

## DISSERTATION

# **Charakterisierung von Pigment/Bindemittel-Systemen im Bereich der Kunst mittels FTIR- und UV/Vis/NIR- Spektroskopie unter besonderer Berücksichtigung zerstörungsfreier Methoden**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

unter der Leitung von

O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Manfred Schreiner

Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst

Akademie der bildenden Künste Wien

und

Institut E164

Institut für Chemische Technologien und Analytik

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

**Wilfried Andreas Vetter**

Matrikelnummer 9302109

Spengergasse 31/9

1050 Wien

Wien, am 3.3.2014

## **Kurzfassung**

Im Mittelpunkt dieser Dissertationsarbeit steht die Anwendung der im Reflexionsmodus zerstörungsfrei einsetzbaren verbindungsspezifischen Methoden der UV/Vis/NIR- (ultraviolette, sichtbare und nahe Infrarot Strahlung) und FTIR- (Fourier Transform Infrared) Spektroskopie. Ausgehend von kommerziell erhältlichen Messinstrumenten wurden Messsysteme entwickelt und gebaut, die speziell für die Untersuchung von Kunstobjekten eingesetzt werden können. Diese Messsysteme wurden zur Materialanalyse bei verschiedenartigen Kunstobjekten (Aquarellbildern, Ölgemälden und graphischen Objekten) verwendet.

Da die Identifizierung der dafür verwendeten Materialien bei beiden Methoden durch Vergleich mit Referenzmaterialien erfolgt, ist die Aufarbeitung geeigneter Referenzsubstanzen und Erstellung adäquater Datenbanken mit Referenzspektren ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. So werden hier zwei neu entwickelte Prozeduren vorgestellt, mit denen unter Verwendung originaler Malmaterialien aus dem 19. Jahrhundert bei minimalem Probenbedarf sehr aussagekräftige Spektrendatenbanken erstellt werden konnten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass der Einsatz der UV/Vis/NIR- und FTIR-Spektroskopie im Reflexionsmodus die zerstörungsfreie Identifizierung einer Vielzahl sowohl organischer als auch anorganischer Materialien ermöglicht und insbesondere in Kombination mit der elementspezifischen Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) weitreichende materialtechnische Informationen über Kunstobjekte gewonnen werden können. Es zeigte sich weiters, dass ein Vergleich der Ergebnisse dieser komplementären Techniken die Interpretation der erhaltenen Spektren bei den jeweiligen Methoden erleichtert und sehr zuverlässige Resultate erzielt werden können. Wie zu erwarten zeigte sich aber auch, dass aufgrund prinzipieller methodischer Limitationen eine Reihe häufig verwendeter Pigmente, insbesondere Schwarz auf Kohlenstoffbasis, Erdpigmente und Farblacke nicht zuverlässig identifiziert werden konnten und dass dafür zusätzliche Methoden wie Raman-Spektroskopie oder Röntgendiffraktion (XRD) nötig wären. Ebenfalls methodisch bedingt konnten nur wenige Informationen über die Verteilung der Pigmente in übereinanderliegenden Malschichten gewonnen werden, weshalb dafür wohl auch zumindest in näherer Zukunft nicht auf Probenahme verzichtet werden kann, um eine umfassende technologische Charakterisierung von Kunstwerken zu ermöglichen.

## **Abstract**

The main focus of this doctoral thesis is on the non-destructive analysis of art objects by using compound specific reflection-UV/Vis/NIR and reflection-FTIR spectroscopy. Based on commercially available instruments, measuring systems have been designed and built to meet the specific requirements of material analysis in the field of art. These systems have been utilized to analyse different types of art objects (watercolour paintings, easel paintings, contemporary graphic art objects) in order to identify the materials used by the artists.

Furthermore, two new procedures are presented which allow to build up adequate reference databases from only minimal sample amounts of original watercolour materials of the 19<sup>th</sup> century. This is a crucial point as both methods require references for the identification of the materials.

The results obtained demonstrate that UV/Vis/NIR and FTIR spectroscopy in reflection mode enable the non-destructive identification of a variety of both, organic and inorganic materials, particularly in combination with element specific XRF (X-ray fluorescence analysis) and thus are valuable tools for the analysis of cultural heritage objects. Furthermore, the results have shown that a comparison of the complementary methods strongly facilitated the evaluation of spectra obtained by the particular analytical techniques and hence reliable results could be obtained in many cases.

As expected, several frequently used pigments e.g. carbon based blacks, earth pigments and lake pigments could not be identified unambiguously due to methodical limitations. Therefore, the use of additional complementary methods such as Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) would be highly desirable.

Except a few examples, the characteristics of the radiation used for the investigations did not allow to draw conclusions about the distribution of materials in multilayer structures. For this reason, it still remains necessary to analyse cross-sections of samples for a comprehensive technological characterization of art objects, at least in the near future.

## **Vorwort**

Durch meine Tätigkeit am Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst an der Akademie der bildenden Künste Wien wurde mir bewusst, dass die materialanalytische Erforschung von Kunst und Kulturgut in mehrererlei Hinsicht von eminenter Bedeutung ist. Einerseits können rückblickend Informationen darüber gewonnen werden, welche Materialien und Techniken bei der Herstellung der Objekte angewendet wurden, andererseits vorausschauend Strategien zu deren Erhaltung oder Restaurierung entwickelt werden.

Aufgrund der Tatsache, dass in vielen Fällen die Entnahme von Probematerial bei Kunstobjekten nicht möglich ist, wurden vor allem in jüngerer Zeit große Anstrengungen unternommen, um zerstörungsfreie Analysensysteme zu entwickeln und anzuwenden. Da Kunstobjekte weiters aufgrund konservatorischer und/oder sicherheitstechnischer Überlegungen, oder schlicht wegen ihrer Dimensionen oftmals nicht in ein Labor transportiert werden können und eine Analyse somit nur vor Ort möglich ist, spielt auch die Transportierbarkeit der eingesetzten Analysensysteme eine große Rolle. Dabei konnte vor allem durch die technischen Fortschritte in den Bereichen der Elektronik und Werkstoffwissenschaften eine erhebliche Verkleinerung und Gewichtsreduktion der erhältlichen Messinstrumente erzielt und so die Mobilität gesteigert werden.

Für die Identifizierung von Pigmenten und Bindemitteln werden heutzutage vor allem die verbindungsspezifischen Methoden FTIR-, Raman- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie, sowie die elementspezifische Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) eingesetzt, wobei die besten Ergebnisse durch Kombination der komplementären Methoden erzielt werden. In diesem Zusammenhang faszinierten mich vor allem die Möglichkeiten der FTIR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie, die beide im Reflexionsmodus für berührungs- und zerstörungsfreie Analysen verwendet werden können. Zusätzliche Motivation zur intensiveren Auseinandersetzung mit diesen Methoden im Zuge meiner Dissertation erhielt ich durch Literaturrecherchen, die zeigten, dass relativ wenige Publikationen aus dem Bereich der Materialanalyse von Kunstobjekten zu finden sind und offensichtlich ein Bedarf nach Adaptierung und Verbesserung der Methodik besteht.

Herzlichst danken möchte ich o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Manfred Schreiner, dem Betreuer der vorliegenden Dissertation, ohne dessen freundliche Unterstützung und weitreichenden Kontakte zu verschiedenen Institutionen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ebenfalls herzlicher Dank gilt allen Kolleginnen und Kollegen an der Akademie der bildenden Künste für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Weiters möchte ich Josif Kristaly und a.o. Univ.-Prof. Mag. Michael Herbst (Institut für Künstlerisches Lehramt, Akademie der bildenden Künste) sowie Husejin Hanusic und Walter Troppmann (Akademie, Abteilung Gebäude und Technik) für die tatkräftige Unterstützung bei der Konstruktion und beim Bau von Messsystemkomponenten in den Werkstätten des Instituts für Künstlerisches Lehramt danken.

Mein Dank für freundliche Kooperation und das Ermöglichen von Untersuchungen an originalen Kunstobjekten und Referenzmaterialien gilt Dr.<sup>in</sup> Monika Knofler, ehemalige Direktorin des Kupferstichkabinetts der Akademie der bildenden Künste Wien, Mag.<sup>a</sup> Andrea Überbacher (Franz West Archiv, Wien), Dr.<sup>in</sup> Eva Badura-Triska (Museum Moderner Kunst Stiftung Ludwig Wien) und Univ.-Doz.<sup>in</sup> Dr.<sup>in</sup> Beatrix Bastl (Bibliothek der Akademie der bildenden Künste Wien).

## Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>2</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>Vorwort</b> .....	<b>4</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</b> .....	<b>8</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1. Fragestellungen bei der Analyse von Kunstobjekten</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2. Zusammensetzung von Pigment/Bindemittel-Systemen</b> .....	<b>14</b>
<b>1.3. Instrumentelle Möglichkeiten zur zerstörungsfreien Analyse</b> .....	<b>18</b>
<b>1.4. Probenahme vs. zerstörungsfreie Analyse</b> .....	<b>19</b>
1.4.1. Mikroproben .....	19
1.4.2. Querschliffe .....	20
<b>2. Grundlagen der angewendeten Methoden</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1. Reflexions-UV/Vis/NIR-Spektroskopie</b> .....	<b>22</b>
2.1.1. Anwendungsgebiete der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie.....	22
2.1.2. Physikalische Grundlagen der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie.....	24
<b>2.2. Reflexions-FTIR-Spektroskopie</b> .....	<b>30</b>
2.2.1. Anwendungsgebiete der r-FTIR-Spektroskopie .....	30
2.2.2. Physikalische Grundlagen der r-FTIR-Spektroskopie .....	31
<b>2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)</b> .....	<b>37</b>
<b>3. Konstruktion eines Messsystems für zerstörungsfreie r-UV/Vis/NIR-Analysen</b> .....	<b>39</b>
<b>3.1. Multifunktionaler Messkopf für Glasfaseroptiken</b> .....	<b>39</b>
<b>3.2. xy-Positioniersystem zur Messung planer Objekte</b> .....	<b>44</b>
<b>4. Verwendete Mess- und Analyseninstrumente</b> .....	<b>48</b>
<b>4.1. UV/Vis/NIR-Spektrometer</b> .....	<b>48</b>
<b>4.2. r-UV/Vis/NIR-Mikroskop</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3. r-FTIR-Spektrometer</b> .....	<b>49</b>
<b>4.4. FTIR-Mikroskop</b> .....	<b>52</b>
<b>4.5. RFA-Spektrometer</b> .....	<b>54</b>

<b>5.</b>	<b><i>Erstellen von Referenzdatenbanken</i></b> .....	<b>55</b>
<b>5.1.</b>	<b>Allgemeines zu Referenzdatenbanken</b> .....	<b>55</b>
<b>5.2.</b>	<b>Kommerzielle / freie Datenbanken</b> .....	<b>56</b>
<b>5.3.</b>	<b>Referenzdatenbanken von Aquarellfarben</b> .....	<b>56</b>
5.3.1.	Originale Farbköpfe von Rudolf von Alt (1812-1905) .....	56
5.3.2.	Malkasten von Moritz Michael Daffinger (1790-1849).....	67
5.3.3.	Zeitgenössische Aquarellpigmente .....	72
<b>5.4.</b>	<b>Weitere verwendete Referenzmaterialien</b> .....	<b>72</b>
<b>6.</b>	<b><i>Anwendung der r-UV/Vis/NIR- und r-FTIR-Spektroskopie bei Kunstwerken</i></b> .....	<b>75</b>
<b>6.1.</b>	<b>Vorbereitung und Durchführung der Analysen an Kunst-objekten</b> .....	<b>75</b>
<b>6.2.</b>	<b>Aquarellbilder, 19. Jahrhundert</b> .....	<b>77</b>
6.2.1.	Aquarellbilder von Rudolf von Alt (1812-1905) .....	79
6.2.2.	Aquarellbilder von Moritz Michael Daffinger (1790-1849).....	89
<b>6.3.</b>	<b>Ölgemälde, 20. Jahrhundert</b> .....	<b>112</b>
<b>6.4.</b>	<b>Graphische Objekte, spätes 20. Jahrhundert</b> .....	<b>125</b>
<b>7.</b>	<b><i>Zusammenfassung und Ausblick</i></b> .....	<b>132</b>
<b>8.</b>	<b><i>Literatur</i></b> .....	<b>136</b>
<b>9.</b>	<b><i>Anhang</i></b> .....	<b>141</b>

**Lebenslauf, Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen**

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

c	Konzentration
CIE	Commission internationale de l'éclairage, Internationale Beleuchtungskommission
D.C.	Botanisches Autorenkürzel von Augustin-Pyrame de Candolle (1778-1841)
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat-Detektor
FTIR-ATR	Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie-Attenuated Total Reflection
HAL	Wolfram-Halogenlampe
HBO	Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe
INTK	Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst
L.	Botanisches Autorenkürzel von Carl von Linné (1707-1778)
M	Masse
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor
MIR	Mittlere Infrarot-Strahlung
MP	Messpunkt
nm	Nanometer
NIR	Nahe Infrarot-Strahlung
Ref.	Referenz
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
r-UV/Vis/NIR	Reflexions-UV/Vis/NIR-Spektroskopie
r-FTIR	Reflexions-Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie
s	Sekunde
UV	Ultraviolett-Strahlung
Vis	Sichtbares Licht
W%	Massenanteil in % ( $w \cdot 100 \%$ )
XBO	Xenon-Kurzbogenlampe
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktion)
XRF	X-ray fluorescence (Röntgenfluoreszenzanalyse - RFA)

# 1. Einleitung

Aufgrund des einzigartigen Charakters von Kunstobjekten sowie der Beschaffenheit der dafür verwendeten Materialien ergeben sich für eine naturwissenschaftliche und materialanalytische Betrachtung verschiedene Konsequenzen, die im Folgenden erläutert werden:

Am bedeutendsten erscheint die Tatsache, dass Probematerial nicht in beliebiger Menge für Untersuchungen zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl mikrochemischer Tests entwickelt und eingeführt, die auch heutzutage von Restauratorinnen und Restauratoren angewendet werden, um z.B. Malmaterialien zu untersuchen.<sup>[1]</sup> In Kombination mit mikroskopischen Techniken<sup>[2]</sup> kann eine Vielzahl von Materialien identifiziert und weitergehende Informationen, beispielsweise zum Bildaufbau, gewonnen werden. Im Allgemeinen stehen Personen aus den Bereichen Restaurierung, Archäologie oder Kunstgeschichte, welche mit der Erforschung und Erhaltung unseres kulturellen Erbes beschäftigt sind, keine zerstörungsfreien instrumentalanalytischen Methoden zur Verfügung, und es können in der Regel auch nur relativ kleine Proben einem Objekt entnommen werden. Daher wird eine invasive Arbeitsweise z.B. bei Restaurierungsprozessen gewöhnlich von den Eigentümern oder deren Vertretern toleriert.

Nun ist es in vielen Fällen aber nicht möglich, Probematerial zu entnehmen, weshalb der Einsatz zerstörungsfreier Methoden grundsätzlich wünschenswert erscheint. Der Begriff „zerstörungsfrei“ bedeutet nicht nur den Verzicht auf die Entnahme von Probematerial, sondern setzt auch voraus, dass nach Durchführung der Untersuchungen keinerlei Veränderungen an den Objekten zu erkennen bzw. mit derzeit verfügbaren Methoden nachzuweisen sind. Im Gegensatz zu dieser Definition wurde auch vorgeschlagen, dafür den Begriff „nicht invasiv“ zu verwenden<sup>[3]</sup> und „zerstörungsfrei“ dann, wenn eine Materialprobe nach der Untersuchung noch mit weiteren Methoden untersucht werden kann. Welcher Begriff auch immer verwendet wird, es ist anzunehmen, dass geringfügige Veränderungen auf molekularer Ebene durch als zerstörungsfrei bezeichnete Methoden nicht gänzlich auszuschließen sind, vor allem bei Untersuchungen mit vergleichsweise energiereicher Röntgen- oder UV-Strahlung.

Weiters ist es in vielen Fällen auch nicht möglich, Kunstobjekte in ein Labor zu transportieren. Dies kann einerseits aufgrund der Dimensionen oder Masse, andererseits wegen einer eventuell fragilen Beschaffenheit der Objekte der Fall sein. Ebenfalls ist zu bedenken, dass klimatische Schwankungen beim Transport zu einer Beschädigung führen können. Aus diesen Gründen sollten die zur Untersuchung verwendeten Instrumente bzw. Messsysteme transportabel sein, um in Museen, Bibliotheken oder an archäologischen Grabungsstätten eingesetzt werden zu können, wodurch letztlich auch eventuell anfallende Transportversicherungskosten für die Objekte vermieden werden. Leider ist es bei bestimmten Objekten nicht möglich, Untersuchungen in-situ durchzuführen, wobei darunter zu verstehen ist, dass das Objekt während der gesamten Untersuchung gar nicht berührt werden muss. Beispielsweise könnte ein gerahmtes Gemälde hinter Glas in-situ mittels Reflexions-UV/Vis/NIR-Spektroskopie (r-UV/Vis/NIR) analysiert werden, nicht jedoch mittels Reflexions-FTIR (r-FTIR), da das Glas im Gegensatz zur im vorigen Fall verwendeten Strahlung mittlere Infrarotstrahlung fast vollständig absorbiert und somit keine Messungen möglich sind. Es bleibt dann nur die Möglichkeit, das Gemälde aus dem Rahmen herauszunehmen bzw. das Glas zu entfernen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der sich durch den hohen materiellen und immateriellen Wert von Kunstobjekten ergibt, betrifft das Risiko einer möglichen mechanischen Beschädigung oder Kontamination durch die eingesetzten Messsysteme. Bei deren Konstruktion ist darauf zu achten, dass es beim Ansteuern der Messpunkte nicht versehentlich zu einem Kontakt zwischen den vordersten Teilen der Messinstrumente und der Objektoberfläche kommt, sowie dass keine eventuell vorhandenen Schmierstoffe von beweglichen Teilen übertragen werden können. So wurden beispielsweise bei der Konstruktion eines xy-Positioniersystems für die r-UV/Vis/NIR-Analysen in dieser Arbeit die Werkstoffe der beweglichen Bestandteile so ausgewählt, dass keine Schmierung notwendig ist.

Für zerstörungsfreie Untersuchungen steht heute eine Reihe von analytischen Techniken zur Verfügung, die auf der Auswertung von Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie beruhen. Ein Blick in die Fachliteratur zeigt, dass dafür vor allem Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), r-UV/Vis/NIR-, r-FTIR- sowie Raman-Spektroskopie eingesetzt werden. Dabei zeigt sich aber auch, dass es in vielen Fällen nicht oder nur eingeschränkt möglich ist, die besagten Methoden mit am Markt erhältlichen Messinstrumenten zerstörungsfrei und vor Ort erfolgreich

anzuwenden. Dies ist einerseits bedingt durch konstruktive Merkmale der Instrumente (Größe, Gewicht, Messstrahldurchmesser etc.), andererseits durch die besondere Beschaffenheit von Kunstobjekten (Material- und Oberflächencharakteristik etc.), und somit ist in vielen Fällen eine spezielle Adaptierung der Methoden an die jeweilige analytische Problemstellung nötig.

Diese Überlegungen waren der Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit, bei der es in der Hauptsache darum geht, die Anwendungsmöglichkeiten der zerstörungsfreien r-UV/Vis/NIR- und r-FTIR-Spektroskopie zu erweitern, indem kommerziell erhältliche Messinstrumente an die besonderen Umstände bei der Untersuchung von Kunstobjekten angepasst werden. Da beide Methoden eine verbindungs-spezifische Analyse ermöglichen, ist es unerlässlich, geeignete Referenzspektren zur Verfügung zu haben, weshalb sich ein nicht unerheblicher Teil der Arbeit auch mit der Bereitstellung von ebensolchen befasst.

Die vorliegende Dissertation ist so gegliedert, dass in Kapitel 1.1 im Weiteren auf mögliche Fragenstellungen bei der Analyse von Kunstobjekten, sowie die Vielfalt der dabei anzutreffenden Materialien eingegangen wird. Weiters werden auch noch aktuelle Trends und Möglichkeiten der zerstörungsfreien Materialanalyse zusammengefasst und die Vor- und Nachteile der zerstörungsfreien Arbeitsweise gegenüber der Analyse entnommener Proben dargelegt. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der verwendeten verbindungs-spezifischen Methoden UV/Vis/NIR und FTIR angeführt. Als Kernstück dieser Arbeit werden in Kapitel 3 die Entwicklung und der Bau eines Reflexions-UV/Vis/NIR-Messsystems zur zerstörungsfreien Analyse beschrieben. Danach werden in Kapitel 4 die anderen verwendeten Mess- und Analyseninstrumente spezifiziert und in Kapitel 5 zwei neuentwickelte Arbeitsmethoden zur Erstellung adäquater Referenzdatenbanken vorgestellt. Im Anschluss daran sind in Kapitel 6 einige Ergebnisse der praktischen Anwendung der neuen Instrumente angeführt, namentlich die Untersuchung von Aquarellbildern aus dem 19. Jahrhundert, Ölgemälden aus dem 20. Jahrhundert, sowie graphischen Objekten aus dem späten 20. Jahrhundert. Dabei werden auch exemplarisch die beobachteten Stärken und Schwächen der eingesetzten neu entwickelten Geräte und Arbeitsmethoden diskutiert. Zuletzt werden die Resultate der Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst und ein Ausblick zur Anwendung der zerstörungsfreien Analyse von Kunstobjekten vorgenommen.

Im Anhang sind schlussendlich noch zwei Publikationen (Anhang 1 und 2) zum Thema „Vorstellung eines faseroptischen r-UV/Vis/NIR-Messsystems zur Untersuchung von Kunstobjekten respektive Vergleich von zerstörungsfreier r-FTIR mit FTIR-Mikroskopie“, sowie ein detaillierter Untersuchungsbericht über die Analyse an 16 Aquarellbildern des österreichischen Malers Moritz M. Daffinger (1790-1849) (Anhang 3) zu finden.

Da es nötig war, aus einigen Literaturreferenzen (hochgestellt in eckigen Klammern<sup>[Nr.]</sup>) mehrmals zu zitieren, sind an den entsprechenden Stellen Fußnoten eingefügt (hochgestellt ohne Klammern<sup>Nr.</sup>), die auf die jeweiligen Referenzen und Seitenzahlen verweisen.

## **1.1. Fragestellungen bei der Analyse von Kunstobjekten**

Der Begriff „Kunstobjekte“ bezieht sich im Folgenden hauptsächlich auf die im Zuge dieser Arbeit untersuchten Bildobjekte. Es ist jedoch durchaus anzunehmen, dass die meisten Angaben allgemein für Objekte zutreffen, die farbige Oberflächen aufweisen, wie zum Beispiel gefasste Holzskulpturen. Es sei jedoch schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei der Untersuchung von Kunstobjekten generell auf einen möglichen Einfluss des Untergrunds bedacht zu nehmen ist. Ein mögliches Beispiel dafür wäre die Aquarelltechnik, die sowohl auf Papier als auch auf Elfenbein angewendet wurde.<sup>1</sup> So malte Moritz M. Daffinger, der Schöpfer der in dieser Arbeit untersuchten Blumenquarelle, diese auf Papier, aber auch Porträtminiaturen auf Elfenbein.<sup>2</sup> Die Frage, welche Materialien zur Herstellung eines Kunstobjektes verwendet und wie diese verarbeitet wurden, ist in mehrererlei Hinsicht von Bedeutung. Einerseits erlaubt deren Kenntnis die Auswahl geeigneter Verfahren zur Konservierung und adäquaten Aufbewahrung der Objekte, wobei die maßgeblichen Einflussgrößen Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Beleuchtungsstärke, sowie die Konzentration bestimmter gasförmiger Stoffe (z.B. Schwefeldioxid oder Stickoxide) sind. Wurden gegen Umwelteinflüsse empfindliche Materialien nachgewiesen, kann dies bei geplanten Ausstellungen der entsprechenden Objekte berücksichtigt werden, um Schädigungen vorzubeugen.

---

<sup>1</sup> Lit. [4], Seite 222

<sup>2</sup> Lit. [5], Seite 15

Andererseits ist es im Bereich der Restaurierung von Kunstobjekten oftmals erwünscht, gleichartige Materialien und Techniken wie beim Original zu verwenden. Werden für Retuschen andere Pigmente wie beim Original verwendet, kann Metamerie auftreten. Dieser Begriff beschreibt das Phänomen, dass zwei Farbmuster bei einer bestimmten Lichtart gleich aussehen, sich bei einer anderen aber beträchtlich unterscheiden können, wenn unterschiedliche Farbmittel zur Herstellung verwendet wurden. Es kann allerdings auch vorkommen, dass bestimmte Farbmittel heutzutage überhaupt nicht mehr erhältlich sind. Das Pigment Indischgelb ist ein Beispiel, wo dies der Fall ist. Beim Herstellungsprozess wird das Pigment aus dem Urin von mit Mangoblättern gefütterten Kühen gewonnen, was sich nicht mit moderneren Vorstellungen von Tierschutz vereinbaren lässt.<sup>3</sup> Als weiteres Beispiel ist beim Restaurieren auch die Verwendung verträglicher Bindemittel von großer Bedeutung, da es bei zu großen Unterschieden bezüglich hydrophiler oder hydrophober Eigenschaften zur Trennung von Schichten kommen kann.

Des Weiteren können Materialanalysen auch von kunsthistorischem Interesse sein, da in diesem Bereich nicht nur Fragen bezüglich Stil oder Ikonographie von Kunstobjekten erforscht werden, sondern auch die zeitliche und örtliche Entwicklung künstlerischer Techniken und deren materielle Voraussetzungen. So weist z.B. die Verwendung von Zinkweiß (ZnO) bei einem Aquarellbild auf ein Entstehungsdatum nach 1834 hin, da Zinkoxid davor nicht als Aquarellfarbe erhältlich war.<sup>4</sup> Andererseits deutet die Verwendung einer leimgebundenen Gipsgrundierung (CaSO<sub>4</sub>) bei einem Tafelgemälde oder einer polychromen Skulptur des Mittelalters oder der beginnenden Neuzeit auf eine Entstehung in einer künstlerischen Region südlich der Kalkalpen hin, während in den Ländern nördlich der Alpen Kreidegrundierungen (CaCO<sub>3</sub>) üblich waren.<sup>5</sup> Es liegt auf der Hand, dass auf diese Weise mitunter auch Fragen bezüglich der Authentizität von Kunstobjekten beantwortet werden können.

---

<sup>3</sup> Lit. [1], Seite 42

<sup>4</sup> Lit. [6], Seite 412

<sup>5</sup> Lit. [1], Seite 33

## 1.2. Zusammensetzung von Pigment/Bindemittel-Systemen

Die große Vielzahl an Materialien, die für die Herstellung von Kunstobjekten verwendet wird (und wurde) stellt aus analytischer Sicht eine große Herausforderung dar, vor allem weil üblicherweise Mischungen mit mehreren zum Teil sehr unterschiedlichen Komponenten vorliegen. Umfassende und detaillierte Abhandlungen zu den Themen Malmaterialien bzw. Maltechniken sind in der entsprechenden Fachliteratur<sup>[1,2,4,6-14]</sup> zu finden, weshalb an dieser Stelle nur die für diese Arbeit bedeutendsten Stoffklassen zum besseren Verständnis der analytischen Probleme vorgestellt werden.

In der Malerei werden üblicherweise im Anwendungsmedium unlösliche Pigmente eingesetzt, wobei diese aufgrund ihrer chemischen Beschaffenheit in organische und anorganische unterteilt werden. Bei den anorganischen Pigmenten handelt es sich bis auf wenige Ausnahmen wie z.B. Ruß (C) meist um Ionenverbindungen. Dabei sind als Kationen häufig Übergangsmetallionen (seltener Erdalkalitionen) zu finden und als Anionen liegen entweder einatomige Ionen (z.B. Zinnober, HgS) oder mehratomige Oxoanionen (z.B. Chromgelb,  $\text{PbCrO}_4$ ) vor. Während vor dem 19. Jahrhundert noch eine Reihe natürlicher Mineralien zu Pigmenten verarbeitet wurden (z.B. Azurit,  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), konnten diese Materialien durch den technischen Fortschritt in zunehmendem Ausmaß synthetisch hergestellt werden. Zusätzlich kamen dazu auch im Laufe des 19. Jahrhunderts eine Reihe neuartiger synthetischer anorganischer Pigmente (z.B. Cadmiumgelb, CdS) in den Handel, die maltechnisch bessere Eigenschaften aufwiesen, oder gesundheitlich weniger bedenklich waren, wie z.B. Zinkweiß (ZnO) als Ersatz für Bleiweiß ( $2 \text{PbCO}_3 * \text{Pb}(\text{OH})_2$ ).

Die organischen Pigmente sind eine sehr heterogene Gruppe. Es wird unterschieden zwischen natürlichen organischen Pigmenten (pflanzlicher und tierischer Herkunft) und synthetischen organischen Pigmenten, die ab dem Ende des 19. Jahrhunderts erhältlich waren und immer mehr an Bedeutung gewannen. Als Beispiel für ein natürliches Pigment sei das bereits erwähnte Indischgelb genannt, dessen Hauptkomponente das Magnesiumsalz der Euxanthinsäure ist (Abb.1, links). Bei den synthetischen organischen Pigmenten stellen die Azopigmente eine bedeutende Klasse dar, z.B. C.I. Pigment Yellow 3 (Abb. 1, rechts), wobei sich die Bezeichnung auf den generischen Namen des Farbmittels im Colour Index, einem

Nachschlagwerk herausgegeben von der British Society of Dyers and Colourists und der American Association of Textile Chemists and Colorists, bezieht.<sup>6</sup>

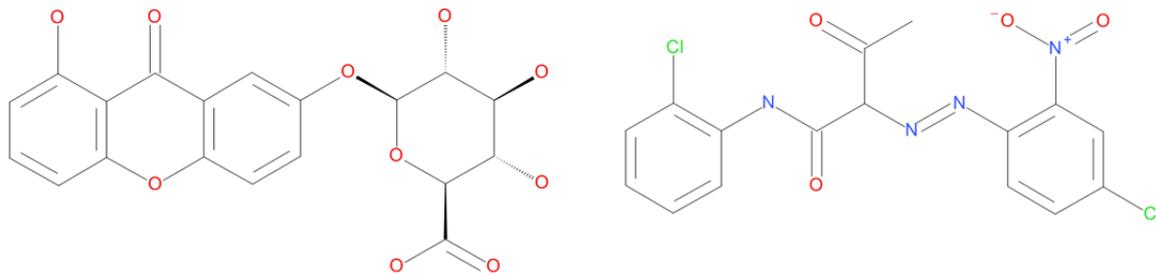


Abb.1: Chemische Struktur von Euxanthinsäure (links), einem Glykosid der Glucuronsäure mit Euxanthon und Colour Index Pigment Yellow 3 (rechts), einem Monoazopigment.

Den Pigmenten können auch Füllstoffe (Extender) zugesetzt sein, worunter kostengünstige, mehr oder weniger weiße mineralische Pigmente verstanden werden, die in der Vergangenheit bei der Herstellung von Mal Farben den viel teureren Pigmenten zugesetzt wurden, ohne dass sich dabei die maltechnischen Eigenschaften wesentlich negativ veränderten.<sup>7</sup> So genannte funktionelle Füllstoffe, die bestimmte gewünschte Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften von Farben ermöglichen, spielen in der heutigen Zeit eine große Rolle.<sup>8</sup> Zu den meist verwendeten Füllstoffen gehören Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), Gips ( $\text{CaSO}_4$ ), sowie Silicate wie beispielsweise Kaolin (hydratisiertes Aluminiumsilicat).

Bindemittel dienen zur Aufbringung von Farben auf die entsprechenden Träger und bewirken dort den erwünschten Halt. Sie sollten aus naheliegenden Gründen möglichst farblos und dauerhaft sein und können dabei auch eine schützende Wirkung auf die Farbmittel ausüben. Bindemittel sind meist Mischungen hochmolekularer Stoffe in Form klebender Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen,<sup>9</sup> jedoch werden auch anorganische Stoffe wie Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) zu diesem Zwecke eingesetzt (Freskomalerei). Die Gruppe der Bindemittel ist chemisch gesehen sehr heterogen; für diese Arbeit spielten pflanzliche Gummen, trocknende Öle sowie Kunstharze eine große Rolle.

<sup>6</sup> <http://www.colour-index.com>

<sup>7</sup> Lit. [7], Seite 77 ff.

<sup>8</sup> Lit. [7], Seite 77 ff.

<sup>9</sup> Lit. [1], Seite 80

Bei der Aquarellmalerei werden die Pigmente mit Gummi arabicum vermischt aufgetragen. Es handelt sich dabei um ein aus verschiedenen Akazienarten gewonnenes Polysaccharid aus den Bausteinen L-Arabinose, D-Galactose, L-Rhamnose und D-Glucuronsäure, wobei die Basiskette aus (1→3) verknüpften β-D-Galactose Molekülen viele Verzweigungen aufweist. Die Zusammensetzung des Naturproduktes kann je nach Art, Standort und Erntezeit variieren.<sup>10</sup> Die einzelnen Bausteine sind in Abb. 2 ersichtlich.

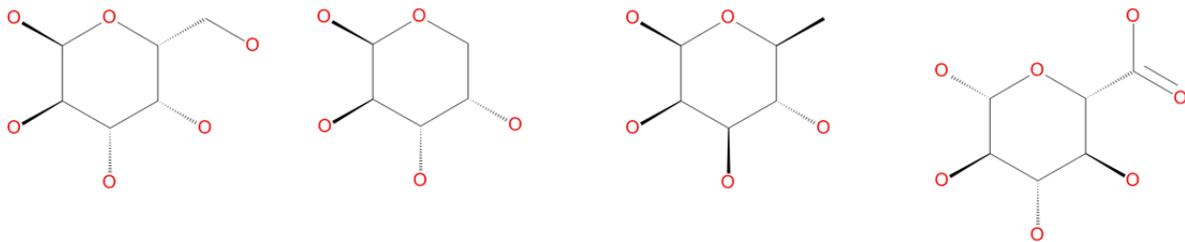


Abb.2: Bausteine des Polysaccharides Gummi arabicum. Von links nach rechts: D-Galactose, L-Arabinose, L-Rhamnose und D-Glucuronsäure.

Die für die Ölmalerei verwendeten trocknenden Öle sind chemisch betrachtet Triglyceride (Abb. 3) mit hohem Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäureresten. Beim Trocknen der Öle erfolgt eine Vernetzung der Fettsäureketten auf oxidativem Weg durch Luftsauerstoff, wobei bestimmte Metallionen (z.B.  $Pb^{2+}$  oder  $Mn^{2+}$ ) den Trocknungsprozess beschleunigen können. Diese sind entweder in den verwendeten Pigmenten vorhanden, oder werden in Form so genannter Sikkative zugegeben. Das häufig verwendete Leinöl enthält neben Glycerin überwiegend dreifach ungesättigte α-Linolensäure (Z,Z,Z-9,12,15-Octadecatriensäure), sowie Linolsäure (Z,Z-9,12-Octadecadiensäure) und Ölsäure (Z-9-Octadecensäure) (Abb. 4). Gesättigte Fettsäuren wie Stearinsäure (Octadecansäure) und Palmitinsäure (Hexadecansäure) kommen nur in geringem Ausmaß vor.

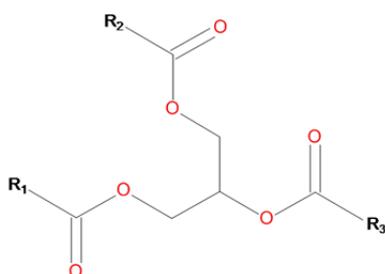


Abb. 3: Allgemeine Struktur von Triglyceriden. Die Reste R1, R2 und R3 entsprechen je nach Herkunft des Triglycerids unterschiedlichen Fettsäureresten.

<sup>10</sup> Lit. [15], Band 19, Seite 253

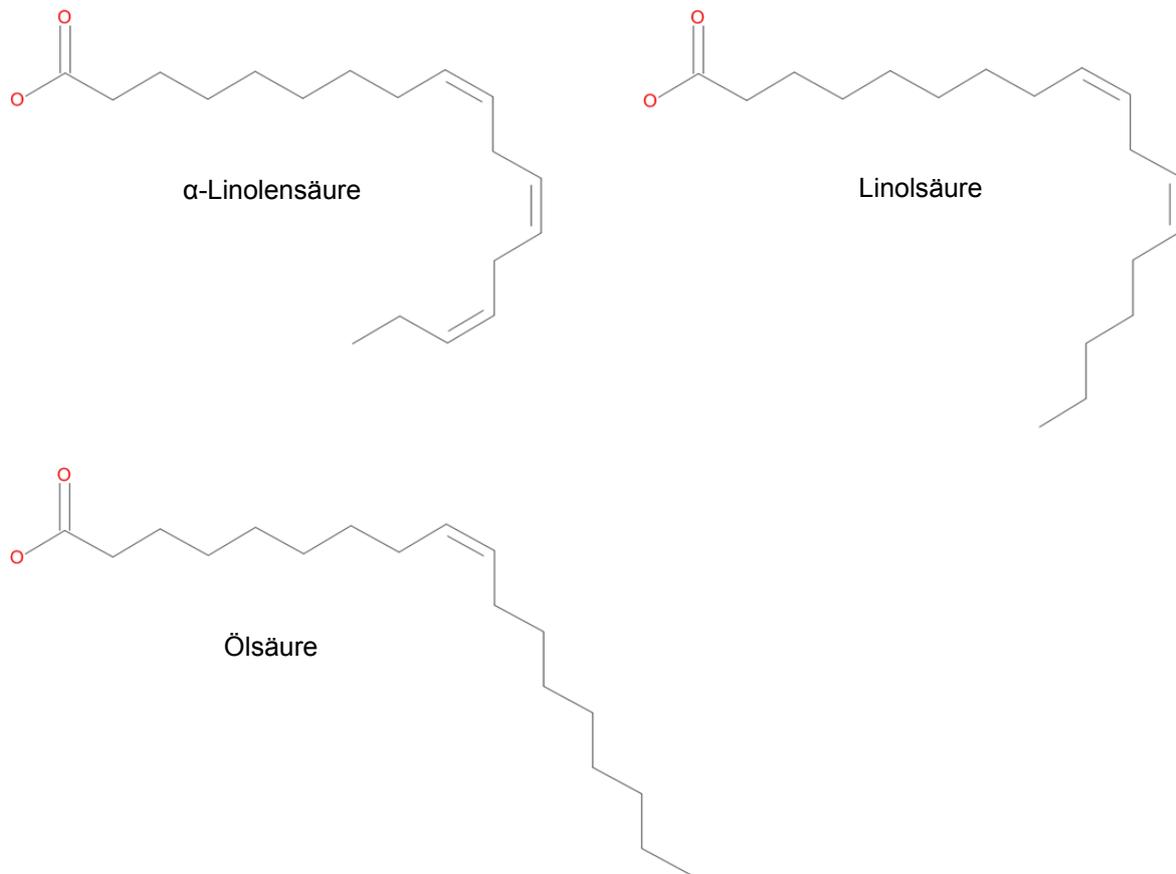


Abb. 4: Die rasche Trocknung des in der Malerei geschätzten Leinöls beruht auf einem hohen Anteil an mehrfach und einfach ungesättigten Fettsäureresten.

Kunstharzbindemittel sind ungefähr seit der Mitte des 20. Jahrhunderts erhältlich. In der Malerei werden vor allem Polymerisate bzw. Copolymerisate auf Basis von Acrylsäure und deren Derivaten, sowie Vinylacetat verwendet. Abb. 5 zeigt die Grundstrukturen der besagten Verbindungen.

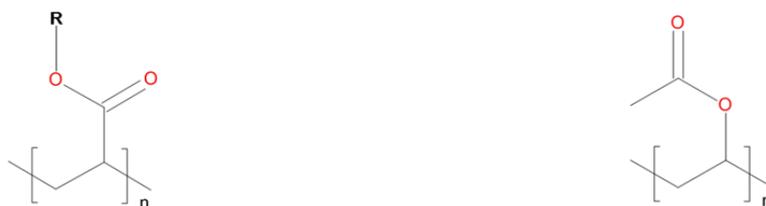


Abb. 5: Grundstruktur von Polyacrylaten (links) und Polyvinylacetaten (rechts). Beide Materialklassen werden häufig im Bereich der Kunst eingesetzt.

Weiters werden Pigment/Bindemittel-Systemen oft in kleineren Mengen Hilfsstoffe (Additive) zugesetzt, die dazu dienen, bestimmte Eigenschaften der Malfarben bei der Herstellung, Lagerung oder Anwendung zu beeinflussen bzw. zu verbessern. Beispiele dafür wären die oben erwähnten Sikkative oder Netzmittel wie

Ochsengalle, welche in der Aquarellmalerei das erwünschte Verlaufen der auf den Malgrund Papier aufgetragenen Farbe erleichtert.

### 1.3. Instrumentelle Möglichkeiten zur zerstörungsfreien Analyse

Im Bereich der Materialanalyse von Kunst- und Kulturgut wird eine Reihe zerstörungsfreier Methoden angewendet.<sup>[3,16]</sup> Aufgrund der Vielfalt und Heterogenität der vorkommenden Materialien werden im Allgemeinen mehrere komplementäre Methoden angewendet, um die jeweiligen Schwächen oder Limitationen der einzelnen Methoden zu kompensieren. Limitationen ergeben sich häufig durch fehlende oder nur wenig charakteristische Wechselwirkungen der eingesetzten Strahlung mit den vorliegenden Materialien, jedoch kann auch die Größe (Feinheit) der untersuchten Strukturen auf den Objekten eine Rolle spielen, wenn diese kleiner als der Messstrahldurchmesser sind. Eine detailliertere Behandlung der Schwächen und Stärken der für diese Arbeit wichtigen Methoden erfolgt in Kapitel 2, sowie bei den Ergebnissen der durchgeführten Analysen.

Tab. 1: Überblick über die am häufigsten für die mobile, zerstörungsfreie Analyse eingesetzten Methoden, deren grundsätzlichen Nachweismöglichkeiten im Bereich von Pigment/Bindemittel-Systemen sowie die gravierendsten Limitationen bei der Untersuchung von Kunstobjekten.

Methode	Pigmente	Bindemittel	Limitationen
RFA	x		Nur Elemente mit Ordnungszahl größer als Phosphor gut nachweisbar
XRD	x		Nur kristalline Verbindungen nachweisbar
r-UV/Vis/NIR	x		Oft nur wenig charakteristische Spektren
Raman	x	x	Raman-Banden durch Fluoreszenz überlagert
r-FTIR	x	x	Gleichzeitig gerichtete und diffuse Reflexion

## 1.4. Probenahme vs. zerstörungsfreie Analyse

Die Frage, ob durch zerstörungsfreie Analysen Resultate mit gleichwertigem Informationsgehalt wie bei der Analyse von Proben erhalten werden können, ist ganz klar mit nein zu beantworten. Dies liegt schon deswegen auf der Hand, da die sehr aussagekräftigen chromatographischen Methoden nicht angewendet werden können, bei denen immer eine Entnahme von Probematerial erforderlich ist. Der Probedarft dafür liegt je nach Problemstellung und angewendeter Methode etwa in der Größenordnung von 0,01-10 mg. Am verbreitetsten sind Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, High Performance Liquid Chromatography). Diese Methoden erlauben eine relativ genaue Charakterisierung von Bindemitteln und Firnissen,<sup>[17]</sup> wobei die HPLC eine bedeutende Rolle bei der Identifizierung von Farbstoffen spielt.<sup>[18,19]</sup> Während mittels FTIR- oder Raman-Spektroskopie meist nur festgestellt werden kann, dass ein Bindemittel auf Protein- oder Lipidbasis vorliegt, kann durch Auswertung der chromatographisch erfassten Aminosäure- oder Fettsäuremuster in vielen Fällen bestimmt werden, aus welchen Rohstoffen die jeweiligen Bindemittel erzeugt wurden.<sup>[19]</sup>

Bei den in dieser Arbeit angewendeten Methoden UV/Vis/NIR und FTIR können an Materialproben ebenfalls weitergehendere Informationen gewonnen werden als bei zerstörungsfreier Arbeitsweise. Die dabei angewendeten Techniken und deren Vorteile werden im Folgenden besprochen.

### 1.4.1. Mikroproben

Der augenscheinlichste Vorteil bei der Analyse von Mikroproben ist die Möglichkeit, mikroskopische Techniken einsetzen zu können, was bei vielen Kunstobjekten größenbedingt nicht möglich ist. Durch Verwendung hoch vergrößernder Optiken können mittels UV/Vis/NIR winzigste Proben, selbst einzelne Pigmentkörner, analysiert werden. Bei FTIR-Mikroskopen können Strukturen von ca. 100 µm Durchmesser bis hin zu 20 µm analysiert werden, wobei allerdings in letzterem Bereich mit Beugungserscheinungen zu rechnen ist, da dies in etwa dem langwelligen Anteil der verwendeten MIR-Strahlung entspricht. Eine möglichst hohe Ortsauflösung erscheint vor allem bei inhomogenen Proben wünschenswert, da die Überlagerung von Banden mehrerer Verbindungen meist die Interpretation der erhaltenen Spektren erschwert. Daraus ergibt sich jedoch auch die Frage, inwieweit

die Mikroprobe als repräsentativ anzusehen ist. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass durch entsprechende Manipulation der Proben bei beiden Techniken grundsätzlich sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen möglich sind, während zerstörungsfreie Analysen nur im Reflexionsmodus durchgeführt werden können. Dabei ist anzumerken, dass die erhältlichen FTIR-Spektrendatenbanken üblicherweise in Transmission gemessene Spektren enthalten, die nicht ohne weiteres mit Reflexionsspektren vergleichbar sind.

