmentschicht erkennt man eine dunkle Lackschicht, darunter den Ton.

2. Drei Pigmente – eine Chemie

Ägyptisch Blau, Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur sind als Erdalkalimetallkupfersilicate chemisch verwandte Verbindungen. Proben dieser Verbindungen sind in Abbildung 2 gezeigt. Ägyptisch und Chinesisch Blau haben sogar



Abbildung 2. Ägyptisch Blau ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, links), Chinesisch Blau ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$, Mitte) und Chinesisch Purpur ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, rechts). Bei gleichartigen Bedingungen sehen die Substanzen Ägyptisch und Chinesisch Blau sehr ähnlich aus. Dass dem hier nicht so ist, liegt an der unterschiedlichen Korngröße – bei kleiner Korngröße tritt optische Aufhellung ein. Ägyptisch Blau ist grobkristallin, während Chinesisch Blau gemahlen wurde.

die gleiche Kupfer- und Silicatzusammensetzung und die gleiche mikroskopische Struktur. Auch makroskopisch ist ihre Verwandtschaft sehr groß: Ihre Kristalle nehmen den gleichen Habitus an,^[7, 17] und ihre Strukturen weisen Viererringe aus eckenverknüpften SiO_4 -Einheiten auf, die durch Sauerstoffbrücken zu Schichten verknüpft sind, und zwar so, dass Achtringe entstehen.^[6, 19] Diesem Verknüpfungsmuster ist eine Wellung überlagert (Abbildung 3). Endständige O-Atome an den SiO_4 -Tetraedern dienen als Koordinationsstelle für

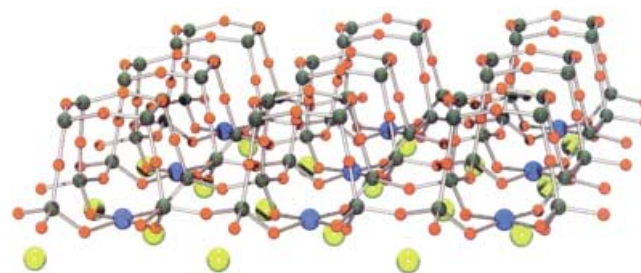


Abbildung 3. Schematische Darstellung einer gewellten Schicht von $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}$) mit den Cu^{2+} -Ionen (blau) in quadratisch-planarer Umgebung. Die Koordinationssphäre der M^{2+} -Ionen (gelb) wird durch Bindung mit benachbarten Schichten zur Achtfachkoordination ergänzt (O rot, Si dunkelgrün).

die Metallionen: Zwischen zwei gegenüberliegenden Viererringen ist jeweils ein Cu^{2+} -Ion in quadratisch-planarer Umgebung eingelagert. Durch Anordnung in Reihen wird die Hälfte der möglichen Lücken besetzt. Die andere Hälfte der Lücken nehmen die M^{2+} -Ionen (Ca^{2+} , Ba^{2+}) ein, und sie verbinden zudem jeweils zwei benachbarte Silicatschichten über Achtfachkoordination. In Ägyptisch und Chinesisch Blau befinden sich die Cu^{2+} -Ionen in nahezu identischen Umgebungen und da die Cu^{2+} -Ionen Träger der blauen Farbe

(Chromophore) sind,^[23] zeigen beide Verbindungen fast gleiche Farbeigenschaften.

