

Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden.

Von **Heinz Hetterich**.

Aus der Versuchsanstalt für Maltechnik a. d. Technischen Hochschule in München.

(Eingelangt am 5. April 1930.)

Die letzten Jahre haben ein starkes Anwachsen an Beiträgen und Neuveröffentlichungen über mikrochemische Reaktionen geliefert. Ihre Hauptergebnisse sind: Vereinfachung des sonst üblichen Makro-Analysenganges, große Zeitersparnis und das Auskommen mit möglichst geringen Substanzmengen. Sie geben einem geübten Analytiker die Möglichkeit, mit Hilfe von Spezialreaktionen einwandfreie Identifizierungen von Ionen anzustellen, selbst bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Ionen nebeneinander, ohne eine recht zeitraubende Trennung in vielen Fällen durchzuführen. Gerade das Auskommenmüssen mit sehr geringen Substanzmengen hat es erforderlich gemacht, Reaktionen aufzufinden, deren „Erfassungsgrenze“ nach F. FEIGL¹⁾ tunlichst klein ist.

Ein Gebiet, das eigentlich fast nur auf mikrochemische Weise zu erforschen ist, stellt die chemische Untersuchung von Pigmenten der Tafelmalerei dar, die in diesem Aufsatz näher beschrieben werden soll.

Schon 1914 wies RÄHLMANN in seinem Buche „Über die Farbstoffe der Malerei“ darauf hin, daß eine Untersuchung in dieser Hinsicht mit Hilfe des Mikroskops zu erfolgen habe; er hat seine Untersuchungen auf diese Weise durchgeführt. Jedoch ist in chemischer

¹⁾ Mikrochemie, I, 4 (1923).

Hinsicht nicht allzuviel daraus zu ersehen. In dem kürzlich erschienenen Werk von M. de WILD „The scientific examination of pictures“ werden chemische Reaktionen herangezogen.

Bis heute stehen uns zur mikrochemischen Untersuchung Reaktionen zur Verfügung, die einerseits sich auf spezifischen Kristallfällungen der Ionen gründen, wie sie die klassischen Arbeiten von H. BEHRENS, F. EMICH, N. SCHOORL u. a. zeigen; sie werden auf Objektträgern ausgeführt und mikroskopisch beobachtet. Andererseits ist uns durch die sogenannten Tüpfelreaktionen, wie unter andern besonders F. FEIGL in vielen Veröffentlichungen zeigt, eine Hilfe gegeben, auf diesem Gebiete Untersuchungen anzustellen. Sie beruhen größtenteils auf bestimmten, für die einzelnen Ionen spezifischen Farbverbindungen mit organischen Substanzen, also Verbindungen mit möglichst großem Molekül, zum Teil auch auf der katalytischen Wirkung bestimmter Stoffe. Eine Trennung der einzelnen Ionen voneinander ist bei Tüpfelreaktionen vielfach nicht nötig. Sie werden entweder auf präpariertem Filterpapier oder sogenannten Tüpfelplatten durchgeführt.

Ob nun diese oder jene Reaktionen für die Untersuchungen zweckmäßig sind, ist nur auf Grund längeren Vertrautseins mit der Materie möglich.

In dieser Arbeit soll an einem Beispiel gezeigt werden, wie durch die Kombination von mikrochemischen Reaktionen eine zielbewußte und einwandfreie chemische Pigmentuntersuchung wertvoller Bildwerke durchführbar ist, auf Grund deren sich wichtige Schlüsse über Zeit, Herkommen usw. von Bildern ziehen lassen.