Es werden üblicherweise sehr kleine Malschichtpartikel im Größenbereich von etwa 0,1-1 mm mit einem geeigneten Werkzeug entnommen. Dazu eignen sich hervorragend Insulinspritzen, deren Nadeln über sehr feine, scharfe Spitzen verfügen. Bei harten Proben kann sich die Nadel allerdings verbiegen, sodass dann auf eine weniger feine Präpariernadel zurückgegriffen werden muss. Aufgrund der Kleinheit der Proben werden diese unter einem Makroskop genommen. Je nach vorliegendem Material haften die Probenpartikel durch elektrostatische Anziehung mehr oder weniger stark am Werkzeug, und es kann notwendig sein, ein zweites Werkzeug beizuziehen. Ist die Probe inhomogen aufgebaut, kann versucht werden, die einzelnen Phasen zu trennen, vor allem bei spröden Proben können die Partikel jedoch leicht verloren gehen. Die entnommenen Proben werden auf geeignete Objektträger platziert, wobei ebenfalls ein möglicher Verlust der Probe zu beachten ist. Bei adäquater Vorgangsweise können die verursachten Veränderungen an den Objekten nicht mit freiem Auge erkannt werden.

#### **1.4.2. Querschliffe**

Für Querschliffe werden gewöhnlich Proben genommen, die ca. 0,5-3 mm groß sind. Diese werden in Kunstharz eingebettet, nach dem Aushärten senkrecht zur Malschichtoberfläche angeschnitten und möglichst fein geschliffen und poliert. Unter dem Mikroskop ist dann der schichtartige Aufbau zu erkennen. Im Gegensatz zur vorher beschriebenen Methode sind hier die unterschiedlichen Phasen klar lokalisiert. Bei Querschliffen kann die Probenstratigraphie photographisch dokumentiert und die einzelnen Phasen spektroskopisch charakterisiert werden. Werden die Phasen nicht nur an einzelnen Punkten, sondern flächendeckend an vielen Punkten charakterisiert, wird eine Verteilungskarte der vorliegenden Materialien erhalten. Diese Methode wird auch als „mapping“ bezeichnet. Informationen dieser Art können mit keiner derzeit verfügbaren zerstörungsfreien

Methode erzielt werden. Es ist zu beachten, dass vor allem bei porösen Proben Einbettharz in die Probe eindringen kann, was vor allem die Interpretation bei der FTIR-Analyse erschweren kann. An Querschliffen kann außerdem sehr gut die Morphologie und Korngrößenverteilung der vorliegenden Pigmente studiert werden, welche für viele Pigmente charakteristisch sind (Abb. 6).<sup>11</sup> Weiters können Pigmente auch aufgrund ihrer optischen Eigenschaften identifiziert werden,<sup>12</sup> ein Beispiel dafür wären die polarisationsoptischen Eigenschaften.

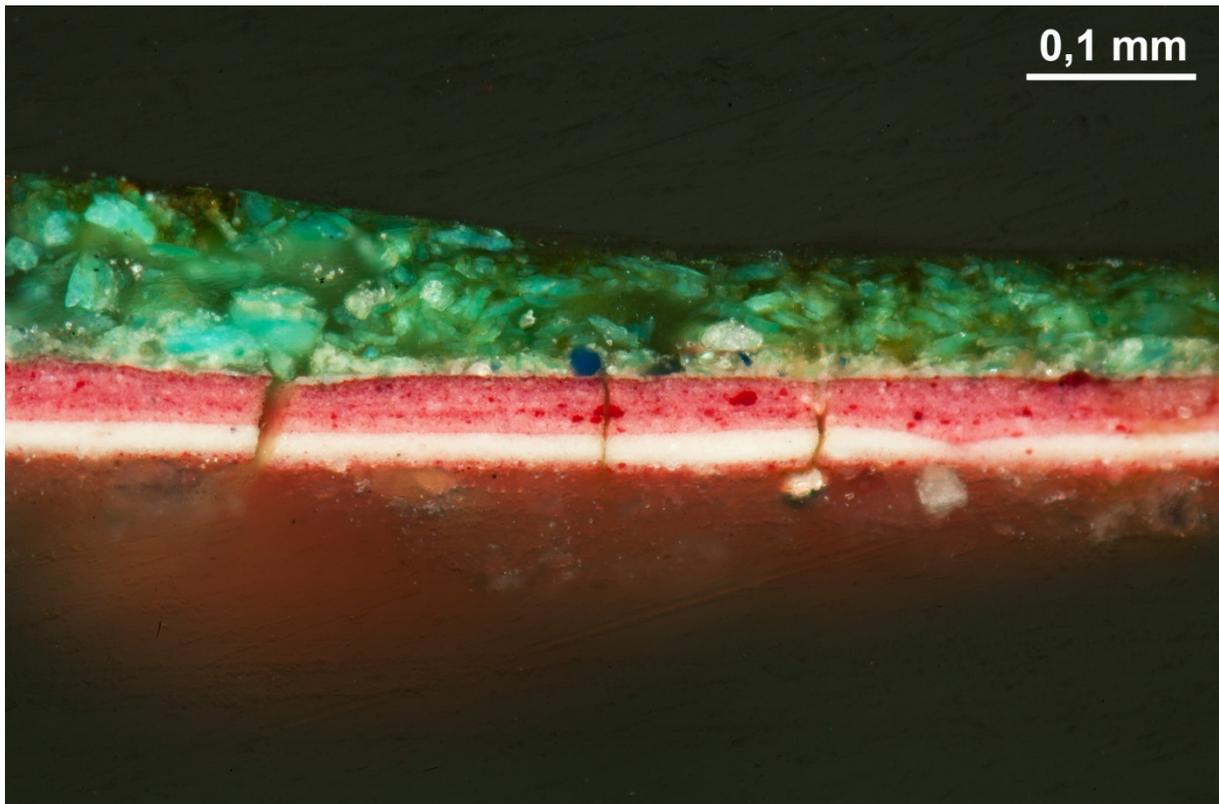


Abb. 6: Bei der mikroskopischen Aufnahme dieses Querschliffes ist der mehrschichtige Aufbau der Malschicht mit roter Untermalung, sowie das Vorliegen verschiedenartiger Pigmentpartikel gut zu erkennen (Vergrößerung 200x).

---

<sup>11</sup> Lit. [6], Seite 511 ff.

<sup>12</sup> Lit. [2], Seite 201 ff.

## 2. Grundlagen der angewendeten Methoden

### 2.1. Reflexions-UV/Vis/NIR-Spektroskopie

#### 2.1.1. Anwendungsgebiete der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Eine umfassende Behandlung UV/Vis/NIR-spektroskopischer Methoden zur Untersuchung von Museumsobjekten wurde von R. Johnston-Feller<sup>[20]</sup> verfasst, die grundlegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten wurden sehr detailliert von G. Kortüm<sup>[21]</sup> dargestellt. Weiters wurden in einer Dissertation aus dem Jahre 2007 von H. Piening<sup>[22]</sup> verschiedene Einflussfaktoren auf die Messergebnisse an Materialien aus dem Bereich der Kunst erforscht und r-UV/Vis/NIR-Messungen an bemalten Seidentapeten durchgeführt. Dabei wurde ein gleichartiges Spektrometer wie bei der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

Ein Blick auf Veröffentlichungen in Journalen zeigt, dass im Bereich der Untersuchung von Kunstobjekten die UV/Vis/NIR-Spektroskopie hauptsächlich zur Pigmentidentifizierung,<sup>[23-36]</sup> sowie zur Untersuchung von Degradationsprozessen<sup>[30,31,35,37-39]</sup> eingesetzt wird. Die Bauart der dafür verwendeten Messinstrumente hängt dabei von der spezifischen Aufgabenstellung ab.<sup>13</sup> Es existieren einerseits so genannte tragbare „Handheld“-Geräte (Handgeräte), welche vor allem in der Grafik- und Druckereibranche sowie in Textilfärbereien breitere Anwendung finden, andererseits Instrumente für die wissenschaftliche Forschung, die eine flexible Anpassung an unterschiedliche Messprobleme ermöglichen.

Die zumeist für Degradationsstudien eingesetzten Handgeräte sind üblicherweise für den industriellen Gebrauch kompakt und robust konstruiert, sowie auf höchste Reproduzierbarkeit ausgelegt, wobei vor allem farbmtrische Informationen von Interesse für die Anwender sind. Bei der Farbmtrik geht es darum, aufgrund von spektralen Messungen die physiologische Wirkung der gemessenen sichtbaren Strahlung auf den Menschen möglichst objektiv zahlenmäßig beschreiben zu können. Die Grundlagen dazu wurden von der CIE (Commission internationale de l'éclairage, Internationale Beleuchtungskommission) definiert und entsprechen einem psychophysikalischen System, welches durch additive Farbmischung sowie der visuellen Reaktion eines standardisierten menschlichen Betrachters auf sichtbares

---

<sup>13</sup> Lit. [20], Seite 6 ff.

Licht unterschiedlicher Wellenlängen determiniert ist.<sup>14</sup> Das Ergebnis farbmeterischer Untersuchungen sind Farbkoordinaten, die der gemessenen Farbe einen eindeutigen Platz in einem definierten Farbraum, der alle wahrnehmbaren Farben umfasst, zuordnet. Als Beispiele seien der CIE-XYZ und der CIE L\*a\*b\*-Farbraum genannt, welcher gegenüber dem Erstgenannten den Vorteil aufweist, dass gemessene, zahlenmäßig gleiche Farbabstände annähernd auch vom menschlichen Beobachter als gleiche Farbabstände empfunden werden. In diesem entspricht L\* der Helligkeit, a\* einem Wert auf der rot-grün-Achse (+a...rot, -a...grün) und b einem Wert auf der gelb-blau-Achse (+b...gelb, -b...blau).

Wissenschaftliche UV/Vis/NIR-Instrumente können im Gegensatz zu den Handgeräten einerseits mit unterschiedlichen optischen Systemen gekoppelt werden (z.B. Lichtleiter, Mikroskope), andererseits ist ein erweiterter Spektralbereich (inklusive UV und NIR) bei besserer spektraler Auflösung nutzbar. Der erweiterte Spektralbereich ist vor allem für die Identifizierung von Pigmenten ein Vorteil. Beim Einsatz von Glasfaseroptiken ist kein Kontakt mit der Oberfläche des untersuchten Objektes erforderlich, und es können Messstrahldurchmesser im Bereich von 1 mm erzielt werden. Diese Instrumente sind, wenn auch meist größer als Handgeräte, auch portabel. Die üblicherweise verwendeten Glasfaseroptiken sind sehr leicht und relativ klein, wodurch prinzipiell auch dreidimensionale Objekte mit nicht zu starken Verwinkelungen untersucht werden können.

Als für die UV/Vis/NIR-Spektroskopie typische Nachteile sind zu erwähnen, dass die Absorptionsbanden im untersuchten Spektralbereich relativ breit und im Allgemeinen nicht übermäßig charakteristisch sind, wodurch sich Mehrdeutigkeiten bei der Auswertung ergeben können, und dass Pigmente mit relativ ähnlicher chemischer Beschaffenheit sehr unterschiedliche farbliche Eigenschaften aufweisen können. Ein Beispiel dafür sind Cadmium-Sulfoselenidpigmente (Cd(S,Se)), die je nach Schwefel- und Selengehalt eine gelbe, orange oder rote Farbe aufweisen können.<sup>15</sup> Nichtsdestotrotz können oft gute Ergebnisse erzielt werden, insbesondere bei Berücksichtigung der 1. Ableitung der Spektren<sup>[22]</sup> und bei der Analyse historischer Objekte, da vor der Entwicklung der synthetischen organischen Pigmente Ende des 19. Jahrhunderts nur eine relativ begrenzte Anzahl von Pigmenten erhältlich war.

---

<sup>14</sup> Lit. [20], Seite 20

<sup>15</sup> Lit. [7], Seite 347

Als Vorteil ist zu erwähnen, dass die untersuchten Objekte durch die r-UV/Vis/NIR-Messungen an den ausgewählten Messpunkten farblich dokumentiert werden und es bei wiederholten Messungen möglich ist, eventuell durch Lagerung oder Ausstellung verursachte farbliche Veränderungen zu quantifizieren.

### 2.1.2. Physikalische Grundlagen der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie basiert auf der Absorption von Strahlung aus dem entsprechenden Spektralbereich, wobei es zur Anregung von Valenzelektronen kommt. Die angeregten Valenzelektronen geben die aufgenommene Energie meist in Form von Wärme wieder ab, es kann jedoch auch bei bestimmten Materialien zur Emission von Fluoreszenzstrahlung kommen.

Das grundlegende Prinzip der Methode besteht darin, dass die Probe mit polychromatischem Licht bestrahlt wird und der von der Probe reflektierte Anteil des Lichtes ( $R_P$ ) nach Aufspaltung an einem Reflexionsgitter spektroskopisch analysiert wird. Die Resultate der Messungen werden jeweils auf die Reflexion ( $R_W$ ) eines Weißstandards bezogen, und es wird dadurch die Relative Reflexion ( $R_R$ ) erhalten.

Es gilt somit:

$$R_R = \frac{R_P}{R_W}$$

Um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wird üblicherweise der Durchschnitt mehrerer Messungen für ein Spektrum herangezogen. In einem Reflexionsspektrum wird die bezüglich des Weißstandards relative Reflexion ( $R_R$ ) gegen die Wellenlänge (in nm) aufgezeichnet.  $R_R$  kann auch in Prozent angegeben werden, die Berechnung erfolgt durch Multiplikation mit 100%. Als Beispiel ist in Abb. 7 ein Reflexionsspektrum von Kobaltblau ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) zu sehen.

In der Regel werden für  $R_R$  Werte zwischen 0 % (vollständige Absorption) und 100 % (keine Absorption) erhalten. Im Falle von fluoreszierenden Proben wird kurzwelliges Licht (UV) absorbiert und als langwelliges Licht (Vis) wieder abgestrahlt. Wenn die fluoreszierende Probe nicht oder nicht stark im Bereich dieser Emission absorbiert, können dort auch Werte größer als 100 % auftreten.

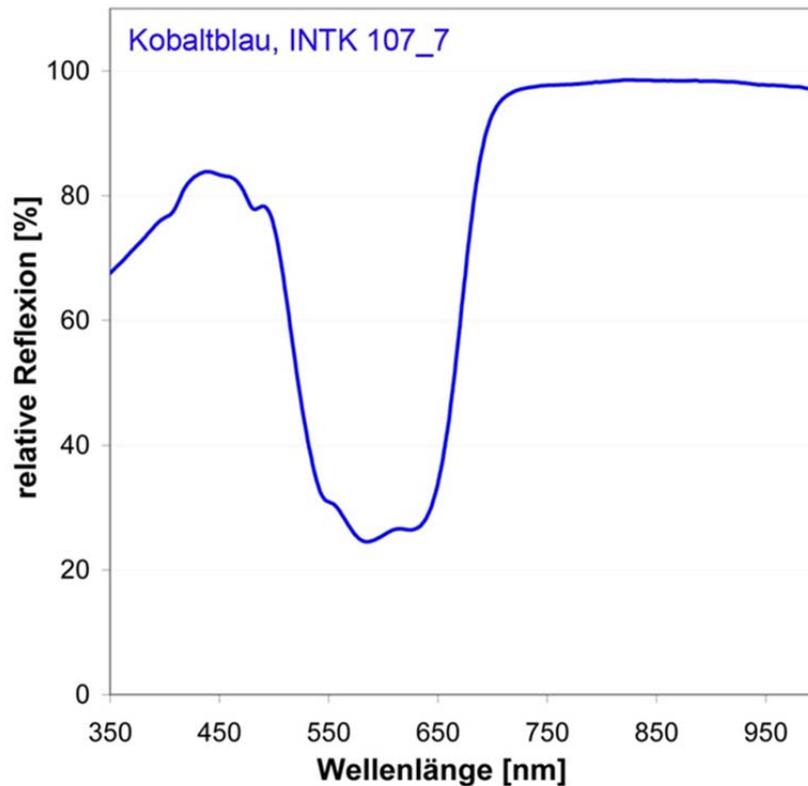


Abb. 7: Reflexionsspektrum einer Kobaltblau-Referenz (INTK, Inv. Nr. 107\_7). Es wird die relative Reflexion gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Die erhaltenen Spektren sind für jedes Material charakteristisch, es handelt sich also um eine verbindungs-spezifische Methode. Die Identifizierung unbekannter Materialien erfolgt durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Spektren von Referenzmaterialien, die in einer elektronischen Datenbank gespeichert sind. Für den Vergleich stehen unterschiedliche mathematische Vergleichsalgorithmen zur Verfügung, die zum Beispiel auf Intensitätsdifferenzen, dem Skalarprodukt von Intensitätsvektoren oder Differenzen von Ableitungen der Spektren beruhen. Genauere Informationen diesbezüglich finden sich in den Hilfemenüs der verwendeten Auswertungssoftware.<sup>16</sup>

In Hinsicht auf den Bezugsstandard ist zu sagen, dass sich dieser in seinen Oberflächeneigenschaften von den Oberflächen der untersuchten Objekte in vielen Fällen unterscheiden wird. Bei Untersuchungen die auch zu Dokumentationszwecken des aktuellen visuellen Erscheinungsbildes durchgeführt werden, ist dies jedoch nicht von Belang, zumindest wenn bei wiederholten Messungen zur Feststellung eventuell aufgetretener Veränderungen derselbe Standard verwendet

<sup>16</sup> Im vorliegenden Fall die Online-Hilfe der Software Panorama 2.1 (LabCognition, Köln, Deutschland)

wird. In solchen Fällen kommt es hauptsächlich auf eine hohe Reproduzierbarkeit der Messresultate an. Geht es allerdings im Wesentlichen um die Identifizierung von Farbmitteln, kann in manchen Fällen der Einfluss des Malgrundes (Bildträgers) dadurch minimiert werden, indem die Messungen darauf bezogen werden. Ein Beispiel dafür wäre die Untersuchung von Aquarellbildern mit vergilbtem Papieruntergrund. Durch die Vergilbung würden die oft transluzenten Farbschichten ebenfalls gelblich erscheinen. In diesem Fall ist es von Vorteil, den Weißbezug an einer Stelle ohne Farbauftrag aufzunehmen. Dies gilt allerdings nur wenn das Papier unter der Malschicht im gleichen Ausmaß vergilbt ist. Dies wiederum kann natürlich nicht vollkommen zweifelsfrei festgestellt werden, weil dazu die Malschicht entfernt werden müsste. Bei den durchgeführten Untersuchungen kann aber mit gewisser Wahrscheinlichkeit von einer relativ homogenen Vergilbung des Bildträgers ausgegangen werden, waren doch zumindest die Rückseiten der Bilder in sehr ähnlichem Ausmaß vergilbt wie die freien Stellen an den Vorderseiten.

Grundsätzlich spielt auch die Wahl der Lichtquelle hinsichtlich der Vergleichbarkeit von Spektren eine große Rolle. Die charakteristischen Unterschiede in der spektralen Zusammensetzung der emittierten Strahlung haben zur Folge, dass bei Messung ein und derselben Probe unterschiedliche Spektren erhalten werden. Während die Unterschiede bei Verwendung von Lichtquellen mit kontinuierlichen Spektren wie beispielsweise einer Xenon-Kurzbogenlampe (XBO) oder einer Wolfram-Halogenlampe (HAL) im Allgemeinen eher moderat ausfallen, sind im Vergleich dazu bei Lichtquellen, die ein Linienspektrum emittieren (z.B. Quecksilberdampf-Kurzbogenlampen, HBO), größere Unterschiede zu erwarten. Bei dieser Arbeit wurde hauptsächlich eine Xenon-Kurzbogenlampe verwendet, da diese einen ausreichenden UV-Anteil emittiert, um die im nahen UV-Bereich absorbierenden Weißpigmente identifizieren zu können, und insgesamt einen nutzbaren Spektralbereich von ca. 350-1000 nm ermöglicht. Prinzipiell können aber auch mehrere Lichtquellen wie z.B. eine Deuteriumlampe und eine Halogenlampe kombiniert werden, wodurch sich ein erweiterter Spektralbereich (ungefähr 200-1200 nm) ergibt. Abb. 8 zeigt die spektrale Intensitätsverteilung verschiedener Lichtquellen und die unterschiedlichen Resultate von zwei Messungen einer Probe mit verschiedenen Lichtquellen, wobei die größten Unterschiede im Bereich der Maxima der HBO-Lampe zu beobachten sind.

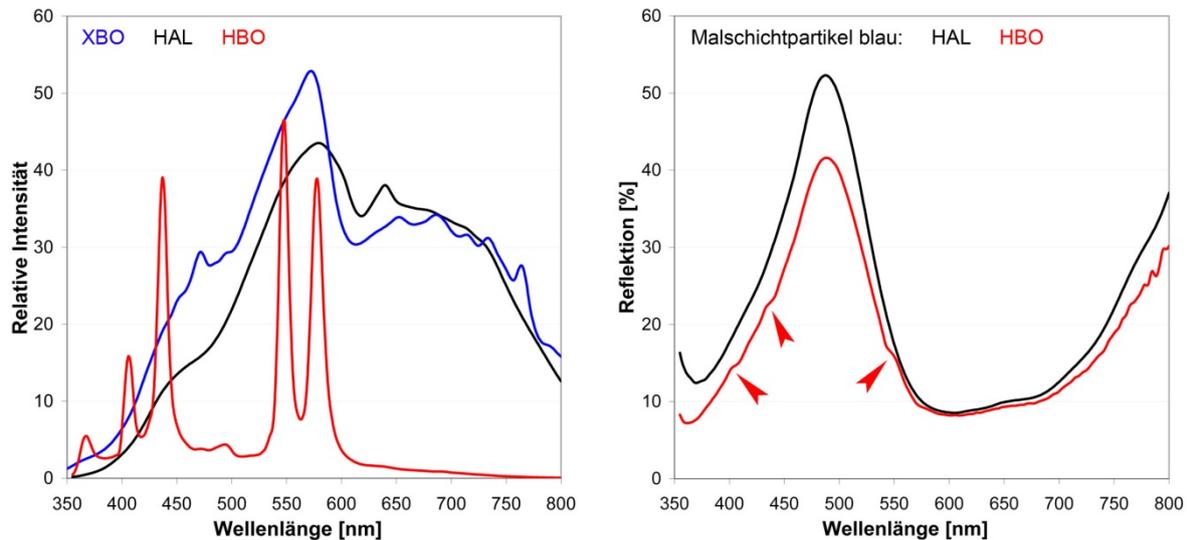


Abb. 8: Linke Seite - Relative Intensität verschiedener Lichtquellen (XBO, HAL, HBO); rechte Seite - Vergleich der Reflexionsspektren von einer blauen Malschichtprobe, gemessen mit HAL- und HBO-Lampe unter einem Mikroskop. Die Pfeilspitzen zeigen die bedeutendsten Unterschiede, die vor allem im Bereich der Emissionsmaxima der HBO-Lampe liegen.

Bei den verwendeten optischen Komponenten ist aus vorher genannten Gründen möglichst gute UV-Transparenz erwünscht, was durch die Verwendung geeigneter Quarzgläser gewährleistet werden kann.

Ein weiterer bedeutender Einflussfaktor ist die Messgeometrie, welche die geometrischen Verhältnisse bei der Einstrahlung des Lichtes von der Quelle und der Erfassung des reflektierten Lichtes bei der Detektion beschreibt. Physikalischen Grundsätzen zufolge wäre eine diffuse und somit isotrope Einstrahlung mittels einer Photometerkugel notwendig, um bei rauen, strukturierten oder glänzenden Proben eine ebenfalls isotrope Verteilung des reflektierten Lichtes zu bewirken. Ziel dabei ist es, den Einfluss der regulären Reflexion (Spiegelreflexion) weitestgehend zu eliminieren. Dies ist eine Voraussetzung für die Anwendung der Kubelka-Munk-Theorie zur Beschreibung der diffusen Reflexion.<sup>17</sup> Diese wird auch Zweikonstanten-Theorie genannt und führt das Reflexionsvermögen einer Probe auf die zwei Parameter K (Absorption) und S (Streuung) zurück, wobei ein Zusammenhang zwischen der Reflexion und der Konzentration hergestellt werden kann.<sup>[40]</sup> Da jedoch bei Verwendung einer Photometerkugel keine berührungsfreien Messungen durchgeführt werden können, ist bei der Untersuchung von Kunstobjekten eine andere Lösung erforderlich.

<sup>17</sup> Lit. [21], Seiten 109, 175 und 225

Ein weiterer wichtiger Aspekt betrifft die Untersuchung feiner Strukturen auf Kunstobjekten, die eine hohe Ortsauflösung erfordert. Dadurch ergibt sich fast zwangsläufig eine senkrechte Einstrahlung ( $0^\circ$ ), denn nur auf diese Weise kann ein möglichst kleiner, kreisrunder Messstrahl erzielt werden. Um den angeführten Ansprüchen bestmöglich zu genügen, wurde bei dem für die vorliegende Arbeit konstruierten r-UV/Vis/NIR-Messsystem eine  $0^\circ/45^\circ$ -Geometrie unter Verwendung von Quarzglas-Lichtleitern verwirklicht (Kapitel 3.1). Ein ausführlicher Vergleich unterschiedlicher Messgeometrien ist bei Kortüm<sup>18</sup> zu finden, wobei für die  $0^\circ/45^\circ$ -Geometrie bei Reflexionswerten ( $R_R$ )  $> 0,6$  keine Abweichungen von der Kubelka-Munk-Theorie festgestellt wurden, unterhalb 0,6 jedoch schon. Da es, wie dort angeführt, prinzipielle Bedenken bei Messungen an Proben mit hoher Absorption gibt, wurden in dieser Arbeit möglichst helle Messpunkte ausgewählt. Bei Verwendung von Mikroskopen zur r-UV/Vis/NIR-Analyse ist aufgrund der Bauweise nur senkrechte Einstrahlung und senkrechte Detektion ( $0^\circ/0^\circ$ -Geometrie) möglich.

Bei der Detektion werden die von der Probe reflektierten und am Reflexionsgitter aufgespalteten Anteile des Lichtes auf eine Photodiodezeile (auch Diodenarray genannt) geleitet. Durch das Auftreffen der Lichtwellen (Photonen) wird in den Photodioden ein Strom erzeugt, dessen Intensität proportional zur Anzahl der Photonen ist. Da selbst, wenn keine Photonen auf die Photodioden auftreffen, ein geringer Dunkelstrom fließt, ist dies bei den Untersuchungen zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wird, nachdem das Messinstrument konstante Betriebstemperatur erreicht hat, vor der Messung des Weißstandards der Dunkelstrom gemessen, welcher dann bei den nachfolgenden Messungen abgezogen wird.

Neben den messtechnischen Einflüssen spielen auch noch materialbedingte eine relativ bedeutende Rolle. Dazu gehören Korngröße, Packungsdichte, Kristallform und Brechungsindex der untersuchten Materialien.<sup>19</sup> So wurden steigende Reflexionswerte, aber auch leichte Verschiebungen von Absorptionsmaxima mit abnehmender Korngröße bei den Pigmenten Zinnober und Mennige beobachtet.<sup>20</sup> Da im Falle von zerstörungsfreien Untersuchungen diese Materialeigenschaften im Allgemeinen nicht oder nur ungenau ermittelt werden können, erscheint es vorteilhaft, die am Objekt

---

<sup>18</sup> Lit. [21], Seite 175 ff.

<sup>19</sup> Lit. [21], Seite 60 ff.

<sup>20</sup> Lit. [21], Seite 93

gemessenen Spektren mit Referenzspektren von Materialien mit zumindest ähnlicher Beschaffenheit zu vergleichen. So wurden bei dieser Arbeit für die Untersuchung von Aquarellbildern zweier Künstler speziell dafür Referenzdatenbanken angefertigt, bei denen Aquarellfarben auf Papier aufgetragen wurden, um möglichst ähnliche Bedingungen zu schaffen. Es kann als großer Glücksfall angesehen werden, dass (neben anderen) auch originale Malmaterialien der betreffenden Künstler aus dem 19. Jahrhundert für diesen Zweck verwendet werden konnten (Kapitel 5.3), da sich traditionelle Farbenrezepturen mitunter beträchtlich von neueren Formulierungen unterscheiden können.

In der Praxis der Malschichtanalyse ist weiters noch zu berücksichtigen, dass die Materialien in den seltensten Fällen rein, sondern meist als Gemische aus mehreren Komponenten vorliegen, die sich gegenseitig stark beeinflussen können. Das Mischen der Materialien erfolgt sowohl beim Malprozess als auch schon bei der Fabrikation der Farben.

Die wesentlichen messtechnischen und materialbedingten Einflussgrößen auf das Erscheinungsbild von r-UV/Vis/NIR-Spektren können wie folgt zusammengefasst werden:

- Emissionscharakteristik der Lichtquelle
- Transparenz bzw. Reflexionscharakteristik der optischen Elemente
- Messgeometrie
- Spektrale Auflösung
- Topographie der analysierten Oberfläche
- Korngröße, Packungsdichte, Kristallform und Brechungsindex der untersuchten Materialien

## 2.2. Reflexions-FTIR-Spektroskopie

### 2.2.1. Anwendungsgebiete der r-FTIR-Spektroskopie

Die verbindungspezifische FTIR-Spektroskopie ist seit langem eine bewährte Methode zur Identifizierung sowohl organischer als auch anorganischer Materialien. Ein umfangreicher Überblick über die möglichen Anwendungen im Bereich der Analyse von Kunstwerken wurde von M. Derrick et al.<sup>[41]</sup> verfasst.

Relativ wenige Publikationen sind in der Literatur zum Einsatz der r-FTIR-Spektroskopie zur Untersuchung von Kunstobjekten zu finden. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass geeignete Instrumente erst um die Jahrtausendwende verfügbar waren<sup>[42]</sup> und andererseits auch darauf, dass die erhaltenen Spektren meist schwer zu interpretieren sind. Weiters sind entsprechende Referenzspektraldatenbanken, insbesondere von Malmaterialien, im Gegensatz zu in Transmission gemessenen Spektren immer noch nicht erhältlich. Obwohl Algorithmen existieren, die einen Vergleich zu Transmissionsspektren ermöglichen (Kramers-Kronig Transformation, Kubelka-Munk Gleichung),<sup>[43]</sup> liefern diese oft nur unbefriedigende Ergebnisse. Dies hat damit zu tun, dass unterschiedliche physikalische Prozesse zu einerseits gerichteter und andererseits diffuser Reflexion führen und diese oft gleichzeitig mit variablen Anteilen wirken. Während Spiegelreflexion die Voraussetzung für die Kramers-Kronig Transformation darstellt, ist es diffuse Reflexion im Fall der Kubelka-Munk-Gleichung.

Nichtsdestotrotz ermöglicht die r-FTIR-Spektroskopie die Identifizierung vieler Malmaterialien sowohl anorganischer als auch organischer Natur wie Pigmente, Farblacke, Bindemittel und Firnisse.<sup>[16,17,23-25,32,38,42]</sup>

Meist werden für r-FTIR-Untersuchungen Chalkogenid-Faseroptiken oder IR-Mikroskope verwendet. Während die Chalkogenid-Fasern aufgrund deren spezifischer Absorptionscharakteristik keine Auswertung des Spektralbereiches von Wellenzahlen unter  $900\text{ cm}^{-1}$  erlauben,<sup>[23,24],21</sup> kann bei IR-Mikroskopen ein erweiterter Bereich bis etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  untersucht werden, da in diesem Fall Spiegel zur Lenkung des MIR-Strahles verwendet werden. Dies ist ein großer Vorteil, da viele Pigmente diagnostisch wertvolle Banden in diesem Bereich zeigen. Ein Beispiel dafür wäre Chrom(III)-oxid Dihydrat ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), auch bekannt als Viridian

---

<sup>21</sup> Lit. [43], Seite 343

(Kapitel 6.2.2). Da jedoch im Gegensatz zu Faseroptiken nur sehr kleine Objekte unter dem IR-Mikroskop analysiert werden können, sind sie nicht zur Untersuchung größerer Objekte wie z.B. Gemälden geeignet.

Das für diese Arbeit verwendete Instrument (Kapitel 4.3) vereint die Vorteile der vorher erwähnten Techniken, da der Messstrahl durch Goldspiegel geleitet wird und auch Objekte nahezu beliebiger Größe gemessen werden können, nicht jedoch viel kleiner als der Messstrahldurchmesser von etwa 4 mm. Leider kann auch mit diesem Instrument eine generelle Limitation der r-FTIR-Spektroskopie nicht überwunden werden, welche darin besteht, dass das Messsignal hauptsächlich nur aus der obersten Schicht des Objektes resultiert und somit z.B. bei gefirnissten Objekten keine Analyse der darunterliegenden Malschichten möglich ist. Ein weiterer, sehr gewichtiger Nachteil ergibt sich dadurch, dass einige häufig in der Kunst verwendeten Pigmente, wie z.B. Zinnober (HgS) oder Ruß (C), keine Absorption im mittleren Infrarot-Bereich zeigen.

### 2.2.2. Physikalische Grundlagen der r-FTIR-Spektroskopie

Grundlegende physikalische Überlegungen zur r-FTIR-Spektroskopie wurden von Kortüm<sup>[43],22</sup> dargelegt, detaillierte Abhandlung zum Thema r-FTIR-Spektroskopie bei gerichteter und diffuser Reflexion sind bei P. Griffiths und J. de Haseth<sup>23</sup> zu finden.

Die r-FTIR-Spektroskopie basiert auf der Absorption von mittlerer Infrarotstrahlung (MIR), wodurch verschiedene Schwingungszustände in den Molekülen angeregt werden. Dabei können grundsätzlich Streck- und Deformationsschwingungen unterschieden werden.

Das Messprinzip ist grundsätzlich analog zu dem bei der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie, nur dass hier die Reflexion von der Probe ( $R_P$ ) auf die Reflexion eines Goldspiegels ( $R_G$ ) bezogen wird, anstatt auf die von einem Weißstandard. Im Spektrum wird die relative Reflexion ( $R_R$ ) gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Es gilt somit:

$$R_R = \frac{R_P}{R_G}$$

---

<sup>22</sup> Lit. [21], Seite 5 ff.

<sup>23</sup> Lit. [43], Seiten 277 ff. und 349 ff.

Auch hier wird der Durchschnitt mehrerer Messungen für ein Spektrum herangezogen, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Je nach Intensität des Messsignals werden zwischen 32 und 256 Messungen (scans) benützt, die resultierenden Messzeiten liegen etwa zwischen 30 s bis zu 5 min.

Im r-FTIR-Spektrum wird die bezüglich des Goldspiegels relative Reflexion ( $R_R$ ) gegen die Wellenzahl (in  $\text{cm}^{-1}$ ) aufgezeichnet. Die Identifizierung unbekannter Materialien erfolgt wie bei der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Spektren von Referenzmaterialien, die in entsprechenden elektronischen Datenbanken gespeichert sind.

Bei FTIR-Spektrometern wird als MIR-Quelle ein so genannter Globar verwendet. Dabei handelt es sich um einen elektrisch beheizten Siliziumcarbid-Stab. Bei den Detektoren sind verschiedene Typen erhältlich, bei dieser Arbeit wurde ein DTGS (Deuterium-Triglycinsulfat) verwendet (Kapitel 4.3), welcher im Vergleich zu den empfindlicheren MCT-Detektoren (Mercury-Cadmium-Telluride) keiner Kühlung mit flüssigem Stickstoff bedarf. Dieser Umstand ermöglicht komfortablen mobilen Einsatz und eine mögliche Ausrichtung des Instruments in beliebige Raumrichtungen, was bei der Ansteuerung der gewünschten Messpunkte bei einem Kunstobjekt von Bedeutung ist. Der nutzbare Messbereich beträgt ungefähr  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , wobei die spektrale Auflösung zur Materialidentifizierung üblicherweise mit  $4\text{ cm}^{-1}$  eingestellt ist. Eine höhere Auflösung führt zu einer Verlängerung der Messzeit.

Im Gegensatz zur veralteten dispersiven IR-Spektroskopie, bei der das Spektrum durch schrittweise Änderung der Wellenlänge aufgenommen wird, resultiert das Spektrum bei der FTIR-Spektroskopie aus der Fourier-Transformation eines gemessenen Interferogramms, wobei alle Wellenlängen gleichzeitig erfasst werden. Dadurch ergeben sich Vorteile (Fellgett- und Jacquinot-Vorteil) bezüglich des Signal-Rausch-Verhältnisses und der erzielbaren Messgeschwindigkeit.<sup>24</sup>

Wie schon erwähnt, treten sowohl gerichtete als auch diffuse Reflexion meist gleichzeitig in unterschiedlichen Anteilen auf. Bei gerichteter Reflexion, in der Folge auch Spiegelreflexion genannt, sind der Einfallswinkel der Strahlung von der Quelle und der Ausfallswinkel der reflektierten Strahlung gleich groß. Die durch Spiegelreflexion erhaltenen Spektren unterscheiden sich beträchtlich von solchen,

---

<sup>24</sup> Lit. [43], Seite 171 ff.

die in Transmission gemessen wurden. Grundsätzlich wird die Absorption von Strahlung durch die wellenzahlabhängigen optischen Konstanten  $n$  und  $ik$  des komplexen Brechungsindex  $N$  bestimmt.

Es gilt:<sup>25</sup>

$$N(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}) + ik(\tilde{\nu})$$

$N(\tilde{\nu})$  ... Komplexer Brechungsindex

$n(\tilde{\nu})$  ... Realanteil des komplexen Brechungsindex

$ik(\tilde{\nu})$  ... Imaginärteil des komplexen Brechungsindex

Während die Banden in Transmissionsspektren in erster Linie vom Wert des so genannten Absorptionsindex  $k$  bestimmt werden, sind  $n$  und  $k$  bei Reflexionsspektren maßgeblich. Je nach Größe von  $k$  sind unterschiedliche Phänomene bei Reflexionsspektren zu beobachten:<sup>26</sup>

$k > 1$ : mit zunehmendem  $k$  geht das Reflexionsvermögen gegen 1; dies ist im Bereich starker Banden bei anorganischen Verbindungen mit Oxoanionen der Fall, wobei diese starken Banden als Reststrahlenbanden bezeichnet werden. Da viele anorganischen Pigmente Oxoanionen enthalten ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  etc.) sind solche Reststrahlenbanden bei der Untersuchung von Kunstwerke zu erwarten, besonders bei historischen Objekten.

$k < 0,3$ : in diesem Fall ähnelt das Reflexionsspektrum eher einem Brechungsindexspektrum ( $n$ -Spektrum), wobei der Brechungsindex sich im Bereich der Absorptionsbanden stark ändert (anomale Dispersion). Die Form der auftretenden Banden wird von manchen Autoren<sup>[24]</sup> als ähnlich der Ableitung von Absorptionsspektren beschrieben („derivative shape“). Dies tritt vor allem bei organischen Verbindungen auf. Bei den im Zuge dieser Arbeit untersuchten Materialien zeigten insbesondere organische Pigmente und Kunstharze diese Charakteristik.

---

<sup>25</sup> Lit. [43], Seite 14 f.

<sup>26</sup> Lit. [43], Seite 279

Um solche Spektren mit im Transmissionsmodus gemessenen Spektren vergleichen zu können, werden sie üblicherweise durch Kramers-Kronig-Transformation (KKT) in Absorptionsindex-Spektren ( $k$ -Spektren) umgewandelt. Die entsprechende Beziehung ist bei Griffiths und De Haseth<sup>27</sup> zu finden und kann üblicherweise mit den Auswertungsprogrammen der Gerätehersteller ausgeführt werden.

Die KKT liefert nur dann adäquate Resultate, wenn keine wesentlichen Beiträge diffuser Reflexion miterfasst wurden. Dies ist jedoch gerade bei Malschichten in vielen Fällen aufgrund von Oberflächenrauigkeit und der Morphologie verschiedener Malmaterialien zu erwarten. Allgemein ergeben sich die Anteile von Spiegelreflexion und diffuser Reflexion neben der Oberflächenbeschaffenheit aus der angewendeten Messgeometrie, dem Absorptionsvermögen, den Korngrößen, den Packungsdichten, den Kristallformen und den Brechungsindices der untersuchten Stoffe.<sup>28</sup> Die pigmentspezifischen Eigenschaften werden durch die Herstellungs- und Mahlprozesse bestimmt und können je nach Hersteller und geplantem Verwendungszweck sehr stark variieren. Es sind auch zeitliche Veränderungen der Eigenschaften beschrieben worden, z.B. dass alterungsbedingte Kornvergrößerung auftreten kann, insbesondere bei Erdfarben.<sup>29</sup>

Bei dem für diese Arbeit verwendeten Infrarotspektrometer (Kapitel 4.3) beträgt der auswertbare Wellenlängenbereich ca. 2,5-25  $\mu\text{m}$  (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) und liegt somit in oder über der möglichen Größenordnung von Pigmentkörnern. Ist dies der Fall, können die Phänomene Reflexion, Brechung und Beugung nicht mehr einzeln definiert werden, und es wird von Streuung der Welle an dem Teilchen gesprochen.<sup>30</sup> Dieser Umstand führt dazu, dass die Eindringtiefe geringer ist als bei größeren Teilchen, wodurch auch die Absorption aufgrund einer kleineren durchlaufenen Schichtdicke geringer ausfällt.<sup>31</sup> Die gestreute Strahlung weist eine isotrope Verteilung auf und entspricht somit diffus reflektierter Strahlung, was jedoch nicht zwangsläufig zum Verschwinden der regulären Reflexion führt.<sup>32</sup> Diese Beobachtungen wurden allerdings an gepulverten Proben gemacht und es muss

---

<sup>27</sup> Lit. [43], Seite 280

<sup>28</sup> Lit. [21], Seite 60

<sup>29</sup> Lit. [8], Seite 91

<sup>30</sup> Lit. [21], Seite 26

<sup>31</sup> Lit. [21], Seite 61

<sup>32</sup> Lit. [21], Seiten 45 ff. und 102

davon ausgegangen werden, dass sie nicht ohne weiteres auf Malschichten übertragen werden können. Es ist jedoch von einem relativ großen Einfluss auszugehen, da die für diese Arbeit gemessenen Spektren sehr oft im Bereich von  $4000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  eher Ähnlichkeit zu Transmissionsspektren zeigten, was für eine diffuse Reflexion charakteristisch ist. Die Ähnlichkeit diffuser Reflexionsspektren mit Transmissionsspektren kommt dadurch zustande, dass in beiden Fällen hauptsächlich ein Absorptionsprozess zugrunde liegt.<sup>33</sup> Vor allem bei den üblicherweise sehr fein gemahlten Aquarellpigmenten<sup>34</sup> ist zu erwarten, dass die Streuung einen relativ starken Einfluss auf das Erscheinungsbild der Spektren ausübt. Griffiths<sup>35</sup> bezeichnet weiters das Auftreten asymmetrischer Banden in Absorptionsindex-Spektren als einen Hinweis auf Beiträge von diffuser Reflexion.

Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit zeigte sich bei dieser Arbeit insbesondere bei der Erstellung von r-FTIR-Spektrendatenbanken aus Aquarellfarben, die auf Filterpapier aufgetragen wurden (Kapitel 5.3.1). Die Spektren zeigten oft nur schwache, wenig charakteristische Banden. Durch Pressen in einer IR-Tablettenpresse konnten bedeutend bessere Reflexionswerte erzielt werden, und die Banden waren deutlicher erkennbar.

Abb. 9 zeigt anhand von Hookersgrün auf Filterpapier den Einfluss der Oberflächenglättung. Hookersgrün ist eine Mischung von Preußischblau und Gamboge, einem gelben Farbharz, und wurde im 19. Jahrhundert häufig für die Aquarellmalerei verwendet. Der Vergleich zeigt, dass die für die Identifizierung von Gamboge bedeutenden Banden im Spektralbereich von  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  bei der gepressten Probe sehr viel deutlicher erscheinen. Die stärkste Bande von Preußischblau bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  ist schlanker, zeigt jedoch eine Unstetigkeit auf der rechten Seite, die auf einen Beitrag diffuser Reflexion durch Streuung an den kleinen Teilchen hinweist. Am besten ist der Unterschied jedoch bei der scharfen Preußischblau-Bande bei ca.  $495\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die im ungepressten Zustand kaum vom Rauschen unterscheidbar ist.