Chinesisch Purpur ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) enthält formal zwei Äquivalente SiO_2 weniger als die blauen Verbindungen. Es entsteht auf dem Weg zu Chinesisch Blau und ist somit das kinetische Produkt.^[6] Obwohl Chinesisch Purpur auch eine Schichtstruktur bildet, unterscheiden sich seine Strukturmerkmale erheblich von denen der beiden Blaupigmente: Es gibt keine Kondensation zu einem ausgedehnten Silicatgerüst, sondern lediglich die Bildung von Inseln von $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ -Ringen. Diese wiederum sind durch Cu_2 -Einheiten zu einer $\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}^{4-}$ -Schicht unendlich verknüpft (Abbildung 4). Die

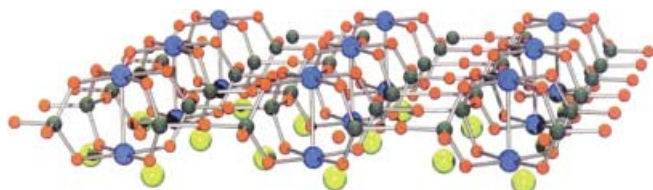
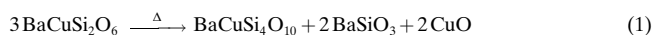


Abbildung 4. Schichtstruktur von Chinesisch Purpur, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$. Charakteristisch sind die Cu_2 -Einheiten (blau) senkrecht zur Ebene, die von vier brückenständigen SiO_2 -Einheiten aus den Silicat-Viererringen (Ba gelb, O rot, Si dunkelgrün) zusammengehalten werden.

Barium-Ionen liegen zwischen den Schichten und halten diese ähnlich wie in Chinesisch Blau zusammen. Das ungewöhnliche und einzigartige an dieser Verbindung ist die Cu-Cu-Bindung, die mit 2.73 \AA nahe an dem prototypischen Wert in Kupferacetat liegt ($\text{Cu}_2(\text{acetat})_4$, 2.64 \AA).^[6, 18, 20] Die frühen chinesischen Chemiker – ob sie bei genauerer Betrachtung wirklich als solche bezeichnet werden können, ist fraglich – waren demnach die ersten Menschen, die eine chemische Verbindung mit Metall-Metall-Bindung hervorbrachten.

Die Cu-Cu-Bindung in Chinesisch Purpur trägt erheblich zu dessen chemischer Labilität bei. Die Verbindung ist z. B. sehr säureempfindlich; sie wird nicht nur von Mineralsäuren, sondern auch von Oxalsäure angegriffen. Dieser letzte Befund spielt möglicherweise eine wichtige Rolle bei der Zerstörung von Kunstwerken durch Mikroorganismen, die Oxalate oder Oxalsäure ausscheiden.^[24] Auch ist die thermische Stabilität geringer als bei Chinesisch Blau: Bei 1200°C zersetzt sich Chinesisch Purpur innerhalb von 4 h irreversibel zu einem schwarzgrünen Glas. Es ist anzunehmen, dass dabei teilweise Chinesisch Blau gebildet wird und die in Gleichung (1) und (2) beschriebenen Vorgänge ablaufen.^[6, 18]



Chinesisch Blau verändert sich unter diesen Bedingungen nur wenig, während Ägyptisch Blau bereits bei 1000°C ^[7] in eine schwarzgrüne Masse aus Kupferoxid, Tridymit und Glas übergeht. Diese Eigenschaft ist nicht nur eine einschränkende Bedingung für die noch zu diskutierende Synthese des Pigments, da sie Temperatursteuerung bedingt, sondern erfordert auch besondere Verarbeitungstechniken für die Her-

stellung von kompakten Körpern, wie Amuletten (Abbildung 5), Rollsiegeln oder Bausteinen, aus ihm. Da der technisch einfachere Formguss ausgeschlossen war, mussten solche Körper in antiken Zeiten sehr aufwändig in mehrstufigen Sinterprozessen hergestellt werden.



Abbildung 5. Amulett mit dem Zwergengott Bes aus kompaktem Ägyptisch Blau, 24. Dynastie (Eigentum des Autors).