Über die Methoden, wie der Analytiker bei solchen Untersuchungen vorzugehen hat, ist in der einschlägigen Literatur fast nichts vorzufinden. Es werden zunächst folgende Wege eingeschlagen: Einige Körnchen der abgenommenen Substanz werden auf dem Objektträger in auffallendem und durchfallendem Licht mit einem gewöhnlichen mineralogischen Mikroskop beobachtet, das eine Vergrößerung von 30fach bis 750fach zuläßt und mit gekreuzten Nikols versehen ist. Meistens werden die Beobachtungen bei 80facher Vergrößerung gemacht. Dabei ist es häufig möglich, die Schichten von Grundierung und Übermalung zu erkennen und nach Anheften eines solchen Teilchens mit Kanadabalsam oder konzentrierter Rohrzuckerlösung auf dem Objekt-

träger mittels einer Präpariernadel zu trennen. Ferner zeigt es sich, daß besonders bei den Ölbildern die Farbpartikelchen im Bindemittel eingebettet sind. Um dieses zu beseitigen, werden die Teilchen des öfteren auf einem eingeschliffenen Objektträger mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, manchmal auch Wasser u. a. m., je nach der Zweckmäßigkeit häufig auch unter Erwärmen auf dem Wasserbadaufsatz digeriert und dann die Lösung mittels einer Kapillaren vorsichtig abgesaugt. Auf diese Weise werden die Farbpartikelchen ziemlich einwandfrei freigelegt. Liegen alsdann vielleicht Mischungen vor, so wird ein Ausmustern der Teilchen mittels einer feinen Präpariernadel, die an der Spitze mit einem Hauch Glycerin zum Festhalten der Teilchen überzogen ist, vorgenommen. Sehr günstig erweist sich hierbei ein binokulares Mikroskop, das eine 20- bis 60fache Vergrößerung zuläßt. Sind in dieser Hinsicht die Vorbereitungen befriedigend ausgefallen, dann erst wird zum Lösungsversuch der Substanz geschritten, von der auf dem Objektträger meist an drei bis vier verschiedenen Stellen einige Körnchen verteilt liegen. Die Lösungsmittel werden mittels einer ausgezogenen Kapillaren zugegeben und zunächst in der Kälte, dann nach vorsichtigem Erwärmen unter dem Mikroskop beobachtet. Löst sich nur ein Teil, so wird die Lösung vorsichtig mittels Kapillaren abgesaugt und mit dieser Lösung entweder eine entsprechende Kristallfällung oder Tüpfelreaktion vorgenommen, während der ungelöste Teil einer anderen Lösungsart unterworfen wird, bis auch er der Analyse zugänglich geworden ist. Unlösliche Teile werden eventuell in kleinen Platintiegeln aufgeschlossen. Einige Körnchen werden außerdem auf einem kleinen Platinblech geglüht und des öfteren mikroskopisch beobachtet. Die Reagentien sind analytisch rein. Liegen einmal zufällig etwas größere Mengen Substanz von einem verletzten Bild vor, so werden diese Lösungsversuche in Spitzröhrchen und darauffolgendes Zentrifugieren ausgeführt. Die Beobachtungen erfolgen dann in Küvetten unter dem Mikroskop.

Die angefügten Abbildungen²⁾ zeigen:

Abb. A stellt das verkleinerte Bild in seiner Gesamtheit dar. Das Original ist 48 : 60 cm groß.

²⁾ Herr Dr. ROSSMANN unterstützte mich in liebenswürdiger Weise bei den Aufnahmen. Ich möchte ihm hierfür auch an dieser Stelle danken.

Abb. B zeigt die auf Abb. A mit \square bezeichnete Stelle in Originalgröße nach der Substanzentnahme, die mittels eines feinen Seziermesserchens erfolgt. (Helles Pünktchen in der Mitte des \circ .)

Abb. C gibt diese gesamte Substanzmenge in 20facher Vergrößerung an. Die Schichtdicke beträgt 0,1 mm.

Diese Menge reichte vollkommen aus, um alle nötigen mikrochemischen Reaktionen bei dieser Pigmentuntersuchung durchzuführen, während die Teilaufnahme in Originalgröße hinlänglich beweisen dürfte, daß mit freiem Auge eine solch geringe Substanzentnahme nicht zu bemerken ist. Im vorliegenden Falle wurde mit Absicht die Substanz aus der Bildfläche und von einer einzigen Stelle entnommen, um die Wirkung deutlich zu machen. In der Regel wird man vom Rande, besonders unter dem Bildfalz, und womöglich an mehreren Stellen die Teilchen entnehmen.