---

<sup>33</sup> Lit. [43], Seite 349

<sup>34</sup> Lit. [4], Seite 220

<sup>35</sup> Lit. [43], Seite 281

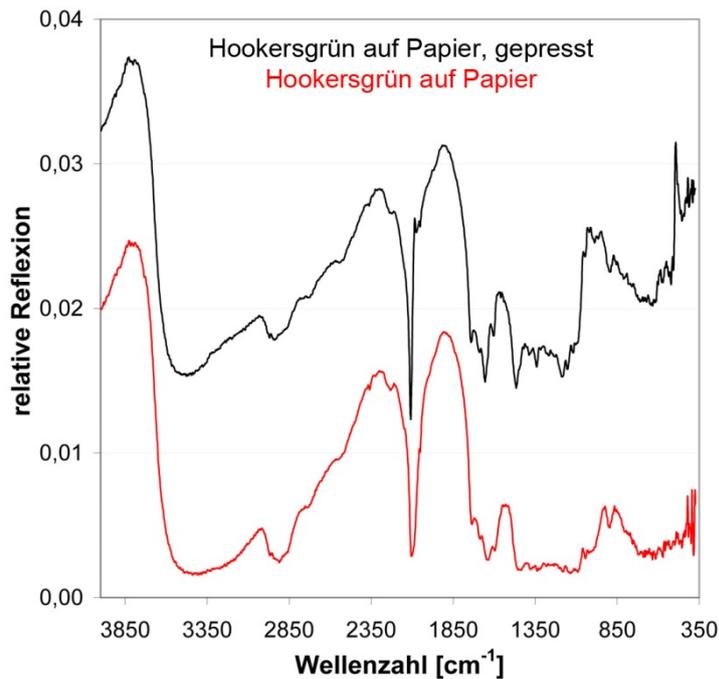


Abb. 9: Vergleich der Reflexionsspektren von Hookersgrün auf Papier vor und nach einer Oberflächenglättung durch Pressen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei an Malschichten aufgenommenen r-FTIR-Spektren beträchtliche Unterschiede zu Transmissions-Referenzspektren zu erwarten sind. Eine Umwandlung der r-FTIR-Spektren in Absorptionsindex-Spektren liefert nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn der Anteil an diffuser Reflexion nicht zu hoch ist. Bei der praktischen Arbeit zeigte sich weiters, dass die KKT im Spektralbereich von ca. 1800-600  $\text{cm}^{-1}$  die besten Ergebnisse lieferte. Selbst die Verwendung von r-FTIR-Referenzdatenbanken führt aufgrund material- und matrixabhängiger Variationen oft nicht zu einer sicheren Identifizierung. Darüber hinaus ist auch noch mit einer gegenseitigen Beeinflussung von Komponenten heterogener Malschichten zu rechnen, die über die bloße Interferenz von Banden im selben Spektralbereich hinausgeht. Die Auswertung der r-FTIR-Spektren erfordert demnach die Berücksichtigung vieler möglicher Einflussfaktoren, wobei eine hinreichende Erfahrung auf diesem Gebiet von großem Vorteil ist.

Die wesentlichen messtechnischen und materialbedingten Einflussgrößen auf das Erscheinungsbild von r-FTIR-Spektren sind:

- Messgeometrie
- Spektrale Auflösung
- Topographie der analysierten Oberfläche
- Korngröße, Packungsdichte, Kristallform und Brechungsindex der Materialien

### 2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Zur Analyse von Kunstobjekten wird sehr häufig die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, englisch XRF) eingesetzt. Damit kann die elementare Zusammensetzung am Messpunkt bestimmt werden, was die Identifizierung einer Vielzahl anorganischer Pigmente erlaubt.

Bei der RFA wird eine Materialprobe mit der für die jeweils verwendete Röntgenröhre (z.B. mit Rh-Anode)<sup>[44]</sup> charakteristischen Röntgenstrahlung bestrahlt, wodurch kernnahe Elektronen herausgeschlagen werden. Die entstandenen Lücken werden durch Elektronen aus energetisch höherliegenden Orbitalen aufgefüllt, wobei die dabei freiwerdende Energie als elementspezifische Fluoreszenzstrahlung (ebenfalls Röntgenstrahlung) abgegeben wird. Zur Charakterisierung der emittierten Fluoreszenz werden meist energiedispersive Detektoren eingesetzt, welche zwar eine geringere Auflösung als wellenlängendispersive Detektoren erzielen,<sup>36</sup> jedoch kostengünstiger sind und kürzere Messzeiten ermöglichen. Bei Messungen in Luftatmosphäre, wie dies bei zerstörungsfreien Untersuchungen der Fall ist, wird die Fluoreszenzstrahlung der leichteren Elemente vollständig von den Luftbestandteilen absorbiert, sodass diese nicht mehr detektiert werden können. Mit dem für die Untersuchung der Aquarellbilder verwendeten Analysengerät liegt diese Grenze etwa beim Silizium, wobei die von Si und auch P erhaltenen Messsignale selbst bei relativ hohen Gehalten sehr schwach ausfallen. Für die Analyse von Kunstwerken bedeutet dies, dass eine Reihe bedeutender Malmaterialien nicht nachgewiesen werden können, insbesondere die organischen Pigmente und Bindemittel, bei denen eine reine Elementanalyse (C, O etc.) nicht sinnvoll ist.

Andererseits kann aber auch das Fehlen bestimmter Elemente eine nützliche Information sein, um die Anwesenheit bestimmter Farbstoffe auszuschließen. Ein Beispiel dafür wäre die Untersuchung historischer blauer Aquarellpigmente, bei denen hauptsächlich Ultramarin, Kobaltblau, Preußischblau und Indigo zum Einsatz kamen. Die charakteristischen Elemente bei der RFA sind bei Ultramarin S, Si, K, Ca und Fe, bei Kobaltblau Co und bei Preußischblau Fe, einzig Indigo als organisches Pigment verursacht kein verwertbares Messsignal. Dabei ist jedoch zu beachten, dass im 19. Jahrhundert (unter anderen) ein Reinigungsverfahren<sup>37</sup> unter Einsatz von

---

<sup>36</sup> Lit. [45], Seite 480

<sup>37</sup> Lit. [11], Seite 210

Eisenvitriol ( $\text{FeSO}_4$ ) angewendet wurde, welches als Verunreinigung im fertigen Produkt, bei der RFA eisenhaltiges Preußischblau vortäuschen könnte. Dieser Aspekt zeigt, wie wichtig es ist, komplementäre Analysemethoden anzuwenden. Andererseits wird auch der Nutzen des Studiums von Pigmentherstellungsverfahren ersichtlich.

Viele anorganische Pigmente, die mittels r-FTIR und/oder r-UV/Vis/NIR nur schwer identifiziert werden können, zeigen bei der RFA recht deutliche Messsignale. Beispiele dafür sind Cadmiumgelb (CdS) und Zinnober (HgS), welche beide im mittleren Infrarot nicht absorbieren und relativ wenig charakteristische UV/Vis/NIR-Spektren liefern, da unterschiedliche farbliche Variationen (bei nur geringen chemischen Differenzen) der Pigmente existieren.<sup>38</sup>

---

<sup>38</sup> Lit. [4], Seite 65 und Lit. [7], Seite 347

# 3. Konstruktion eines Messsystems für zerstörungsfreie r-UV/Vis/NIR-Analysen

In diesem Kapitel werden die Komponenten des für diese Arbeit entwickelten r-UV/Vis/NIR-Messsystems vorgestellt. Am wichtigsten sind dabei der multifunktionale Messkopf für Glasfaseroptiken sowie das xy-Positioniersystem zur Messung planer Objekte, welche beide größtenteils selbst gebaut wurden. Dabei werden auch die grundlegenden Überlegungen angeführt, die zum vorliegenden Design geführt haben, und die jeweiligen Spezifikationen angegeben. Das vorgestellte Messsystem sowie Anwendungsergebnisse wurden publiziert (Anhang 1).

## 3.1. Multifunktionaler Messkopf für Glasfaseroptiken

Einer der wichtigsten Bestandteile eines Messsystems ist der jeweilige Messkopf. Dessen Größe, Form und Beweglichkeit bestimmen letztendlich die Einsatzmöglichkeiten bei der Untersuchung von Kunstobjekten. Weiters ist auch noch von Bedeutung, wie der Messkopf auf Stativen oder anderen Trägervorrichtungen befestigt werden kann.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass zur Untersuchung von Pigmenten je nach vorliegender analytischer Fragestellung unterschiedliche Konstruktionen entwickelt wurden,<sup>[23,26-31]</sup> die erhebliche Unterschiede bezüglich der Messgeometrie, der jeweiligen Ortsauflösung, sowie der Einstellung des gewünschten Messpunktes aufweisen. Der hier vorgestellte Messkopf wurde grundsätzlich für die zerstörungsfreie und berührungslose r-UV/Vis/NIR-Analyse von Aquarellbildern entwickelt. Die Bauweise erlaubt jedoch eine sehr flexible Anpassung an verschiedenartige Untersuchungsobjekte, die sowohl zwei- als auch dreidimensional sein können. Weiters beschränkt sich der mögliche Einsatz nicht nur auf die UV/Vis/NIR-Spektroskopie, da der Messkopf prinzipiell auch für andere lichtleiterbasierende Untersuchungstechniken wie z.B. die Raman- oder auch r-FTIR-Spektroskopie eingesetzt werden kann. Dies ermöglicht bei gleichzeitiger Anwendung der erwähnten Methoden eine erhebliche Kosteneinsparung und erleichtert Messvorhaben in Museen oder Sammlungen, da weniger Equipment mitgeführt werden muss.

Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten zur berührungsfreien Untersuchung mit elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von UV bis mittleres Infrarot. Dabei wird in der Regel polychromatisches Licht von einer Lichtquelle mit Hilfe von Spiegeln oder mit einer Faseroptik (Lichtleitern) auf das zu untersuchende Objekt gelenkt, die reflektierte Strahlung spektral zerlegt und mit geeigneten Detektorsystemen registriert. Je nach betrachtetem Wellenlängenbereich weisen beide Methoden Vor- oder Nachteile auf; für die in dieser Arbeit gewünschten Anwendungen im UV/Vis/NIR-Bereich überwiegen die Vorteile der Faseroptiken. Im UV/Vis-Bereich haben sich wegen der relativ guten UV-Transparenz Quarzglas-Faseroptiken etabliert. Faseroptiken ermöglichen im Vergleich zu Spiegeloptiken eine kompaktere Bauweise und ermöglichen in vielen Fällen eine bessere Ansteuerung der Messpunkte, z.B. bei verwinkelten dreidimensionalen Objekten, oder bei Messpunkten auf gerahmten Bildern in der Nähe des Zierrahmens. Mit Faseroptiken lassen sich ferner relativ kleine Messstrahldurchmesser in der Größenordnung von 1-3 mm erreichen, bei zusätzlicher Verwendung von Linsensystemen<sup>39</sup> sogar darunter. Die Fokussierung durch Linsen ermöglicht hohe Strahlungsleistungen ( $W/m^2$ ) und dadurch kürzere Messzeiten, was allerdings zu einer thermischen Belastung und sogar zur Beschädigung der Materialien im Bereich des Messpunktes führen kann. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit ein selbst hergestellter Kollimator verwendet (Abb. 10, a), der einen Messstrahldurchmesser von ca. 1,5 mm ermöglicht, das Risiko einer Beschädigung jedoch eliminiert. Dieser Durchmesser war in den meisten Fällen ausreichend, um selbst feine Details auf Aquarellbildern zu untersuchen.

Der Kollimator wurde durch Eintauchen einer Insulinspritze mit 0,3 mm Nadeldurchmesser (Becton Dickinson, Le Pont de Claix, Frankreich) in schwarzen Bodypainting-Latex (Beate Uhse AG, Flensburg, Deutschland) hergestellt. Nach dem Trocknen der Latexemulsion wurde die Spritze, deren Zylinder den gleichen Außendurchmesser wie das proximale Ende des Lichtleiters aufweist (4 mm), herausgezogen. Der so erzeugte Kollimator wurde anschließend auf den Lichtleiter aufgesetzt. Der Innendurchmesser des Kollimators ist wahrscheinlich etwas geringer als der Nadeldurchmesser, da beim Trocknen leichte Schrumpfung auftritt. Der tatsächliche Durchmesser wurde nicht bestimmt.

---

<sup>39</sup> Lit. [46], Seite 41

Um diese Optik (Lichtleiter mit Kollimator) zu den gewünschten Messpunkten hinführen zu können, ist ein Einbau in einen Messkopf erforderlich. Zu dessen Herstellung wurde ein xy-Element (Mechanik eines Objektisches von einem ausgemusterten Mikroskop) verwendet, die restlichen Teile wurden größtenteils selbst aus Halbzeugen angefertigt. Die in der Folge beschriebenen Bestandteile sind alle in Abb. 10 ersichtlich:

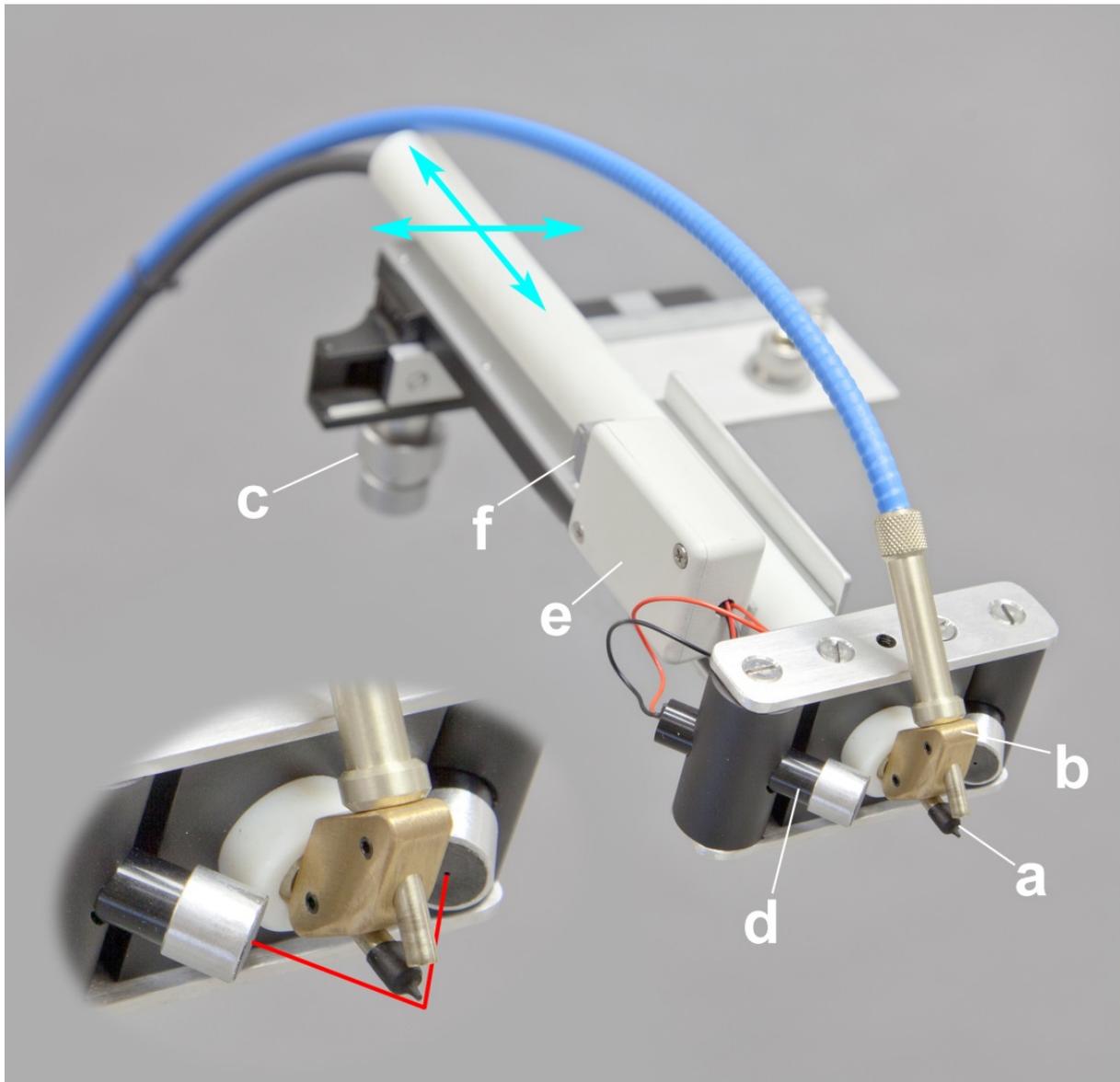


Abb. 10: Multifunktionaler Messkopf für Glasfaseroptiken. Die wichtigsten Konstruktionselemente sind: a - Kollimator, b - 0°/45°-Halterung, c - xy-Element für Linearbewegungen (die türkisen Doppelpfeile zeigen die möglichen Richtungen der Linearbewegung), d - Laserpointer zur Positionierung, e - Batteriegehäuse, f - Ein/Aus-Schalter für Laser. Die roten Linien beim Ausschnitt links unten symbolisieren den Strahlengang der Laser bei korrekter Positionierung.

Das Herzstück ist eine  $0^\circ/45^\circ$ -Haltevorrichtung aus Messing (Abb. 10, b), welche die gewünschte Messgeometrie ermöglicht. Eine  $0^\circ/45^\circ$ -Messgeometrie stellt bei dieser Arbeit den günstigsten Kompromiss zwischen dem Wunsch nach einem möglichst kleinen, runden Messstrahl und einer bestmöglichen Übereinstimmung der erzielbaren Resultate mit theoretischen physikalischen Überlegungen (Kubelka-Munk-Theorie) dar.<sup>[21],40</sup> Der Einsatz einer Integrationskugel (Photometerkugel), wäre zwar physikalisch wünschenswert, kam jedoch aufgrund mangelnder Kompaktheit nicht in Frage. Die  $0^\circ/45^\circ$ -Haltevorrichtung ist so konstruiert, dass das Licht von der Quelle den Lichtleiter (1250  $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser, Länge 2 m) in 5 mm Abstand senkrecht zum Objekt verlässt (wenn kein Kollimator verwendet wird) und der reflektierte Anteil in einem Winkel von  $45^\circ$  im Abstand von 5 mm in den Lichtleiter zum Detektor (600  $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser, Länge 2 m) eintritt. Durch den im Winkel von  $45^\circ$  montierten Lichtleiter sowie bei Verwendung eines Kollimators beträgt der Abstand zum Objekt in Messposition 2,5 mm. Durch die gewählte Anordnung ist gewährleistet, dass überwiegend diffus reflektiertes Licht zum Detektor gelangt. Ein geringer Anteil regulär reflektierten Lichtes (Spiegelreflexion) kann durch die statistische Ordnung kristalliner Bestandteile mit glatten Flächen in der Probe (z.B. Pigmentkristalle) nicht verhindert werden.

Der Lichtleiter von der Quelle wurde in einem Kunststoffrohr (Länge 25 cm, Innendurchmesser 11 mm) fixiert, welches seinerseits über ein L-Profil (Aluminium) mit dem xy-Element (Abb. 10, c) verbunden ist. Dies ermöglicht eine präzise Bewegung der Lichtleiter zum Objekt hin oder von diesem weg, sowie je nach Montagerichtung des Messkopfes an einer Trägervorrichtung nach rechts und links, oder oben und unten. Die Länge des Kunststoffrohres ermöglicht eine stabile Führung des Lichtleiters und eine angenehme Bedienung des xy-Elements bei der Einstellung des Messabstandes. Beim xy-Element wurden vorhandene Schmierstoffe mittels Wattestäbchen und Testbenzin entfernt, um eine mögliche Kontamination der zu analysierenden Objekte zu verhindern, wobei trotzdem noch eine gute Beweglichkeit des Elements gegeben war.

Auf dem vorderen Teil des Kunststoffrohres wurde eine Haltevorrichtung für zwei Laserpointer (Abb. 10, d, Wellenlänge 672 nm, Leistung  $< 1$  mW, IMM Messtechnologie, Unterschleißheim, Deutschland) angebracht. Der Kreuzungspunkt der

---

<sup>40</sup> Lit. [21], Seite 175 ff.

beiden Laserstrahlen zeigt den korrekten Messabstand an (Abb. 10, links unten). Die Laserpointer werden mit jeweils einer Knopfzellenbatterie CR2032 betrieben, die in einem Batteriegehäuse (Abb. 10, e) untergebracht sind, welches auch den Ein/Aus-Schalter beherbergt (Abb. 10, f). Um einen möglichst feinen Laserstrahl zu erhalten, sind die Laser mit Kollimatoren versehen, die aus einem kurzen Stück Aluminiumrohr (Innendurchmesser 1 cm) und einer Scheibe aus schwarzem Kunststoff gleichen Durchmessers mit 0,75 mm Bohrung gefertigt wurden. Aufgrund der geringen Laserleistung und der kurzen Dauer der Anwendung beim raschen Positionieren des Messkopfes ist keine thermische Beschädigung der untersuchten Objekte zu befürchten.

Der Messkopf wiegt ohne Lichtleiter ca. 750 g und kann durch zwei M3-Schraubverbindungen an beliebigen Trägersystemen befestigt werden. Größte Flexibilität bietet dabei ein fotografisches Dreibeinstativ mit schwenkbarer Mittelsäule und Kugelkopf (Abb. 11), wodurch Messungen in jeder beliebigen Raumrichtung möglich sind. Das Gesamtgewicht beträgt in dieser Anordnung ungefähr 3,5 kg (ohne Lichtleiter). Diese Anordnung eignet sich besonders für einen mobilen Einsatz und durch die Stativhalterung auch für dreidimensionale Objekte.



Abb. 11: Multifunktionaler Messkopf mit Glasfaseroptiken montiert auf einem Dreibeinstativ mit schwenkbarer Mittelsäule (a) und Kugelkopf (b). Mit dieser Vorrichtung sind Messungen in beliebiger Raumrichtung möglich.

### **Zusammenfassung der Spezifikationen des Messkopfes:**

- Minimaler Messstrahldurchmesser ca. 1,5 mm
- Exakte Einstellung des Messabstandes durch Präzisions-xy-Element
- Laserunterstützte Positionierung
- Befestigung an beliebigen Ausrichtungs- bzw. Positionierungssystemen durch zwei M3-Schraubverbindungen
- Gewicht exklusive Lichtleiter ca. 750 g (Variation durch Befestigung an unterschiedlichen Trägersystemen)
- Messungen in beliebiger Raumrichtung bei Verwendung eines Stativs mit schwenkbarer Mittelsäule und Kugelkopf
- Durchgehende Verwendung korrosionsbeständiger Konstruktionsmaterialien
- Einsetzbar für Faseroptiken aller Art

### **3.2. xy-Positioniersystem zur Messung planer Objekte**

Die bei dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung einer größeren Anzahl von Bildern erfordert nicht nur die Möglichkeit der raschen Ansteuerung der Messpunkte, es müssen auch noch andere Aspekte beachtet werden. Obwohl an und für sich eine Untersuchung von Bildern in horizontaler Lage technisch einfach zu realisieren wäre, wurde aus Sicherheitsgründen eine vertikale Konstruktion verwirklicht. Dadurch kann auf jeden Fall verhindert werden, dass bei nicht vollkommen auszuschließenden Materialschäden am Messkopf bzw. Messsystem Teile davon auf das Objekt fallen können, sowie dass ein unbeabsichtigtes, zu starkes Absenken des Messkopfes zu einer Beschädigung des untersuchten Objektes führt. Schlussendlich wurde auch hier aus Sicherheitsgründen trotz beweglicher Teile durch geeignete Materialauswahl darauf Bedacht genommen, dass keine Schmiermittel erforderlich sind, die zu einer Kontamination der zu analysierenden Objekte führen könnten.

Im Wesentlichen besteht das Positioniersystem aus einer doppelten Aluminium-Rahmenkonstruktion mit verschiebbaren Elementen zur Führung des Messkopfes (Abb. 12). Die Größe des einsatzbereiten Systems beträgt 100 x 130 cm (Höhe x Breite), der Doppelrahmen hat eine Tiefe von 20 cm, die Stützprofile unten 80 cm. Die durchgehende Verwendung von Schraubverbindungen ermöglicht ein Zerlegen des Systems, wodurch eine bessere Mobilität gegeben ist wie bei einer

verschweißten Bauweise. Ist der Messkopf montiert, können beliebige Messpunkte auf einer Fläche von 110 x 70 cm angesteuert werden.

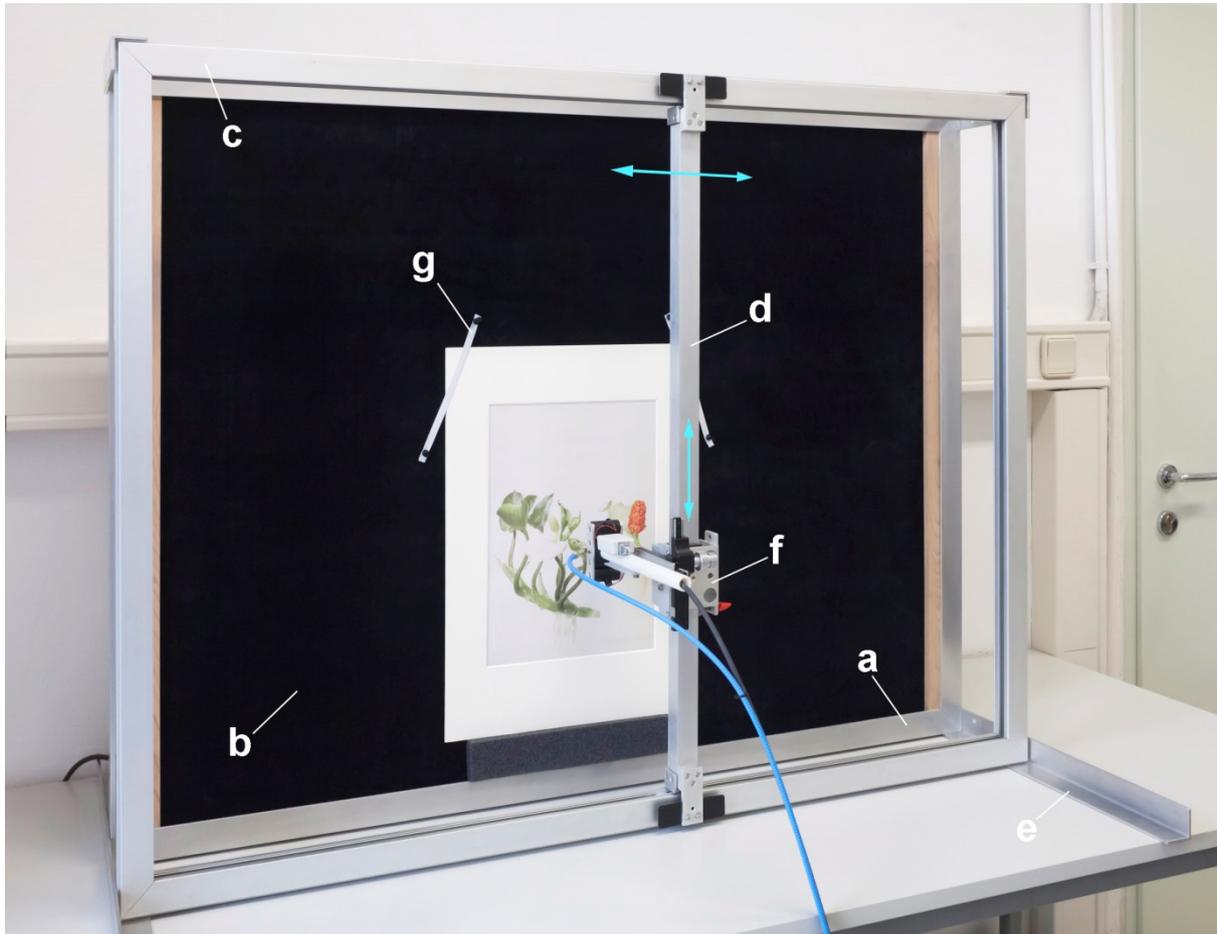


Abb. 12: xy-Positioniersystem zur Messung planer Objekte mittels Glasfaseroptiken. Die wichtigsten Konstruktionselemente sind: a - hinterer Rahmen, b - schwarz bespannte Sperrholzplatte, c - vorderer Rahmen, d - vertikales Führungselement, e - Stützprofil, f - vertikal verschiebbare Baugruppe zur Montage des Messkopfes und g - Gummiband zur Fixierung des Objektes.

Der hintere Rahmen (Abb. 12, a) wurde aus U-Profil 40 x 40 x 4 mm angefertigt, wobei die einzelnen Elemente um eine mit schwarzem Veloursgewebe bespannte Sperrholzplatte (Abb. 12, b) herum verschraubt sind. Das Gewebe dient bei UV/Vis/NIR-Untersuchungen dem Zweck, bei teilweise transparenten Objekten (z.B. graphische Objekte mit dünnem Papier) das durchgelassene Licht zu absorbieren, um einen möglichen Einfluss der holzfarbigen Sperrholzplatte auf das Messergebnis zu verhindern. Außerdem ist eine weiche Auflagefläche für die Objekte aus konservatorischer Sicht günstig zu bewerten.

Für den vorderen Rahmen (Abb. 12, c) wurden Laufschiene (40 x 34 mm) für Schiebetüren verwendet. Die oben und unten eingeführten Rollapparate mit

Kunststoffrollen sind durch Schrauben mit dem vertikalen Führungselement (U-Profil 30 x 30 x 3 mm, Abb. 12, d) für den Messkopf verbunden und ermöglichen dessen Verschieben in horizontaler Richtung. Mit diesen Schrauben kann auch der gewünschte Widerstand gegen das Verschieben eingestellt werden. Unerwünschtes Verdrehen des Führungselementes wird durch zwei oben und unten angebrachte Bleche aus Federstahl (100 x 30 mm) verhindert, die beim Verschieben mit auf der Rückseite angebrachten Rundstangen aus Kunststoff entlang der oberen und unteren Laufschiene gleiten. Beim horizontalen Verschieben werden die Federstahlbleche mit jeweils einer Hand oben und unten leicht angehoben, wodurch dies leicht vonstatten geht. Um eine Korrosion des Federstahls durch Handschweiß zu verhindern, sind die Oberflächen mit Klebeband überzogen.

Die beiden Rahmen sind parallel an den Ecken durch L-Profile (40 x 40 x 4 mm) verbunden, wobei der freie Abstand 12,5 cm beträgt. Dafür werden oben 20 cm lange Teile benötigt, auf der Unterseite beträgt die Länge der Stützprofile 80 cm (Abb. 12, e), wodurch ein Umkippen der Doppelrahmenkonstruktion vermieden wird.

Der Messkopf wird an einer vertikal verschiebbaren Baugruppe (Abb. 12, f) befestigt, die gleitend am Führungselement für das Verschieben in vertikaler Richtung gelagert ist. Diese Baugruppe besteht aus einem Vierkantrohr (75 x 50 mm, Länge 80 mm, Wandstärke 3 mm), welches durch an der vorderen und hinteren Innenseite angebrachte Holzquader mit Zellkautschuküberzug an das U-Profil des Führungselementes angepasst ist. Bei Erreichen der gewünschten vertikalen Position wird mittels einer Flügelschraube mit Siliconkautschuk-Stopper fixiert. Das gesamte System wiegt inklusive Messkopf ca. 22 kg und kann somit noch als transportabel bezeichnet werden. Potenzial für Gewichtseinsparung und verbesserte Transportierbarkeit ist vor allem im Bereich der Sperrholzplatte zu sehen, da an und für sich zwei schmale vertikal verschiebbare Sperrholzlatten den gleichen Zweck erfüllen würden. Da jedoch für diese Arbeit keine großen Transportwege zurückzulegen waren, wurde aufgrund höherer mechanischer Stabilität eine Platte verwendet, die den hinteren Rahmen vollständig ausfüllt.

Für die Untersuchung von Bildern wurden diese wie in Abb. 12 ersichtlich mit einer Schaumstoffunterlage an die mit schwarzem Velours überzogene Sperrholzplatte gestellt und oben mittels zweier, mit Pinnadeln nur leicht gespannter, weißer Textilgummibänder (Abb. 12, g) gegen Umkippen gesichert. Im Anschluss daran

wurden die gewünschten Messpunkte angesteuert und der korrekte Messabstand mit Hilfe der beiden Laserpointer eingestellt. Nach erfolgter Positionierung wurden die Laser ausgeschaltet und die Messung ausgelöst. Nach der Messung wurde der Messkopf jeweils einige cm zurückgefahren, um beim Ansteuern des nächsten Messpunktes die Gefahr einer Berührung des Objektes auszuschließen. Dies war aufgrund von unebenen bzw. leicht gewellten Oberflächen bei vielen untersuchten Objekten dringend nötig.

**Zusammenfassung der Spezifikationen des xy-Positioniersystems:**

- Ansteuerung beliebiger Messpunkte auf einer Fläche von 110 x 70 cm
- Einfache und sichere Fixierung der Objekte ohne Gefahr der Beschädigung
- Keine unerwünschten Reflexionen von der Auflagefläche bei Objekten mit transparenten Trägermaterialien, z.B. Papier
- Kein Kontaminationsrisiko der untersuchten Objekte durch Schmiermittel
- Verwendung korrosionsbeständiger Konstruktionsmaterialien
- Gesamtgewicht 22 kg

## 4. Verwendete Mess- und Analyseninstrumente

### 4.1. UV/Vis/NIR-Spektrometer

Für die durchgeführten UV/Vis/NIR-Analysen wurde ein Spektrometer MSP400 (J&M Analytik AG, Aalen, Deutschland) mit 256 Diodenarray-Detektor und als Lichtquelle ein Monochromator (CLX 75-2, J&M) mit 75 W Xenon Kurzbogenlampe (Ushio Inc., Japan) verwendet. Als Weißbezug diente entweder ein Weißstandard (J&M) oder zusätzlich wie im Fall der Aquarellbilder der Bildträger Papier.

Die Messzeiten (Integrationszeiten) sowie die Anzahl der für ein Spektrum gemittelten Einzelmessungen (Scans) variierten je nachdem, ob Lichtleiter (mit oder ohne Kollimator), oder ein Mikroskop für die Messungen verwendet wurden, und sind bei den jeweiligen Anwendungen angegeben. Für die Steuerung des Spektrometers beim Messen wurde die Software TIDASDAQ 2.35 der Firma J&M verwendet, zur Auswertung der Spektren die Software Panorama 2.1 (LabCognition, Analytical Software GmbH, Köln, Deutschland).

#### **Geräteparameter MSP 400:**

Strahlungsquelle: integrierte Halogenlampe oder Monochromator (XBO)  
Detektor: Diodenarray mit 256 Elementen  
Messbereich: 350-1000 nm (theoretisch 302-1147 nm)  
Auflösung: abhängig vom gewählten Messbereich  
Integrationszeit: einstellbar zwischen 1 ms bis 10 s

### 4.2. r-UV/Vis/NIR-Mikroskop

Die Analysen erfolgten mit einem Auflichtmikroskop, welches bei Verwendung hoch vergrößernder Optiken die Analyse winzigster Proben, selbst einzelner Pigmentkörner, erlaubt. Die Objektive dürfen nicht für Deckgläser korrigiert sein und tragen die Bezeichnung „epi“. Bei Proben, die glatte Oberflächenelemente aufweisen, wie etwa Pigmentkristalle oder polierte Querschliffe, wird mit gekreuzten Polarisatoren gearbeitet, um den Einfluss der regulären Reflexion des Lichtes (und somit den Glanz) möglichst gering zu halten. Der Strahlengang des Mikroskops wird mittels Glasfaserlichtleiter in das UV/Vis/NIR-Spektrometer eingekoppelt, wobei Quarzglasfasern die beste UV-Transparenz aufweisen. Da die Analyse im Auflicht

erfolgt, können die Proben sowohl auf Objektträgern aus Glas, als auch auf Filterpapier (Kapitel 5.3.2), sowie anderen weißen oder schwarzen Materialien untersucht werden.

Zur r-UV/Vis/NIR-Analyse wurde ein Mikroskop (Axioplan 2 Imaging, Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Göttingen, Deutschland) mit 10x bzw. 20x Objektiv (Epiplan-NEOFLUAR 10x/0,30 HD  $\infty/0$  und EC Epiplan-NEOFLUAR 20x/0,5 HD DIC) verwendet, welches mittels Glasfaseroptik (J&M Analytik AG, Aalen, Deutschland) an das Spektrometer, sowie als Lichtquelle an einen Monochromator (CLX 75-2, J&M) mit 75 W Xenon Kurzbogenlampe (Ushio Inc., Japan) angeschlossen war. Diese Konfiguration wurde für die Messung von originalen Malmaterialien des Künstlers Moritz Daffinger verwendet (Kapitel 5.3.2), bei der Analyse von Malschichtproben aus graphischen Objekten von Franz West kam als Lichtquelle eine 100 W Halogenlampe (HAL100, Carl Zeiss) zum Einsatz.

### **4.3. r-FTIR-Spektrometer**

Verwendet wurde ein Spektrometer vom Typ ALPHA der Firma Bruker Optics (Ettlingen, Deutschland) mit dem Messmodul für externe Reflexion.

Die Lenkung des Messstrahls zum Objekt und nach erfolgter Reflexion zum Detektor erfolgt über Goldspiegel. Wie schon erwähnt, ermöglicht dies im Vergleich zu Chalkogenid-Lichtleitern eine Auswertung des diagnostisch wertvollen Wellenzahlbereiches von  $900-400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>41</sup>

Bei der gegebenen Messgeometrie von  $20^\circ/20^\circ$  sind je nach Oberflächenbeschaffenheit und optischen Eigenschaften (Absorptionsvermögen etc.) der Probe unterschiedliche Anteile von Spiegelreflexion und diffuser Reflexion zu erwarten.

Zum Ansteuern und Dokumentieren der Messpunkte ist eine Kamera verfügbar, welche die Umgebung des Messstrahles zeigt und auch zur Einstellung des korrekten Messabstandes verwendet wird. Der Messabstand beträgt 15 mm von der Vorderseite des Instruments zum Objekt, wobei der gemessene Punkt einen Durchmesser von ca. 4 mm aufweist.

Abb. 13 zeigt schematisch den Strahlengang des Moduls:

---

<sup>41</sup> Lit. [43] Seite 343

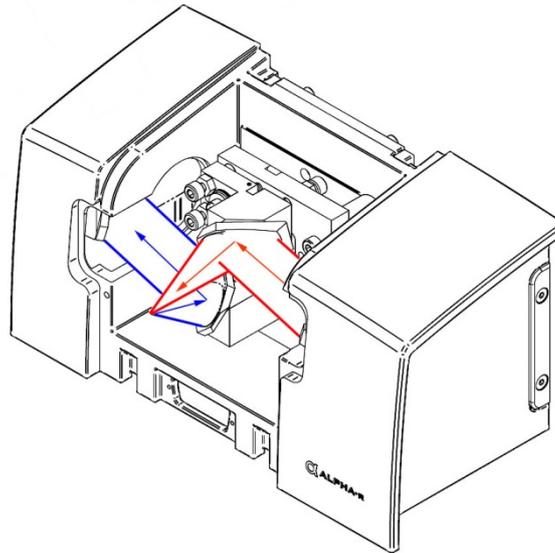


Abb. 13: Strahlengang des r-FTIR-Modules für externe Reflexion. Die Lenkung und Fokussierung des Messstrahles erfolgt mit Goldspiegeln. Schematische Abbildung der Firma Bruker, der Strahl von der Quelle wurde rot eingezeichnet, der reflektierte Strahl blau.

Der Messstrahl geht nicht vom Zentrum der Vorderseite aus, sondern ist um 1 cm verschoben, wodurch sich ein Abstand von 9 cm zur rechten, sowie von 11 cm zur linken Geräteseite ergibt (von hinten oben betrachtet). Die Bauweise des Instruments mit der flachen und breiten Vorderseite kann sich in manchen Fällen als unvorteilhaft erweisen. Wenn die zu messenden Objekte gerahmt sind und der Zierrahmen mehr als 15 mm vorsteht, kann bei horizontaler Positionierung des Instruments im Inneren des Bildes maximal bis zu einem Abstand von 9 cm zum Rahmen gemessen werden. Dies war bei der Analyse von Ölgemälden (Kapitel 6.3) ein limitierender Faktor. Dazu ist anzufügen, dass die Entfernung des Rahmens aus konservatorischen Gründen eher unerwünscht ist.

Das Instrument hat eine Größe von 30 x 20 x 15 cm (Länge x Breite x Höhe) und ist somit bei einem Gewicht von ca. 8 kg sehr gut mobil einsetzbar. Da das Spektrometer mit einem DTGS-Detektor ausgestattet ist, wird keine Kühlung durch flüssigen Stickstoff benötigt. Zusammen mit einem robusten Interferometer ermöglicht dies Messungen in beliebigen Raumrichtungen.

Durch eine vom INTK veranlasste Modifikation kann das Instrument über ein 3/8 Zoll Fotogewinde an verschiedene Stative sowie andere Trägersysteme befestigt werden, sofern diese die erforderliche Last von 8 kg zu tragen vermögen. Als Beispiel zeigt Abb. 14 den Einsatz eines Studiostatives:

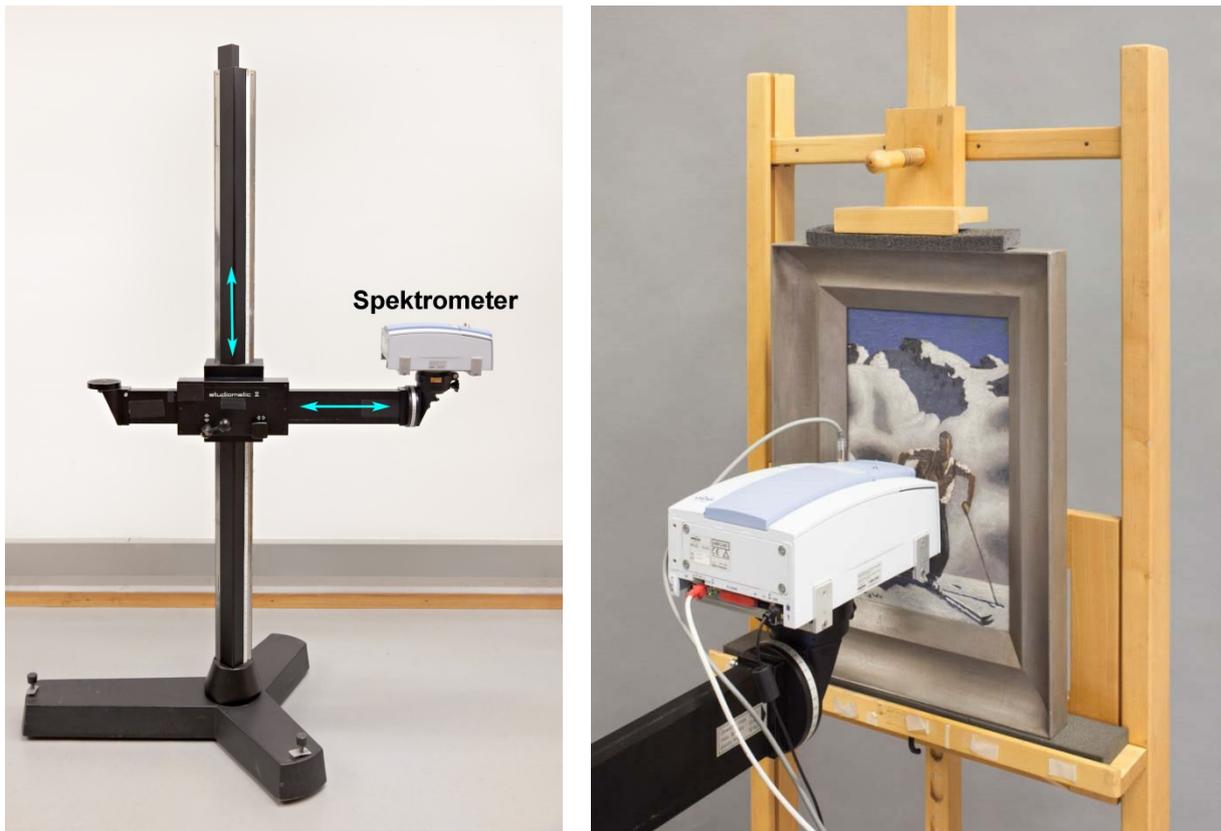


Abb. 14: Das Spektrometer ALPHA mit Modul für externe Reflexion wurde zur Untersuchung von Ölgemälden auf einem robusten, höhenverstellbaren Studiostativ montiert. Die möglichen Bewegungsrichtungen des Trägerarmes sind durch türkise Pfeile eingezeichnet. Da der vordere Teil des Trägerarmes, sowie auch das Instrument gedreht werden können, sind prinzipiell Messungen in jeder Raumrichtung möglich.

Das für die Messung der Aquarellbilder von Moritz M. Daffinger verwendete Trägersystem ist in Kapitel 6.2.2 beschrieben. Es ist im Gegensatz zum sehr schweren Studiostativ sehr gut für einen mobilen Einsatz geeignet.

Die Messung von Reflexionsspektren erfolgte relativ zu einem Goldspiegel, wobei vor allem bei der vorher erwähnten Analyse von Aquarellbildern durch die Beschaffenheit der Oberfläche nur selten maximale Reflexionswerte über 0,03 bzw. 3% erzielt wurden. Nichtsdestotrotz war in den meisten Fällen der Durchschnitt von 32 bzw. 64 Spektren ausreichend, um ein befriedigendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

Die Messung und Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software OPUS 6.5, die verwendeten Referenzdatenbanken werden im Kapitel 6 bei den jeweiligen Untersuchungen diskutiert.

### Geräteparameter ALPHA:

Strahlungsquelle:	Globar
Detektor:	DTGS
Messbereich:	4000-375 $\text{cm}^{-1}$
Auflösung:	4 $\text{cm}^{-1}$
Messgeometrie:	20°/20°
Messstrahldurchmesser:	ca. 4 mm

## 4.4. FTIR-Mikroskop

Mikroproben zur Erstellung von Referenzdatenbanken wurden im Transmissionsmodus analysiert. Dabei wurden sie auf einer so genannten Diamantzelle platziert (Abb. 15). Es handelt sich dabei um eine Kombination aus einem Objektträger aus Metall sowie zwei Diamantfenstern, zwischen denen die Probe flach gepresst werden kann.



Abb.15: Diamantzelle zum Flachpressen kleiner Proben für die FTIR-Mikroskopie. Die Probe wird zwischen den beiden Diamantfenstern (a) durch Aufsetzen des Schraubdeckels (b) gepresst, um eine ausreichende Transparenz zu erreichen. Zum Größenvergleich ist eine 1 Cent Münze beigelegt.