3. Komplexes Experimentieren

Auf der Suche nach Wegen zur Herstellung von Ägyptisch Blau, Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur in der Antike stießen die Menschen nicht nur auf die generellen Probleme, die bei chemischen Synthesen auftreten, sondern auch auf spezifische Fallstricke. Im Fall von Ägyptisch Blau war die Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien keine besondere Schwierigkeit: Kalk, Sand und ein Kupfermineral (Azurit, Malachit) oder Kupfermetall waren auch schon in antiken Zeiten gut zugänglich.^[7] Sogenannte Azuritlinsen^[25] kommen sogar in seltenen Fällen zusammen mit Kalk und Sand vor, sodass es denkbar ist, dass ein solches Dreikomponentengemisch der Erde entnommen und unmittelbar zur Synthese verwendet wurde. Die Wege zur Entdeckung dieser Synthese sind aber unbekannt, und man kann nur spekulieren, dass das erste chemische Probieren mit Unterstützung durch günstige natürliche Bedingungen stattgefunden hat. Wie auch die heutige chemische Praxis lehrt, ist mit dem zufälligen Entdecken eines chemischen Effektes in der Regel ein nur kleiner Schritt in Richtung auf ein verwertbares Produkt getan.

Für Ägyptisch Blau als antikes chemisches Produkt war es nach seiner Entdeckung erforderlich, die Stöchiometrie der Ausgangsstoffe, das Flussmittel der Pseudosintersynthese und die physikalischen und chemischen Synthesebedingungen zu erarbeiten. Dieser Entwicklungsprozess war sicherlich langwierig und dauerte Generationen. Festzuhalten ist jedoch, dass sowohl nach meinen archeometrischen Untersuchungen als auch nach denen anderer Gruppen die Zusammensetzung von Ägyptisch Blau in Proben, die einen Zeitraum von ca. 4000 Jahre überstreichen, relativ konstant geblieben ist. Dies deutet darauf hin, dass die Notwendigkeit, die Ausgangsstoffe in bestimmten mengenmäßigen Verhältnissen einzusetzen, sehr früh erkannt wurde. Das Blau der Krone der Nofretete z. B. entspricht in seiner Zusammensetzung sehr gut der Verbindung $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$.^[6] Es sollte jedoch vermerkt werden,

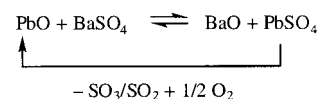
dass andere Untersuchungen darauf hinweisen, dass synthetisches Ägyptisch Blau oft mit Wollastonit (CaSiO_3) vermengt ist.^[11] Dies passiert, wenn zu große Mengenanteile an Kalk und Quarz eingesetzt werden.

Durch Zusatz eines Flussmittels wurde die Synthese von Ägyptisch Blau effizienter und führte nachweisbar zu einer signifikanten Verbesserung der Produktqualität. Eingesetzt wurden Papyrusasche (im Wesentlichen K_2CO_3), NaCl und das antike Trona (ein Gemisch aus Na_2CO_3 , Na_2SO_4 und NaCl von Wady Atrun).^[7, 9, 12] Diese bedeutende Verfeinerung des Herstellungsprozesses war ohne Zweifel auch mit langwierigen empirischen Entwicklungen verbunden. Die Synthesen benötigten für ein zufriedenstellendes Ergebnis außerdem Luftzutritt und eine Ofentemperatur zwischen 800 und 900 °C. Beides wurde durch artifizielle Luftzufuhr erreicht. Im Alten Reich (3197–2778 v. Chr.) geschah dies noch durch Blasen aus Rohren, später mithilfe von Blasebalgen. Direkte Temperaturkontrolle – etwa über Thermometer – war zu allen Zeiten der ägyptischen Zivilisationen nicht bekannt, sodass das Einhalten der Temperatur anhand anderer Kriterien überwacht werden musste. Ganz allgemein beruhten diese empirischen Herstellungsverfahren auf vielfältigen Erfahrungswerten, für deren Erarbeitung und zuverlässige Umsetzung entsprechend gebildetes, d. h. spezialisiertes Personal benötigt wurde. Dies setzte eine gute technische „Infrastruktur“ und einen relativ hohen Stand an handwerklichen Fertigkeiten voraus.