Abb. A zeigt ein Gemälde „Ruhe auf der Flucht“, das nach Art JOOS VAN CLEVE's (\dagger 1540) gemalt ist.

Bei diesem Bild wurden unter anderm folgende Teile untersucht:

1. Hellblaue Farbe des Himmels,
2. grüne Farbe des Waldes,
3. rote Farbe des Umhanges.

Zu 1. Das Mikroskop zeigt (80fache Vergrößerung): hellblaue Teilchen, die in weiße eingebettet sind. Die blauen Teilchen sind eckige, scharfgekantete, grobe Brocken.

Lösung: Mit HCl (1 : 5) tritt schon in der Kälte starke Gasentwicklung auf unter Lösen der blauen Partikelchen mit gelbgrüner Farbe. Die weißen Teilchen bleiben ungelöst zurück. Die Lösung wird vorsichtig mit einer Kapillare abgesaugt und in eine Tüpfelplatte gegeben, während die zurückgebliebenen weißen Teilchen nochmals mit HCl (1 : 5) versetzt und erwärmt werden. Hierbei gehen auch sie unter Gasentwicklung in Lösung. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels kristallisieren feine Nadeln und Blättchen aus.

Glühen auf dem Platinblech zeigt: weiße Teilchen werden erst gelb, dann braunrot.

Blaue Teilchen werden schwarz.

Da bei den blauen Teilchen nunmehr der Verdacht auf eine Cu-Farbe vorliegt, wird folgender Cu-Nachweis benutzt, der auf der katalytischen Wirkung von anwesenden Cu-Ionen in Spuren be-

ruht und den Vorteil hat, mit der ursprünglichen Substanz ohne Trennung der Ionen ausgeführt werden zu können.

Bekanntlich geben Fe^{+++} -Salze mit KCNS blutrote Färbung von $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Diese Färbung verschwindet nach Zugabe von Thio-sulfat infolge Reduktion, benötigt aber einige Zeit. F. L. HAHN und G. LEIMBACH³⁾ haben die katalytische Beschleunigung der Entfärbung durch Kupfersalze zum Nachweis von Kupferspuren verwendet. Der Nachweis ist auch in Form einer Tropfenreaktion auf der Tüpfelplatte ausführbar. Um eine Entscheidung über die Schnelligkeit der Entfärbung treffen zu können, ist ein analoger Blindversuch auf der Tüpfelplatte auszuführen. Die Empfindlichkeit ist so groß, daß noch mit minimalen Mengen ein Nachweis für Cu -Ion zu erbringen ist. In vorliegendem Falle reicht die Substanz vollkommen aus und der Nachweis verläuft positiv.

Die oben erwähnte Gasentwicklung ist CO_2 . Es kommt manchmal vor, daß unter dem Mikroskop z. B. infolge Verschmiertseins der Substanz mit Firnis keine einwandfreie Beobachtung gemacht werden kann. Es wird daher folgende Identifizierung angewandt:

Eine sehr verdünnte Lösung von Na -Carbonat wird durch Phenolphthalein rot gefärbt. CO_2 wird diese Färbung verschwinden lassen unter Bildung von Bicarbonat. F. FEIGL⁴⁾ hat für die Durchführung des Nachweises einen kleinen Apparat angegeben, mit dem die Reaktion sehr schön durchgeführt werden kann (vgl. Abb.).

Die Reaktion verläuft in vorliegendem Fall positiv.

Die blaue Farbe ist also Cu -Carbonat, und zwar basisches Cu -Carbonat, Bergblau oder Azurit, das in damaliger Zeit häufig angewandt wurde. Seine chemische Zusammensetzung ist $2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Die weißen Teilchen lösen sich außerdem in verd. HNO_3 . Nach dem Eindampfen auf dem Objektträger versetzt man mit H_2O und etwas Essigsäure, gibt dazu ein kleines Körnchen KJ , aber nicht im Überschuß. Es entsteht eine gelb schillernde Kristallfällung von PbJ_2 .