Durch das Pressen der Mikroprobe in geeigneter Lage kann in manchen Fällen auch eine örtliche Trennung unterschiedlicher Phasen erzielt werden. Dies ist von Vorteil, da die Analyse von Reinsubstanzen grundsätzlich weniger problematisch ist als die von Gemischen.

FTIR-mikroskopische Untersuchungen wurden unter Verwendung eines Spectrum 2000 FTIR-Spektrometers (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA) mit Mikroskop i-series und MCT-Detektor durchgeführt, wobei, sofern nicht anders angegeben, für ein Spektrum der Durchschnitt von 32 Messungen berechnet wurde.

Für die Messungen wurden mit einer Insulinspritzennadel ( $\varnothing = 0,3 \text{ mm}$ , U-100, Becton Dickinson, Le Pont de Claix, Frankreich) winzige Probepartikel entnommen und auf dem unteren Fenster der Diamantzelle (SPECTRA TECH, Shelton, CT, USA, siehe Abb. 15) platziert. Nach dem Pressen der Probe zwischen den zwei Fenstern wurde das obere wieder entfernt, um eine bestmögliche Transmission des Messstrahls zu gewährleisten und somit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) zu erhalten. Wenn die minimalen Transmissionswerte unter 5 % lagen, wurde abermals gepresst, bis diese darüber lagen. Bei sehr kleinen Probepartikeln konnten in einigen Fällen nur minimale Transmissionswerte über 40 % erzielt werden, woraus auch ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis resultierte.

#### **Geräteparameter FTIR-Mikroskopie:**

Modus:	Transmission, Mikroskop mit Diamantzelle
Detektor:	MCT
Messbereich:	4000-580 $\text{cm}^{-1}$
Auflösung:	4 $\text{cm}^{-1}$
Messblende:	$\varnothing=100 \text{ }\mu\text{m}$

Ein Vergleich der Möglichkeiten und Limitationen der für die FTIR-Mikroskopie und r-FTIR-Spektroskopie eingesetzten Messinstrumente zur Untersuchung von Pigment/Bindemittel-Systemen ist in Anhang 2 zu finden. Bei dieser Studie wurden Farbaufstrich und auch graphische Objekte untersucht, um die vorliegenden Materialien zu identifizieren. Die Ergebnisse zeigten, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nahezu gleichwertige Informationen mittels r-FTIR-Spektroskopie gewonnen werden konnten, wenn auch die Interpretation der Reflexionsspektren aufgrund der in Kapitel 2.2 dargebrachten Gründe viel schwieriger war.

## 4.5. RFA-Spektrometer

Die im Zuge dieser Arbeit ausgewerteten RFA-Untersuchungen wurden von Prof. Manfred Schreiner mit einem am INTK entwickelten RFA-Spektrometer<sup>[44]</sup> durchgeführt. Aus diesem Grund seien hier nur die Analysenparameter angegeben.

### Instrumentenparameter bei den durchgeführten Analysen:

Strahlungsquelle:	50 W Rhodium-Röhre XTF5011 (Oxford Instruments, Abingdon, England)
Detektor:	SSD, Röntec XFlash 1000 (Bruker AXS, Berlin, Deutschland)
Auflösung:	155 eV
Messgeometrie:	0°/45°
Messstrahldurchmesser:	1mm
Messzeit:	100 Sekunden

# 5. Erstellen von Referenzdatenbanken

## 5.1. Allgemeines zu Referenzdatenbanken

Die Identifizierung von Materialien erfolgt, wie schon erwähnt, sowohl bei der UV/Vis/NIR- als auch bei der FTIR-Spektroskopie durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Referenzspektren.

Vor der Einführung leistungsfähiger Computer erfolgte der Vergleich anhand von Abbildungen katalogisierter Spektren,<sup>42</sup> was aus naheliegenden Gründen meist viel Zeit erforderte. Bei heute üblichen elektronischen Datenbanken dauert ein Vergleich mit mehreren tausend Spektren zwar höchstens einige Sekunden, jedoch führt diese Suche nach übereinstimmenden Referenzen nicht immer zum gewünschten Erfolg. Dies kann, neben trivialen Hindernissen - wie beispielsweise mangelnder Kompatibilität der Spektrenformate - mehrere Ursachen haben:

- Lückenhafte Datenbanken, wobei im Bereich der Analyse von Kunstobjekten aufgrund der Vielzahl verwendeter Materialien sowie herstellungsbedingten Materialunterschieden anzunehmen ist, dass derzeit wohl keine vollständige Datenbank existiert
- Unterschiedliche Lage und Intensität der Banden durch methodische Unterschiede bei der Messung von unbekannter Probe und Referenz, ein Beispiel dafür wäre der Vergleich von Transmissions-FTIR- und ATR-FTIR-Spektren
- Interferenz (Überlagerung) von Banden bei Mehrkomponentensystemen, die üblicherweise bei Kunstobjekten anzutreffen sind
- Einfluss von Material-Alterungsprozessen, wie z.B. das Auftreten neuer bzw. die Modifikation ursprünglicher C=O Banden bei FTIR-Spektren durch Oxidationsprozesse
- Mangelnde Qualität der Spektren
- Ungeeigneter Vergleichsalgorithmus der verwendeten Software
- Mehrdeutigkeiten bei mangelnder Spektrencharakteristik

---

<sup>42</sup> z.B. die Transmissions-UV/Vis/NIR-Spektrensammlung "The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators", Aldrich Chemical Company, Inc., 1990

## **5.2. Kommerzielle / freie Datenbanken**

Im Bereich der Infrarotspektroskopie standen für die Untersuchungen die kommerzielle Datenbank Hummel Industrial Polymers, Volume 1-3 (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA), die IRUG Datenbank,<sup>43</sup> am INTK mittels FTIR-Mikroskopie erstellte Datenbanken anorganischer und organischer Pigmente aus der Materialsammlung des Instituts, sowie eine von Tom Learner, Tate Gallery (London, Großbritannien), erstellte Datenbank synthetischer organischer Pigmente zur Verfügung.

Für die UV/Vis/NIR-Spektroskopie konnte eine umfangreiche Datenbank anorganischer und organischer Pigmente, Farblacke und Farbstoffe verwendet werden, die freundlicherweise von Dr. Heinrich Piening (Restaurierungszentrum der Bayerischen Verwaltung der staatlichen Schlösser, Gärten und Seen, München, Deutschland) bereitgestellt wurde.

Darüber hinaus wurden im Zuge dieser Arbeit FTIR- und UV/Vis/NIR-Datenbanken von originalen Malmaterialien aus dem 19. und 20. Jahrhundert, von zeitgenössischen Malmaterialien, sowie von Farbkarten von Pigmentherstellern erstellt, wovon genauer im Folgenden die Rede sein wird.

## **5.3. Referenzdatenbanken von Aquarellfarben**

### **5.3.1. Originale Farbknöpfe von Rudolf von Alt (1812-1905)**

Im Zuge dieser Arbeit konnten originale Materialien aus dem Nachlass des österreichischen Künstlers Rudolf von Alt untersucht und beprobt werden. Wie aus Abb. 16 auf der folgenden Seite zu entnehmen ist, handelte es sich dabei um eine Reihe benützter sowie unbenützter Aquarellfarbknöpfe beziehungsweise um Fragmente davon. Bis auf wenige Ausnahmen sind die Farbknöpfe benutzt worden. Insgesamt wurden von den originalen Materialien 33 Proben genommen und mittels FTIR-Mikroskopie analysiert. Die in der Regel ca. 0,3 mm großen Proben wurden im Bereich von Bruchstellen oder Rissen entnommen, wobei auf eventuelle äußerliche Kontaminationen Bedacht zu nehmen war. Zuvor wurde eine zerstörungsfreie Untersuchung mittels RFA durchgeführt. Auf diese Weise konnte die Zusammensetzung in den meisten Fällen aufgeklärt werden.

---

<sup>43</sup> Infrared and Raman Users Group. <http://www.irug.org>

Von diesen insgesamt 33 originalen Materialien wurden 19 ausgewählt, um weitergehende Untersuchungen durchzuführen. Dabei war auch die Entnahme von ca. 1 mg Probematerial gestattet. Die Proben wurden einerseits dazu verwendet, um für die vorliegende Arbeit adäquate UV/Vis/NIR- sowie FTIR-Referenzdatenbanken herzustellen, andererseits wurde in einer Dissertation<sup>[46]</sup> die Lichtbeständigkeit ausgesuchter Aquarellfarben untersucht.



Abb. 16: Originale Malmaterialien aus dem Nachlass des österreichischen Künstlers Rudolf von Alt. Es handelt sich dabei um Aquarellfarbknöpfe bzw. Fragmente davon.

Da einige im 19. Jahrhundert häufig verwendete Pigmente wie z.B. Kobaltblau nicht unter den originalen Materialien gefunden werden konnten, oder um mehrere Proben bestimmter Pigmente vergleichen zu können, wurden zusätzlich 26 Pigmentpulver aus der Pigmentsammlung des INTK mit Gummi arabicum gemischt und in analoger Weise zu den originalen Malmaterialien aus dem Nachlass von Rudolf von Alt

behandelt. Titanweiß, welches erst im 20. Jahrhundert verfügbar war, wurde zu Vergleichszwecken, sowie im Hinblick auf zukünftige Untersuchungen in die Serie aufgenommen. Die Gesamtheit der verwendeten Farbmittel ist in folgender Zusammenstellung aufgelistet:

<b>Originale Materialien von Rudolf von Alt (RvA)</b>			
RvA01 Zinkweiß, Bariumsulfat	RvA02 Cadmiumrot, Gips	RvA03 Van Dyck Braun, Gips	RvA04 Ultramarin, Zinkweiß
RvA06 Ultramarin, Gips	RvA08 Gelber Ocker	RvA11 Rot?, Bariumsulfat	RvA12 Zinnober, Ocker, Gips
RvA13 Zinnober, Gips	RvA14 Rot?, Bariumsulfat	RvA15 Zinnober, Krapplack	RvA17 Zinnober, Karmin
RvA21 Krapplack	RvA24 Chromgelb	RvA25 Indischgelb	RvA26 Hookersgrün
RvA27 Indigo	RvA32 Preußischblau	RvA33 Gamboge	

<b>Pigmentsammlung INTK</b>			
Bleiweiß Kremer Nr. 46000	Kreide, Inv. Nr. 31	Lithoponweiß, Inv. Nr. 38	Kaolin, Inv. Nr. 64
Titanweiß, Inv. Nr. 69	Tonerdehydrat, Inv. Nr. 72	Zinkweiß, Inv. Nr. 78	Schwerspat, Inv. Nr. 81
Kobaltblau, Inv. Nr. 87	Kobaltblau, Inv. Nr. 107	Kobaltblau, Inv. Nr. 111	Molybdänblau, Inv. Nr. 89
Ultramarin, Inv. Nr. 119	Ultramarin, Inv. Nr. 146	Preußischblau, Inv. Nr. 132	Preußischblau, Inv. Nr. 235
Indigo, Inv. Nr. 1077	Indigo, Inv. Nr. 1078	Schweinfurter Grün, Inv. Nr. 444	Schweinfurter Grün, Inv. Nr. 427
Permanentgrün, Inv. Nr. 438	Chromgrün, Inv. Nr. 456	Minium, Inv. Nr. 178	Minium, Inv. Nr. 199
Mennige, Inv. Nr. 208	Zinnober, Inv. Nr. 192		

Die über eine Identifizierung hinausgehende Aufarbeitung der Materialien wurde hauptsächlich durchgeführt, weil die Absorptionsbanden in den UV/Vis/NIR-Spektren der jeweiligen Farbmittel abhängig von der Farbtiefe sehr unterschiedlich erscheinen bzw. sogar die Lage der Maxima bei den 1. Ableitungen der Spektren variieren kann. Folglich ist es bei der Auswertung von Vorteil, über Referenzen in unterschiedlichen Farbtiefen zu verfügen. Als Beispiele dafür sind in Abb. 17 Ergebnisse von Chromgelb ( $\text{PbCrO}_4$ ) und Viridian ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) angeführt.

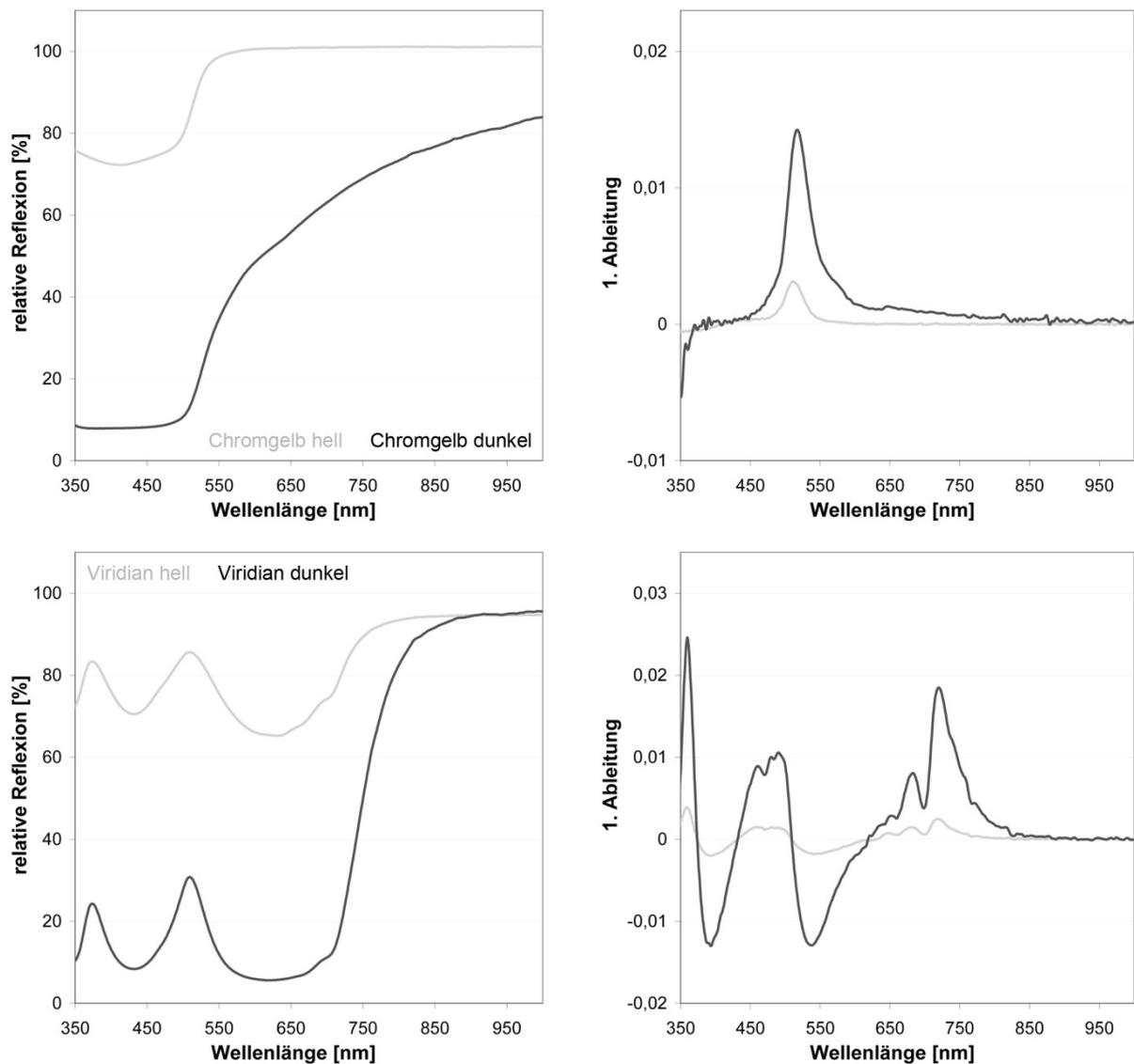


Abb. 17: UV/Vis/NIR-Referenzspektren von Chromgelb und Viridian in je zwei unterschiedlichen Farbtiefen (hell und dunkel), sowie die entsprechenden 1. Ableitungen davon. Abhängig von der Farbtiefe erscheinen die Spektren sehr unterschiedlich und die Lage der Maxima der 1. Ableitung kann variieren.

Aus den genannten Gründen wurde in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, das es gestattet, mit einer Probemenge von nur 1 mg eine Serie von 8 definierten unterschiedlichen Farbtiefen einer Aquarellfarbe auf Filterpapier zu erzeugen. Ein grundlegendes Problem dabei war, dass sich die verfügbaren, über 100 Jahre alten Aquarellfarben, nur sehr schwer suspendieren ließen und die Feststoffteile in der Folge sehr rasch absetzten. Während sich ersteres in den meisten Fällen durch die Anwendung einer Suspendierungstechnik lösen ließ, die in der Zellbiologie angewendet wird,<sup>[47]</sup> half nachher nur eine möglichst rasche Arbeitsweise bei der Ausbringung auf Filterpapier, um wesentliche Abweichungen von den gewünschten

Farbtiefen zu verhindern. Die Arbeitsschritte zur Herstellung der Referenzproben sind im Folgenden beschrieben, die angeführten Abbildungen sind gesammelt im Anschluss an die Beschreibung zu finden.

### **Schritt Tätigkeit**

- 1 Fünf 0,5 ml Reagenzgefäße (VWR International, Deutschland) werden als  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$  beschriftet.
- 2 Nach dem Entfernen oberflächlicher Verunreinigungen der Farbknöpfe mit einem Skalpell wird ca. 1 mg Probe seitlich oder von der Rückseite der Aquarellfarbknöpfe auf eine Aluminiumfolie abgeschabt (Abb. 18), bei brüchigen Knöpfen oder Fragmenten werden lose Partikel abgenommen. Dies geschieht unter dem Gesichtspunkt möglichst geringer Probemengen.
- 3 Das Probematerial wird in Reaktionsgefäß  $\alpha$  eingewogen (Abb. 19), Genauigkeit mindestens 0,1 mg.

Im Falle der Pigmente aus der Pigmentsammlung des INTK wurden 1 mg Pigmentpulver und 1 mg Gummi arabicum zusammen gemäß Arbeitsschritt 3 eingewogen und analog zu den folgenden Arbeitsschritten weiterverarbeitet.

- 4 Das Probematerial wird mittels 200  $\mu$ l Pipettor (VWR International, Deutschland) mit destilliertem Wasser im Verhältnis 50  $\mu$ l zu 1 mg Probe versetzt (Abb. 20). Die Pipettenspitze wird weiterverwendet. Nach dem Verschließen des Reaktionsgefäßes wird eine halbe Minute geschüttelt.
- 5 Das Reaktionsgefäß und dessen Inhalt werden 5 min im Ultraschallbad behandelt, es entsteht eine grobe Suspension.
- 6 Durch mehrmaliges Aufziehen und Auspressen der groben Suspension durch eine Insulinspritzennadel (Durchmesser 0,3 mm, Micro-Fine, Becton Dickinson, Le Pont de Claix, Frankreich) wird eine Suspension mit sehr feinen Partikeln erhalten (Abb. 21). Es ist jedoch schon nach einigen Sekunden eine Sedimentation zu bemerken.
- 7 Durch siebenmaliges Aufsaugen und Ausstoßen mit dem Pipettor wird resuspendiert und jeweils unmittelbar darauf 6  $\mu$ l in die Reaktionsgefäße  $\beta$  und  $\gamma$  pipettiert. Die Pipettenspitze wird in einem Rack abgestellt.

- 8 Mit einer neuen Pipettenspitze werden 10  $\mu\text{l}$  destilliertes Wasser in  $\gamma$  und 2  $\mu\text{l}$  in  $\beta$  pipettiert. Die Pipettenspitze wird in einem Rack abgestellt.
- 9 Mit einer neuen Pipettenspitze werden (nach Resuspendierung gemäß Arbeitsschritt 7) jeweils 4  $\mu\text{l}$  aus  $\gamma$  in  $\delta$  und  $\epsilon$  pipettiert. Die Pipettenspitze wird in einem Rack abgestellt.
- 10 Mit der Pipettenspitze für Wasser (Arbeitsschritt 8) werden 12  $\mu\text{l}$  destilliertes Wasser in  $\delta$  und 4  $\mu\text{l}$  in  $\epsilon$  pipettiert. Die Pipettenspitze verbleibt auf dem Pipettor.

Die erhaltenen Suspensionen (Abb. 22) werden in der Folge in 4  $\mu\text{l}$  bzw. 3  $\mu\text{l}$  Portionen auf mit einer Revolverlochzange ausgestanzte Chromatographiepapierscheiben (Whatman International, Maidstone, UK) mit einem Durchmesser von 5 mm pipettiert. Zur optimalen Ausbringung der Suspensionen auf die Papierscheiben diente eine selbstgebaute Halterung aus Plexiglas (PMMA), welche in Abb. 23 ersichtlich ist und ein Abtrocknen des Wassers von oben und von unten ermöglicht, wenn sie auf zwei seitliche Stützen gelegt wird.

- 11 Mit dem Pipettor werden nun ohne Wechsel der Spitze je 4  $\mu\text{l}$  aus  $\epsilon$  auf die Papiere Nr. 1 und Nr. 2, 4  $\mu\text{l}$  aus  $\delta$  auf Papier Nr. 3, 4  $\mu\text{l}$  aus  $\gamma$  auf Papier Nr. 4, 4  $\mu\text{l}$  aus  $\beta$  auf Papier Nr. 5, 3  $\mu\text{l}$  aus  $\alpha$  auf Papier Nr. 6 und je 4  $\mu\text{l}$  aus  $\alpha$  auf die Papiere Nr. 7 und Nr. 8 pipettiert, wobei jeweils gemäß Arbeitsschritt 7 resuspendiert wird. Die Arbeitsweise von verdünnteren zu konzentrierteren Suspensionen ermöglicht den Verzicht auf einen Pipettenspitzenwechsel. Die aufgesaugten Volumina werden zentral auf die runden Papierscheiben aufgebracht. Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur während ca. 10 Minuten.
- 12 Nach dem Trocknen werden mit dem Pipettor nach jeweiligem Resuspendieren abermals 3  $\mu\text{l}$  aus  $\alpha$  auf Papier Nr. 6 und je 4  $\mu\text{l}$  aus  $\alpha$  auf die Papiere Nr. 7 und Nr. 8 pipettiert, danach wird die Pipettenspitze verworfen.
- 13 Mit einer neuen Pipettenspitze werden nun (ohne Wechsel der Spitze) abermals je 4  $\mu\text{l}$  aus  $\epsilon$  auf Papier Nr. 2, 4  $\mu\text{l}$  aus  $\delta$  auf Papier Nr. 3, 4  $\mu\text{l}$  aus  $\gamma$  auf Papier Nr. 4, 4  $\mu\text{l}$  aus  $\beta$  auf Papier Nr. 5 pipettiert und 10 Minuten Trocknungszeit gewährt.

- 14 Nach dem Trocknen werden mit dem Pipettor (ohne Wechsel der Spitze) nach jeweiligem Resuspendieren abermals 3  $\mu\text{l}$  aus  $\alpha$  auf Papier Nr. 6 und je 4  $\mu\text{l}$  aus  $\alpha$  auf die Papiere Nr. 7 und Nr. 8 pipettiert und 10 Minuten Trocknungszeit gewährt.
- 15 Zuletzt werden (ohne Wechsel der Spitze) nach Resuspendierung 4  $\mu\text{l}$  aus  $\alpha$  auf Papier Nr. 8 pipettiert und 10 Minuten Trocknungszeit gewährt.



Abb. 18: Probenahme mittels Skalpell.

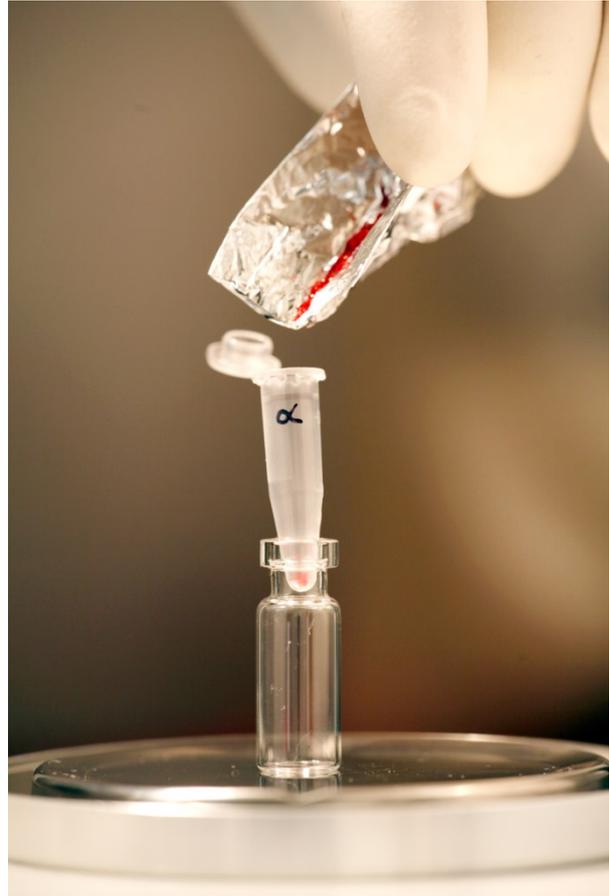


Abb. 19: Einwiegen von ca. 1 mg Probe.



Abb. 20: Suspension der Probe mit Wasser.



Abb. 21: Feinsuspension mittels Insulinspritze.



Abb. 22: Die Suspensionen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$ .



Abb. 23: Filterpapierscheiben mit Pigmentauftrag in Plexiglashalterung.

Die theoretischen Werte für die auf die Papierscheiben ausgebrachten absoluten Massen ( $M$  in  $\mu\text{g}$ ), der jeweilige Massenanteil in Prozent ( $W\%$ ), sowie die Konzentration  $c$  (in  $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ ) sind aus Tab. 2 ersichtlich. Ebenfalls angeführt sind die Portionsgrößen bei den jeweiligen Ausbringungsschritten.

Tab. 2: Zusammenstellung der theoretischen Mengen an Feststoffen, welche durch die beschriebenen Arbeitsschritte aufgetragen wurden.

Papier Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
$M$ [ $\mu\text{g}$ ]	7,5	15	30	60	120	180	240	300
$W\%$	0,5	0,9	1,8	3,6	7,3	10,9	14,6	18,2
$c$ [ $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ ]	0,38	0,77	1,53	3,06	6,12	9,18	12,24	15,31
Portionierung	$\mu\text{l } \epsilon$	$\mu\text{l } \epsilon$	$\mu\text{l } \delta$	$\mu\text{l } \gamma$	$\mu\text{l } \beta$	$\mu\text{l } \alpha$	$\mu\text{l } \alpha$	$\mu\text{l } \alpha$
	4	4	4	4	4	3	4	4
		4	4	4	4	3	4	4
						3	4	4
								4

Die auf diese Weise erhaltenen Proben wurden zur Analyse auf einen Streifen gelochtes Klebeband (Scotch Magic, 3M, Frankreich) aufgebracht (Abb. 24), wobei die kreisrunden Löcher mit 4 mm Durchmesser ebenfalls mittels einer Revolverlochzange gestanzt wurden. Die Proben wurden auf eine Backpapierfolie aufgeklebt, um ein leichtes Wiederablösen zu ermöglichen.

In einigen Fällen war es nötig die Prozedur zu wiederholen, da aufgrund von schlechter Suspendierbarkeit (z.B. Hookersgrün) oder kontaminiertem Ausgangsmaterial (z.B. Indigo) unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden.

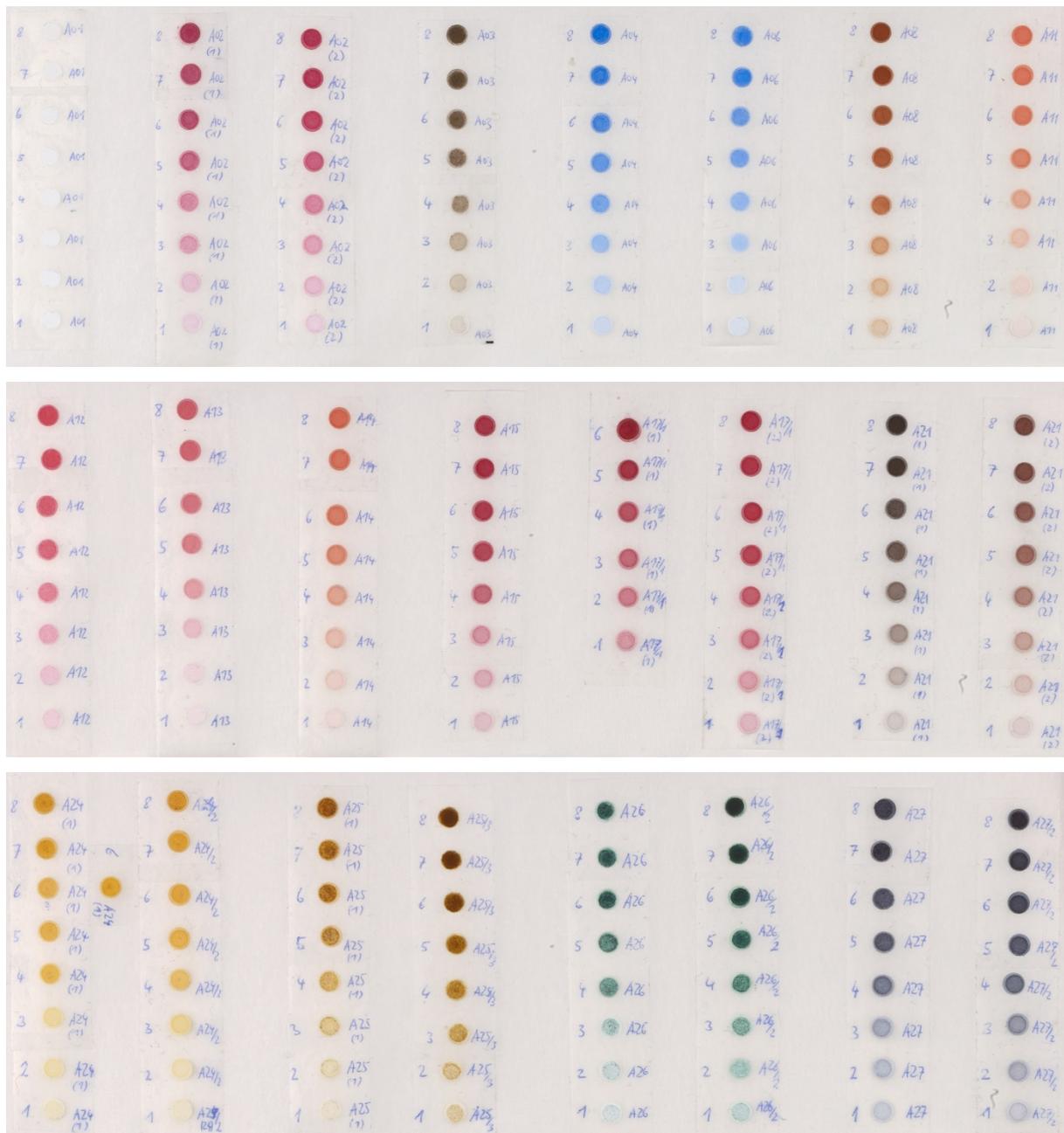
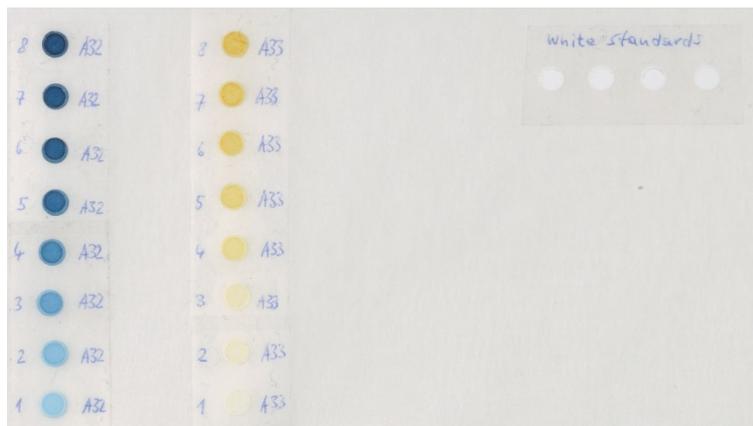


Abb. 24: Originale Aquarellfarben von Rudolf von Alt auf Filterpapier. Aus je 1 mg Probe wurden Serien von 8 verschiedenen Farbtiefen hergestellt.



Fortsetzung Abb. 24: Originale Aquarellfarben von Rudolf von Alt auf Filterpapier. Aus je 1 mg Probe wurden Serien von 8 verschiedenen Farbtiefen hergestellt.

Die Analysen erfolgten mit den vorgestellten r-UV/Vis/NIR- und r-FTIR-Messsystemen.

#### Messparameter r-UV/Vis/NIR

Modus: Reflexion  
 Lichtquelle: Xenon  
 Messbereich: 302-1147 nm  
 Messzeit: 100 scans a 5 ms  
 Messoptik: Quarzfasern  
 Messgeometrie: 0°/45°  
 Messstrahl Ø: 3 mm

#### Messparameter r-FTIR

Modus: Reflexion  
 Messbereich: 4000-475 cm<sup>-1</sup>  
 Auflösung: 4 cm<sup>-1</sup>  
 Messstrahl Ø: 4 mm  
 Scans/Messung: 64

Die mittels r-UV/Vis/NIR gemessenen Spektren wurden unter Verwendung der Software panorama 2.1 (LabCognition, Köln, Germany) als Datenbank „watercolors“ gespeichert, die entsprechende r-FTIR-Datenbank gleichen Namens wurde mittels OPUS 6.5 Software (Bruker Optics, Ettlingen, Deutschland) angelegt.

Grundsätzlich zeigte sich, dass zwischen der 7. und 8. Konzentration so gut wie keine Unterschiede in den Spektren zu beobachten waren und somit eine um 300 µg geringere Probemenge ausgereicht hätte. Zumeist waren die dunkelsten Farbbereiche auf den Objekten sogar heller als die 6. Konzentration.

Da bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse bei mehreren Aquarellfarben Abweichungen vom linearen Verhalten festzustellen waren, ist diese Methode als halbquantitativ anzusehen. Als Ursache dafür erscheint die mangelhafte Suspendierbarkeit und

Suspensionsstabilität der über 100 Jahre alten Farbknöpfe wahrscheinlich. Weitere, jedoch eher geringe Abweichungen von den theoretischen Werten ergaben sich zweifellos auch durch Adsorption feinsten Farbpartikel an den Pipettenspitzen aus Polypropylen, die bei einigen Pigmenten zu beobachten war. Die Abb. 25 und 26 zeigen jeweils ein Beispiel für eher mangelhafte und relativ gute Linearität der erhaltenen Serien von r-UV/Vis/NIR-Spektren.

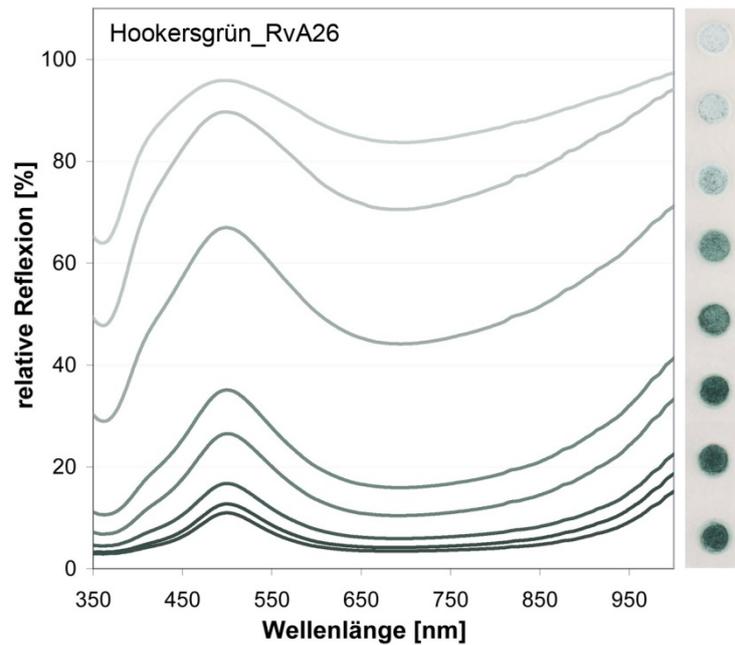


Abb. 25: Bei Hookersgrün zeigte sich eine schlechte Linearität der Probenserie, was auf eine sehr schlechte Suspendierbarkeit des Probematerials zurückzuführen ist.

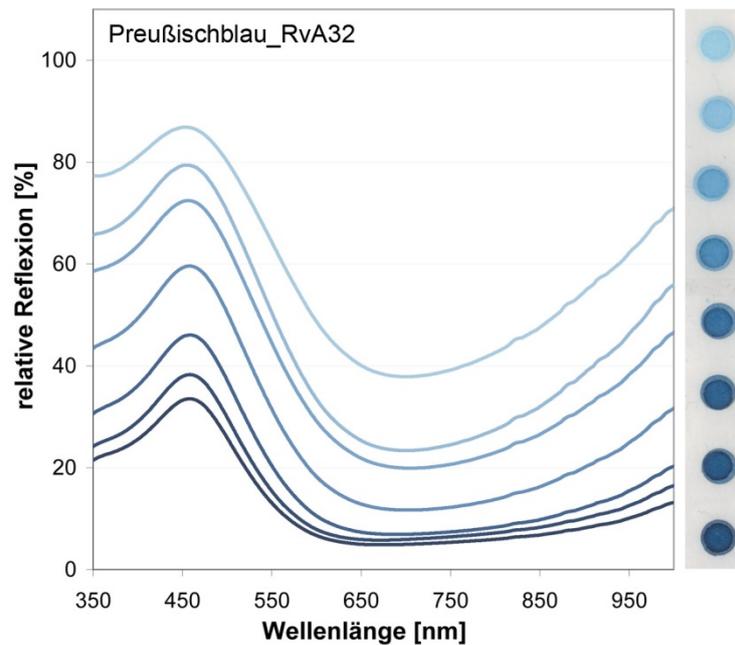


Abb. 26: Bei Preußischblau zeigte die Probenserie eine gute Linearität, wobei die drittniedrigste Konzentration trotz sehr guter Suspendierbarkeit etwas abweicht.

Es musste auch festgestellt werden, dass mit den Farbmitteln aus der Materialsammlung des INTK allgemein nicht so gute Ergebnisse wie mit den Aquarellfarben Rudolf von Alts erzielt wurden. Ein möglicher Grund dafür könnte die schlechte Suspendierbarkeit aufgrund zu grober Korngröße sein, was jedoch nicht genauer untersucht wurde. In allen Fällen war es jedoch möglich, zumindest eine Einteilung der Farbtiefe in hell, mittel und dunkel vorzunehmen. Bei zukünftigen Versuchen erscheint es aber auf jeden Fall sinnvoller, auf kommerzielle Aquarellfarben zurückzugreifen.

Es kann jedoch trotzdem festgestellt werden, dass die gewonnenen r-UV/Vis/NIR-Daten ein Abschätzen der Größenordnung von Farbmittelkonzentrationen ermöglichen und auch wichtige Informationen über die farbtiefenabhängige Variation der Absorptionsbanden liefern.

Während die zuerst durchgeführten r-UV/Vis/NIR-Messungen ohne Probleme von Statten gingen, ergaben bei den r-FTIR-Messungen in der Regel nur die dunkleren Proben verwertbare Spektren. Durch die Oberflächenrauigkeit zeigten die Spektren oft starkes Rauschen und teils undeutliche Absorptionsbanden. Die Messungen an den Objekten (Kapitel 6.2.2) legten nahe, dass beim Farbauftrag mit einem Pinsel weniger raue Oberflächen entstehen als beim Auftropfen aus einer Pipette. Aus diesem Grund wurden die Proben mit einem Presswerkzeug (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA) für die Herstellung von KBr-Presslingen für die Transmissions-Infrarotspektroskopie unter leichtem Druck gepresst. Die resultierenden Spektren zeigten erheblich stärkere Reflexion und dadurch weniger Rauschen, sowie deutlichere Banden. Allerdings kamen auch die Absorptionsbanden von Papier, insbesondere in den Bereichen um  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  deutlicher zum Vorschein (Abb. 9, Kapitel 2.2.2), was die Identifizierung jener Pigmente erschwerte, welche in den gleichen Bereichen absorbieren.

### **5.3.2. Malkasten von Moritz Michael Daffinger (1790-1849)**

Die Bibliothek der Akademie der bildenden Künste Wien ist im Besitz eines originalen Malkastens des österreichischen Malers Moritz Michael Daffinger. Der für seine Porträts (vor allem Miniaturen auf Elfenbein) bekannte Maler widmete sich in der letzten Dekade seines Lebens künstlerisch allerdings fast nur noch der Anfertigung von Blumenquarellen, welche botanisch sehr exakt sowie überaus detailreich auf

höchstem Niveau der künstlerischen Wiedergabe ausgeführt sind<sup>44</sup> und von deren Untersuchung in Kapitel 6.2.2 ausführlich berichtet wird. Wie auf Abb. 27 zu sehen ist, enthält der Malkasten eine Reihe unbenützter und benützter Aquarellfarbköpfe respektive Fragmente davon, im Fall roter Fragmente waren diese in Papier eingewickelt (2. Fach links oben). Auf der Oberfläche der Materialien sowie des Innenfutters waren zahlreiche Farbpartikel zu finden, die wahrscheinlich durch den Gebrauch oder beim Transport des Malkastens abgerieben wurden. Es konnten zusätzlich noch vielerorts winzige Farbspritzer entdeckt werden.



Abb. 27: Originale Malmaterialien des österreichischen Malers Moritz M. Daffinger (1790-1849) aus der Bibliothek der Akademie der bildenden Künste Wien.

---

<sup>44</sup> Lit. [5], Seite 44

Weiters war im Malkasten ein gemustertes Glasplättchen zu finden (1. Fach links unten), über dessen Verwendungszweck nichts in Erfahrung gebracht werden konnte.

Von den Malmaterialien wurden mittels einer Insulinspritzennadel ( $\varnothing = 0,3$  mm, U-100, Becton Dickinson, Le Pont de Claix, Frankreich) unter einem Stereomikroskop (Wild M3, Herbrugg, Schweiz) bei 40-facher Vergrößerung winzige, locker anhaftende Partikel entnommen und zur FTIR-mikroskopischen Analyse auf einer Diamantzelle platziert. Da manche Materialien inhomogen waren (z.B. der violette Farbknopf im 1. Fach links oben) wurden von diesen zwei Proben entnommen. Die abgeriebene Partikel ( $\varnothing < 0,5$  mm) sowie die winzigen Farbspritzer wurden, wie oben erwähnt, beprobt. Nach der Probenentnahme waren keine mit freiem Auge feststellbaren Fehlstellen festzustellen.

Nach der FTIR-Mikroskopie gemäß Kapitel 4.4 wurden die Proben mit feuchtem Filterpapier (Typ 454, VWR, Leuven, Belgien) aufgenommen und nach dem Trocknen mittels r-UV/Vis/NIR-Mikroskopie (Kapitel 4.1 und 4.2) analysiert. Um den Einfluss des Filterpapiers zu eliminieren, wurde es auch als Weißstandard verwendet. Für ein Spektrum wurden 10 Scans a 400 ms aufgenommen, was einer Messzeit von 4 s entspricht. Von den gemessenen Spektren wurde der Dunkelstrom abgezogen.

#### **Messparameter UV/Vis/NIR-Mikroskopie:**

Strahlungsquelle:	Monochromator (XBO)
Messbereich:	350-1000 nm
Auflösung:	< 4 nm
Messgeometrie:	0°/0°
Messzeit:	10 Scans a 400 ms

Durch die im Allgemeinen relativ inhomogene Verteilung der Pigmentpartikel auf dem Filterpapier war es teilweise möglich, Spektren mit unterschiedlicher Farbtiefe aufzunehmen, wobei keine genaue Quantifizierung, sondern nur eine grobe Einteilung in hell, mittel und dunkel durchgeführt wurde. Die unterschiedlichen Ergebnisse sind auf einen wechselnden Einfluss des Trägermaterials Papier zurückzuführen; als Beispiel zeigt Abb. 28 Spektren von Messpunkten unterschiedlicher Farbtiefe eines roten Farblackes.

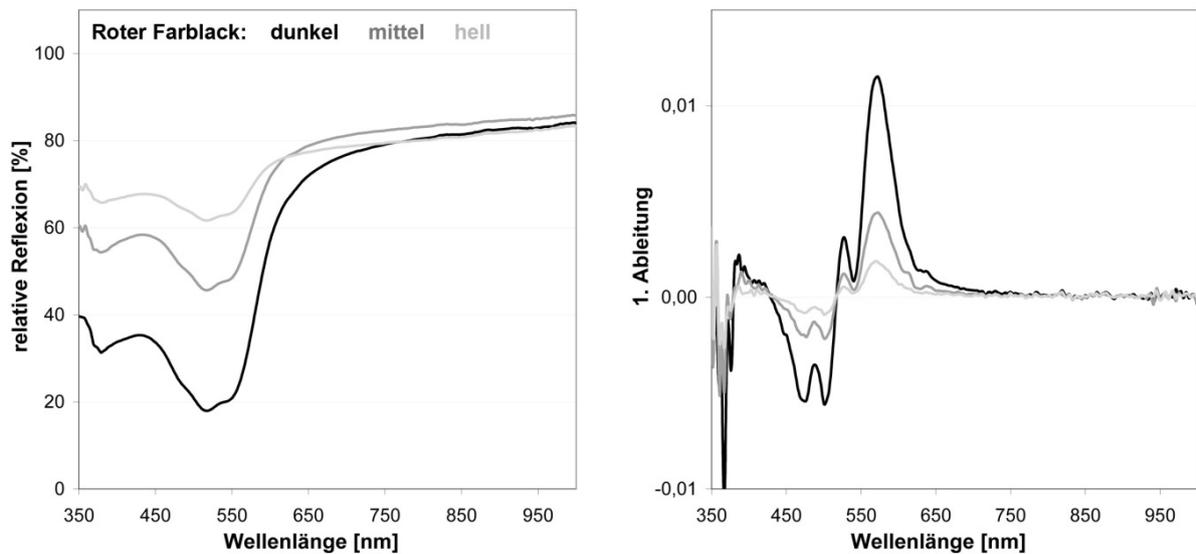


Abb. 28: Durch UV/Vis/NIR-Mikroskopie erhaltene Spektren in verschiedenen Farbtiefen (hell, mittel und dunkel), gemessen an einer Probe von rotem Farblack auf Filterpapier. Das Material stammt aus dem Malkasten von Moritz M. Daffinger, Bibliothek der Akademie der bildenden Künste Wien.