Die Herstellung von Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur ist noch um Einiges komplizierter als die von Ägyptisch Blau, unter anderem weil das $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{SiO}_2$ -Phasendiagramm mindestens vier Phasen aufweist. Die Herstellung reiner Stoffe gelingt daher nur bei strenger Kontrolle der eingesetzten Stoffmengen. Die beiden historisch relevanten Phasen, die man auch als Gemische fand, haben ein Ba:Cu-Verhältnis von 1:1. Inwieweit die Gemischbildung bei der Synthese z. B. für die Erzeugung einer Farbschattierung beabsichtigt war, ist nicht geklärt. Die Gefahr einer Gemischbildung ist unabhängig vom Einsatz geeigneter stöchiometrischer Mengen unter vielen Synthesebedingungen gegeben, da $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ als kinetisches Produkt zuerst gebildet wird und die Folgereaktion zu $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ relativ langsam abläuft. Die für die Herstellung beider Pigmente erforderlichen relativ hohen Temperaturen (ca. 1000 °C) mussten für die gezielte Herstellung von $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ über signifikant längere Zeit aufrechterhalten werden.^[18, 17] Eine gezielte Synthese war und ist auch heute noch technisch anspruchsvoll.

Das größte Problem bei der Herstellung von Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur war jedoch das Barium-Ausgangsmaterial. Wie man durch Experimente gut nachvollziehen kann, ergaben sich mit Witherit (BaCO_3) durchweg qualitativ zufriedenstellende Produkte. Witherit ist jedoch ein sehr seltenes Mineral und deshalb auch im antiken China nicht gut verfügbar gewesen. Einige Originalproben weisen dennoch auf dessen Verwendung hin. Baryt (BaSO_4) als Ausgangsstoff dagegen führt im Gemisch mit Quarz und einem Kupfermineral nur in einem sehr geringen Umfang zu blauen oder purpurnen Bariumkupfersilicat-Produkten.^[6, 14, 18] Zur Behebung dieses Problems fanden die frühen

chinesischen Chemiker einen genialen Trick: Durch den Zusatz von Bleisalzen (Bleicarbonat oder Bleioxid) wurde ein In-situ-Aufschluss von Baryt über eine katalytische Dismutasereaktion erreicht (Schema 1). Da sich PbSO_4 bereits bei ca. 1000 °C zersetzt (BaSO_4 dagegen erst bei 1560 °C!) ist es plausibel, dass das unter den Synthesebedingungen entstehende PbO in katalytischer Weise zurückgeführt und BaO aus der Gleichgewichtsreaktion zur Bildung von Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur entfernt wird.



Schema 1. BaSO_4 -Aufschluss mithilfe von Bleisalzen.

Die ganz grundsätzliche Frage, wie überhaupt chinesische Chemiker auf die Möglichkeit gestoßen sind, Bariummineralien in die Synthese von blauen und purpurnen Pigmenten einzubeziehen, ist bislang nicht wirklich beantwortet. Eine völlig unabhängige Entdeckung dieser Pigmente unter Verwendung der selteneren Bariummineralien kann nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch im Lichte einer alternativen Hypothese, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird, eher weniger überzeugend. In jedem Fall setzte die Verwendung von Bariummineralien mineralogische Kenntnisse voraus, die diese Stoffe als besondere Materialien einstufen. Grundsätzliches Interesse an Bariummineralien war im antiken China seit der Zeit der kämpfenden Staaten auch im Zusammenhang mit der Glasproduktion nachweisbar.^[22, 26]