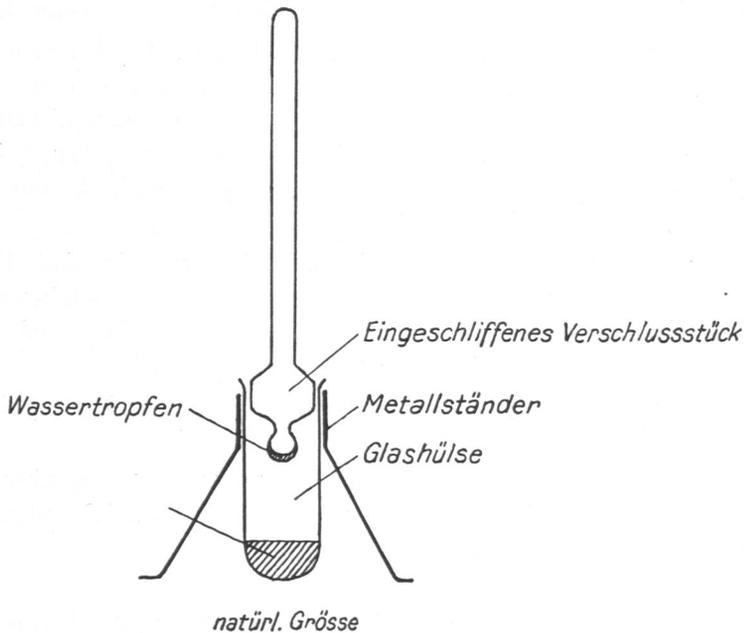
Ein Körnchen mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt bräunt sich.

³⁾ Ber., 55, 3070 (1922).

⁴⁾ Mikrochemie, VIII, 131 (1930).

Aus all diesen Ergebnissen geht hervor, daß Bleicarbonat, und zwar bas. Bleicarbonat oder Bleiweiß vorliegt. Die hellblaue Farbe ist also eine Mischung aus Bergblau und Bleiweiß.

Zu 2. Unter dem Mikroskop sind dunkelgrüne und blaue Farbpartikel zu sehen, die mit Firnis stark verschmiert sind. Ein



Digerieren mit Alkohol und Absaugen des Lösungsmittels läßt die Farbteilchen einwandfreier beobachten; es sind grobkantige Brocken. Da alle sonstigen Untersuchungsergebnisse analog denen des oben beschriebenen Bergblaus sind, ist zu schließen, daß Berggrün oder Malachit vorliegt, das auch ein bas. Cu-Carbonat ist, aber weniger Carbonat als Azurit enthält. Es hat die Zusammensetzung $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Die blauen Teilchen sind Azurit, bei dessen Nachweis sich auch recht gut die Cu-Reaktion mit K-Ferrocyanid als Kristallfällung anwenden läßt.

Zu 3. Ein Körnchen, das auf dem Objektträger mittels wenig Kanadabalsam auf eine Kante gestellt ist, zeigt zwei Schichten.

Eine weiße Grundierung, auf die die rote Farbe aufgelegt ist. Nach dem Umlegen auf die weiße Unterseite zeigt die obere Fläche ein einheitliches Rot, das transparent aufgetragen ist. Ein rotes Partikelchen, für sich betrachtet, wird im durchfallenden Licht blaßrot, im auffallenden Licht zeigt sich an manchen Stellen leuchtend rote Farbe. Erhitzen auf dem Platinblech läßt nach anfänglichem Verkohlen bei weiterem Glühen eine weiße Asche zurück, woraus auf eine organische Substanz zu schließen ist.

Lösungsversuche: In Soda bleiben die Teilchen auch beim Erwärmen ungelöst. HCl gibt in manchen Teilchen einen Farbenumschlag von Rot nach ockergelb. Gibt man hierzu vorsichtig etwas KOH, so färben sich die nunmehr gelben Teilchen violett. Mit NH_3 löst sich ein Teil der Körnchen leicht auf, während ein Teil ungelöst bleibt.