Die größeren Farbknöpfe oder Fragmente wurden zusätzlich mittels r-FTIR analysiert, wobei sich zeigte, dass sich nahezu Ergebnisse wie im Transmissionsmodus erzielen lassen. Zu diesem Zweck wurde das Spektrometer ALPHA horizontal auf einem massiven photographischen Studiostativ (Studiomatic II, Linhof Präzisions-Systemtechnik, München, Deutschland) befestigt, wobei die Farbknöpfe auf einer Laborhebebühne mit Papierauflage platziert waren (Abb. 29).



Abb.29: Zerstörungsfreie r-FTIR-Analyse eines originalen Farbknopfes von Moritz M. Daffinger mittels Bruker ALPHA mit Modul für externe Reflexion.

### Messparameter r-FTIR:

Modus:	Reflexion
Messbereich:	4000-475 cm <sup>-1</sup>
Auflösung:	4 cm <sup>-1</sup>
Messgeometrie:	20°/20°
Messstrahl:	4 mm Durchmesser
Scans/Messung:	64

Weiters wurden auch die Ergebnisse der elementspezifischen RFA bei der Auswertung berücksichtigt.

Im Folgenden sind die Materialien angeführt, welche mit Hilfe der Methoden r-UV/Vis/NIR-Mikroskopie, FTIR-Mikroskopie, r-FTIR-Spektroskopie sowie RFA in den Farbknöpfen und Partikeln aus dem Malkasten von Moritz M. Daffinger identifiziert werden konnten:

Gummi Arabicum	Gips	Kobaltblau	Smalte
Indigo	Viridian	Schweinfurtergrün	Hookersgrün
Chromgelb	Gamboge	Indischgelb	Cochenille
Umbrä	Calciumstearat		

Es handelt sich dabei um typische Aquarell-Malmittel der damaligen Zeit.<sup>[48]</sup> Bemerkenswert erscheint der Umstand, dass Smalte nachgewiesen werden konnte. Dieses kobalthaltige, blaue Kaliumsilicatglas eignet sich nicht gut als Aquarellfarbe, da es bei feiner Vermahlung nur noch blass erscheint.<sup>45</sup> Die Analysen zeigten auch, dass die Hersteller von Aquarellfarben Mitte des 19. Jahrhunderts auch Mischungen von Pigmenten im Sortiment hatten. Neben Hookersgrün, welches aus Preußischblau und Gamboge gemischt wurde, waren zwei violette Farbknöpfe enthalten, bei denen im einen Fall Kobaltblau und Cochenille, im anderen Fall Indigo und Cochenille nachgewiesen werden konnte. Der Nachweis von Calciumstearat („Kalkseife“) mittels r-FTIR an mehreren Farbknöpfen weist darauf hin, dass die Innenseite des Malkastens mit Seife gereinigt und nicht gut ausgespült wurde.

---

<sup>45</sup> Lit. [1], Seite 55

### 5.3.3. Zeitgenössische Aquarellpigmente

Die Firma Kremer Pigmente (Aichstetten, Deutschland) stellt unter anderem Aquarellfarben gemäß traditionellen Rezepturen her.<sup>46</sup> Zur Ergänzung und Absicherung der aus Originalmaterialien gewonnenen Datenbanken wurden 24 Proben dieses Lieferanten mittels r-FTIR analysiert, sowie ein Teil davon mit r-UV/Vis/NIR. Bei der r-FTIR-Analyse wurde gemäß der Beschreibung im vorigen Kapitel vorgegangen. Die untersuchten Referenzmaterialien sind unten zusammengestellt:

Aquarellfarben der Firma Kremer Pigmente			
Azurit, Nr. 102078	Malachit, Nr. 103458	Lapis Lazuli, Nr. 105608	Russische grüne Erde, Nr. 111118
Burgunder Ocker gelb, Nr. 115728	Burgunder Ocker rot, Nr. 115748	Elfenbeinschwarz, Nr. 120008	Indigo echt, Nr. 360008
Goldocker italienisch, Nr. 402208	Terra di Siena, Nr. 404008	Terra di Siena gebr., Nr. 404308	Bolus rot, Nr. 405038
Umbra gebr., cyprisch, Nr. 407208	Böhm. grüne Erde, Nr. 408108	Kasselerbraun, Nr. 410008	Vagone grüne Erde, Nr. 417508
Zinnober aus China, Nr. 420008	Carmin Naccarat, Nr. 421008	Chromoxidgrün, Nr. 442008	Chromoxidhydratgrün, Nr. 442508
Zinkweiß, Nr. 463008	Caput mortuum rötlich, Nr. 487008	Flammruß, Nr. 472508	Krapplack, Nr. 3721418

### 5.4. Weitere verwendete Referenzmaterialien

Die technologische Sammlung historischer Pigmente am INTK umfasst ca. 400 anorganische Proben.<sup>47</sup> Diese wurden bereits in der Vergangenheit mittels XRD und RFA,<sup>[49,50]</sup> sowie FTIR-Mikroskopie<sup>[50]</sup> charakterisiert und die Ergebnisse / Spektren in entsprechende Datenbanken eingegeben. Es handelt sich dabei jedoch nicht immer um Reinsubstanzen, es konnten in vielen Fällen auch beispielsweise Beimengungen von Füllstoffen wie Kalziumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ), sowie Silicaten (z.B. Kaolin) identifiziert werden. Dies ist bei der Auswertung gemessener FTIR-Spektren zu beachten, da solche Füllstoffe für bestimmte Maltechniken wie z.B. Aquarell nicht oder nur selten eingesetzt wurden. Weiters können dadurch unter Umständen die FTIR Banden von Pigmenten bis zur Unkenntlichkeit überlagert werden.

<sup>46</sup> <http://kremer-pigmente.de/de/blog/aquarellfarben-von-kremer-pigmente>, Zugriff 3.2.2014

<sup>47</sup> [http://www.fch.akbild.ac.at/Forschung2010/HP\\_XRD.html](http://www.fch.akbild.ac.at/Forschung2010/HP_XRD.html), Zugriff 3.2.2014

Die Pigmentsammlung des INTK umfasst ferner etwa 1000 organische Pigmente. Diese wurden ebenfalls bereits in einer Dissertation<sup>[51]</sup> mittels RFA und FTIR-Mikroskopie charakterisiert und die jeweiligen Spektren in einer Referenzdatenbank gespeichert.<sup>48</sup> Von diesen wurden C.I. Pigment Yellow 3 und C.I. Pigment Red 4 (Abb. 30) als Referenzmaterialien für die FTIR-Mikroskopie und r-FTIR-Untersuchungen an Objekten von Franz West (Kapitel 6.4) herangezogen.



Abb. 30: Pigmentpulver-Referenzmaterialien aus der technologischen Sammlung des INTK und Farbkarte der Firma ICI mit Pigmentaustreichen variierender Farbtiefe.

Neben Pigmentpulvern sind in der Materialsammlung des INTK auch einige Farbkarten mit originalen Materialproben vorhanden. Die Farbkarte „COLOURS FOR PRINTING INKS“ der Firma ICI (Imperial Chemical Industries) enthält Farbproben von Farbmitteln auf Papier, wobei zur besseren Einschätzung der Farbcharakteristik ein fließender Verlauf von hell nach dunkel aufgetragen ist (Abb. 30). Die darin enthaltenen Sortimente umfassen Pigmente mit der Handelsbezeichnung Fastel und Monolite, sowie Phthalocyanine, anorganische Pigmente und Farblacke des

<sup>48</sup> [http://www.fch.akbild.ac.at/PDFs/anke\\_paper.pdf](http://www.fch.akbild.ac.at/PDFs/anke_paper.pdf), Zugriff 3.3.2014

Herstellers. Auch bei diesen Blättern wurden C.I. Pigment Yellow 3 (Monolite Fast Yellow 10GS) und C.I. Pigment Red 4 (Monolite Fast Red GS) (Abb. 31) identifiziert.

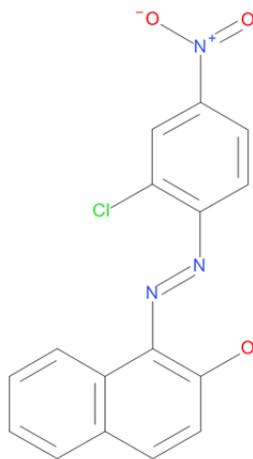


Abb. 31: C.I. Pigment Red 4 ist ein chloriertes und nitriertes Monoazopigment, das auch zur Gruppe der  $\beta$ -Naphthol-Pigmente gezählt wird.

Das Herstellungsdatum der Farbkarte ist nicht daraus ersichtlich und leider ergeben sich auch sonst keinerlei anderweitige Hinweise diesbezüglich. Fest steht, dass das Papier leicht gealtert (vergilbt) erscheint, ein Umstand der vor allem bei der Auswahl des Weißbezuges für die UV/Vis/NIR Analyse zu beachten ist.

An jeweils drei Punkten (hell – mittel – dunkel) wurden mittels r-UV/Vis/NIR und r-FTIR von einigen Farbmitteln Referenzspektren gemessen. Wie bereits erwähnt, ist es bei der Interpretation der r-UV/Vis/NIR-Analyseergebnisse von Vorteil, Referenzspektren von unterschiedlichen Farbtiefen zu verwenden, da die Maxima der bei der Auswertung verwendeten 1. Ableitung der Spektren abhängig von der Farbtiefe variieren können. Für die r-FTIR-Analyse ergibt sich dabei ebenfalls ein Vorteil dadurch, dass der je nach Farbtiefe unterschiedliche Einfluss des Trägermaterials, in diesem Fall Papier, abgeschätzt werden kann.

# 6. Anwendung der r-UV/Vis/NIR- und r-FTIR-Spektroskopie bei Kunstwerken

## 6.1. Vorbereitung und Durchführung der Analysen an Kunstobjekten

Bei Instrumentalanalysen mit hoher Ortsauflösung ist eine zweckmäßige Auswahl geeigneter Messpunkte von großer Bedeutung, wobei auf die Besonderheiten der angewendeten Messmethoden Rücksicht zu nehmen ist. So ist beispielsweise bei der Analyse von Aquarellbildern ein starker Farbauftrag im Falle der Anwendung von r-FTIR und RFA vorteilhaft, da mehr Material vorhanden ist und somit stärkere Messsignale erfasst werden. Außerdem fällt der Beitrag des Bildträgers (in diesem Fall Papier) verhältnismäßig geringer aus. Im Gegensatz dazu wird das Messsignal bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse durch hohe Absorptionswerte weniger charakteristisch und es ist somit oft vorteilhafter, an helleren Stellen mit schwächerem Farbauftrag zu messen.

Um möglichst vollständige Informationen über die bei einem Objekt verwendeten Farbstoffe zu erhalten, werden im Allgemeinen zuerst Messpunkte ausgewählt, bei denen, soweit erkennbar, die Materialien möglichst rein vorliegen. Wertvolle Hinweise darauf können durch Betrachtungen mittels Stereomikroskop gewonnen werden. Weiters kann in vielen Fällen die Berücksichtigung fotografischer UV-Fluoreszenz- und Infrarotaufnahmen Informationen über die Anwesenheit bzw. Verteilung von Materialien liefern; Beispiele dafür sind in Kapitel 6.2 angeführt.

Weiters ist auch das Studium kunst- oder farbstoff-technologischer Literatur<sup>[1,2,4,6-8,10-14]</sup> von sehr großem Nutzen da je nach Datierung der untersuchten Objekte und der angewendeten Maltechnik die Verwendung bestimmter Materialien im Vorhinein vermutet bzw. ausgeschlossen werden kann.

Die Frage nach der optimalen Reihenfolge der angewendeten Analysetechniken kann nicht generell beantwortet werden. Bei den in dieser Arbeit berücksichtigten Analysetechniken (r-FTIR, r-UV/Vis/NIR und RFA) hat sich folgende Herangehensweise bewährt:

Da bei Objekten die vor 1900 datiert werden, oder bei traditionell ausgeführten jüngeren Objekten mehrheitlich anorganische Pigmente verwendet wurden,<sup>[6,11]</sup> kann

die RFA einen recht guten Überblick vermitteln und wird somit als erstes durchgeführt. Dies erlaubt dann auch gewisse Rückschlüsse auf die Verteilung von Materialien und eine gezielte Optimierung der Messpunktauswahl. Die Messzeit beträgt bei dem verwendeten Instrument (Kapitel 4.5) 100 Sekunden pro Messung. Nach der RFA werden r-UV/Vis/NIR-Analysen durchgeführt, bei denen aufgrund relativ kurzer Messzeiten von unter 3 Sekunden bei Bedarf noch zusätzliche Messpunkte mit ähnlichem Farbton zum Vergleich gemessen werden können. Dabei ist es zur Erkennung von Farbpartien mit gleichartigen Farbmitteln nicht unbedingt notwendig, dass diese auch identifiziert werden können. Zuletzt werden die ausgewählten Messpunkte mittels r-FTIR untersucht, wobei die Messzeiten abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit (Reflexionscharakteristik) der Probe und dem gewünschten Signal-Rausch-Verhältnis ungefähr zwischen einer halben Minute (bei 32 scans) und 4 Minuten (bei 256 scans) liegt.

Bei dünnem, ein- oder mehrschichtigem Malschichtaufbau, wie dies bei Aquarellbildern der Fall ist, werden mit RFA die Elemente aller Malschichten detektiert, wohingegen bei r-UV/Vis/NIR und insbesondere bei r-FTIR zu erwarten ist, dass die oberen Malschichten verstärkt oder sogar fast ausschließlich zum Messsignal beitragen.

Wie schon in Kapitel 3.2 erwähnt, minimiert die Untersuchung der Objekte in vertikaler Lage das Risiko einer Beschädigung durch unbeabsichtigtes, zu starkes Absenken der, im Fall von RFA und r-FTIR, mehrere Kilogramm schweren Messinstrumente. Aus diesem Grund wurden die Objekte in der vorliegenden Arbeit in vertikaler Lage analysiert, wobei für die RFA-Untersuchungen eine Holzstaffelei und für die nachfolgenden Analysen mittels r-UV/Vis/NIR und r-FTIR das selbst gebaute xy-Positioniersystem (Kapitel 3.2) eingesetzt wurde.

In vielen Fällen ergeben sich, etwas Erfahrung vorausgesetzt, aus den erhaltenen Messergebnissen unmittelbar nach der Messung mit den jeweiligen Methoden schon starke Hinweise auf die vorhandenen Materialien. Dies gilt vor allem für die elementspezifische RFA, da bei den anderen Methoden schwache Messsignale oft nicht sofort erkennbar sind.

Die letztendliche Auswertung der r-UV/Vis/NIR- und r-FTIR-Spektren der einzelnen Messpunkte erfolgte in dieser Arbeit gleichzeitig durch Vergleich mit den vorhandenen Referenzdatenbanken und unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der RFA. Auf

diese Weise können alle vorhandenen Informationen berücksichtigt werden, was die Erkennung schwächerer Messsignale bei einzelnen Methoden beträchtlich erleichtert.

## 6.2. Aquarellbilder, 19. Jahrhundert

Aquarellbilder bestehen meist nur aus dem Trägermaterial Papier (oder auch Elfenbein), auf das ein oder mehrere relativ dünne, oftmals lasierende (transparente) Malschichten aufgebracht wurden. Das Papier sollte dabei saugfähig sein, weshalb Aquarellpapiere üblicherweise nur schwach oder gar nicht geleimt sein sollten. Beim Malen werden die in fester Form vorliegenden Farbkuchen (Pigmente oder Farblacke mit Gummi arabicum als Bindemittel) oder die pastösen Tubenfarben mit Wasser suspendiert, weshalb auch der Begriff „Wasserfarben“ gebräuchlich ist. Die Farben werden mit Pinseln auf den Träger aufgebracht, wobei die Farbmittel hauptsächlich durch Adsorption an der Oberfläche anhaften. Weiße Stellen werden durch Freilassen des Trägermaterials erzeugt, wodurch der Papierfarbe (Weißgrad und Farbton) eine große Bedeutung zukommt. Bei einigen der untersuchten Aquarellbildern konnte weiters ein mehr oder weniger farbloser, glänzender Überzug aus Gummi arabicum nachgewiesen werden (Kapitel 6.2.2), wodurch eine räumlichere Bildwirkung erzielt wird. Der Farbauftrag kann sowohl auf angefeuchtetes als auch trockenes Papier erfolgen, wobei im letzteren Fall verstärkt die Entstehung von Farbrändern zu beobachten ist. Die Möglichkeit des lasierenden Farbauftrages unterscheidet Aquarellfarben von den so genannten Gouachefarben (Deckfarben), welche zum Teil ebenfalls Gummi arabicum als Bindemittel enthalten, jedoch durch Zusatz weißer Füllstoffe wie z.B. Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) nur eine deckende Malweise erlauben.<sup>49</sup> Gleichwohl kann jedoch auch mit verschiedenen Aquarellpigmenten (z.B. Kobaltblau,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) bei entsprechend starkem Farbauftrag eine relativ hohe Deckkraft erzielt werden. Eine klare Abgrenzung der beiden Maltechniken ist dadurch nicht immer einfach. Zusätzlich gibt es viele Beispiele für eine Kombination von Aquarell und Gouache auf ein und demselben Bild, wie auch aus den für diese Arbeit untersuchten Blumenquarellen hervorgeht, bei denen oft Höhungen mit deckendem Weiß vorkommen.

Aus den maltechnischen Möglichkeiten der Verbindung von Aquarellfarben ergeben sich aus analytisch-chemischer Sicht interessante Aspekte, die einen beträchtlichen

---

<sup>49</sup> Lit. [4], Seite 223

Einfluss auf die Ergebnisse der verwendeten Analysemethoden haben können. Je nachdem ob die Farben durch Übermalung einer bereits getrockneten Malfläche, durch Auftrag von in Wasser gemischten Farben, oder durch das Verfließen bei der „Naß in Naß“-Technik aufgetragen wurden,<sup>50</sup> ergibt sich eine unterschiedliche Verteilung der verwendeten Pigmente. Dies spielt vor allem bei r-FTIR-Analysen eine Rolle, bei der die gemessenen Spektren hauptsächlich Informationen über die Zusammensetzung der obersten Schicht liefern.

Genauer betrachtet bestehen Aquarellfarben in der Regel aus sehr fein gemahlene Pigmenten oder Farblacken, die Zusätze von Gummi arabicum oder Dextrin enthalten, welche nicht im klassischen Sinn als Bindemittel anzusehen sind, sondern als Schutzkolloide ein Sedimentieren der in Wasser suspendierten Farbmittel verhindern, und als wasserlösliche Komponente nach dem Farbauftrag vom Papier größtenteils aufgesaugt werden. Als weitere Zusätze werden in der Literatur<sup>[4,8,10]</sup> Ochsen-galle genannt, welche als Netzmittel dient, bzw. Honig oder Zucker, welche das Suspendieren der Farbmittel aus festen Farbkuchen erleichtern. Die hohe Kornfeinheit ist eine Voraussetzung für einen lasierenden Farbauftrag; aus diesem Grund sind nicht alle Farbmittel für den Einsatz in der Aquarelltechnik geeignet. Speziell bei Pigmenten mit geringer Lichtabsorption führt eine hohe Kornfeinheit zu starker Aufhellung, da die zurückgelegte Strecke des einfallenden Lichtes im absorbierenden Medium stark abnimmt.<sup>51</sup> Weiters wurde auch über Farbtonveränderungen durch starkes Reiben beim Zerkleinern, z.B. im Fall von Schweinfurtergrün berichtet. Insbesondere bei historischen Aquarellfarben ist auch noch zu bedenken, dass die technischen Möglichkeiten der Zerkleinerung nicht den heutigen entsprachen.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Anzahl der verfügbaren Farbmittel im 19. Jahrhundert und davor noch recht überschaubar war.<sup>[1,6,11,12]</sup> Seit Beginn des 20. Jahrhunderts wurde jedoch von der aufstrebenden chemischen Industrie eine große Anzahl neuer, synthetischer organischer und anorganischer Pigmente entwickelt, wobei vor allem die organischen Vertreter in der Aquarellmalerei einige als sehr giftig einzustufenden historischen Pigmente ersetzen, z.B. Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) oder Schweinfurter Grün ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ).

---

<sup>50</sup> Lit. [52], Seite 56

<sup>51</sup> Lit. [21], Seite 61

### 6.2.1. Aquarellbilder von Rudolf von Alt (1812-1905)

Rudolf von Alt war einer der berühmtesten österreichischen Maler des 19. Jahrhunderts, der vor allem durch seine meisterhaften Aquarelle bekannt war und nach wie vor ist. Die Motive seines Schaffens umfassen Landschafts- und Architekturdarstellungen, sowie Szenen aus dem gesellschaftlichen Leben. Im Kupferstichkabinett der Akademie der bildenden Künste Wien befindet sich eine Reihe von Werken des Künstlers, von denen gemeinsam mit Frau Direktorin Dr.<sup>in</sup> Monika Knofler 10 Objekte für Untersuchungen ausgewählt wurden. Abb. 32 zeigt als typisches Beispiel das Objekt mit der Inventarnummer HZ13013 mit dem Titel „Der Brückenturm auf der Kleinseite in Prag“, datiert 1853. Die Größe der Aquarellbilder betrug zwischen 10 x 16 cm und 45 x 72 cm.

Die Untersuchungen am INTK hatten das Ziel festzustellen, welche Materialien der Künstler bevorzugte, sowie die Aquarelle hinsichtlich ihres aktuellen Zustandes zu charakterisieren und zu dokumentieren. Da eine Probenahme nicht möglich war, konnten nur zerstörungsfreie Methoden angewendet werden. Zu den gemeinsam mit Prof. DI Dr. Manfred Schreiner, DI<sup>in</sup> Dr.<sup>in</sup> Dubravka Jembrih-Simbürger und Ernst Hammerschmid durchgeführten Untersuchungen und Dokumentationen wurde ein Untersuchungsbericht verfasst.<sup>52</sup> Die durchgeführten Untersuchungen umfassten eine komplette fotografische Dokumentation (E. Hammerschmid: Normallicht-, UV-Fluoreszenz- und Infrarotfotografie), RFA (M. Schreiner, D. Jembrih-Simbürger) und r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie (W. Vetter). Das in Kapitel 3 vorgestellte r-UV/Vis/NIR-Messsystem wurde vom Autor dieser Arbeit speziell für diese Untersuchungen entwickelt, realisiert und erstmalig eingesetzt. Zur Zeit der Untersuchungen stand das in Kapitel 4.3 beschriebene r-FTIR-Messsystem noch nicht zur Verfügung.

---

<sup>52</sup> W. Vetter, E. Hammerschmid, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner. Naturwissenschaftliche Untersuchungen an 10 Aquarellbildern des österreichischen Malers Rudolf von Alt (1812-1905). INTK, Akademie der bildenden Künste, Wien, Österreich, 2009

HZ 13013, 1853

RFA + UV-Vis UV-Vis



Abb. 32: Rudolf von Alt „Der Brückenturm auf der Kleinseite in Prag“, datiert 1853, Größe: 33 x 26 cm, Inv. Nr. HZ13013. Die gemeinsamen RFA- und r-UV/Vis/NIR-Messpunkte sind rot eingezeichnet, zusätzliche r-UV/Vis/NIR-Messpunkte blau.

In der Folge werden die aufgrund der RFA- und r-UV/Vis/NIR-Ergebnisse identifizierten Farbmittel angeführt, sowie einige besonders interessante Befunde der r-UV/Vis/NIR-Analyse etwas genauer betrachtet.

Tab. 3: Ergebnisse der Materialanalyse an 10 Aquarellen von Rudolf von Alt

Inv. Nr.	Datierung														
		Preußischblau	Kobaltblau	Ultramarin	Indigo	Hookersgrün	Grünes Erdpigment	Schweinfurtergrün	Chromgelb	Ocker, gelb	Ocker, braun	Mennige	Zinnober	Bleiweiß	Zinkweiß
HZ 27263	1830		x				x			x	x		x		
HZ 26218	1835	x	x	x							x		x	x	x
HZ 13010	1837		x		x					x	x		x		
HZ 13011	1837	x	x	?	x	?				x	x		x		
HZ 6568	1841	x	x							x	x		x	xR	
HZ 13009	1848	x		x				x	x		x		x	?	x
HZ 13012	1853	x	x							x	x		x	x	R
HZ 13013	1853	x	x			?	x				x		x	x	x
HZ 2247	1871		E	x			x	x			x	x	x	x	
HZ 26989	1874	x		x						x	x		x	x	?

x... Pigment nachgewiesen

xR... Pigment auch in Retusche nachgewiesen

R... Pigment nur in Retusche nachgewiesen

E... Pigment nur auf Papierergänzung nachgewiesen

?... Anwesenheit wahrscheinlich, aber nicht sicher

Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, konnten insgesamt 13 Pigmente auf den Objekten nachgewiesen werden. Die Untersuchungen zeigten, dass mittels r-UV/Vis/NIR vor allem die im 19. Jahrhundert verwendeten Blaupigmente sehr gut charakterisiert werden konnten. Preußischblau ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) verwendete der Künstler zur Gestaltung von Kleidung, Fensterglas, Schatten sowie Gebäudeelementen.

Abb. 33 zeigt die Ergebnisse der Messung zweier blauer MP (MP03 und MP09) auf Objekt HZ13013 (Abb. 32), wobei bei MP03 ein relativ starker Farbauftrag auffällt

und bei Verwendung des Papierweißbezuges eine starke Reflexion im Bereich der kürzeren Wellenlängen auftritt, was auf die Ausmischung mit Bleiweiß ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , nachgewiesen mittels RFA) an dieser Stelle zurückzuführen ist.

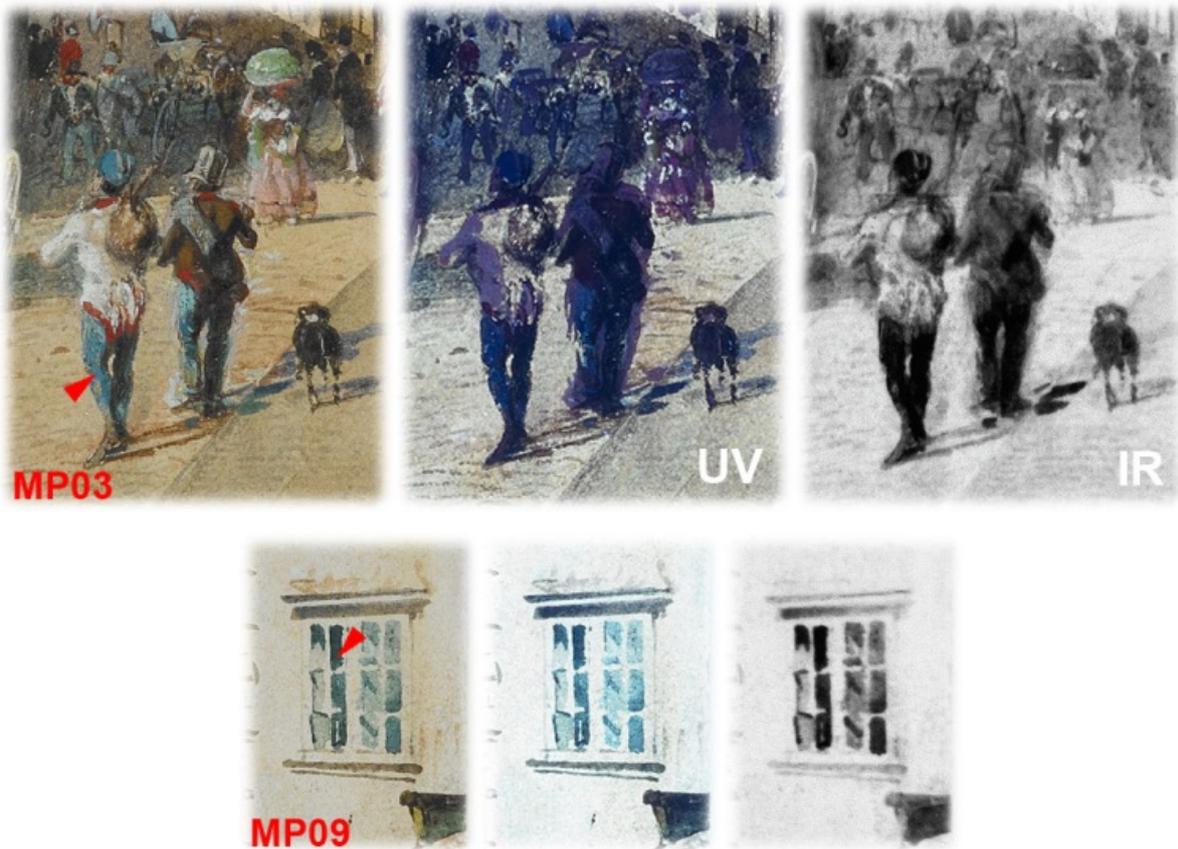
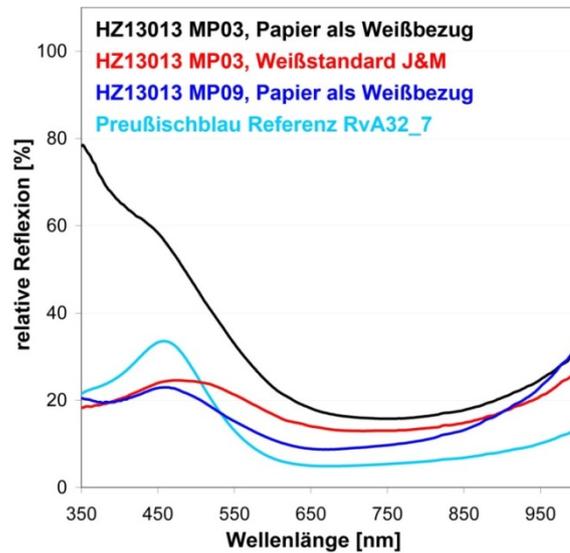


Abb. 33: Nachweis von Preußischblau auf Objekt HZ13013. Bei MP03 zeigte sich mit Papier als Weißbezug eine starke Reflexion von blauem/violetterm Licht durch gleichzeitige Anwesenheit von Bleiweiß, was nicht nur aus dem Spektrum, sondern auch aus der UV-Fluoreszenzphotografie zu sehen ist.

Dieses Phänomen konnte noch an weiteren Messpunkten beobachtet werden, an denen Bleiweiß vorlag. Aus den UV-Fluoreszenzaufnahmen war es ebenfalls ersichtlich, da diese Stellen blauviolett erschienen (Abb. 33, Mitte), wobei es sich dabei nicht um eine Fluoreszenzerscheinung handelt, sondern um eine starke Reflexion von blauem/violetterem Licht, welches von den verwendeten UV-Leuchten emittiert wird.

In diesem Fall war es hinsichtlich der Auswertung vorteilhafter, den Weißstandard der Firma J&M als Weißbezug zu nehmen. Obwohl diesbezüglich keine weitergehenden Untersuchungen vorgenommen wurden, erscheint ein Zusammenhang mit der Korngröße und Morphologie des Pigmentes und damit der wellenlängenabhängigen Reflexionseigenschaften höchst wahrscheinlich. Durch die relativ starke NIR-Absorption erscheinen mit Preußischblau gemalte Bereiche auf Infrarotfotografien dunkel (Abb. 33, Mitte rechts), wodurch solche Blaupartien von anderen mit traditionellen blauen Aquarellpigmenten ausgeführten Bereichen differenziert werden können.

Bei MP09 legt das relativ kleine Reflexionsmaximum bei ca. 470 nm sowie das leicht gräuliche Aussehen an diesem Messpunkt den Schluss nahe, dass der Farbton vom Künstler mit ein wenig Schwarz oder Braun abgedunkelt wurde.

Kobaltblau ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) wurde bei mehreren Objekten anhand der charakteristischen Absorption im Bereich 450-700 nm nachgewiesen, wobei der Künstler es hauptsächlich zur Gestaltung von blauem Himmel verwendete. Weiters wurde für diesen Zweck auch Ultramarin ( $\text{Na}_{8...10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2...4}$ )<sup>53</sup> verwendet. Abb. 34 zeigt jeweils ein Beispiel für eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden r-UV/Vis/NIR-Datenbankspektren. Die Beispiele zeigen auch die hohe Empfindlichkeit der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie, da bei den Messpunkten der Farbauftrag sehr schwach ist. Während Kobaltblau klar durch RFA-Detektion von Co bestätigt wird, wird im Fall von Ultramarin die charakteristische Röntgenfluoreszenz der Elemente von Ultramarin gänzlich von Luft absorbiert. Bei hohen Ultramarinegehalten bzw. starkem Farbauftrag ist S jedoch durchaus mittels RFA nachzuweisen.

---

<sup>53</sup> Bei Ultramarin handelt es sich um eine nichtstöchiometrische Verbindung

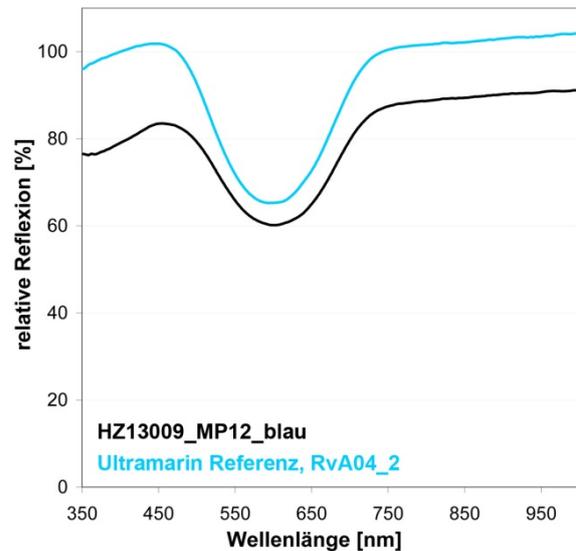
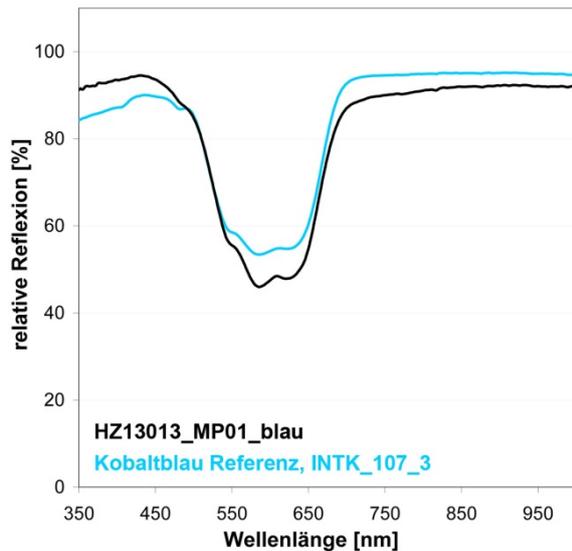


Abb. 34: Beispiele für den r-UV/Vis/NIR-Nachweis von Kobaltblau (oben links) auf Objekt HZ13013 (Abb. 32), sowie Ultramarin (oben rechts) auf Objekt HZ13009. Darunter sind jeweils die Messpunkte auf den Objekten zu sehen. Trotz des schwachen Farbauftrages gelingt der Nachweis der Farbstoffe problemlos. Durch die Wahl des unbemalten Papiers als Weißbezug wird der beträchtliche Gelbstich zumindest teilweise eliminiert.

Die Untersuchung eines dunkleren blauen Messpunktes bei dem Objekt HZ13010 (MP10) mittels r-UV/Vis/NIR und RFA zeigt deutlich die Vorteile bei der Verwendung komplementärer Analysenmethoden. So würde der Nachweis von Fe mittels RFA eher auf Preußischblau hinweisen, jedoch konnte mittels r-UV/Vis/NIR gezeigt werden, dass der Künstler tatsächlich Indigo verwendete (Abb. 35). Dass kein Preußischblau vorhanden ist, legt auch die Infrarotaufnahme nahe, auf welcher der Bereich um den betreffenden Messpunkt hell erscheint. Ob das nachgewiesene Fe als produktionsbedingter Bestandteil von Indigo anzusehen ist (Kapitel 2.3), oder ob es aus einer nur schwach pigmentierten darunterliegenden Schicht stammt, konnte nicht festgestellt werden.

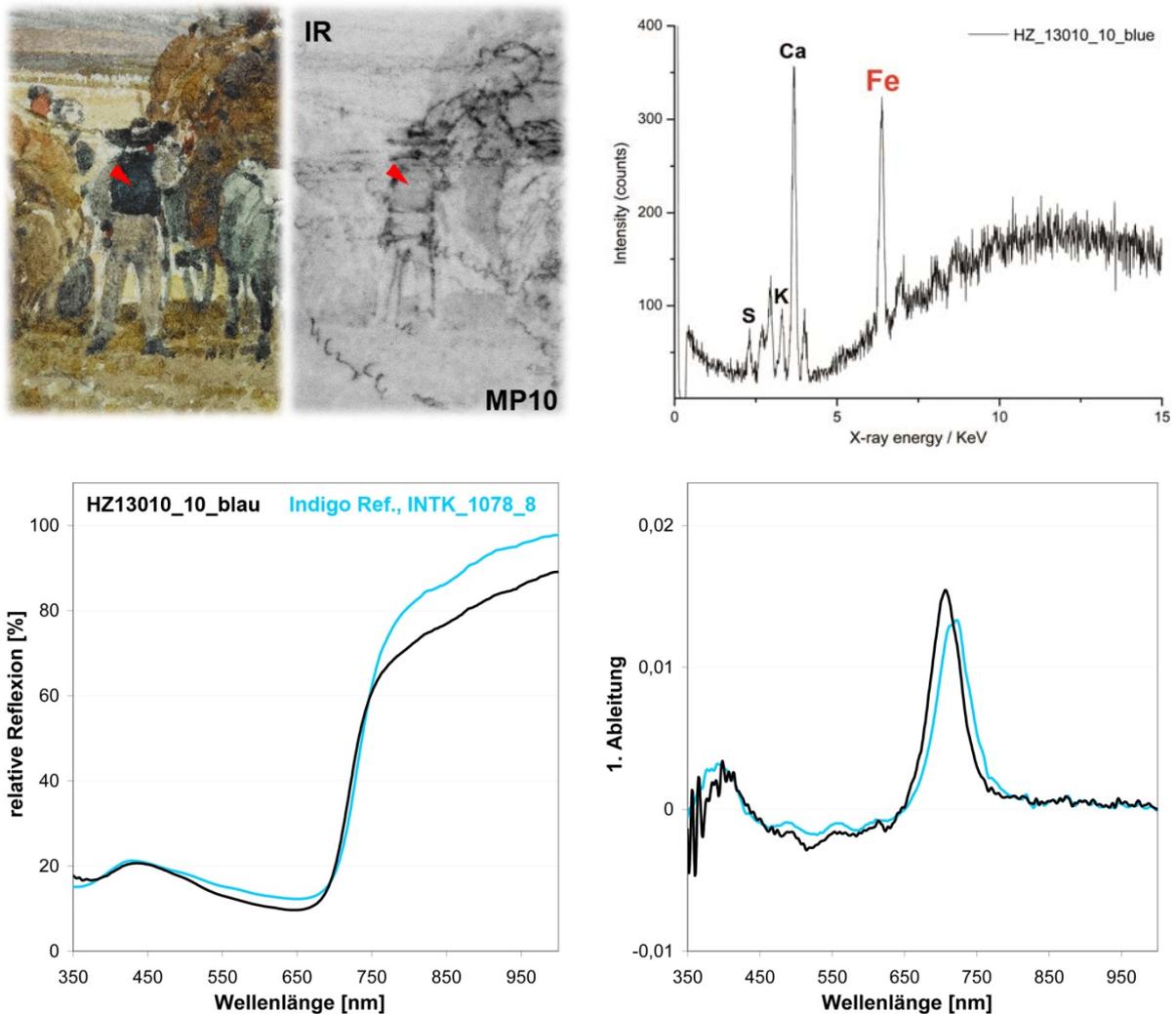


Abb. 35: Der Bildausschnitt oben links zeigt den Bereich von MP10\_blaue. Mittels RFA nachgewiesenes Fe (oben rechts) würde auf die Verwendung von Preußischblau hinweisen, jedoch sollte dann die Infrarotaufnahme an solchen Stellen dunkel erscheinen. Das gemessene r-UV/Vis/NIR-Spektrum zeigt, dass Indigo verwendet wurde (unten).

Bei grünen Farbpartien konnte oft Preußischblau anhand der charakteristischen NIR-Absorption identifiziert werden, wobei die r-UV/Vis/NIR-Analysen keine eindeutigen Hinweise auf die gelben Komponenten ergaben. Da mittels RFA meist keine charakteristischen Elemente für anorganische Pigmente wie Chromgelb (Pb, Cr) oder Cadmiumgelb (Cd, S) detektiert wurden, ist davon auszugehen, dass es sich entweder um gelben Ocker ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), der ebenso wie Preußischblau Fe enthält, und/oder ein organisches gelbes Farbmittel handelt. Am wahrscheinlichsten handelt es sich dabei um Gamboge (Farbharz von Bäumen aus der Familie *Guttiferae*),<sup>54</sup> welches mit Preußischblau gemischt unter dem Namen Hookersgrün

<sup>54</sup> Lit. [6], Seite 170

im 19. Jahrhundert als Aquarellfarbe verwendet wurde. Dafür spricht auch, dass es unter den originalen Materialien aus dem Nachlass des Künstlers zu finden war (Kapitel 5.3.1). Bei den Untersuchungen der Blumenquarelle von Moritz Daffinger (Kapitel 6.2.2) zeigte sich bei den r-FTIR-Analysen, dass damit Gamboge in der Regel leicht nachgewiesen werden kann. Auf die sich dadurch ergebenden Aspekte bezüglich Hookersgrün wird dort näher eingegangen.

Weiters war an den entsprechenden Messpunkten auf den UV-Fluoreszenzaufnahmen keine gelbe Fluoreszenz zu sehen, wie dies bei Indischgelb (Magnesiumsalz der Euxanthinsäure, Seite 15) der Fall sein müsste.<sup>55</sup>

Schweinfurtergrün ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ) konnte mittels r-UV/Vis/NIR trotz eher mäßiger Übereinstimmung mit der Referenz (Abb. 36) zweifelsfrei durch RFA-Detektion von Cu und As identifiziert werden. Das Reflexionsmaximum beim Messpunkt ist im Vergleich zur Referenz um 15 nm in Richtung blau verschoben. Wie in der Materialsammlung des INTK besichtigt werden kann, zeigt Schweinfurtergrün aufgrund verschiedener Herstellungsprozesse unterschiedliche Farbnuancen. Allgemein kann eine relativ schmalbandige Reflexion sowie relativ starke Absorption im NIR-Bereich festgestellt werden.

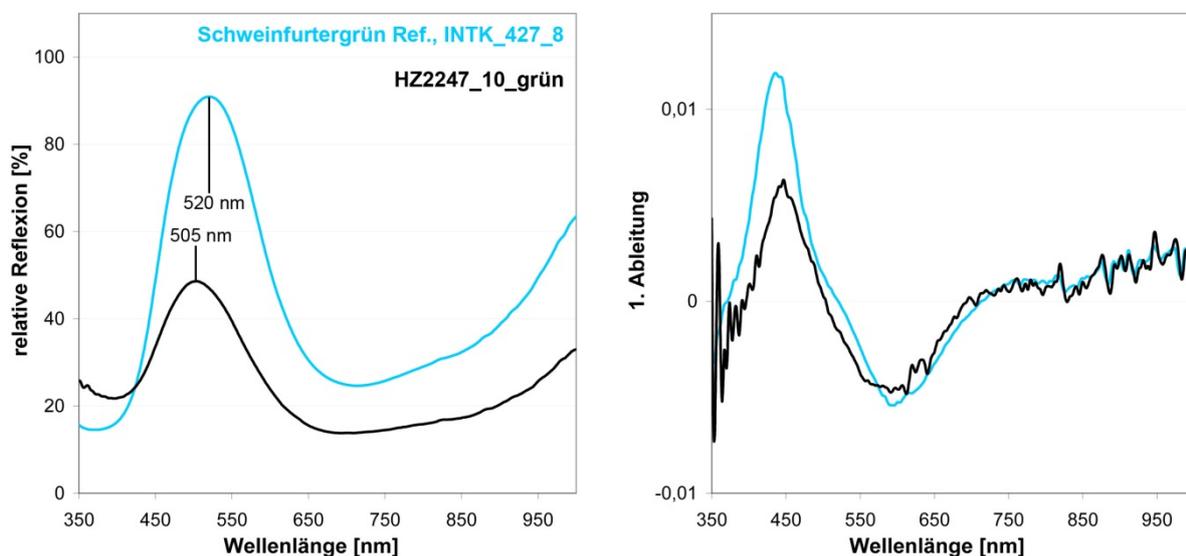


Abb. 36: Vergleich des r-UV/Vis/NIR-Spektrums von MP10\_grün auf Objekt HZ2247 mit der Referenz Schweinfurtergrün, INTK\_427\_8.