4. Technologietransfer

Wie bereits erwähnt, hatte Ägyptisch Blau im ersten Jahrtausend v. Chr. weite Verbreitung im Mittelmeerraum und in angrenzenden Regionen erlangt und wurde von vielen Kulturen genutzt. Es konnte damals in guter Qualität produziert werden, und solange es sich nicht um die Herstellung kompakter Körper handelte, ließen sich die chemischen und physikalischen Synthesebedingungen relativ einfach einhalten. Zudem waren die Ausgangsstoffe gut zugänglich. Für Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur sah die Situation seit Beginn der Zeit der kämpfenden Staaten jedoch erheblich anders aus. Die Synthesen dieser Farbpigmente erwiesen sich nach vielen Kriterien, wie Einhaltung der Stöchiometrie, den energischeren physikalischen Bedingungen und den Restriktionen durch die Ausgangsmaterialien, als um ein Vielfaches schwieriger. Es ist daher relativ unwahrscheinlich, dass die Entdeckung der Herstellung dieser Pigmente in konvergenter Weise quasi ab initio gelang. Viele der erforderlichen Synthesebedingungen, einschließlich der Einschränkungen durch die Ausgangskomponenten, hätten im Wissen der damaligen Zeit zusammenkommen und in einem einzigen erfolgreichen Experiment zusammengeführt werden müssen.

Aus diesen und anderen Gründen scheint die Annahme plausibler, dass die Herstellung von Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur stufenweise entwickelt wurde und auf der Herstellung von Ägyptisch Blau basierte. Die beiden blauen Verbindungen unterscheiden sich in der nur geringfügigen

chemischen Variation des Erdalkalimetalls. Dennoch muss die Abwandlung von Ägyptisch Blau in der Antike als relativ großer Schritt betrachtet werden, da ohne unterstützendes Wissen über die atomaren Grundlagen und das Periodensystem der Elemente das meist sehr mühsame rein empirische Vorgehen ohne Alternative war.

Die Hypothese eines originären Zusammenhangs zwischen Ägyptisch Blau und den chinesischen Pigmenten wird durch weitere Fakten gestützt. Es gibt zwei antike Gegenstände aus Ägyptisch Blau, ein Trinkgefäß und ein Sistrum aus Hasanlu im Iran,^[12, 27] die beide die Verbreitung dieses synthetischen Pigments in Regionen weit im Osten von Ägypten belegen. Darüber hinaus enthalten gerade diese Gegenstände eine chemische Variation von Ägyptisch Blau, nämlich wenigstens zum Teil das analoge Strontiummaterial $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$.^[28] Es kann als ziemlich sicher angenommen werden, dass der teilweise Ersatz von Calcium durch Strontium nicht beabsichtigt war, sondern zufällig eingetreten ist. Dennoch ist er zustande gekommen, und zwar vermutlich auf der Basis des Wissens über Ägyptisch Blau.

Wie sich die Kenntnisse über Ägyptisch Blau verbreitet haben, liegt noch im Dunklen. Denkbar ist eine Verbreitung entlang der Seidenstraße als der zur damaligen Zeit wahrscheinlich einzigen gut funktionierenden Verbindung zwischen den mediterranen und den fernöstlichen antiken Welten. Historiker nehmen an, dass die Seidenstraße, die im Übrigen auch den Iran passierte, mindestens seit etwa 1000 v. Chr. genutzt wurde, also um Einiges vor dem Auftreten von Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur in der Zeit der kämpfenden Staaten. Dieser Technologietransfer über die Seidenstraße wird durch geschichtlich gut belegte, ähnliche Transmissionsvorgänge weiter gestützt. Diese ereigneten sich allerdings in umgekehrter Richtung von Fernost in die mediterranen Regionen, z. B. die Übermittlung von Know-how zur Seiden-^[29] und Papierherstellung.^[30]