Aus diesen Ergebnissen dürfte zu schließen sein, daß die organische Substanz Krapplack ist, der mit Carmin geschönt wurde. Für ersteren spricht das Verhalten gegen Soda, HCl und KOH, während für Carmin das Lösen in NH_3 typisch ist.

Die weißen Teilchen der Unterseite ergeben positive Blei- und CO_2 -Reaktion; es liegt also auch hier Bleiweiß vor.

Bei einem anderen Bild, das BARENT GAEL zugeschrieben wird und „Zigeuner“ darstellt, konnten unter anderen folgende Farbuntersuchungen durchgeführt werden:

Weiße Farbe der Wolken:

Die weißen Partikel sind stark verschmiert und der Firnis wird, wie oben beschrieben, herausgelöst. Es bleiben grobe Bröckelchen und Blättchen zurück. Mit verdünnter HCl lösen sie sich unter starkem Aufbrausen, das durch CO_2 -Entwicklung hervorgerufen wird. Glühen auf dem Platinblech gibt erst gelbe, dann braunrote Färbung der Teilchen.

Es liegt Verdacht auf Bleiweiß vor. Zur Identifizierung des Bleiweißes soll nun die sogenannte Tripelnitritreaktion angewandt werden, die bei Bleianwesenheit die komplexe Verbindung $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ gibt. Das Reagens für diese Reaktion ist zu bereiten: 50%ige Essigsäure wird mit Ammonacetat und Kaliumnitrit gesättigt. Die auf Bleiion zu prüfende Lösung gibt man auf den Objektträger. Daneben fügt man mittels einer Kapillaren zirka

die zehnfache Menge einer sehr verd. Cu-Acetatlösung und vermengt beide Lösungen mit einem Glasfaden. Alsdann dampft man vorsichtig ein und gibt hierzu sehr wenig von obigem Reagens. Es scheiden sich dunkelbraune Würfel des Tripelnitrits aus, wenn Pb zugegen ist. Bei dieser Untersuchung verlief die Reaktion positiv; es liegt also Bleiweiß vor.

Ferner wurde von dem Bild die braune Farbe eines Felsens untersucht:

Es zeigen sich unter dem Mikroskop teils dunkel-, teils hellbraune Teilchen, die häufig auf weißen Teilchen aufsitzen. Glühen auf dem Platinblech zeigt: weiße Teilchen werden zunächst gelb, dann braunrot. HCl (1 : 5) löst nur die weißen Teilchen unter starkem Aufbrausen, während die braunen Teilchen zurückbleiben. Die mit einer Kapillaren abgesaugte Lösung bestätigt, mit einem der obigen Pb-Nachweise untersucht, die Anwesenheit von Blei; es liegt also Bleiweiß vor.

Die zurückgebliebenen braunen Teilchen lösen sich kaum merklich in verd. H_2SO_4 , selbst nicht beim Erwärmen. Auch andere Lösungsversuche versagen. Deswegen wird ein Versuch gemacht mit Aufschmelzen von einigen ungelösten Substanzkörnchen in einem kleinen Platintiegel mit Kalium-Bisulfat. Die Schmelze wird mit Wasser und etwas HCl ausgezogen und geht mit gelber Farbe in Lösung.

Ein Teil der Lösung wird auf dem Objektträger mit einem Körnchen K-Ferrocyanid versetzt. Er gibt eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid. Es liegt also eine Eisenverbindung vor, und zwar stark geglühtes Ferrioxyd, das heißt die Farbe gehört zu den Ockern.

Bekanntlich gibt es verschiedene Arten von Ocker, wie gelber, brauner, roter Ocker, die unter sich wieder in verschiedenartigen Farbnuancen auftreten können, die meist durch Verunreinigung, wie Gips, Ton, Schwefelkies und anderem, in wechselnden Mengen hervorgerufen werden. Das Farbbestimmende jedoch ist ihr Gehalt an Fe, das in wechselnden Mengen chemisch gebundenes Wasser enthält oder nur in Form des Oxyds vorliegen kann. Dazu kommt noch der Gehalt an Kieselsäure, die in sehr beträchtlicher Menge bei allen Ockern anzutreffen ist. In vorliegendem Falle wurde des-

halb eine Prüfung auf Kieselsäure mit der von F. OBERHAUSER und J. SCHORMÜLLER⁵⁾ angegebenen Methode durchgeführt.