<sup>55</sup> Lit. [6], Seiten 199 und 754 f.

Rudolf von Alt verwendete als Rotpigment oft Zinnober (HgS), in den r-UV/Vis/NIR-Spektren zeigte sich jedoch meist eine zusätzliche Absorptionsbande zwischen 600 und 700 nm (Abb. 37). Es könnte sich dabei um eine Beimengung von roten Eisenoxidpigmenten handeln, da entsprechende r-UV/Vis/NIR-Spektren in besagtem Bereich einen ähnlichen Verlauf aufweisen (Abb. 38) und mittels RFA neben Hg auch immer Fe detektiert wurde.

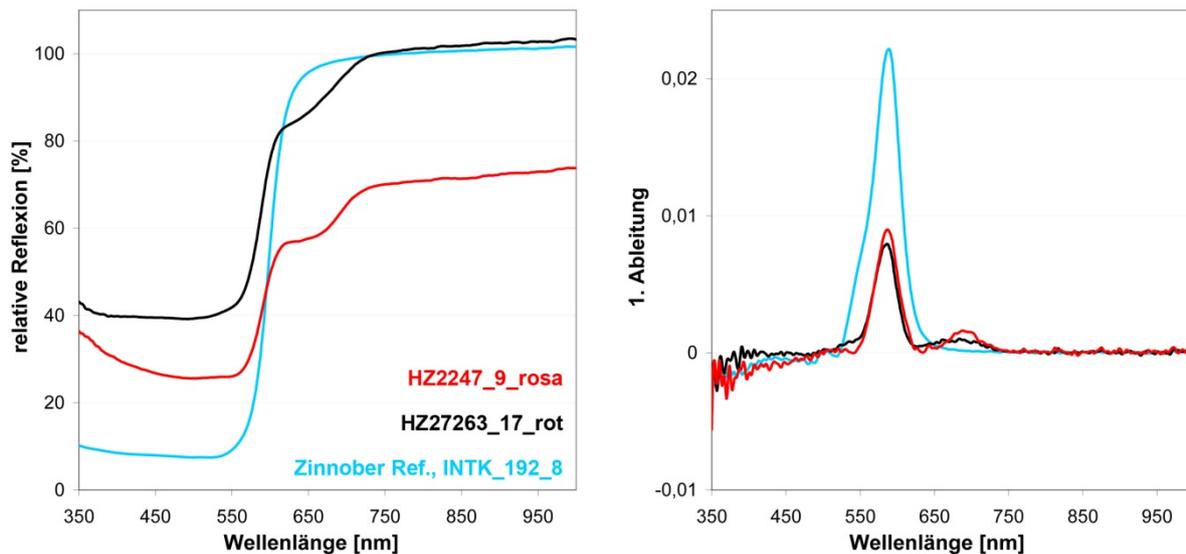


Abb. 37: Vergleich des r-UV/Vis/NIR-Referenzspektrums von Zinnober, INTK\_192\_8 mit zwei roten Messpunkten auf den Objekten HZ2247 und HZ27263. In diesem Fall zeigt sich in der Ableitung eine deutliche Übereinstimmung mit der Referenz. Die Absorption im Bereich 600-700 nm deutet auf eine Ausmischung mit einem roten/rotbraunen Eisenoxidpigment hin (Abb. 38).

In braunen Farbpartien wurde mittels RFA oft Fe gefunden, was auf die Verwendung von braunen Ockern schließen ließe. Aufgrund wenig charakteristischer r-UV/Vis/NIR-Spektren konnte dies nur in einem einzigen Fall bestätigt werden (Abb. 38). Bei der RFA wurden Fe und Pb detektiert, was auf eine Ausmischung mit Bleiweiß hinweist. Wie auch bei anderen für diese Arbeit durchgeführten Analysen, zeigt dies einen methodischen Schwachpunkt der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie auf. Im Falle von Ocker würde auch die r-FTIR-Spektroskopie keine klare Identifizierung ermöglichen, da von den Bestandteilen des Pigments nur die auch in anderen Erdpigmenten enthaltenen Alumosilicate im MIR-Bereich absorbieren.

Zusätzlich ist noch anzumerken, dass die mangelnde Charakteristik der Spektren (UV/Vis/NIR und FTIR) auch durch das Mischen mehrerer Farben zustande kommen kann, da sich nur auf diese Weise die große Vielfalt an braunen Farbschattierungen

erzielen lässt, die bei den Objekten zu sehen sind und die Kunst Rudolf von Alts auszeichnet.

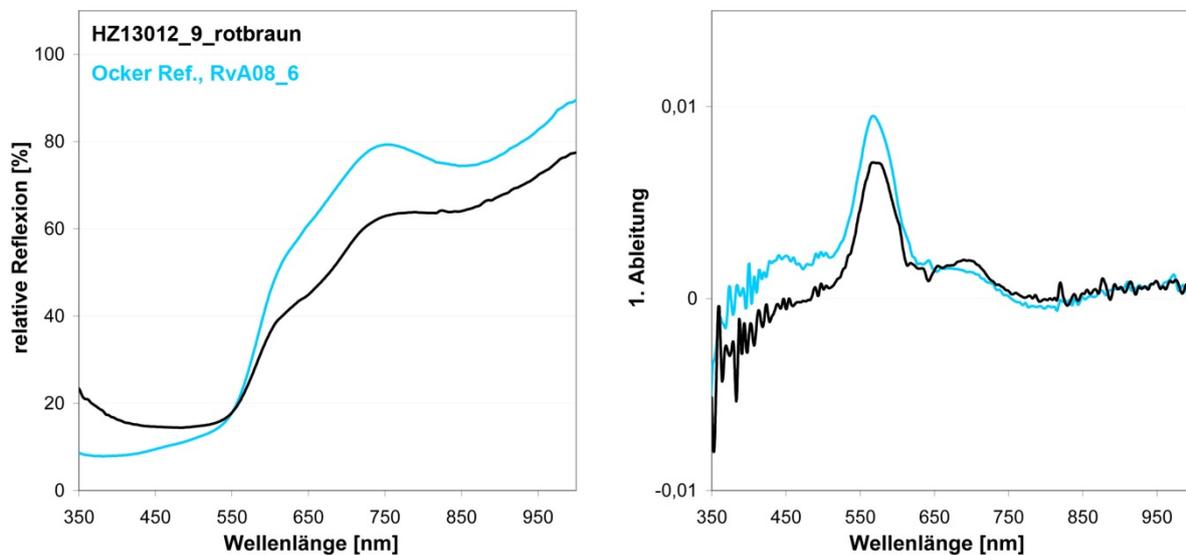


Abb. 38: Nachweis von rotbraunem Ocker auf Objekt HZ13012 (MP9) durch Vergleich mit dem r-UV/Vis/NIR-Referenzspektrum Ocker, RvA08\_6. Trotz der zahlreichen untersuchten braunen Messpunkte konnte nur in diesem Fall eine zweifelsfreie Identifizierung erzielt werden.

Bei den durchgeführten Analysen konnten keine schwarzen Farbmittel identifiziert werden, da prinzipielle methodische Limitationen der angewendeten Methoden dem entgegenstehen. Die häufig verwendeten kohlenstoffhaltigen Schwarzpigmente (Pflanzenschwarz, Elfenbeinschwarz, Lampenruß etc.)<sup>56</sup> ergeben keine verwertbaren Messsignale bei der RFA und der r-UV/Vis/NIR-Analyse. Allenfalls könnte mittels RFA Manganschwarz (hauptsächlich  $\text{MnO}_2$ ) ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das entwickelte r-UV/Vis/NIR-Messsystem für die Untersuchung der Aquarellbilder Rudolf von Alts sehr gut geeignet war. Es konnten eine Reihe wichtiger komplementärer Informationen zu den RFA-Ergebnissen erzielt werden, wobei sich jedoch vor allem bei braunen und schwarzen Messpunkten methodische Schwächen zeigten. Selbiges gilt für die Identifizierung gelber Farbmittel, wodurch die Anwendung zusätzlicher komplementärer zerstörungsfreier Methoden in höchstem Maße wünschenswert erscheint. Dies konnte bei der im folgenden Kapitel beschriebenen Untersuchung von Blumenquarellen des Künstlers Moritz M. Daffinger in Form der r-FTIR-Spektroskopie verwirklicht werden.

<sup>56</sup> Lit [1], Seite 70 ff.

### **6.2.2. Aquarellbilder von Moritz Michael Daffinger (1790-1849)**

Moritz M. Daffinger war ein weiterer sehr bekannter österreichischer Aquarellmaler des 19. Jahrhunderts. Das Oeuvre von Daffinger umfasst neben anderem eine große Anzahl von Porträtminiaturen auf Elfenbein, sowie eine große Serie von Aquarell-darstellungen von Blumen, von denen das Kupferstichkabinett der Akademie der bildenden Künste 415 Stück beherbergt. Alle Blumenquarelle wurden vom Künstler in seinem letzten Lebensjahrzehnt gemalt. Es handelt sich dabei um äußerst detaillierte und naturgetreue Darstellungen der damaligen österreichischen Flora. Eine vollständige Aufzählung der Objekte sowie einige wissenschaftliche Beiträge zum Werk Daffingers sind in einem Ausstellungskatalog des Kupferstichkabinetts zu finden.<sup>[5]</sup>

Von diesen 415 Objekten wurden 16 für Untersuchungen am INTK ausgewählt, um die vom Künstler bevorzugt verwendeten Malmaterialien zu identifizieren und die Objekte zu dokumentieren. Die angewendeten zerstörungsfreien Methoden umfassten eine fotografische Dokumentation (E. Hammerschmid: Normallicht-, UV-Fluoreszenz- und Infrarotphotographie), RFA (M. Schreiner), sowie r-UV/Vis/NIR- und r-FTIR-Spektroskopie (W. Vetter). Weiters wurden originale Malmaterialien des Künstlers aus der Bibliothek der Akademie der Bildenden Künste Wien wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben mittels UV/Vis/NIR- und FTIR-Mikroskopie, r-FTIR sowie RFA untersucht, wodurch die in Kapitel 5.3.1 beschriebenen UV/Vis/NIR- und FTIR-Datenbanken mit wertvollem Datenmaterial ergänzt werden konnten.

Die an den Blumenquarellen erzielten Ergebnisse wurden in einem Untersuchungsbericht<sup>57</sup> zusammengefasst, der in Anhang 3 ersichtlich ist, weshalb in diesem Kapitel nur eine kurze Zusammenfassung, sowie einige Beispiele für die Identifizierung ausgewählter Materialien mittels r-UV/Vis/NIR und r-FTIR angeführt werden. Weiters sind ausgewählte Resultate bereits publiziert (Anhang 1).

Die Auswahl der Objekte erfolgte unter dem Gesichtspunkt, ein möglichst breites Spektrum an Farbnuancen zu erfassen, d.h. es wurden Objekte mit möglichst unterschiedlichen Blau-, Grün- Gelb-, Rot- und Brauntönen ausgewählt. Alle Objekte

---

<sup>57</sup> W. Vetter, E. Hammerschmid, M. Schreiner. Naturwissenschaftliche Untersuchungen an 16 Aquarellbildern des österreichischen Malers Moritz M. Daffinger (1790-1849) aus dem Kupferstichkabinett der Akademie der bildenden Künste in Wien. INTK, Akademie der bildenden Künste, Wien, Österreich, 2012

waren mit ein- oder zweilagigen Passepartouts versehen, welche für die Analysen nicht entfernt werden mussten. Das kleinste Objekt maß 28,9 x 20,9 cm, das größte 54,0 x 39,8 cm.

Die zuerst durchgeführte fotografische Dokumentation lieferte wichtige Informationen für die Auswahl der Messpunkte. So war in vielen Fällen aus UV-Fluoreszenzaufnahmen die örtliche Verteilung fluoreszierender Pigmente wie z.B. Indischgelb ersichtlich (Abb. 39).<sup>58</sup>

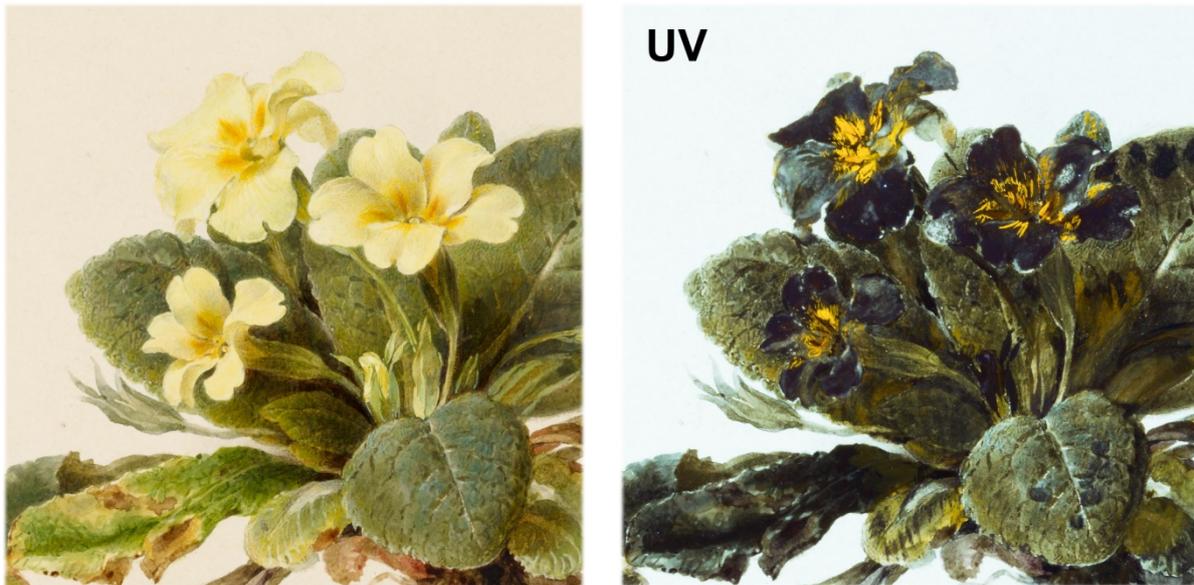


Abb. 39: Die örtliche Verteilung von Indischgelb auf den Objekten konnte wie bei diesem Bildausschnitt meist gut aufgrund dessen gelber Fluoreszenz erkannt werden, was bei der Auswahl der Messpunkte von Vorteil war.

Weiters konnten bei einigen Objekten anhand von Infrarotaufnahmen visuell sehr ähnliche grüne Farbtöne differenziert werden, wobei vor allem die Verwendung von Preußischblau aufgrund dessen Absorption naher Infrarotstrahlung zu erkennen ist (Abb. 40). Da auch, wie im vorigen Kapitel gezeigt, Schweinfurtergrün im NIR-Bereich absorbiert, sind natürlich die instrumentellen Analysemethoden für eine Identifizierung unverzichtbar.

Infrarotaufnahmen ermöglichen es außerdem, in vielen Fällen Unterzeichnungen sichtbar zu machen, vorausgesetzt die Malschichten weisen ausreichende Infrarottransparenz auf. Somit können Entwürfe studiert werden, was auch bei kunsthistorisch tätigen Personen auf großes Interesse stößt.

---

<sup>58</sup> Lit. [6], Seiten 199 und 754 f.



Abb. 40: An den dunklen Stellen (mit Infrarotabsorption) konnte bei den Untersuchungen Preußischblau nachgewiesen werden, wogegen das nichtabsorbierende grüne Farbmittel nicht charakterisiert werden konnte. In den hellen Bereichen sind deutlich die Unterzeichnungen zu sehen.

Nach der Auswahl der Messpunkte wurden RFA-Analysen an insgesamt 200 Messpunkten durchgeführt. Für die RFA war das Messinstrument auf einem robusten Studiostativ (Studiomatic II, Linhof Präzisions-Systemtechnik, München, Deutschland) montiert, die Aquarellbilder wurden auf eine Staffelei gestellt, wobei durch die Passepartouts keine Gefahr der Beschädigung der Objekte bestand. Die Instrumentenparameter bei der RFA sind in Kapitel 4.5 ersichtlich. Abb. 41 zeigt die Untersuchung des Objektes HZ7470 „Cypripedium caceolus“.

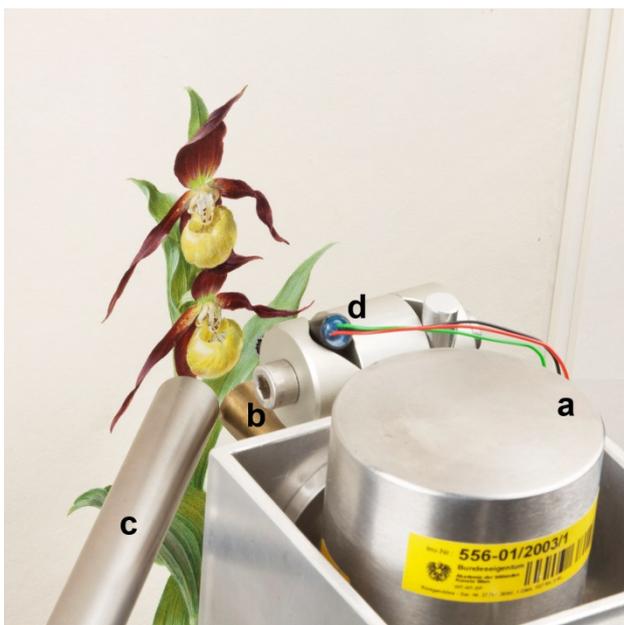


Abb. 41: Messkopf des am INTK entwickelten RFA-Systemes. Zu sehen sind die Röntgenröhre (a), der Kollimator (b), der Vorderteil des Detektors (c) und ein Laser (d) zur Einstellung des korrekten Messabstandes. Der zweite Laser liegt unter dem Kollimator.

Im Anschluss daran wurden r-UV/Vis/NIR-Messungen an selbigen Messpunkten durchgeführt, wobei das in Kapitel 3 vorgestellte Messsystem zum Einsatz kam und die Objekte in den selbst gebauten xy-Positionierahmen gestellt wurden (Abb. 42). Um einen Einfluss durch das Umgebungslichtes (Raumbeleuchtung) bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse zu minimieren, erfolgten die Messungen in einem verdunkelten Raum, wobei nur zum Ansteuern der Messpunkte Licht eingeschaltet wurde. Dafür erwies sich ein relativ helles Licht als vorteilhaft, da sonst der Kontrast zwischen den zwei zur Positionierung verwendeten Laserstrahlen und der Objektoberfläche zu hoch für das menschliche Auge gewesen wäre, um deren örtliches Zusammentreffen zu erkennen.

Für die r-FTIR-Messungen verblieben die Bilder im xy-Positionierahmen. Zum Ansteuern der Messpunkte wurde das in Kapitel 4.3 beschriebene Messinstrument auf eine vertikal bewegliche Laborhebebühne gestellt (y-Verschiebung), welche ihrerseits auf einer horizontal beliebig verschiebbaren Unterlage (xz-Positionierung) stand (Abb. 42).

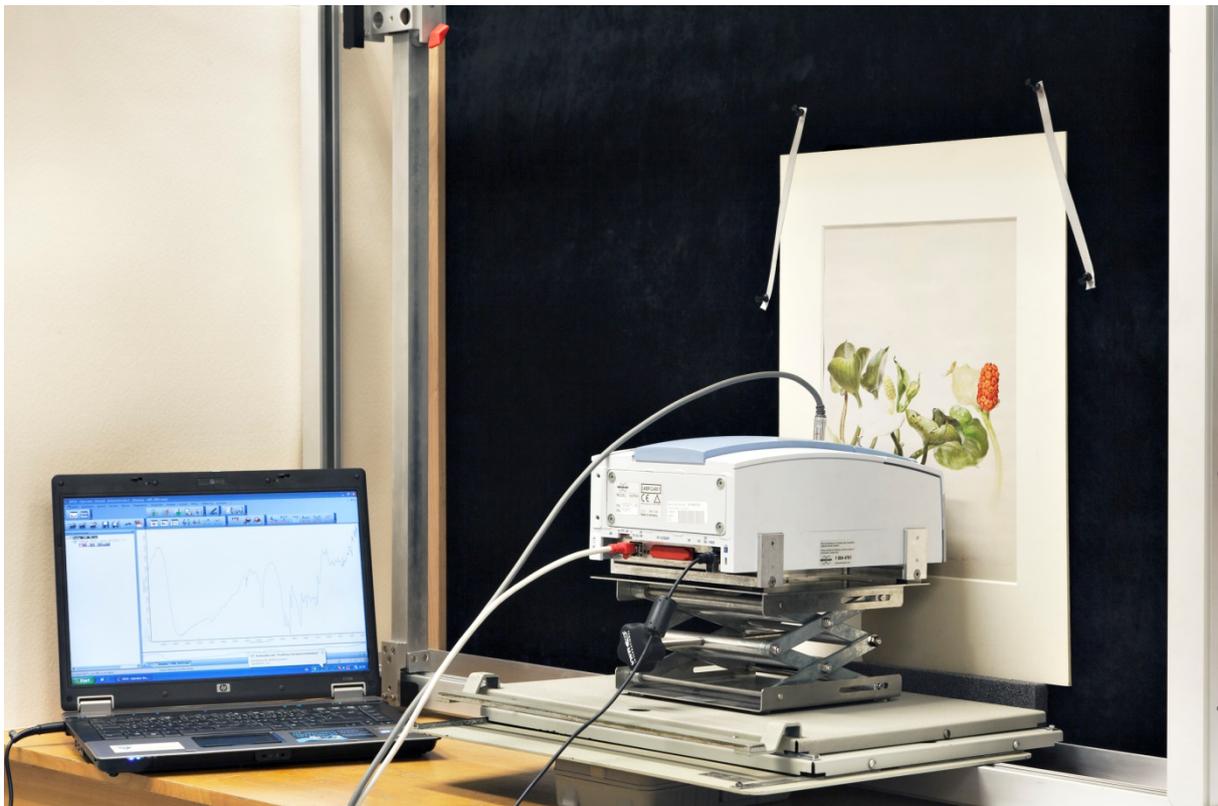


Abb. 42: r-FTIR-Untersuchung des Objektes HZ7472 „Calla palustris L.“ (42,8 cm x 29,2 cm) im xy-Positionierahmen des r-UV/Vis/NIR-Systems.

Durch die kombinierte Anwendung der komplementären Methoden konnten auf den Blumenaquarellen von Moritz M. Daffinger 25 Materialien identifiziert werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Zusammenstellung angeführt:

 Preußischblau	 Kobaltblau	 Indigo	 Viridian
 Gamboge	 Chromgelb	 Arsensulfid	 Indischgelb
 Zinkchromat	 Bariumchromat	 Cadmiumgelb	 Gelber Ocker
 Mennige	 Zinnober	 Cochenille	 Eisenoxidrot
 Brauner Ocker	 Kasseler Braun	 Umbrä	 Kupferchromat
 Bleiweiß	 Zinkweiß	 Calcit	 Bariumsulfat
 Gummi Arabicum			

Der große Detailreichtum der Bilder zeigt schon das Bestreben des Künstlers, sehr naturgetreue Darstellungen der Blumen zu erzielen. Die große Anzahl nachgewiesener Materialien legt zusätzlich den Schluss nahe, dass Moritz Daffinger überdies großen Wert auf eine möglichst farbgetreue Darstellung legte. Auch die Tatsache, dass nicht selten vier oder mehr Pigmente an einzelnen Messpunkten nachgewiesen werden konnten, spricht für diese Annahme, wenn auch in mehreren Fällen davon auszugehen war, dass geringe Mengen einiger Pigmente möglicherweise durch unvollständiges Auswaschen des Pinsels oder durch ein „Verwischen“ bereits getrockneter Farbe durch erneuten Farbauftrag mit nassem Pinsel dahin gelangten.

Grundsätzlich zeigte sich bei den Analysen, dass mittels r-UV/Vis/NIR und r-FTIR oft nur die Hauptkomponenten identifiziert werden können, während mittels RFA auch Nebenkomponten nachweisbar sind. Ein Beispiel dafür sind Arsensulfidpigmente, die nur mittels RFA an einigen Messpunkten gefunden wurden, wobei die Untersuchungen mittels r-UV/Vis/NIR- und r-FTIR-Spektroskopie auf andere Hauptkomponenten hinwiesen. Die Ergebnisse der Untersuchung des MP5 (grün) auf Objekt HZ 7579 sind in Abb. 43 zu sehen.

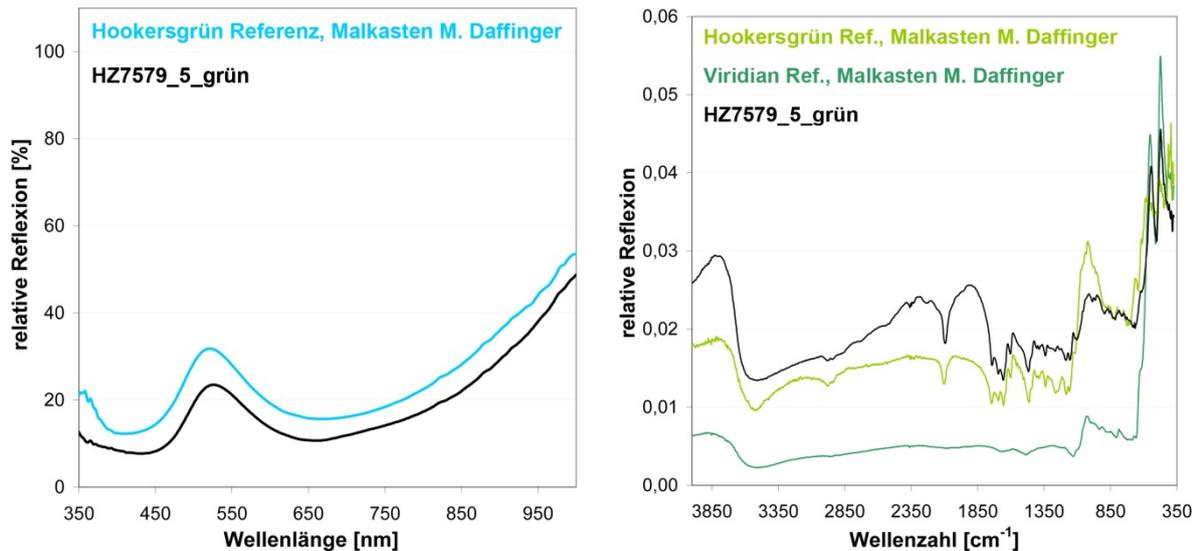


Abb. 43: Untersuchungsergebnisse von MP5 (grün) bei dem Objekt HZ7579 „Solanum dulcamara L.“. Mittels RFA wurden S, K, Ca, Cr, Fe und As detektiert. Die gute Übereinstimmung mit Hookersgrün von den originalen Materialien des Künstlers bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse sowie der zusätzliche Nachweis von Viridian mittels r-FTIR legen nahe, dass gelboranges Arsensulfid nur als Nebenkomponente vorliegt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in vielen Fällen die Identifizierung weißer, blauer und gelber Pigmente mit den eingesetzten Methoden gut gelang. Bleiweiß ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), welches auf allen Objekten nachgewiesen werden konnte, zeigte ein starkes RFA-Messsignal von Pb sowie charakteristische MIR-Absorption (Abb. 44).

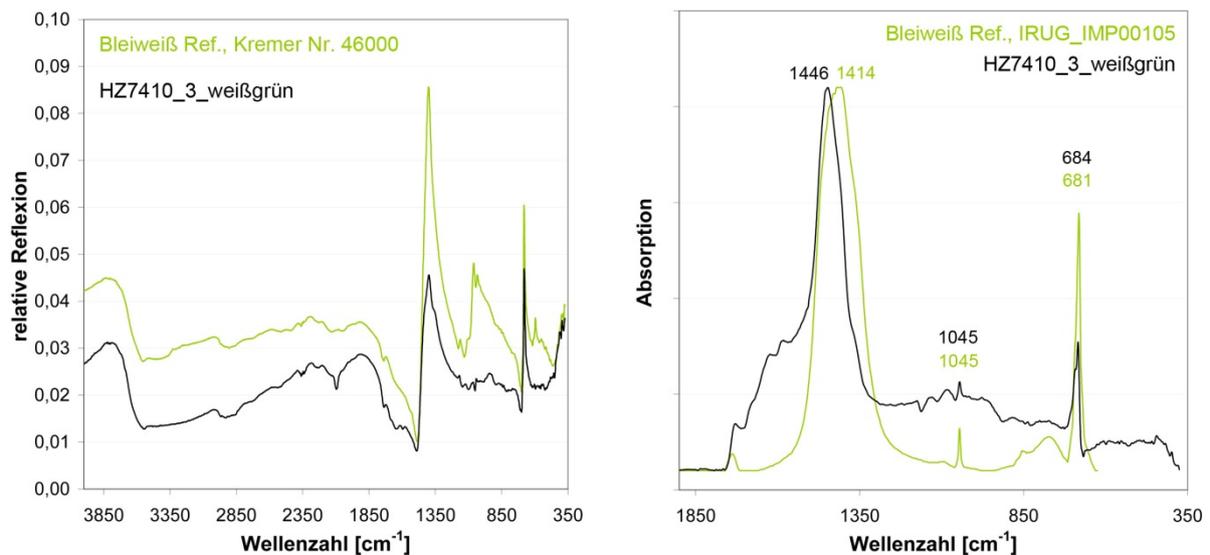


Abb. 44: r-FTIR-Untersuchung von MP3 (grün) bei Objekt HZ7410 „Convallaria mayalis“. Die Identifizierung erfolgte sowohl anhand der selbst erstellten Reflexionsdatenbank (links) als auch nach KKT durch Vergleich mit dem in Transmission gemessenen Absorptionsspektrum der IRUG-Datenbank (rechts).

In mehreren Fällen waren die r-FTIR- und r-UV/Vis/NIR-Ergebnisse hilfreich bei der Differenzierung von Bleiweiß von anderen bleihaltigen Pigmenten wie Chromgelb ( $\text{PbCrO}_4$ ). Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 45, wo an einem gelbgrünen Messpunkt mittels RFA Cr und Pb detektiert wurden, was für Chromgelb typisch ist. Während die r-UV/Vis/NIR-Untersuchung dies bestätigte, zeigte die r-FTIR-Untersuchung, dass zusätzlich noch Bleiweiß vorhanden war.

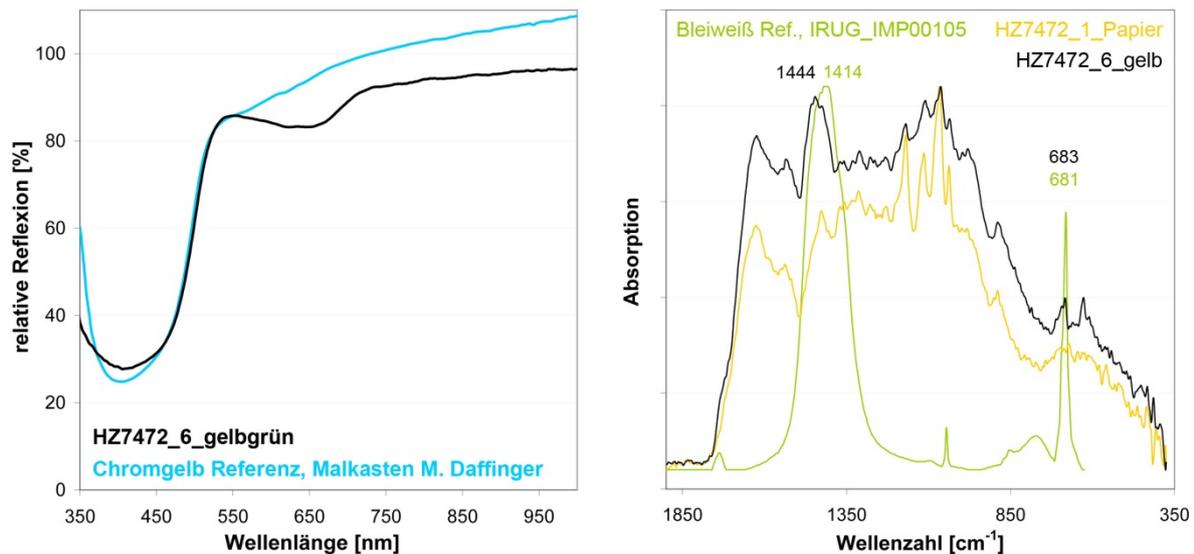


Abb. 45: Resultate der r-UV/Vis- und r-FTIR-Untersuchung von MP6 (gelbgrün) bei Objekt HZ7472 „Calla palustris L.“. Mittels r-UV/vis/NIR konnte durch RFA vermutetes Chromgelb bestätigt werden (links). Zusätzlich wurde durch r-FTIR noch Bleiweiß nachgewiesen (rechts). Die entsprechenden Banden sind mit den jeweiligen Wellenzahlen beschriftet, die übrigen stammen von Papier.

Im Gegensatz dazu kann das ebenfalls häufig mittels RFA nachgewiesene Zinkweiß ( $\text{ZnO}$ ) nicht mit r-FTIR identifiziert werden. Der Nachweis gelang mittels r-UV/Vis/NIR auch nur in einem Fall (Abb. 46), da es anscheinend oft nur als Nebenkomponente vorliegt. Bemerkenswerter Weise konnte an dem entsprechenden Messpunkt mittels RFA kein Zn sondern nur Pb gefunden werden, was eventuell damit erklärt werden kann, dass im entsprechenden Bildbereich eine Mischung von Bleiweiß mit Zinkweiß als Nebenkomponente vorliegt und aufgrund der hohen Ortsauflösung keine Koinkidenz der r-UV/Vis/NIR- und RFA-Messpunkte bestand.

Dies zeigt die Bedeutung der exakten Dokumentation der Messpunkte im Verlauf der Untersuchungen. Obwohl das Wiederauffinden der Messpunkte in den meisten Fällen gut gelang, können offensichtlich aber durchaus gewisse örtlich sehr eng begrenzte Inhomogenitäten auftreten, was zu den erwähnten Problemen führte.

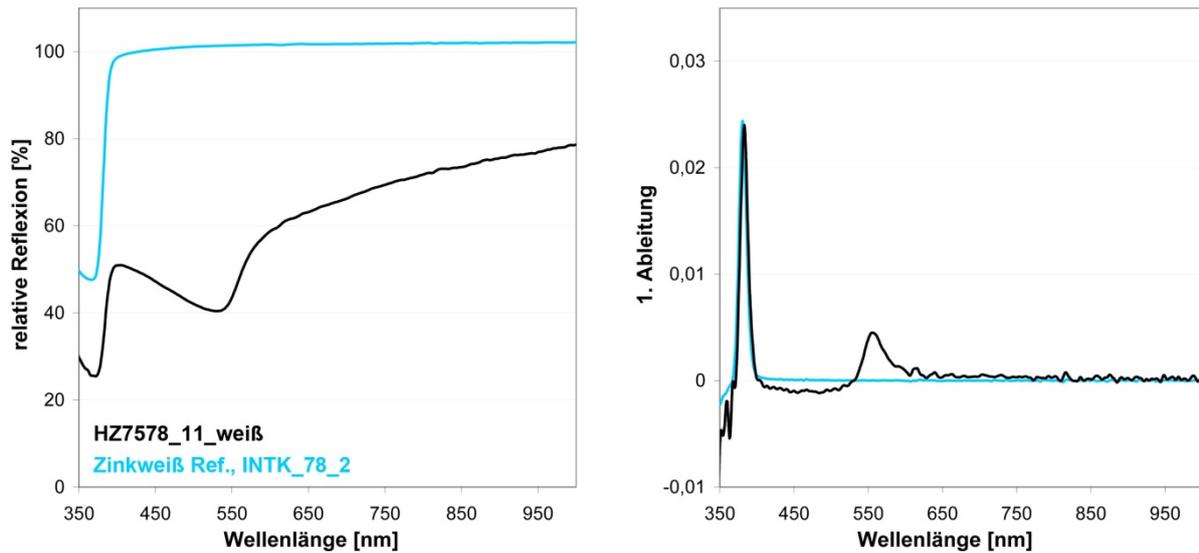


Abb. 46: Nachweis von Zinkweiß mittels r-UV/vis/NIR bei MP011 im Objekt HZ7578 „Physialis alkekengi L.“. Vor allem die 1. Ableitung zeigt die sehr gute Übereinstimmung mit der Referenz.

Wie bei den Untersuchungen an den Aquarellbildern von Rudolf von Alt (Kapitel 6.2.1) zeigte sich, dass die im 19. Jahrhundert häufig verwendeten blauen Aquarellpigmente (Preußischblau, Kobaltblau, Indigo und Ultramarin) gut mit r-UV/Vis/NIR differenziert werden können. Für blaue und lila Farbpartien konnte auf den untersuchten Objekten meist Kobaltblau ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) identifiziert werden. Abb. 47 zeigt ein Beispiel dafür sowie die Tatsache, dass die Wahl des Weißbezuges eine große Rolle spielt.

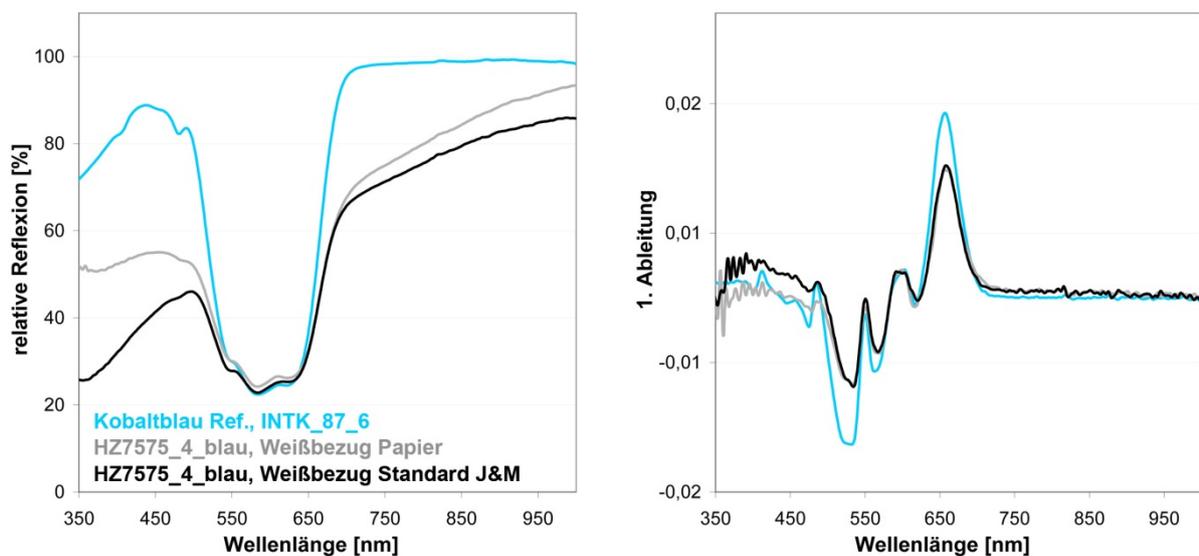


Abb. 47: Nachweis von Kobaltblau mittels r-UV/Vis/NIR (MP04, Objekt HZ7578 „Myosotis palustris“). Durch die Wahl des originalen, vergilbten Papiers als Weißbezug kann dessen Einfluss auf das erhaltene Spektrum zumindest teilweise eliminiert werden.

Wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, ist es für die Dokumentation der Objekte vorteilhafter, einen Weißstandard als Weißbezug zu nehmen, während es für die Identifizierung von Pigmenten günstiger ist, den Einfluss des vergilbten (oder verbräunten) Papiers durch dessen Verwendung als Weißbezug so weit wie möglich zu eliminieren. Beim oben erwähnten Messpunkt wird durch Vergleich der Spektren mit unterschiedlichen Weißbezug deutlich, dass der leichte Braunstich nicht nur auf Veränderungen des Papiers zurückzuführen ist, sondern möglicherweise auf eine Kontamination durch das zum Malen verwendete Wasser, oder auf eine Veränderung des Pigmentes selbst. Da ein ähnlicher Braunstich auch bei Messpunkten mit anderen Farben/Pigmenten beobachtet werden konnte, erscheint ersteres plausibler.

Weiters konnte in einigen Fällen Kobaltblau auch mit r-FTIR detektiert werden (Abb. 48). Dabei ist zu erwähnen, dass alle entsprechenden Banden (im Referenzspektrum bei 650, 550 und 490  $\text{cm}^{-1}$ ) bei Wellenzahlen unter 600  $\text{cm}^{-1}$  liegen und somit keinesfalls mittels faseroptischer r-FTIR bestimmt werden könnten (Kapitel 2.2.1). Im Falle von Kobaltblau lieferte die KKT keine zufriedenstellenden Ergebnisse, die resultierenden Banden waren recht uncharakteristisch.

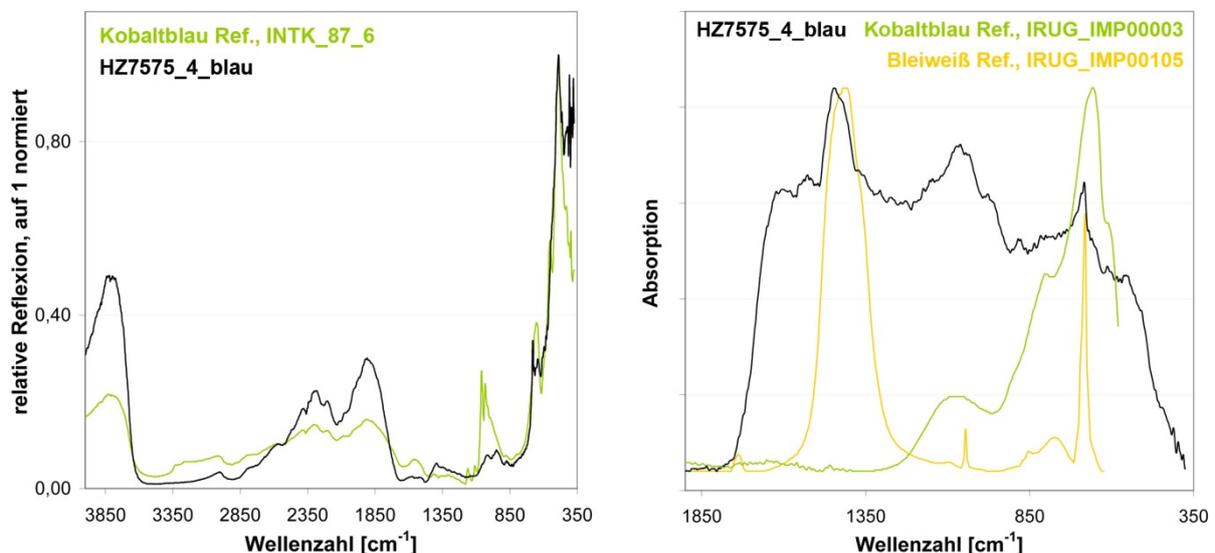


Abb. 48: Nachweis von Kobaltblau mittels r-FTIR (MP04, Objekt HZ7578 „Myosotis palustris“). Obwohl im KKT-Spektrum Kobaltblau nicht auszumachen war, konnte in Übereinstimmung mit den RFA-Ergebnissen (Hauptelemente Co und Pb) Bleiweiß nachgewiesen werden.

Als häufigstes Blaupigment konnte Preußischblau auf insgesamt 14 Objekten identifiziert werden, jedoch nur an grünen Messpunkten, meist gemischt mit Gamboge, einem gelben Farbharz von Bäumen aus der Familie *Guttiferae*.

Wie in Abb. 49 zu sehen ist, kann Preußischblau sehr leicht mittels r-FTIR anhand der starken C-N-Streckschwingungen im Bereich von  $2090\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden, wobei die Bande sehr ähnlich wie in einem Transmissionspektrum auftritt. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass die Reflexion von diesem Pigment zu einem großen Anteil diffus erfolgt.<sup>59</sup> Im Gegensatz dazu liefert die KKT im Falle von Gamboge eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit im Transmissionsmodus aufgenommenen Absorptionsspektren (Abb. 49).

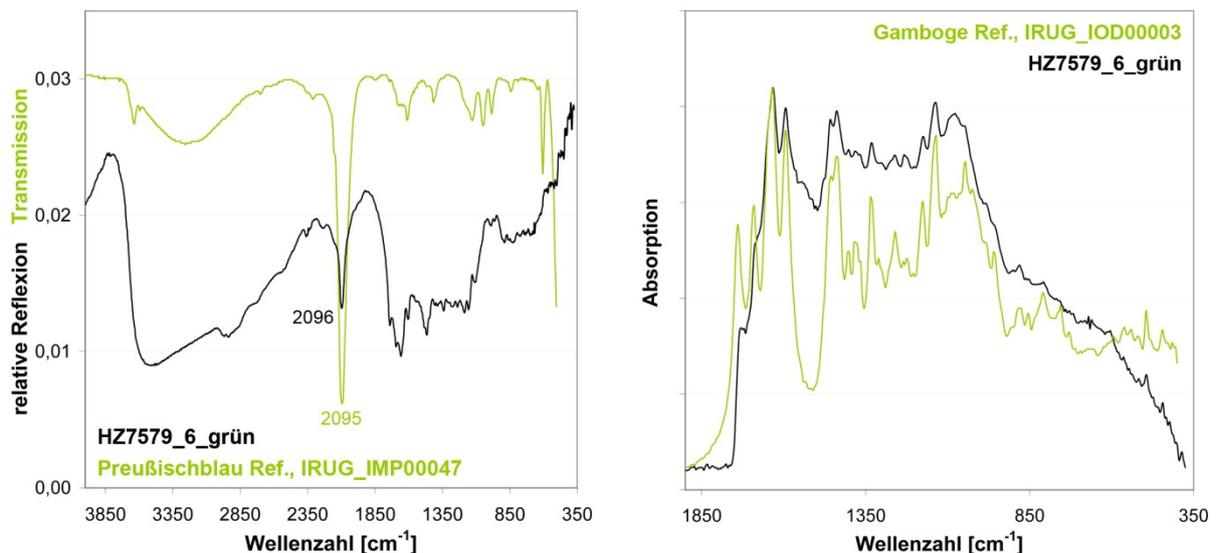


Abb. 49: Nachweis von Preußischblau und Gamboge mittels r-FTIR (MP06, Objekt HZ7579 „Solanum dulcamara L.“). Die stärkste Bande von Preußischblau bei  $2096\text{ cm}^{-1}$  erscheint wie im Transmissionspektrum der Referenz (links). Die KKT liefert ein Spektrum im Fingerprintbereich, das mit dem Referenzspektrum von Gamboge (in Transmission gemessen) übereinstimmt.