Wie jedoch bereits erwähnt wurde, genügt die ägyptische Wissensbasis nicht, um alle Schwierigkeiten der Bariumkupfersilicat-Chemie zu lösen. Dazu benötigte man auch unabhängige Entwicklungen. Die Erfindung von Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur muss daher wie die von Ägyptisch Blau als bewundernswerte chemisch-technische Leistung betrachtet werden. Diese Farbpigmentsynthesen sind herausragende Beispiele dafür, wie Wissenschaft und Technik – in diesem Fall Chemie-bezogen und sogar von Wissensaustausch begleitet – Zivilisationen positiv beeinflussen können. Für das alte Ägypten ist dies ein hinlänglich bekanntes Fakt.^[31] Für die antike chinesische Zivilisation lässt sich das ständige Streben nach Verbesserungen jedoch genauso konstatieren.^[32]

An erster Stelle möchte ich meinem Kompagnon in vielen wissenschaftlichen Arbeiten zu diesem Thema danken, Herrn Dr. Hans-Georg Wiedemann, Stäfa, Schweiz, der mich auch mit dem Gebiet des antiken Blaus vertraut gemacht hat. Professor Roald Hoffmann, Cornell University, Ithaca, USA, danke ich für die Ermutigung zum Schreiben dieses Essays und für viele Anregungen. Außerdem bin ich Herrn Prof. Ernst Peter Fischer, Universität Konstanz, für die Überarbeitung des Manuskriptes zu Dank verpflichtet. Weiterhin danke ich einer großen Zahl an wissenschaftlichen Instituten und Museen, die

durch Leihgaben von Originalproben die Arbeit an antiken Objekten ermöglichten. Ohne diese Untersuchungen wären die vorgestellten historischen Schlüsse nicht möglich gewesen. Frau Catharina Blänsdorf, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, danke ich für die Überlassung der Photographien zu Abbildung 1.

- [1] H. Zollinger, *Color, A Multidisciplinary Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; M. Pastoureau, *Blue: The History of a Colour*, Princeton University Press, Princeton, **2001**.
- [2] D. Reinen, G. G. Lindner, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 75.
- [3] J. Marzahn, *Das Istar-Tor von Babylon*, Staatliche Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz, Philipp von Zabern, Mainz, **1995**; R. Koldewey, *Das wieder erstehende Babylon*, 5. Aufl., Beck, München, **1990**; *Handwerk und Technologie im Alten Orient: ein Beitrag zur Geschichte der Technik im Altertum*, Internat. Tagung Berlin 1991 (Hrsg.: R.-B. Wartke) Philipp von Zabern, Mainz, **1994**.
- [4] W. Noll, K. Angst, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **1975**, 5, 209.
- [5] M. José-Yacamán, L. Rendon, J. Arenas, M. C. S. Puche, *Science* **1996**, 273, 223; D. Reinen, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, 30, 312.
- [6] H. G. Wiedemann, H. Berke, *Chemical and Physical Investigations of Egyptian and Chinese Blue and Purple, Proceedings of the Conf. Polychromy of the Terracotta Army of the First Chinese Emperor Qin Shihuangdi*, Xian, **1999**, S. 13.
- [7] G. Bayer, H. G. Wiedemann, *Sandoz Bulletin* **1976**, 40, 20.
- [8] H. G. Wiedemann, G. Bayer, A. Reller, *Actes de Table Ronde Ravello Edipuglia*, Bari, Italien, **1997**, S. 195.
- [9] J. Riederer in *Artists Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Fitzhugh), Oxford University Press, Oxford, **1997**, S. 23.
- [10] M. S. Tite, M. Bimson, M. R. Cowell, *Adv. Chem. Ser.* **1984**, 205, 215.
- [11] H. Jaksch, W. Seipel, K. L. Weiner, A. El Goresy, *Naturwissenschaften* **1983**, 50, 525.
- [12] W. T. Chase in *Science and Archeology* (Hrsg.: R. H. Brill), MIT Press, Cambridge, MA, **1971**, S. 80.
- [13] A. P. Laurie, W. F. P. Mc Clintock, F. D. Miles, *Proceedings of the Royal Academy* **1914**, 89, 419.
- [14] S. Bouherour, H. Berke, H. G. Wiedemann, *Chimia* **2001**, 55, 942.
- [15] P. J. Golas in *Science and Civilisation in China*, Vol 5 (Hrsg.: J. Needham) Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, **1999**.
- [16] E. W. Fitzhugh, L. A. Zycherman, *Stud. Conserv.* **1983**, 28, 15; E. W. Fitzhugh, L. A. Zycherman, *Stud. Conserv.* **1992**, 37, 145.
- [17] H. G. Wiedemann, G. Bayer in *Conservation of Ancient Sites on the Silk Road: Proceedings of an International Conference on the Conservation of Grotto Sites, Mogao Grottoes, Dunhuang, The People's Republic of China* (Hrsg.: N. Angnew), Getty Conservation Institute, Los Angeles, **1997**, S. 379.
- [18] H. Berke, H. G. Wiedemann, *EASTM* **2000**, 17, 94.
- [19] A. Pabst, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 733.
- [20] L. W. Finger, R. M. Hazen, R. J. Hemley, *Am. Mineral.* **1989**, 74, 952; J. Janczak, R. Kubiak, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 1299.
- [21] C. Thieme, E. Emmerling, C. Herm, Y. Q. Wu, T. Zhou, Zh. Zhang in *Techna—Monographs in Material and Society 2, CIMTEC Conference Proceedings, Florence, Italy, July 1994* (Hrsg.: P. Vincenzini), Faenza, **1995**, S. 591; C. Herm, C. Thieme, E. Emmerling, Y. Q. Wu, T. Zhou, Zh. Zhang, *Techna—Monographs in Materials and Society 2, CIMTEC Conference Proceedings, Florence, Italy, July 1994* (Hrsg.: P. Vincenzini), Faenza, **1995**, S. 675.
- [22] R. H. Brill, S. S. C. Tong, D. Dohrenwend in *Scientific Research in Early Chinese Glass* (Eds.: R. H. Brill, J. H. Martin), The Corning Museum of Glass, **1991**, S. 31.
- [23] D. Ajo, G. Pozza, G. Chiari, F. De Zuane, M. Favaro, *Journal of Cultural Heritage* **2000**, 1, 393.
- [24] H. G. Wiedemann, A. Reller, I. Lamprecht, *Proc. II Internat. Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milan*, **1996**, S. 355.
- [25] L. Heck, *Metalla (Bochum)* **1999**, 6.1, 13.