Die Reagentien hierfür sind:

Eine wässrige Lösung von Ammoniummolybdat;

eine stark alkalische Lösung von SnCl_2 .

Beide Lösungen sind immer frisch zu bereiten.

Die Prüfung wird wie folgt ausgeführt:

Der andere Teil der in Lösung gebrachten Schmelze wird mit einer Kapillaren in ein Reagenzglas gegeben und mit destilliertem Wasser nach Zugabe von wenig verd. HCl etwas verdünnt. Dazu gibt man die obigen Reagentien, wobei eine blaue Färbung auftritt, die nach kurzer Zeit als Niederschlag ausflockt. Es entsteht zunächst eine komplexe Verbindung einer Kiesel-Molybdänsäure, die durch die alkalische Stannochloridlösung zu einer niederen Oxydationsstufe des Molybdäns reduziert wird, die intensiv blau gefärbt ist. Daneben ist stets ein analoger Blindversuch durchzuführen, der meist auch eine helle blaue Farbe zeigen wird infolge Herauslösens von SiO_2 aus dem Reagenzglas. Der Vergleich der Färbungen beider Proben zeigt leicht, ob Kieselsäure bei der zu prüfenden Substanz anwesend ist.

In unserem Falle verläuft die Reaktion positiv.

Umbrabraun, das in unserem Falle ja auch vorliegen könnte, ist ähnlich den Ockern zusammengesetzt. Es unterscheidet sich von dieser besonders durch seinen Gehalt an Manganoxydhydraten. Eine auf Mangan erfolgte Prüfung verläuft negativ. Sie wurde durchgeführt durch die bekannte Schmelze mit Soda und Salpeter, wobei die grüne Färbung der Schmelze durch Bildung von mangan-saurem Alkali ausblieb; auch die Prüfung mit Salpetersäure und Bleidioxid (Oxydation zu Permanganat), im Spitzröhrchen durchgeführt, verläuft negativ.

Es liegt also ein brauner Ocker vor.

Die Untersuchungen einer gelben und einer roten Farbe desselben Bildes ergaben die nämlichen Reaktionen wie bei der braunen Farbe, woraus hervorgeht, daß das eine Mal ein gelber, das andere Mal ein roter Ocker vorliegt.

Die kurzen Ausführungen dürften genügend veranschaulichen,

⁵⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem., 178, 381 (1929).

Heinz Hetterich, Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden.



Abb. A.

Heinz Hetterich, Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden.

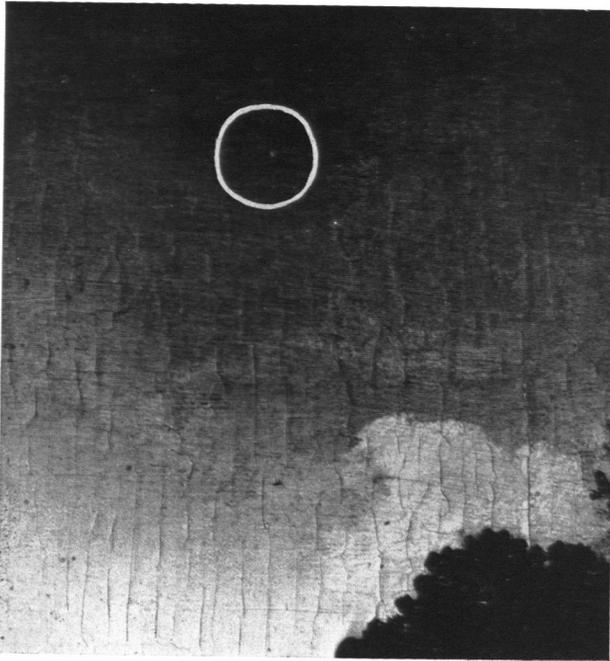


Abb. B.