Preußischblau kann, wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, anhand der charakteristischen Absorption von rotem Licht und naher Infrarotstrahlung mittels r-UV/Vis/NIR nachgewiesen werden. Die Absorptionsbande von (mit r-FTIR identifiziertem) Gamboge im kurzwelligen Bereich unterhalb ca.  $530\text{ nm}$  zeigte jedoch meist zu geringe Übereinstimmung mit entsprechenden Referenzspektren für eine zuverlässige Identifizierung.

Die Probleme bei der Charakterisierung gelber Farbstoffe durch r-UV/Vis/NIR zeigten sich schon bei den Untersuchungen an den Aquarellbildern von Rudolf von Alt (Kapitel 6.2.1). Die Unterschiede zum Referenzmaterial könnten im Fall des pflanzlichen Naturproduktes Gamboge darin begründet sein, dass zur Herstellung

<sup>59</sup> Lit. [43], Seite 350 ff.

verschiedene Baumarten mit variabler Harzzusammensetzung verwendet wurden,<sup>60</sup> wobei die farblichen Unterschiede eher auf Nebenkomponenten zurückzuführen sind, wie die große Ähnlichkeit der r-FTIR-Spektren nahelegt. Wie schon erwähnt, wurde eine Mischung von Preußischblau und Gamboge unter dem Namen Hookersgrün hauptsächlich als Aquarellfarbe verwendet.<sup>61</sup> Es konnte jedoch aufgrund der Analysenergebnisse nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob Moritz Daffinger die Materialien beim Malen selbst mischte, oder bereits gemischtes Hookersgrün verwendete; auf jeden Fall konnte Hookersgrün unter den originalen Malmaterialien des Künstlers nachgewiesen werden (Kapitel 5.3.2). Abb. 50 zeigt ein an einem grünen Messpunkt aufgenommenes r-UV/Vis/NIR-Spektrum im Vergleich zu einer originalen Hookersgrün-Referenz des Künstlers. Weiters ist aus den Referenzspektren von Preußischblau und auf Objekt HZ7552 nachgewiesenem Gamboge abzuleiten, dass die Lage des Reflektionsmaximums von den jeweiligen Anteilen der beiden abhängt und je nach Verhältnis intensiv gelbe oder blaue Grüntöne erzielt werden.

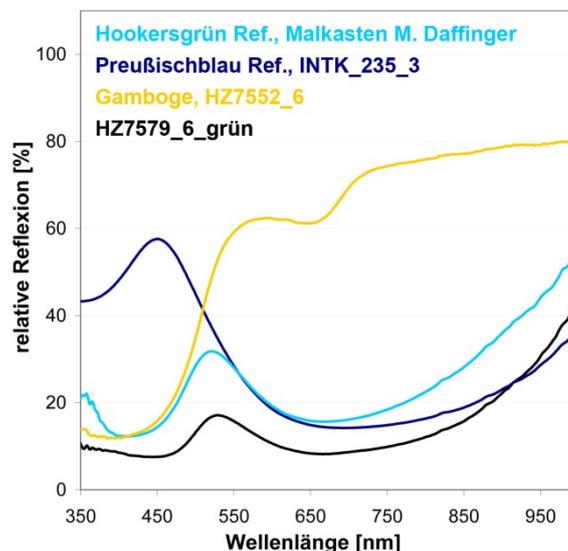


Abb. 50: Ergebnis der r-UV/Vis/NIR-Analyse von MP6 (grün) bei dem Objekt HZ7579 „Solanum dulcamara L.“. Das gemessene Spektrum stimmt gut mit einer Hookersgrün-Referenz aus dem Malkasten Moritz M. Daffingers überein. Zum Vergleich sind die Spektren von Preußischblau und Gamboge (von einem gelben Messpunkt auf einem anderen Bild) ebenfalls angeführt.

Auf nicht weniger als 13 Objekten konnte mittels r-UV/Vis/NIR bei Messpunkten in grünen Farbbereichen ein mit den verfügbaren Datenbanken nicht näher

<sup>60</sup> Lit. [6], Seite 170

<sup>61</sup> Lit [1], Seite 109 und Lit. [6], Seite 192

identifizierbares, charakteristisches blaues oder grünes Farbmittel nachgewiesen werden. Wie die RFA und r-FTIR-Analyse zeigten, war es immer mit einem oder mehreren Gelbpigmenten gemischt (Abb. 51), sowie in einigen Fällen mit wenig Preußischblau. Die gesammelten Daten sprechen eindeutig dafür, dass es sich dabei um ein organisches Farbmittel handeln muss, jedoch ist eine zu geringe Ähnlichkeit mit den UV/Vis/NIR-Datenbankspektren von Indigo festzustellen.

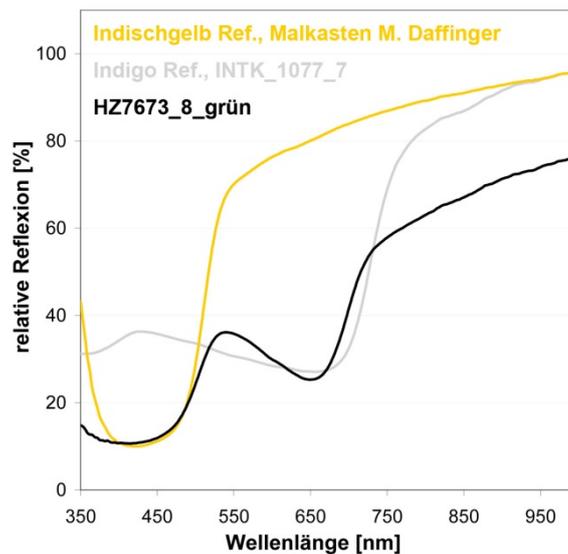


Abb. 51: Ergebnis der r-UV/Vis/NIR-Analyse von MP8 (grün) bei dem Objekt HZ7673 „*Hepatica triloba* D.C.“. Es konnte zwar Indischgelb nachgewiesen werden (auch mit r-FTIR), die Absorptionsbande des blauen oder grünen Bestandteils (ca. 550-750 nm) zeigte jedoch keine Übereinstimmung mit Datenbankspektren - hier im Vergleich zu Indigo. Auch durch RFA und r-FTIR konnte das entsprechende Farbmittel nicht identifiziert werden.

Auch der Vergleich mit Saftgrün-Referenzspektren aus der Datenbank von H. Piening (Kapitel 5.2) ermöglichte mangels Übereinstimmung keine Identifizierung. Bei Saftgrün handelt es sich um ein häufig in der „Wasser- oder Miniaturmalerei“ verwendetes Farbmittel aus vergorenen unreifen Beeren der Art *Rhamnus catharticus* mit Kalk oder Alaun.<sup>62</sup>

Als weiteres grünes Pigment konnte mittels r-FTIR Chromoxidhydratgrün, auch Viridian genannt ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ),<sup>63</sup> gemeinsam mit Preußischblau und Gamboge identifiziert werden (Abb. 43, rechts). Die RFA-Detektion von Cr bestätigt den Nachweis. Dieses Ergebnis zeigt, dass mit r-FTIR in manchen Fällen sogar drei Farbmittel nebeneinander nachgewiesen werden können, wenn die charakteris-

<sup>62</sup> Lit. [11], Seite 249

<sup>63</sup> Lit. [6], Seite 397

tischen Banden nicht interferieren. Das charakteristische r-UV/Vis/NIR-Spektrum dieses Pigmentes wurde jedoch an diesem Messpunkt von Preußischblau und Gamboge komplett überlagert (Abb. 52).

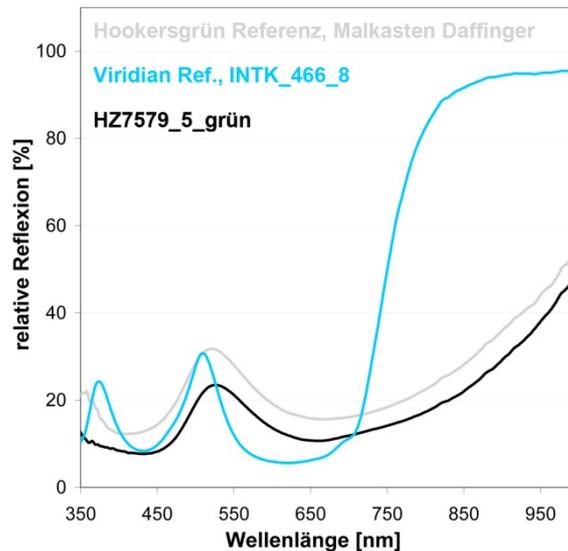


Abb. 52: Das charakteristische Spektrum von (mit RFA und r-FTIR nachgewiesenem) Viridian wird bei MP5 bei Objekt HZ7579 von der Absorption von Hookersgrün überdeckt. Möglicherweise wurde an dieser Stelle Viridian mit Hookersgrün übermalt.

Mit den angewendeten Methoden konnten bei den Untersuchungen insgesamt 8 (!) verschiedene Gelbpigmente detektiert werden. Eine Identifizierung mittels r-FTIR war im Falle der organischen Pigmente Gamboge und Indischgelb, sowie bei den anorganischen Pigmenten Bariumgelb ( $\text{BaCrO}_4$ ) und Zinkgelb ( $\text{ZnCrO}_4$ ) möglich. Der Nachweis der beiden Letztgenannten wurde durch die RFA bestätigt. Zusätzlich konnten mit RFA noch nicht näher identifizierbare Arsensulfidpigmente, sowie Cadmiumgelb ( $\text{CdS}$ ) und gelber Ocker (Eisenoxide bzw. Eisenhydroxide) detektiert werden, die allesamt keine Absorption im MIR-Bereich zeigen und somit durch r-FTIR nicht identifiziert werden können.

Das Fehlen charakteristischer Absorptionen im MIR kann aber auch indirekt die Befunde der RFA bestätigen. So zeigte der gelbe MP 2 mit starkem Farbauftrag bei Objekt HZ7498 erwartungsgemäß nur die Banden vom Bildträger Papier (Abb. 53, links), während bei der vorhergehenden RFA Cadmiumgelb durch Detektion von Cd und S identifiziert wurde und weiters, trotz möglicher herstellungsbedingter Variationen, bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse eine Übereinstimmung des r-UV/Vis/NIR-Spektrums mit einer Cadmiumgelb-Referenz festzustellen war (Abb. 53, rechts).

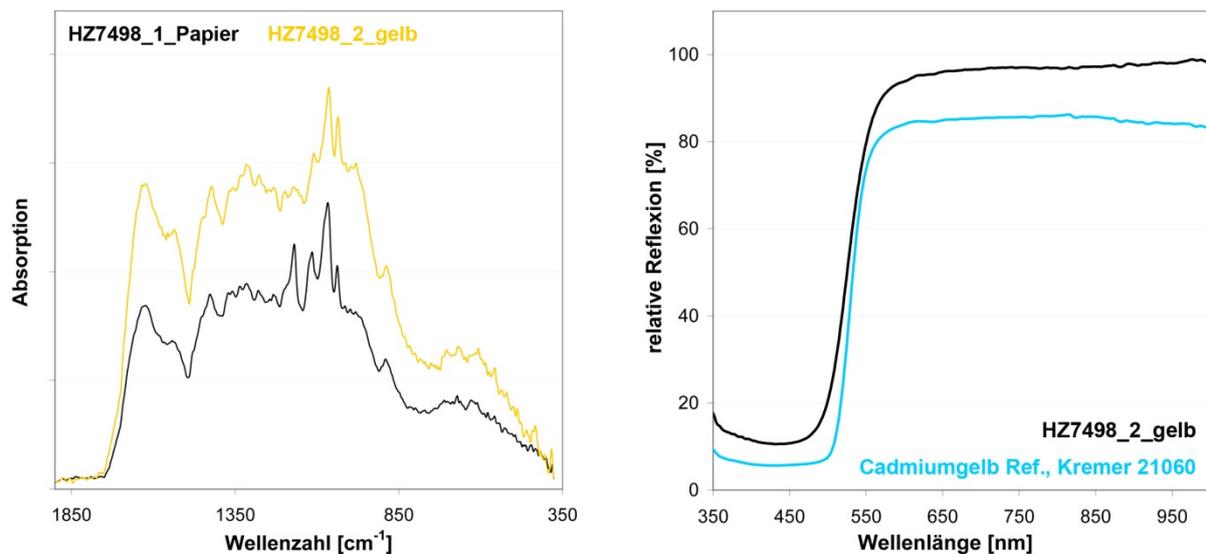


Abb. 53: Vergleich der KKT-Spektren von MP1 Papier und MP2 (gelb) bei Objekt HZ7498 „Arnica montana L.“ (links). Das Cadmiumgelb von MP2 (nachgewiesen durch RFA) zeigt keine zusätzlichen Absorptionsbanden zum Papier. Wie die r-UV/Vis/NIR-Spektren rechts zeigen, konnte eine passende Cadmiumgelb-Referenz auf einer Farbkarte der Fa. Kremer (Cadmium Pigmente) gefunden werden.

Mittels RFA nachgewiesenes Chromgelb ( $\text{PbCrO}_4$ ) konnte nicht mit hoher Gewissheit und nur selten durch r-FTIR detektiert werden, obwohl es grundsätzlich charakteristische MIR-Absorptionen zeigt. Ein Vergleich der unterschiedlichen Chromgelb-Referenzen in der IRUG-Datenbank zeigt, dass verschiedene Varianten mit unterschiedlichen Anteilen von  $\text{PbCrO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$  hergestellt wurden. Dies ist auch in der Literatur des 19. Jahrhunderts beschrieben, wo zusätzlich die Beigabe von Gips oder Tonerde bei Verwendung als Aquarellfarbe erwähnt. Dies diente dazu, der Farbe mehr Körper zu verleihen.<sup>64</sup> So waren in den r-FTIR-Spektren im Bereich von  $1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  meist Banden zu sehen, die im Bereich der S-O- bzw. Cr-O-Schwingungen liegen, jedoch nur unbefriedigende Übereinstimmung mit Datenbankspektren zeigten. Gips konnte ebenfalls an keinem solchen Messpunkt identifiziert werden.

Die von Gamboge (Abb. 49, rechts) und Indischgelb (Abb. 54) erhaltenen r-FTIR-Spektren zeigten nach KKT eine sehr gute Übereinstimmung mit Transmissions-Datenbankspektren und ermöglichten dadurch eine zielführende Datenbanksuche. Wie aus Abb. 54 (links) ersichtlich, fiel der Vergleich der Übereinstimmungen zweier Referenzen mit dem beim Aquarellbild erhaltenen Spektrum bei Indischgelb eindeutig zugunsten des originalen Malmaterials Moritz Daffingers aus. Die sehr gute

<sup>64</sup> Lit. [11], Seite 44 ff.

Übereinstimmung im Falle eines natürlichen Schwankungen unterworfenen Produktes wie Indischgelb legt den Verdacht nahe, dass beide Materialien vom selben Hersteller stammen, was natürlich erst durch systematische Untersuchung an mehreren Materialien aus der damaligen Zeit belegt werden müsste. Dies war im Zuge dieser Arbeit nicht möglich. Trotzdem zeigt sich hier die Bedeutung adäquater Referenzmaterialien bei der Materialidentifizierung mittels FTIR.

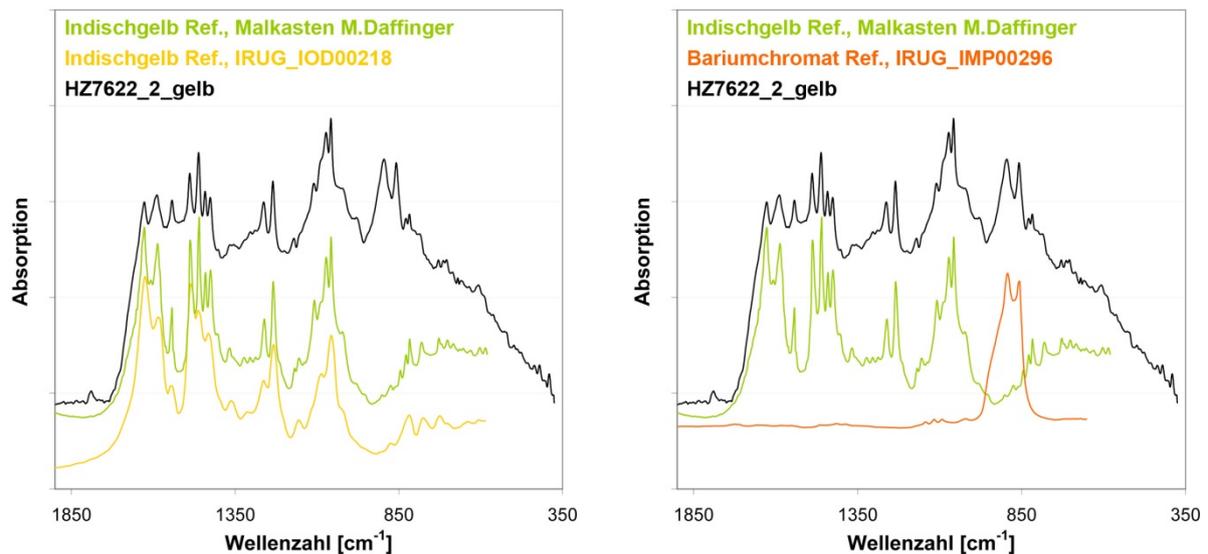


Abb. 54: Vergleich des KKT-Spektrums von MP2 (gelb) bei dem Objekt HZ7622 „Primula veris acaulis L.“ mit einer originalen Referenz des Künstlers und mit dem IRUG-Datenbankspektrum (links). Am selben Messpunkt wurde noch Bariumchromat aus einer darunterliegenden Schicht detektiert (rechts).

Ebenfalls gute Übereinstimmung mit in Transmission gemessenen Referenzspektren zeigten die KKT-Spektren von Bariumchromat ( $\text{BaCrO}_4$ ) (Abb. 55, rechts). Die gemessenen Reflexionsspektren zeigten (für Oxoanionen) typische Reststrahlenbanden im Bereich von  $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , deren Maxima exakt mit denen im Absorptionsspektrum der Referenz übereinstimmten. Eine Voraussetzung dafür ist ein hoher Beitrag der Spiegelreflexion zur gesamten Reflexion. Dies wiederum ist Voraussetzung für eine adäquate Kramers-Kronig-Transformation (Kapitel 2.2.2).

Auch im Falle von Zinkchromat ( $\text{ZnCrO}_4$ ) erschienen die charakteristischen Banden im Reflexionsspektrum identisch wie beim (in Transmission gemessenen) Absorptionsspektrum der Referenz (Abb. 56), jedoch lieferte die KKT keine zufriedenstellenden Ergebnisse wie bei Bariumchromat.

Die Ursache dieser Diskrepanz zweier Chromate wurde nicht näher untersucht, es wird dadurch jedoch ersichtlich, dass die Interpretation von Reflexionsspektren weit

schwieriger ist als von Transmissionsspektren. Während der Verlauf von Transmissionsspektren in erster Linie nur vom Absorptionskoeffizienten der untersuchten Stoffe abhängt, wobei das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz gilt,<sup>65</sup> spielen bei Reflexionsspektren zusätzlich die in Kapitel 2.2.2 erwähnten Einflussfaktoren (z.B. Morphologie der Teilchen, Brechungsindizes etc.) eine Rolle.

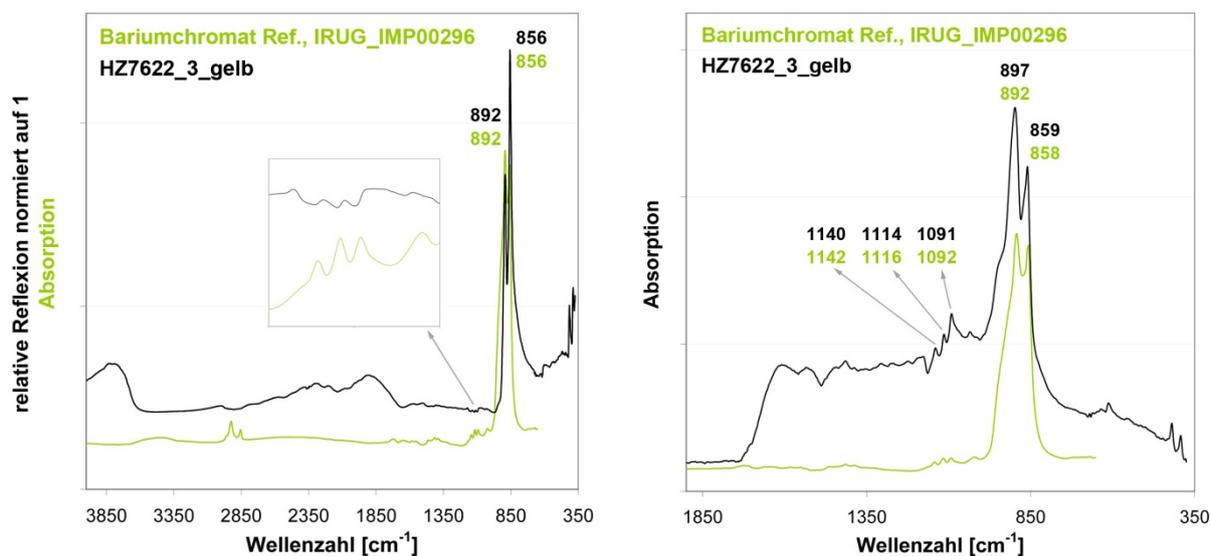


Abb. 55: Vergleich des Reflexionsspektrums (links) und KKT-Spektrums (rechts) von MP3 (gelb) bei dem Objekt HZ7622 „Primula veris acaulis L.“ mit dem IRUG-Datenbankspektrum von Bariumchromat. Die für Oxoanionen typischen Reststrahlen-Banden liegen bei ca. 800-900  $\text{cm}^{-1}$ . Bariumchromat wurde durch RFA-Detektion von Ba und Cr bestätigt.

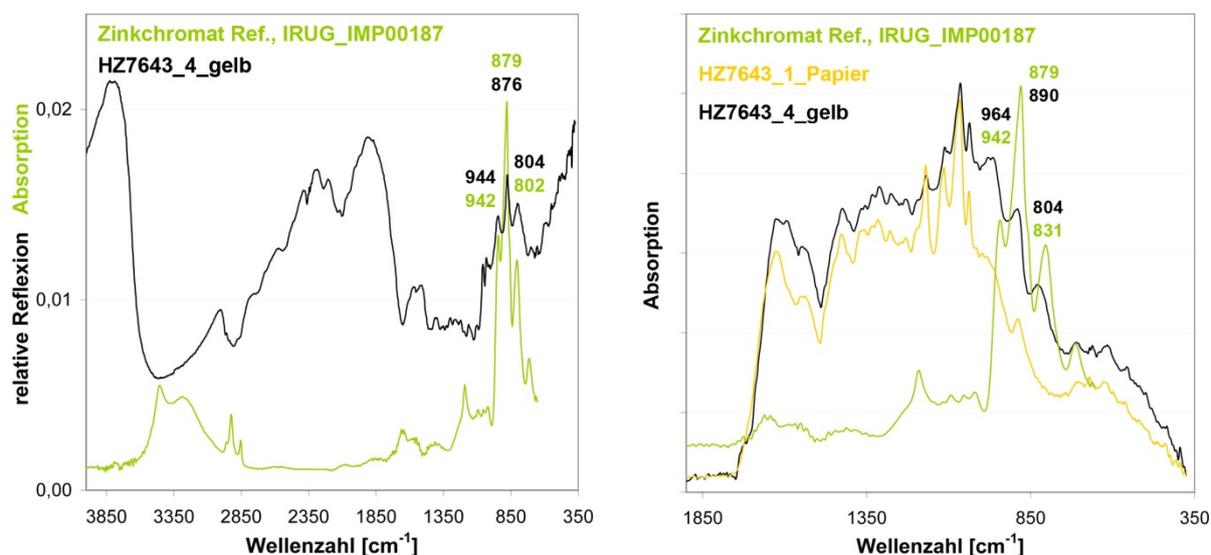


Abb. 56: Vergleich des Reflexionsspektrums (links) und KKT-Spektrums (rechts) von MP4 (gelb) bei dem Objekt HZ7643 „Vaccinium vitis idea L.“ mit dem Referenzspektrum von  $\text{ZnCrO}_4$ . Die Banden von  $\text{ZnCrO}_4$  erscheinen im Reflexionsspektrum ähnlich wie im Referenzspektrum. Die KKT liefert kein verwertbares Spektrum.  $\text{ZnCrO}_4$  wurde durch RFA-Detektion von Zn und Cr bestätigt.

<sup>65</sup> Lit. [43], Seite 12

Bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse von Gamboge und Indischgelb zeigte sich nur in einigen Fällen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den historischen Referenzmaterialien, was meist auf Vermischung mit anderen Pigmenten zurückzuführen ist. Indischgelb zeigt eine charakteristische gelbe Fluoreszenz, wodurch es leicht auf fotografischen UV-Fluoreszenzaufnahmen lokalisiert werden kann (Abb. 39, rechts). In den gemessenen r-UV/Vis/NIR-Spektren war kein Fluoreszenzpeak zu sehen (Abb. 57), was damit zusammenhängt, dass die verwendete Xenon-Lichtquelle keinen ausreichend hohen UV-Anteil zu erkennbarer Anregung liefert. Beim in Abb. 57 gezeigten Messpunkt wurde mittels RFA und r-FTIR auch Bariumchromat detektiert, welches aber unter einer Schicht von Indischgelb liegt und offenbar keinen großen Einfluss auf das r-UV/Vis/NIR-Spektrum ausübt.

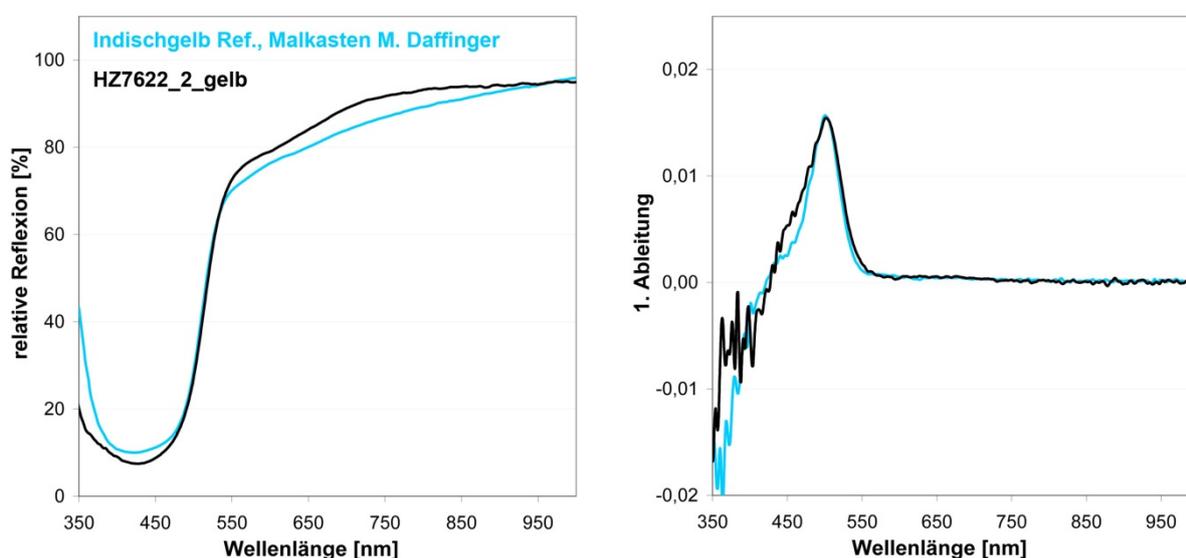


Abb. 57: Vergleich des r-UV/Vis/NIR-Spektrums von MP2 (gelb) bei dem Objekt HZ7622 „Primula veris acaulis L.“ mit der Indischgelbreferenz aus dem Malkasten des Künstlers. Die gelbe Fluoreszenz des Pigmentes ist bei der verwendeten Lichtquelle nicht aus dem Spektrum ersichtlich.

Von den häufig gebrauchten anorganischen Gelbpigmenten konnte nur Bariumgelb ( $\text{BaCrO}_4$ ) zweifelsfrei mittels r-UV/Vis/NIR nachgewiesen werden, welches bei vergleichsweise sehr kurzen Wellenlängen absorbiert (Abb. 58). Obwohl die Übereinstimmung mit dem Datenbankspektrum nicht perfekt ausfällt, ist es doch das einzige Gelbpigment der damaligen Zeit, das bei so kurzen Wellenlängen absorbiert. Der Nachweis erscheint relativ sicher, vor allem weil er durch RFA und r-FTIR (Abb. 55) eindeutig bestätigt wird. Der Nachweis von Bariumchromat auf Moritz Daffingers Blumenquarellen erscheint bemerkenswert, da es, obwohl schon 1809 zum ersten Mal beschrieben, offensichtlich erst in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts kommerziell

genutzt wurde.<sup>66</sup> Der charakteristische Farbton von Bariumchromat wird als Limettengelb bezeichnet und konnte zu dieser Zeit nicht durch Mischung anderer Pigmente nachgestellt werden. Dieser Umstand legt den Schluss nahe, dass Daffinger neuen Materialien offen gegenüberstand, vor allem wenn sie ihm neue gestalterische Möglichkeiten eröffneten. Interessant erscheint weiters, dass der bekannte englische Maler J.M.W. Turner Bariumchromat für Ölgemälde ab 1843 nutzte, nicht jedoch für Aquarelle.<sup>[48]</sup>

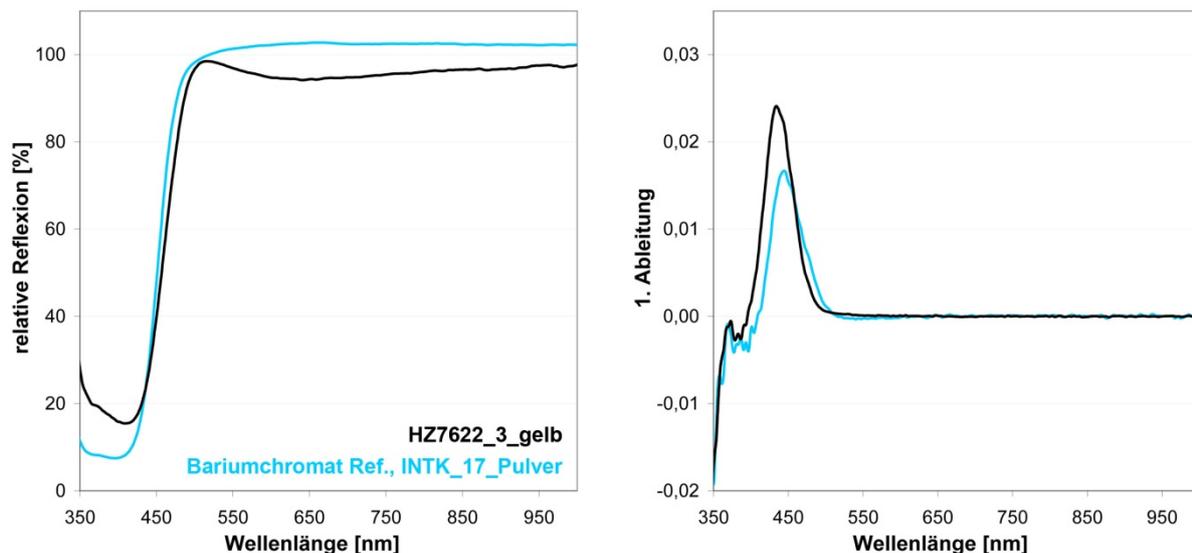


Abb. 58: Vergleich des r-UV/Vis/NIR-Spektrums von MP3 (gelb) bei dem Objekt HZ7622 „Primula veris acaulis L.“ mit einer Bariumchromat-Referenz aus der Materialsammlung des INTK. In diesem Fall wurde ausnahmsweise die Referenz als Pulver auf einem Glasobjektträger gemessen, wobei es vorher durch Auflegen eines zweiten Objektträgers geglättet wurde.

Bei den anderen Gelbpigmenten können Mehrdeutigkeiten auftreten, die allerdings durch die RFA-Untersuchung beseitigt werden konnten. Aus der vorher schon erwähnten (je nach Herstellungsverfahren) unterschiedlichen Zusammensetzung von Chromgelb resultieren unterschiedliche Farbtöne von Zitronengelb bis Zinnober-rot.<sup>67</sup> Dies zeigte sich praktisch anhand sehr variabler FTIR- und UV/Vis/NIR-Referenzspektren.

Bei den anorganischen roten Pigmenten (Zinnober -  $\text{HgS}$  und Mennige -  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) ist mangels Absorption im mittleren Infrarot keine Identifizierung mittels r-FTIR möglich und die r-UV/Vis/NIR-Analyse liefert oft mehrdeutige Ergebnisse, da leicht unterschiedliche Farbvarianten der beiden Pigmente existieren, wie ein Blick in die

<sup>66</sup> Lit. [6], Seite 42

<sup>67</sup> Lit. [11], Seite 44 ff.

Literatur<sup>68</sup> als auch in die Materialsammlung des INTK zeigt. Bei der Analyse der Blumenquarelle war es in einem Fall durch die r-UV/Vis/NIR-Ergebnisse möglich, die Resultate der RFA korrekt zu interpretieren. Bei einem roten Messpunkt wurden Hg und Pb detektiert, was einerseits als Zinnober und Bleiweiß, andererseits als Zinnober und Mennige interpretiert werden könnte. Die r-FTIR-Analyse an diesem Punkt zeigte nur, dass dort eine Schicht mit Gummi arabicum aufgetragen wurde, um die optische räumliche Wirkung zu verbessern. Die 1. Ableitung des r-UV/Vis/NIR-Spektrums zeigte ein für Zinnober charakteristisches Maximum bei 587 nm, sowie eine Schulter bei 565 nm, was zusätzlich auf Mennige hinweist (Abb. 59).

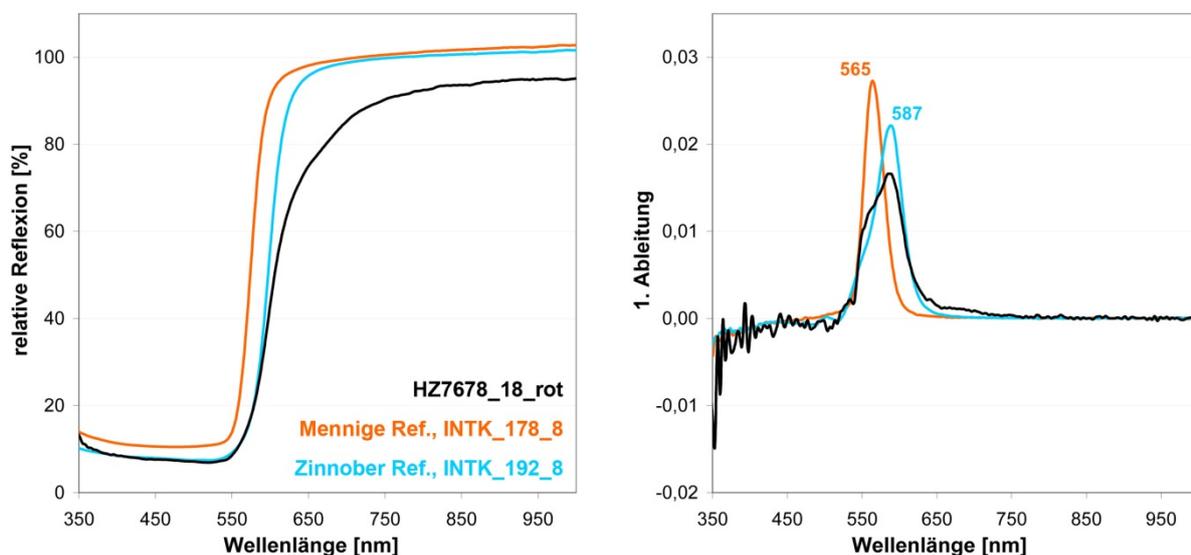


Abb. 59: Vergleich des r-UV/Vis/NIR-Spektrums von MP18 (rot) bei dem Objekt HZ7578 „Physialis alkekengi L.“ mit Referenzspktrn von Zinnober und Mennige. Die Schulter bei 565 nm in der 1. Ableitung legt nahe, dass es sich um ein Gemisch der beiden Pigmente handelt, was auch durch RFA-Detektion von Hg und Pb bestätigt wird.

Von den häufig verwendeten roten Farblacken werden einerseits oft nur relativ uncharakteristische r-FTIR-Spektren erhalten, andererseits sind bei der Analyse mittels r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie Mehrdeutigkeiten zu verzeichnen. Dies ist in beiden Fällen auf strukturelle Ähnlichkeiten der unterschiedlichen Farblacke zurückzuführen, da es sich beispielsweise sowohl bei Krapplack als auch Cochenille und Lac Dye um Gemische unterschiedlich substituierter Anthrachinonderivate handelt.<sup>69</sup> Weiters ist im Falle der r-UV/Vis/NIR-Analyse noch anzumerken, dass sich auch in diesem Falle je nach angewendetem Herstellungsverfahren sehr

<sup>68</sup> Lit. [11], Seiten 77 ff. und 82 ff.

<sup>69</sup> Lit. [6], Seiten 124, 221 und 250

unterschiedliche Farbtöne aus gleichartigen Rohmaterialien ergeben können<sup>70</sup> und dass eventuell durch Fotodegradation hervorgerufene Veränderungen der als nicht besonders lichteht beschriebenen roten Farblacke zu berücksichtigen sind.<sup>71</sup> Gleichwohl konnte auf einem Objekt ein Cochenille-Farblack identifiziert werden, der sehr gut mit einer IRUG-Referenz, einer zeitgenössischen Referenz (Kremer Pigmente, Aichstetten, Deutschland) und auch mit einem originalen Farbmittel aus dem Nachlass des Künstlers übereinstimmte. Abb. 60 und 61 zeigen die entsprechenden r-UV/Vis/NIR- und r-FTIR-Ergebnisse, mittels RFA wurde nur K und Ca detektiert, was schon recht deutlich auf einen Farblack hinweist.

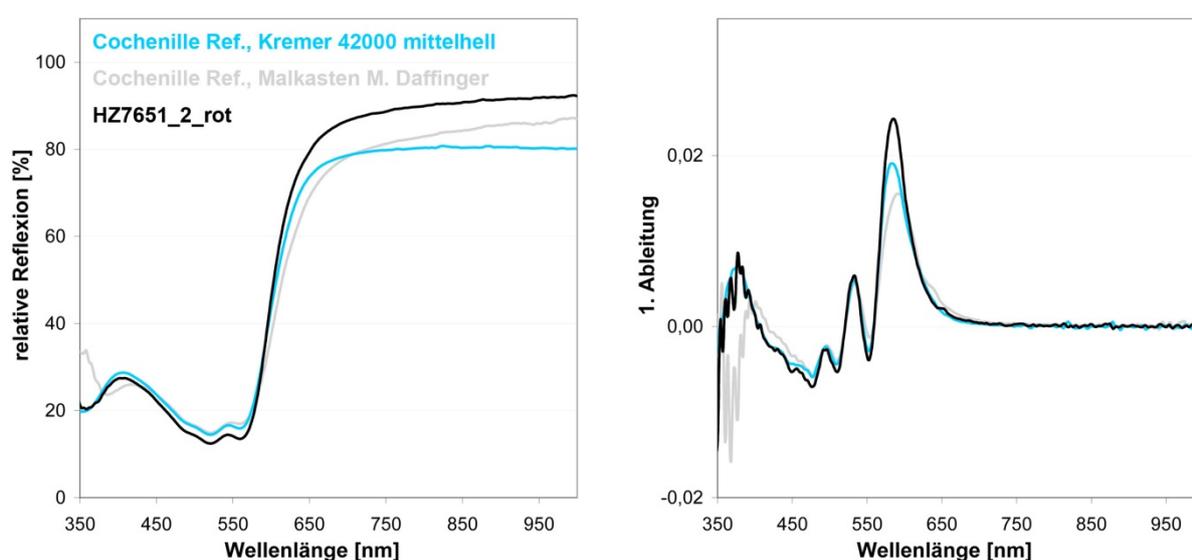


Abb. 60: Vergleich des r-UV/Vis/NIR-Spektrums von MP2 (rot) bei dem Objekt HZ7651 „*Sempervivum arachnoideum* L.“ mit zwei Referenzspektrums von Cochenille. Vor allem die 1. Ableitung zeigt die große Ähnlichkeit der Materialien. Der Bildausschnitt zeigt die Lage des Messpunktes (weiße Pfeilspitze) und verdeutlicht die meisterliche Beherrschung der Aquarelltechnik durch Moritz Daffinger.

<sup>70</sup> Lit. [4], Seite 78 und Lit. [11], Seite 101 ff.

<sup>71</sup> Lit. [4], Seite 80

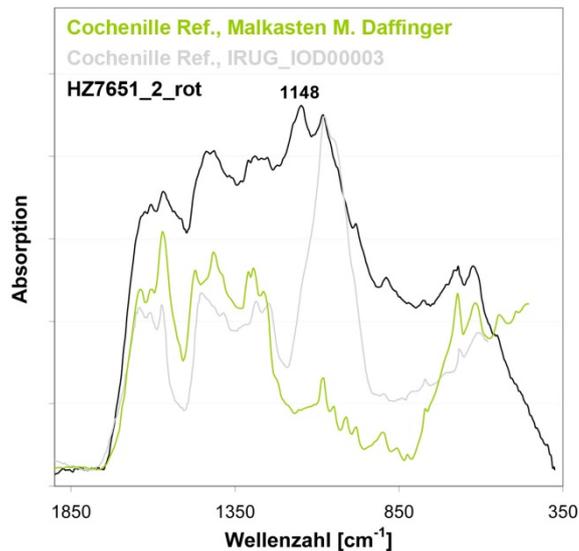


Abb. 61: Vergleich des r-FTIR-Spektrums von MP2 (rot) bei dem Objekt HZ7651 „Sempervivum arachnoideum L.“ mit zwei Referenzspektren von Cochenille. Bei der IRUG-Referenz handelt es sich scheinbar um den reinen Farblack, da die starke und breite Bande von Gummi arabicum im Bereich von 900-1200 cm<sup>-1</sup> nicht zu sehen ist. Das stärkste Maximum bei 1148 cm<sup>-1</sup> konnte nicht zugeordnet werden.

Besonders schwierig gestaltete sich bei der Untersuchung der Blumenaquarelle die Identifizierung von Erdpigmenten. Diese können gemäß Eastaugh et al.<sup>72</sup> in eisenoxid- und eisenhydroxidreiche Ocker (gelb, rot und braun), eisenhydroxidreiche Sienas mit geringen (< 5%) Manganoxidgehalten (gelbbraun, rötlichbraun, braun), eisenoxidreiche Umbren mit Manganoxidgehalten bis 20% (braun), huminsäurehaltige Pigmente aus Braunkohlelagerstätten wie Van-Dyck-Braun oder Kasseler Braun, sowie celadonit- oder glauconithaltige grüne Erden eingeteilt werden. Allen genannten gemeinsam ist, dass sie neben den farbgebenden Bestandteilen auch Silicate bzw. Alumosilicate unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten. In vielen Fällen wurden die Erdpigmente auch gebrannt, um bestimmte Farbnuancen zu erzielen. Die große Anzahl der beteiligten Komponenten sowie deren chemische Beschaffenheit haben zur Folge, dass in der Regel nur sehr uncharakteristische UV/Vis/NIR- sowie FTIR-Spektren erhalten werden. Insbesondere bei der UV/Vis/NIR-Analyse kommt erschwerend hinzu, dass aufgrund der großen Vielfalt an Variationen je nach Provenienz und Herstellungsprozess in der Regel passendes Referenzmaterial fehlt. Dies trifft jedoch nicht in gleichem Maße auf die ab dem 19. Jahrhundert<sup>[4],73</sup> verfügbaren synthetischen Ocker zu, die in der Regel chemisch

<sup>72</sup> Lit. [6], Seite 152

<sup>73</sup> Lit. [4], Seite 74

genauer definiert sind und farblich hauptsächlich aufgrund unterschiedlicher Bedingungen beim Brennen variieren. Entsprechendes Referenzmaterial fehlte auch im Falle des mittels RFA detektierten Kupferchromats, welches zwar in der Mitte des 19. Jahrhunderts verfügbar war,<sup>74</sup> jedoch offensichtlich nicht sehr häufig verwendet wurde.<sup>75</sup>

Schwarz wurde vom Künstler nur selten bei den Blumenaquarellen gebraucht. Von den zu Lebzeiten des Künstlers erhältlichen und häufig eingesetzten Schwarzpigmenten kann mit den eingesetzten Methoden grundsätzlich nur durch Verkohlen von Knochen gewonnenes Beinschwarz aufgrund des Hydroxylapatitgehaltes ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) mittels FTIR nachgewiesen werden. Rebschwarz (verkohlte Pflanzenreste, ca. 95% C)<sup>76</sup> bzw. Ruß (gewonnen durch unvollständige Verbrennung von Mineral- oder Pflanzenölen, auch Harzen, sehr hoher Kohlenstoffgehalt)<sup>77</sup> bewirken keine auswertbaren Messsignale. Die r-UV/Vis/NIR-Analyse zeigte, dass Moritz Daffinger dunkle (schwarze) Farbbereiche bevorzugt durch Mischung roter und blauer Farbmittel malte. Auf Abb. 62 sind mehr oder weniger schwarze Farbbereiche auf drei Objekten zu sehen.