- [26] J. Needham, *Science and Civilisation in China, Part III, Vol. 5*, Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, **1976**.
 - [27] O. W. Muscarella, *The Metropolitan Museum of Art Bulletin* **1966**, 25, 121.
 - [28] H. G. Wiedemann, E. Doehne, D. Stulik, F. D. Preusser, *Proc. 28th Intern. Symposium on Archeometry*, 1992, Los Angeles, CA, **1992**, 143.
 - [29] H. G. Wiedemann, *Chinesische Seide*, Wiedemann c/o Mettler Instrumente AG, Greifensee, Schweiz, **1984**; W. Cheng, *History of Textile Technology of Ancient China*, New York, USA, **1992**; A. A. Ierusalimskaja, B. Borkopp, *Von China nach Byzanz: frühmittelalterliche Seiden aus der Staatlichen Ermitage Sankt Petersburg*, Bayerisches Nationalmuseum, München, **1996**; J. C. Y. Watt, A. E. Wardwell, *When silk was gold: Central Asian and Chinese textiles*, Abrams, New York, USA, **1996**.
 - [30] W. E. Scott, J. C. Abbott in Zusammenarbeit mit S. Trosset, *Properties of Paper: An Introduction*, Tappi Press, Atlanta, USA, **1995**.
 - [31] M. Clagett, *Ancient Egyptian Science, Vol. 1*, American Philosophical Society, Philadelphia, USA, **1989**.
 - [32] J. Needham, *Science and Civilization in China, Part I–XIII*, Cambridge University Press, Cambridge Großbritannien, **1974–1999**.
-