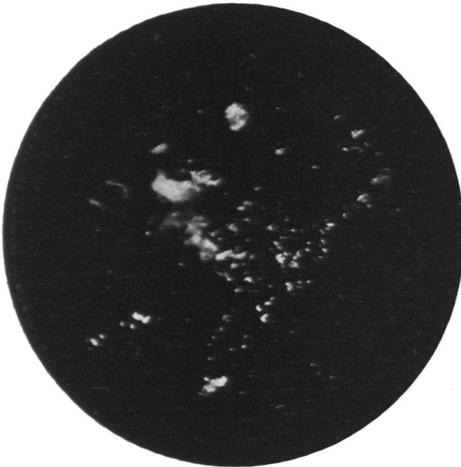


Abb. C.

wie zweckmäßig und zielbewußt heutzutage Untersuchungen von Pigmenten der Tafelmalerei mit Hilfe mikrochemischer Reaktionen durchgeführt werden können. Noch viele andere Beispiele könnten erwähnt werden. So wurde auf einem Bilde, das JAKOB VON RUISDAEL zugeschrieben wird, Smalte, ein damals häufig angewandtes Kobaltsilikat, bei der Untersuchung festgestellt. Die Prüfung auf Kobalt erfolgte mittels Nitroso- β -Naphthol, während SiO_2 nach der oben angegebenen Methode festgestellt wurde.

Bei einer Madonnenstatue, die an einer Stelle nur noch sehr geringe Mengen eines Belages aufwies, konnte festgestellt werden, daß dieser aus Silber besteht. Der Nachweis hierfür wurde mit p-Dimethylaminobenzilidenrhodanin⁶⁾ in acetoneiger Lösung erbracht, dessen Silbersalz in saurer Lösung von rotvioletter Farbe ist.

Ultramarin, Neapelgelb, Zinnober, ja fast alle Pigmente, die in der Tafelmalerei bis heute verwendet worden sind, können mittels zweckentsprechender mikrochemischer Reaktionen identifiziert werden. Makrochemische Untersuchungsmethoden kommen im allgemeinen für Bilderprüfungen nicht in Frage, da sie eine zu große Beschädigung, vielleicht gar Zerstörung, eines oft sehr hohen Wertobjekts nach sich ziehen. Dagegen erhellt aus obigen Ausführungen, daß nun bei Anwendung der modernen mikrochemischen Analyse in allen Fällen, selbst bei wertvollstem Untersuchungsmaterial, von dem nur minimalste Mengen entnommen werden dürfen, eine einwandfreie qualitative Analyse erstellt werden kann und somit ein bis jetzt unzugängliches Gebiet der chemischen Forschung eröffnet ist. Dem Fachmann ist damit bei der oft schwierigen Beurteilung älterer Bildwerke ein neues, wertvolles Hilfsmittel an die Hand gegeben, das, wenn bereits die stilistische Untersuchung Zweifel an der Echtheit eines Bildes ergeben hat, mitunter ausschlaggebend sein kann. Voraussetzung wird allerdings dabei sein, daß durch Untersuchungen an zweifellos echten Bildern die zu allen Zeiten und in allen Schulen verwandten Pigmente erforscht worden sind.

Die Untersuchungen wurden in der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule zu München unter Leitung

⁶⁾ F. FEIGL, Ztschr. f. a. Chem., 74, 380 (1928).

von Herrn Geheimer Rat Professor Dr. A. EIBNER ausgeführt. Das Bildmaterial wurde mir in liebenswürdiger Weise von der Direktion der Staatsgemäldegalerien, Herrn Generaldirektor Geheimer Rat Dr. DÖRNHÖFFER zur Verfügung gestellt. Herr Hauptkonservator Prof. Dr. GRÄFF gab mir bei den Untersuchungen viele Anregungen. Seine reiche Erfahrung auf dem Gebiete der Bilduntersuchung haben meine Arbeiten sehr gefördert. Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle allen genannten Herren für ihre weitgehende Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.