Abb. 62: Schwarze Farbbereiche bei den Objekten HZ7581 „*Gentiana ciliata* L.“, HZ7552 „*Gentiana acaulis* L.“) und HZ7709 „*Papaver rhoeas* L.“.

<sup>74</sup> Lit. [11], Seite 258

<sup>75</sup> Lit. [6], Seite 131

<sup>76</sup> Lit. [1], Seite 70

<sup>77</sup> Lit. [1], Seite 71, Lit. [4], Seite 97 und Lit. [6], Seite 222

Abb. 63 zeigt, dass bei Objekt HZ7581 roter Farblack mit Kobaltblau und bei den Objekten HZ7552 und HZ7709 mit Indigo gemischt wurde. Diese Mischungen zeigen im Gegensatz zu kohlenstoffhaltigen Schwarzpigmenten keine Absorption von langwelligem rotem Licht und naher Infrarotstrahlung.

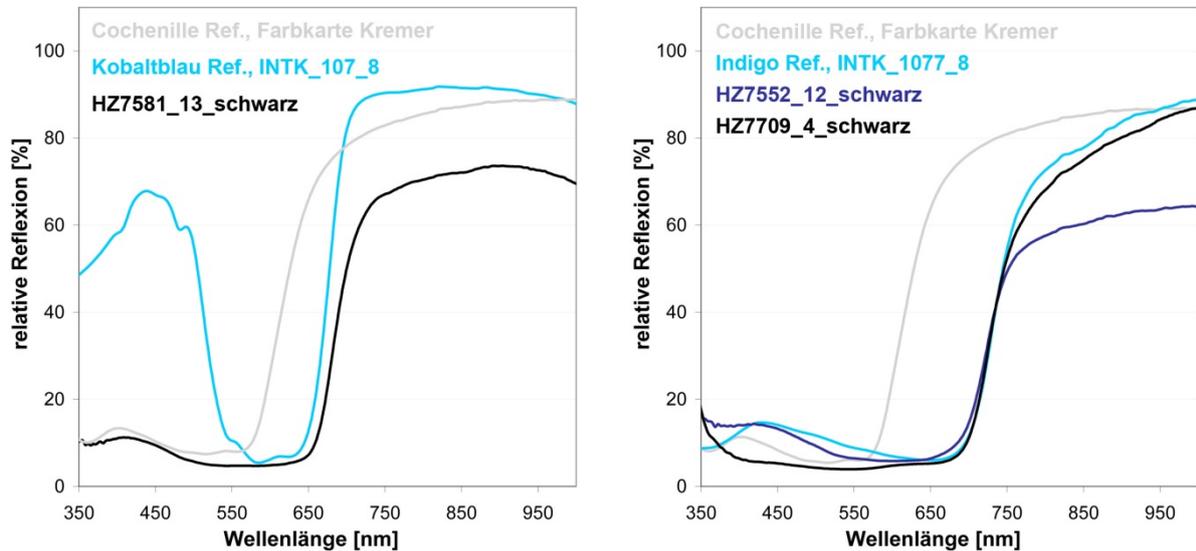


Abb. 63: Bei MP13 (schwarz) in dem Objekt HZ7581 „Gentiana ciliata L.“ wurde Kobaltblau und ein roter Farblack verwendet (links), bei MP12 (schwarz, Objekt HZ7552 „Gentiana acaulis L.“) und MP4 (schwarz, Objekt HZ7709 „Papaver rhoeas L.“) kam Indigo und ein roter Farblack zum Einsatz (rechts). Bei der RFA wurde im Fall von Indigo K und Ca, sowie im Fall von Kobaltblau K, Ca und Co detektiert.

### 6.3. Ölgemälde, 20. Jahrhundert

Als Malgrund werden in der Ölmalerei meist auf Holzrahmen aufgespannte Leinengewebe oder Holztafeln verwendet. Im Gegensatz zu Aquarellbildern sind Ölgemälde komplexer und immer mehrschichtig aufgebaut. Da in der Geschichte der Gemäldemalerei vielerlei Methoden angewendet wurden,<sup>[14]</sup> können keine allgemeinen Angaben gemacht werden. Üblicherweise ist aber mit der Verwendung folgenden Materialien zu rechnen:<sup>78</sup>

Zuerst wird eine Vorleimung (Hautleim oder Knochenleim) auf die gespannte Leinwand aufgetragen. Danach folgen meist mehrere Grundierungsschichten aus Leim-Kreide- oder Leim-Gips-Mischungen. Auf diesen Untergrund kann dann beispielsweise mit Kohlestift eine Skizze (Unterzeichnung) aufgetragen werden. Darüber kann eine lasierende Harzöl-Farbschicht (Ölfarbe gemischt mit in Terpentinöl gelöstem Naturharz) aufgebracht werden, die z.B. rote oder grüne Erdpigmente enthält und dazu dient, die Darstellung harmonischer erscheinen zu lassen.<sup>79</sup> Solche farbige Grundierungsschichten werden *Imprimitur* genannt. Im Anschluss daran werden oft mehrere Malschichten aufgebracht, als Arbeitsmittel dienen ebenso wie zum Grundieren Pinsel, Spachteln oder Ähnliches. Zur Herstellung der Ölfarben werden die Pigmente mittels Glasplatte und Läufer mit Bindemittel verrieben, wobei aufgrund der schnellsten Trocknungszeit meist Leinöl verwendet wird. Die Trocknungszeit beträgt zumindest mehrere Tage bis Wochen. Das Öl trocknet durch einen Oxidationsprozess an Luft, wobei eine Vernetzung der ungesättigten Fettsäureketten eintritt (Polymerisation). Im Anschluss daran kann ein so genannter *Firnis* aufgetragen werden. Dabei kommen in Terpentinöl oder Ethanol gelöste Naturharze (Dammar oder Mastix) zum Einsatz. Der Firnis dient einerseits dazu, die optische Wirkung des Gemäldes dahingehend zu modifizieren, dass die Farben kontrastreicher und gesättigter erscheinen, was auch zu einer räumlicheren Wahrnehmung beiträgt. Andererseits ist der Firnis auch als Schutzschicht für die Malschicht anzusehen, der das Bild vor schädlichen Umwelteinflüssen (Feuchtigkeit, Schadgase etc.) bewahrt.<sup>80</sup> Weiters soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Trocknungszeit durch die katalytische Wirkung von Metallionen von Pigmenten

---

<sup>78</sup> Lit. [4], Seite 167 ff.

<sup>79</sup> Lit. [4], Seite 176

<sup>80</sup> Lit. [4], Seite 195

beschleunigt wird, Beispiele dafür sind  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$ . Geringe Mengen katalytisch wirksamer Pigmente wie Bleiweiß wurden in der Vergangenheit deshalb oft generell als Sikkativ (Trocknungsbeschleuniger) zugesetzt.

Als Beispiel für die Anwendung der Methodenkombination RFA mit r-UV/Vis/NIR und r-FTIR bei der Untersuchung von Ölgemälden sei ein Werk des österreichischen Künstlers Alfons Walde (1891-1958) angeführt (Abb. 64). Er war und ist vor allem durch seine Bilder von Landschaften und Szenen aus dem bäuerlichen Leben berühmt.



Abb. 64: Das Ölgemälde auf Leinwand von Alfons Walde zeigt eine Szene aus dem bäuerlichen Leben. Die Malschicht ist relativ dick und es wurde kein Firnis aufgetragen. Die Messpunkte werden durch die weißen Pfeilspitzen angezeigt.

Ziel der Untersuchungen war es, die für das Gemälde verwendeten Materialien zerstörungsfrei zu bestimmen und vor allem auch die Anwendbarkeit des selbstgebauten r-UV/Vis/NIR-Messsystems mit dem xy-Positionierrahmen zu prüfen.

Wie auf Abb. 65 gezeigt wird, ist es oft aufgrund der verwendeten Zierrahmen unmöglich, r-FTIR-Messungen mit dem Gerät Alpha der Fa. Bruker Optics im Randbereich durchzuführen.



Abb. 65: r-FTIR-Untersuchung eines Ölgemäldes von Alfons Walde auf einer Staffelei. Das Messinstrument ist auf einem robusten Studiostativ montiert. Der Zierrahmen verhindert Messungen im Randbereich.

Wie eingangs erwähnt, sind Ölgemälde oftmals gefirnisst, was bei diesem Objekt nicht zutraf. Es stand somit einer Analyse mittels r-FTIR nichts im Wege. Obwohl die Oberfläche relativ starken Glanz zeigte, was bei der r-FTIR-Analyse von Vorteil ist, war es aufgrund der pastosen Malerei und der daraus resultierenden Unebenheiten und mehreren Millimeter hohen Erhebungen nicht leicht, r-FTIR-Spektren mit zufriedenstellender Intensität zu erhalten. Dies war darauf zurückzuführen, dass ein Teil des auf die Oberfläche treffenden Messstrahls (4 mm Durchmesser) nicht in die Richtung zum Detektor reflektiert wurde. Dieses Problem fiel bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse meist nicht so sehr ins Gewicht, da mit einem Messstrahldurchmesser von ca. 1,5 mm gearbeitet werden konnte und es einfacher ist, eine ebenso große relativ

ebene Stelle für die Analyse zu finden. Wenn es die Umstände erlaubten, wurde auf den Kollimator verzichtet, um bei einem Messstrahldurchmesser von 3 mm kürzere Messzeiten zu ermöglichen. Mit Kollimator wurden 3 Scans a 400 ms (gesamt 1,2 s) für ein Spektrum aufgenommen, ohne Kollimator 20 Scans a 6 ms (gesamt 120 ms). Bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse wurde der Weißstandard der Fa. J&M (Aalen, Deutschland) als Weißbezug verwendet.

Im Falle der r-FTIR-Untersuchungen wurden hauptsächlich die Absorptionsindex-Spektren (KKT-Spektren) und die IRUG-Datenbank für die Identifizierung verwendet, da die Aquarellfarben-Reflexionsdatenbanken sich hinsichtlich des Bindemittels und anderer Eigenschaften (Größe und Morphologie der Pigmente etc.) zu stark unterschieden und eine sichere Identifizierung nach mehreren Versuchen nicht Erfolg versprechend erschien. Die Reflexionsspektren wurden in einigen Fällen jedoch ebenfalls mit den Transmissionsspektren der IRUG-Datenbank verglichen, da vor allem im Bereich von ca. 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  immer wieder Banden mit ähnlichem Verlauf und bei gleicher Wellenzahl wie in Transmissionsspektren auftraten. Ein Beispiel dafür waren die O-H Banden von Kaolin. Zur besseren Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Spektrentypen wurde die Intensität der Referenzspektren bei Bedarf mathematisch angepasst.

Bei der r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie spielen die oben genannten Einflüsse keine so große Rolle, da die unterschiedlichen Bindemittel einerseits fast farblos sind und andererseits die Wellenlängen der verwendeten Strahlung üblicherweise klein im Vergleich zur Partikelgröße sind. Durch die verwendete Messgeometrie ( $0^\circ/45^\circ$ ) wird weiters auch der Anteil der regulären Reflexion (Glanz) minimiert, welcher gerade bei Ölfarben vergleichsweise stark ausfallen kann und die Qualität der erhaltenen Spektren beträchtlich verringern würde. Generell war an allen Messpunkten eine im Vergleich zum Weißstandard relativ schwache Reflexion zu beobachten.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass der Künstler vor allem traditionelle Malmittel verwendete. Tab. 4 zeigt die bei der Untersuchung erzielten Ergebnisse, aufgeschlüsselt nach den angewendeten Methoden.

Tab. 4: Zusammenfassung der in dem Gemälde von A. Walde (Abb. 64) nachgewiesenen Materialien

Materialien										
	Öl	Titanweiß	Zinkweiß	Kaolin	Quarz	Ultramarin	Cadmiumrot	Eisenoxidrot	Umbra	Beinschwarz
r-UV/Vis/NIR		x	x			x	x	x		
r-FTIR	x			x	x	x				x
RFA		x	x				x	x	x	

Bei allen Messpunkten konnten sowohl Öl als Bindemittel, sowie Titanweiß (TiO<sub>2</sub>) und Zinkweiß (ZnO) nachgewiesen werden. Die Identifizierung von Öl erfolgte mittels r-FTIR anhand der C-H-Streckschwingungen bei 2923 und 2853 cm<sup>-1</sup>, sowie der C-O-Streckschwingung bei 1743 cm<sup>-1</sup>. Wie schon der optische Eindruck nahelegte, wurden die verwendeten Pigmente mit Weiß vermischt.

Bei den identifizierten Farbmitteln handelte es sich um Ultramarin (Na<sub>8...10</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>2...4</sub>), Cadmiumrot (Cd(S,Se)), Eisenoxidrot (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hämatit), brauner Ocker (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \* n H<sub>2</sub>O), Umbra (MnO<sub>2</sub>-haltiges Eisenoxidpigment) und Beinschwarz (C, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)). Bei fast allen Messpunkten konnte Kaolin identifiziert werden, was maltechnisch als Füllstoff (Extender) einzustufen ist.

Im Folgenden sind die Ergebnisse an den einzelnen Messpunkten im Detail dargestellt und kommentiert:

## Messpunkt 1\_blaue

RFA: Zn, Ti und Fe.

Sowohl mit r-FTIR (Abb. 66), als auch mit r-UV/Vis/NIR (Abb. 67) wurde Ultramarin nachgewiesen.

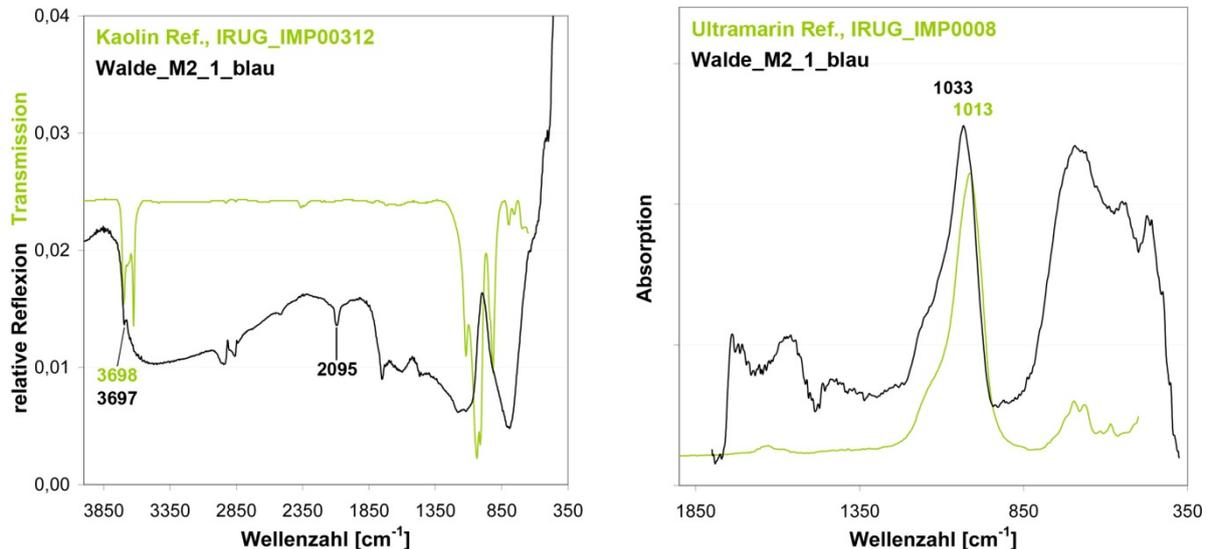


Abb. 66: Nachweis von Ultramarin mittels r-FTIR durch die charakteristische asymmetrische Si-O-Streckschwingung im Bereich von  $1200-900\text{ cm}^{-1}$  im KKT-Spektrum (rechts). Weiters ergaben sich aus dem Reflexionsspektrum (links) Hinweise auf Kaolin und eventuell Preußischblau.

Im KKT-Spektrum erscheint das Maximum der asymmetrischen Si-O-Streckschwingung bei  $1033\text{ cm}^{-1}$  und somit verschoben zum Referenzspektrum. Dies konnte auch bei anderen Untersuchungen festgestellt werden (Anhang 2). Die übrigen Banden von Ultramarin werden von der starken Reststrahlenbande von Titanweiß unterhalb von  $850\text{ cm}^{-1}$  überdeckt.

Die kleine r-FTIR-Bande bei  $3697\text{ cm}^{-1}$  stammt sehr wahrscheinlich von Kaolin, welches einer der Ausgangsstoffe bei der Herstellung von synthetischem Ultramarin ist (siehe jedoch auch bei MP3\_braun). Die r-FTIR-Bande bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  könnte auf einen geringen Gehalt an Preußischblau hinweisen, ebenso die RFA-Detektion von Fe, jedoch ist von der im Reflexions-Referenzspektrum üblicherweise starken Bande bei  $496\text{ cm}^{-1}$  nichts zu sehen. Aufgrund des Fehlens der für Preußischblau typischen Absorption im roten- und NIR-Wellenlängenbereich ist es ebenfalls wenig wahrscheinlich, dass dieses Pigment tatsächlich vorhanden ist. Außerdem konnte die Bande bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  auch noch bei einigen Reflexionsspektren von anderen Messpunkten detektiert werden, bei denen Preußischblau eher auszuschließen war, z.B. Messpunkt 4\_rot. Die Ursache für diese Bande verbleibt somit unklar.

Die r-UV/Vis/NIR-Analyse bestätigte den Nachweis von Ultramarin und weiters noch mit RFA identifiziertes Titanweiß und Zinkweiß, wenngleich letzteres nur als kleine Schulter in der 1. Ableitung des Spektrums zu sehen ist.

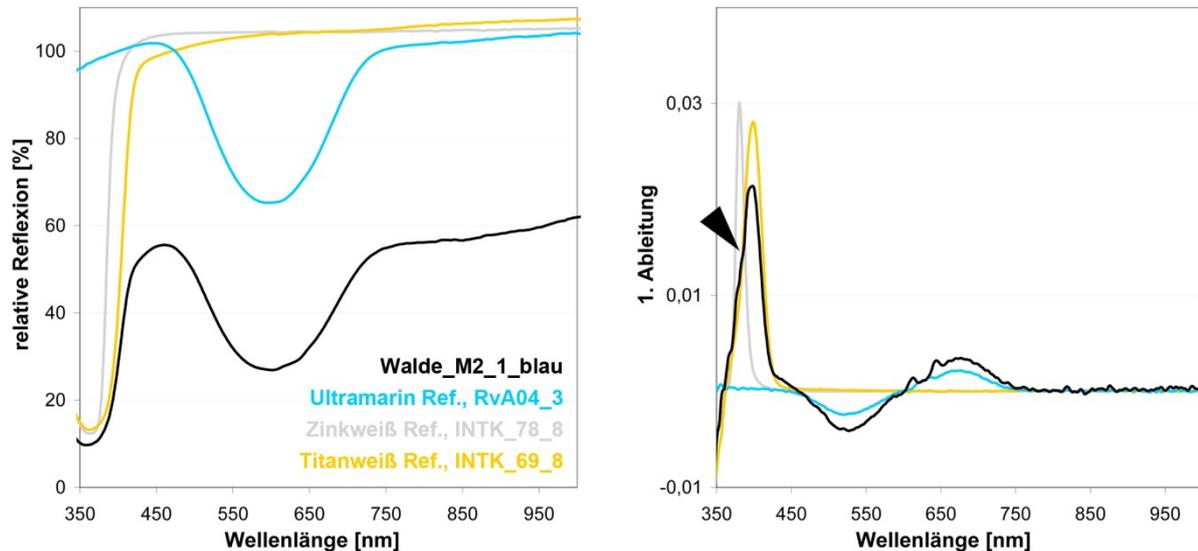


Abb. 67: Nachweis von Ultramarin und Titanweiß mittels r-UV/Vis/NIR. Zusätzlich deutet die kleine Schulter (siehe schwarze Pfeilspitze) bei ca. 380 nm auf einen Zinkweißgehalt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Höhe des Zinkweißpeaks in der 1. Ableitung auf 50% der tatsächlichen Höhe herunterskaliert.

### Messpunkt 2\_dunkelblau

RFA: Zn, Ti und Fe.

Wie bei Messpunkt 1 konnte mit r-FTIR und mit r-UV/Vis/NIR Ultramarin nachgewiesen werden. Der Nachweis eines schwarzen Farbmittels gelang an dieser Stelle nicht.

### Messpunkt 3\_braun

RFA: Fe, Cr, Zn, Ti und Mn. Der Nachweis von Fe und Mn spricht dafür, dass an dieser Stelle brauner Ocker oder Umbra verwendet wurde.

Im Falle der r-UV/Vis/NIR-Analyse konnte keine Übereinstimmung mit Datenbankspektren gefunden werden. Dies zeigt einmal mehr die Schwierigkeiten bei der Identifizierung von Erdpigmenten.

Neben Öl konnte auch noch Kaolin und Quarz mittels r-FTIR nachgewiesen werden (Abb. 68, links). Während die KKT bei einigen starken Banden (1035, 1009 und 915  $\text{cm}^{-1}$ ) eine hervorragende Übereinstimmung mit der IRUG-Referenz Kaolin\_IMP00312 lieferte, war dies bei den O-H-Schwingungen, im Transmissions-

Referenzspektrum bei 3696 und 3621  $\text{cm}^{-1}$  nicht der Fall. Diese stimmen im Reflexionsspektrum wie schon bei Messpunkt 1\_blaue jedoch relativ gut mit der Transmissions-Referenz überein (Abb. 68, rechts), was auf einen hohen Anteil von diffuser Reflexion in diesem Bereich hindeutet.<sup>81</sup> Diese Charakteristik von Kaolin war auch schon bei den Aquarell-Referenzen beobachtet worden und scheint somit unabhängig von der Matrix (Öl vs. Gummi arabicum) aufzutreten. Während es sich bei Kaolin wahrscheinlich um einen Füllstoff handelt, ist Quarz eher als silicatischer Bestandteil des Erdpigmentes anzusehen.

Weiters legt die schwache Bande im Reflexionsspektrum bei 2014  $\text{cm}^{-1}$  nahe, dass etwas Beinschwarz zugemischt wurde (siehe Messpunkt 9\_schwarz). Die durchgeführten Analysen ergaben keine näheren Informationen zur Herkunft des mittels RFA detektierten Cr.

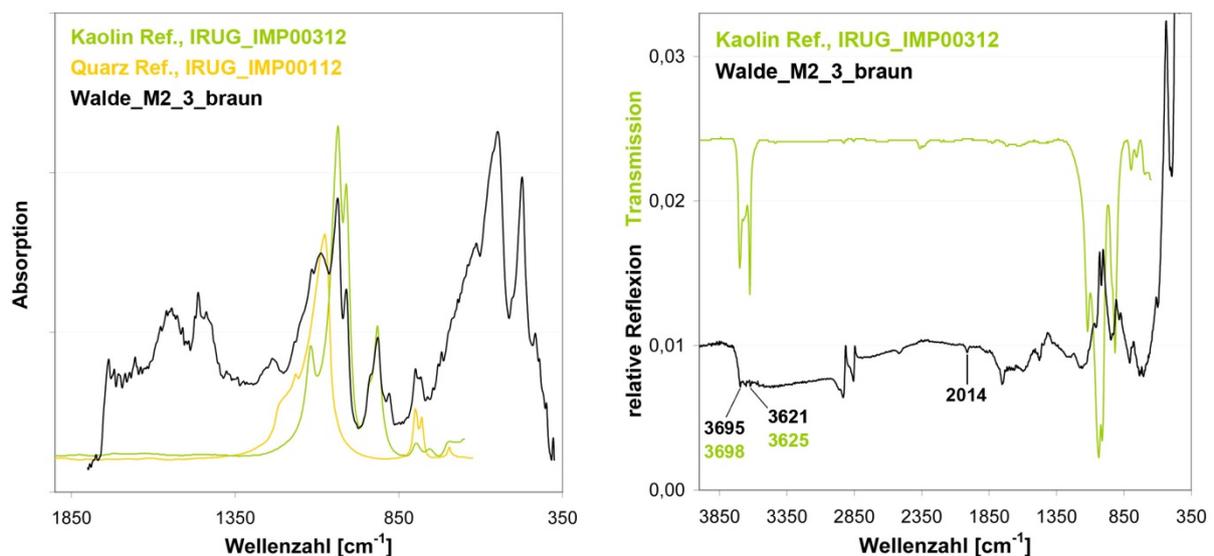


Abb. 68: Nachweis von Kaolin und Quarz mittels r-FTIR. Die KKT lieferte (im Fingerprintbereich) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Datenbankspektren (links). Die kleine Bande bei 2014  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf einen geringen Beinschwarzgehalt hin.

#### Messpunkt 4\_rot

RFA: Fe, Zn, Ti, Se und Cd. Als rotes Farbmittel konnte somit an diesem Messpunkt Cadmiumrot ( $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ ) nachgewiesen werden.

Dieses Pigment zeigt keine Absorption im MIR-Bereich, jedoch konnte mittels r-FTIR wiederum Kaolin nachgewiesen werden. Die bei Messpunkt 1\_blaue beschriebene Bande bei 2095  $\text{cm}^{-1}$  war an diesem Messpunkt noch deutlicher ausgeprägt, jedoch

<sup>81</sup> Lit. [43], Seite 349

deutet auch hier nichts auf die Anwesenheit von Preußischblau hin. Je nach S- und Se-Gehalt des Cadmiumrots können unterschiedliche Farbtöne von orange bis dunkelrot erzielt werden.<sup>82</sup> Dies hat zur Folge, dass keine sichere Identifizierung mittels r-UV/Vis/NIR möglich ist, jedoch konnte beim vorliegenden Messpunkt durch Vergleich mit verschiedenen Cadmiumrotpigmenten die beste Übereinstimmung mit der Referenz Cadmiumrot Kremer Nr. 21120 festgestellt werden (Abb. 69), was für eine gleichartige Zusammensetzung spricht. Somit wäre es prinzipiell möglich, durch nicht zerstörungsfreie Analysen an Referenzmaterialien auf die Zusammensetzung von Materialien auf Objekten zu schließen. Im vorliegenden Fall wurden jedoch keine weiteren Analysen an den Referenzmaterialien vorgenommen. Der flache Verlauf des r-UV/Vis/NIR-Spektrums deutet darauf hin, dass auch ein Schwarzpigment an dem Messpunkt vorliegt.

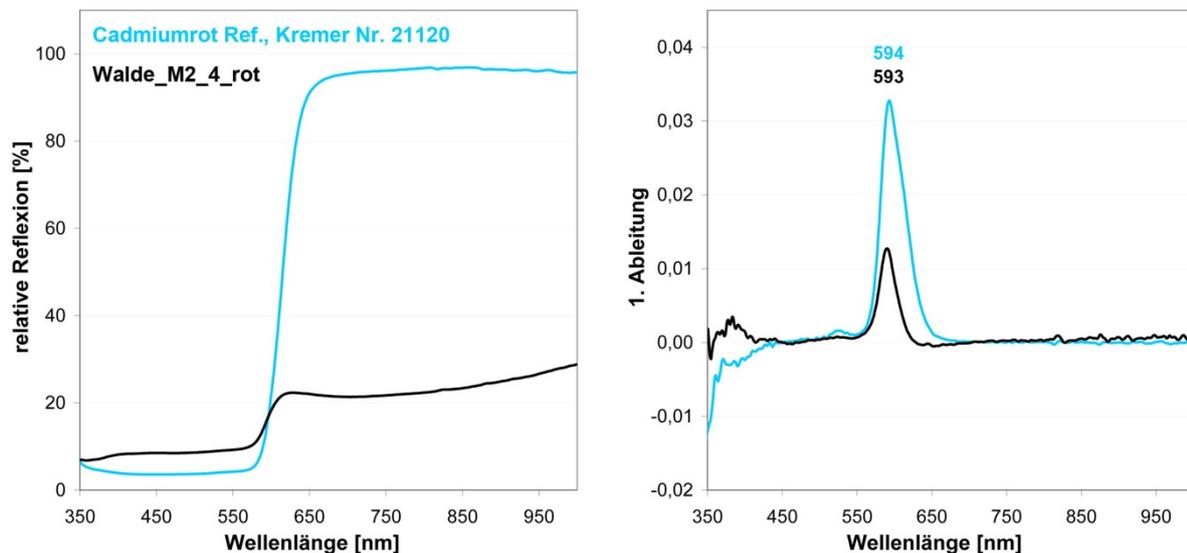


Abb. 69: Für das mit RFA detektierte Cadmiumrot (Cd(S,Se)) konnte eine entsprechende r-UV/Vis/NIR-Referenz auf der Farbkarte „Cadmium Pigmente“ der Firma Kremer gefunden werden. Daraus kann auf eine ähnliche chemische Beschaffenheit (Verhältnis von S zu Se) geschlossen werden.

### Messpunkt 5\_weiß

RFA: Zn und Ti.

Der RFA-Nachweis von Titanweiß und Zinkweiß konnte mittels r-UV/Vis/NIR bestätigt werden, wobei, wie auch bei Messpunkt 1\_blaue, nur eine kleine Schulter in der 1. Ableitung des Spektrums zu sehen ist.

<sup>82</sup> Lit. [4], Seite 65 und Lit. [7], Seite 347

Bei der r-FTIR-Analyse zeigte sich eine relativ uncharakteristische, breite Absorptionsbande unterhalb von  $800\text{ cm}^{-1}$ , die auf Titanweiß zurückzuführen ist; weiters konnte noch Kaolin identifiziert werden.

### Messpunkt 6\_grünbraun

RFA: Cr, Fe, Mn, Zn und Ti.

Auch hier war die mit den für diese Arbeit verwendeten Referenzmaterialien nicht zuordenbare r-FTIR-Bande bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  deutlich erkennbar. Weiters wurde noch Kaolin identifiziert. Die schwache Bande im Reflexionsspektrum bei  $2014\text{ cm}^{-1}$  lässt den Schluss zu, dass etwas Beinschwarz zugemischt wurde.

Bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse konnte keine Übereinstimmung mit Datenbankspektren gefunden werden.

### Messpunkt 7\_rot

RFA: Ca, Fe, Zn und Ti.

In Übereinstimmung mit dem RFA-Befund zeigte die r-UV/Vis/NIR-Analyse deutlich, dass der Künstler für diesen Farbbereich Eisenoxidrot verwendet hat; die beste Übereinstimmung bestand zum Referenzspektrum von Terra di Pozzuoli aus der Datenbank von H. Piening (Abb. 70). Bei der r-FTIR-Analyse konnte wiederum neben Öl auch Kaolin nachgewiesen werden.

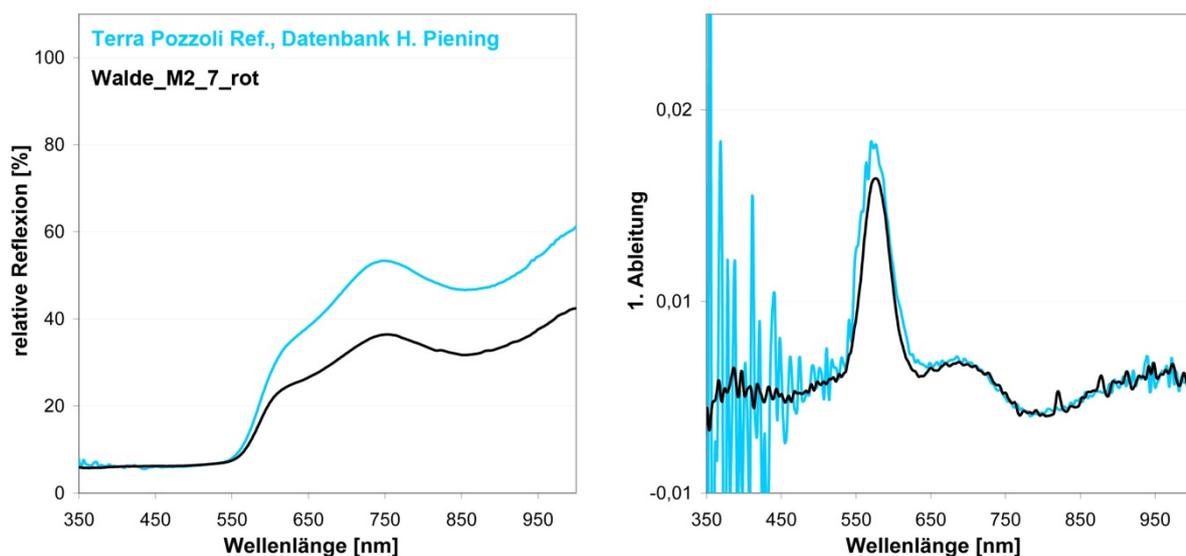


Abb. 70: r-UV/Vis/NIR-Nachweis eines roten eisenoxidhaltigen Pigmentes. Die beste Übereinstimmung bestand mit Terra Pozzuoli aus der Datenbank von H. Piening.

## Messpunkt 8\_hellbraun

RFA: Fe, Cr, Zn, Ti und Mn. Im Vergleich zu Messpunkt 3\_braun wurde mehr Zn und Ti, sowie weniger Fe, Cr und Mn nachgewiesen, was darauf hinweist, dass es sich um das gleiche Farbmittel handelt, jedoch ausgemischt mit einer größeren Menge Weiß.

Die r-FTIR-Spektren der beiden Messpunkte sind fast identisch und zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden von Kaolin und Öl, weiters deutet eine kleine Bande ( $2014\text{ cm}^{-1}$ ) auf einen Gehalt an Beinschwarz.

Bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse zeigte sich ein ähnlicher Kurvenverlauf wie bei einigen braunen Erdpigmenten aus der Datenbank von H. Piening, z.B. ölgebundene Umbra (Dörnerinstitut), wie in Abb. 71 zu sehen ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich auch hierbei um einen braunen Ocker oder Umbra handelt. Insgesamt war auch hier die Reflexion im Vergleich zum Weißstandard eher gering.

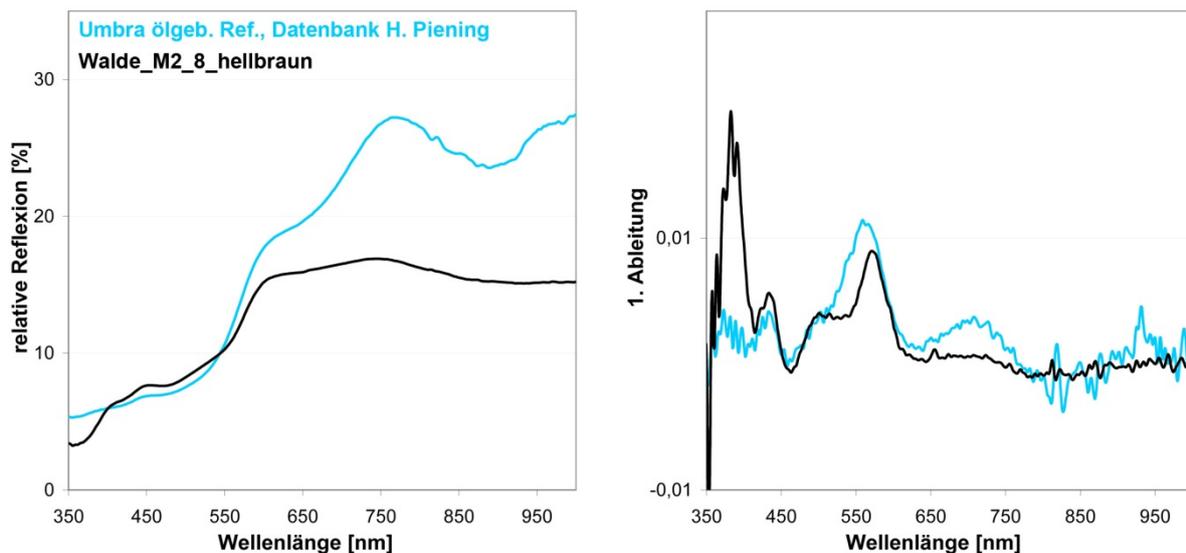


Abb. 71: Bei MP 8 konnte nur eine mäßige Übereinstimmung zu r-UV/Vis/NIR-Datenbankspektren erzielt werden, am ähnlichsten war eine Umbra Referenz aus der Datenbank von H. Piening. Dies zeigt wieder einmal, dass aufgrund sehr variabler Farbtöne der Erdpigmente eine sichere Identifizierung meist nicht möglich ist.

## Messpunkt 9\_schwarz

RFA: Ca, Fe, Cr, Zn und Ti.

Bei der durchgeführten r-FTIR-Analyse konnte eindeutig Beinschwarz nachgewiesen werden. Neben der stärksten Bande bei  $1035\text{ cm}^{-1}$  ist die schwache Bande bei  $2016\text{ cm}^{-1}$  von besonders hohem diagnostischem Wert, da nur wenige Materialien in diesem Bereich absorbieren. Die kleine Bande erscheint dabei im Reflexionsspek-

trum wie in einem Transmissionsspektrum (Abb. 72, links); bei der KKT wird diese Bande deformiert und sieht aus wie ihre 1. Ableitung (Abb. 72 rechts). Das KKT-Spektrum im Fingerprintbereich hingegen zeigte sehr hohe Ähnlichkeit zur IRUG-Referenz Beinschwarz\_IMP00295. Beinschwarz wird durch Verkohlen von tierischen Knochen hergestellt. Die charakteristischen Absorptionsbanden werden durch den Hydroxylapatitgehalt ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) des Farbmittels verursacht, wobei das Knochenmineral auch einen signifikanten Gehalt an Carbonat aufweist.<sup>83</sup> Aufgrund der starken Absorption im gesamten UV/Vis/NIR-Bereich konnten keine entsprechenden auswertbaren Spektren erhalten werden.

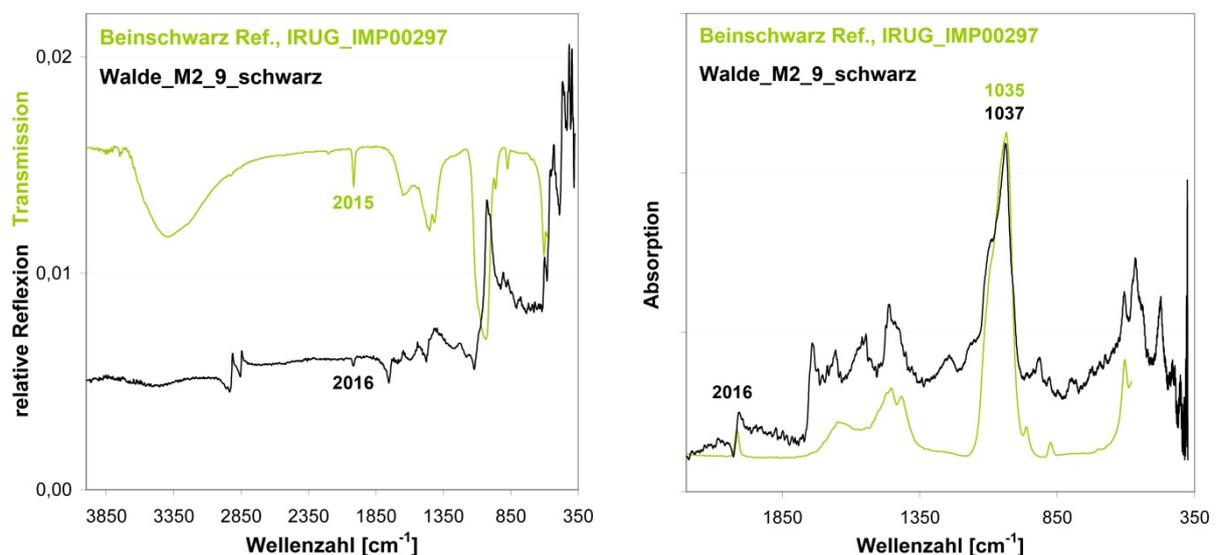


Abb. 72: Bei MP 9 konnte eindeutig Beinschwarz mittels r-FTIR nachgewiesen werden. Die KKT lieferte im Fingerprintbereich Ergebnisse, die in sehr guter Übereinstimmung mit der in Transmission gemessenen Referenz waren. Die diagnostisch wertvolle Bande bei  $2016\text{ cm}^{-1}$  wird allerdings durch die KKT deformiert, erscheint aber im Reflexionsspektrum gleich wie in einem Transmissionsspektrum und kann somit direkt ausgewertet werden.

### Messpunkt 10\_hellbeige

An dieser Stelle wurden fast gleichartige Ergebnisse wie bei Messpunkt 5\_weiß erzielt. Als einziger Unterschied konnte mittels RFA etwas mehr Fe festgestellt werden, was wahrscheinlich auf ein Ockerpigment schließen lässt.

<sup>83</sup> Lit. [6], Seite 90 und 196

Zusammenfassend kann auch in diesem Falle gesagt werden, dass durch den Einsatz der komplementären Methoden RFA, r-UV/Vis/NIR und r-FTIR der zerstörungsfreie Nachweis der wichtigsten Malmaterialien auf diesem Objekt möglich war. Bei den r-FTIR-Untersuchungen zeigte sich, wie auch schon bei den Aquarellbildern, dass die Kramers-Kronig-Transformation oftmals gute Ergebnisse nur im Fingerprintbereich unterhalb von ca.  $1800\text{ cm}^{-1}$  liefert. Bei höheren Wellenzahlen erschienen die Banden in den Reflexionsspektren eher wie bei Transmissionsspektren. Wurde eine Transformation in diesem Bereich durchgeführt, resultierten daraus oft asymmetrische Banden, was auf einen Beitrag von diffus reflektierter Strahlung in diesem Wellenlängenbereich schließen lässt.<sup>84</sup> Die Auswertung dieses Bereiches erfolgte deshalb zweckmäßigerweise durch Vergleich mit Transmissions-Referenzspektren. Diese Untersuchungen zeigten jedoch einmal mehr auf, dass der Nachweis von Pigmenten, die einatomige Ionen als farbgebenden Bestandteil enthalten (Ocker, Umbra, Cadmiumrot), mittels r-FTIR nicht möglich ist.

Bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse ist als Schwachpunkt zu erwähnen, dass gerade auch bei den vorher genannten Pigmenten entweder mehrdeutige Spektren erhalten wurden (Cadmiumrot), die mit verschiedenen Referenzen relativ gut übereinstimmten, oder passendes Referenzmaterial nicht verfügbar war (Ocker, Umbra). Ebenfalls von Nachteil war der Umstand, dass bei der r-UV/Vis/NIR-Messung dunkler Farbpartien bei denen Schwarz beigemischt wurde, die charakteristischen spektralen Merkmale weniger deutlich erschienen. In diesen Fällen bewährte sich die Betrachtung der 1. Ableitung der Spektren.

---

<sup>84</sup> Lit. [43], Seite 281 und 349

## 6.4. Graphische Objekte, spätes 20. Jahrhundert

Im Laufe des 20. Jahrhunderts fanden weitreichende materielle Veränderungen im Bereich der Malerei und Grafik statt. Anfangs durch die Einführung synthetischer organischer Pigmente und ab den späten 30er Jahren durch die Verfügbarkeit synthetischer polymerer Bindemittel, wie beispielsweise der Acrylate (Seite 17). Vor allem ab den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts war eine große Experimentierfreudigkeit der Kunstschaffenden zu beobachten, wobei eine Vielfalt an Materialien in bisher noch nie dagewesener Art und Weise miteinander kombiniert wurde. Aufgrund dieser großen Vielfalt kann an dieser Stelle keine umfassende, sondern nur eine partielle Besprechung stattfinden.

Die in dieser Arbeit untersuchten graphischen Objekte stammten vom zeitgenössischen österreichischen Künstler Franz West (1947-2012) und wurden in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts angefertigt. Als Bildträger verwendete er dabei einzelne Blätter aus Zeitschriften, wobei es sich um Erzeugnisse aus den Bereichen Lifestyle, Mode und Erwachsenenunterhaltung handelte. Diese wurden stellenweise mit Acryl- oder Alkydfarben, sowie Farben auf Basis von Polyvinylacetat partiell übermalt. Der Künstler verzichtete darauf, die Objekte mit einem Firnis zu versehen.

Die Objekte wurden mittels zerstörungsfreier RFA und r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie untersucht, weiters konnten kleine Proben für die FTIR-Mikroskopie entnommen werden, die zusätzlich mittels r-UV/Vis/NIR-Mikroskopie untersucht wurden. Die entsprechenden Messsysteme sind in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben. Für die RFA wurde das Messinstrument auf einem stabilen Studiostativ (Studiomatic II, Linhof, München) montiert, wobei die Objekte auf einem Tisch liegend von oben gemessen wurden. Für die r-UV/Vis/NIR-Analyse wurden die Objekte mit Textilgummibändern im xy-Positioniersystem befestigt (Abb. 73).

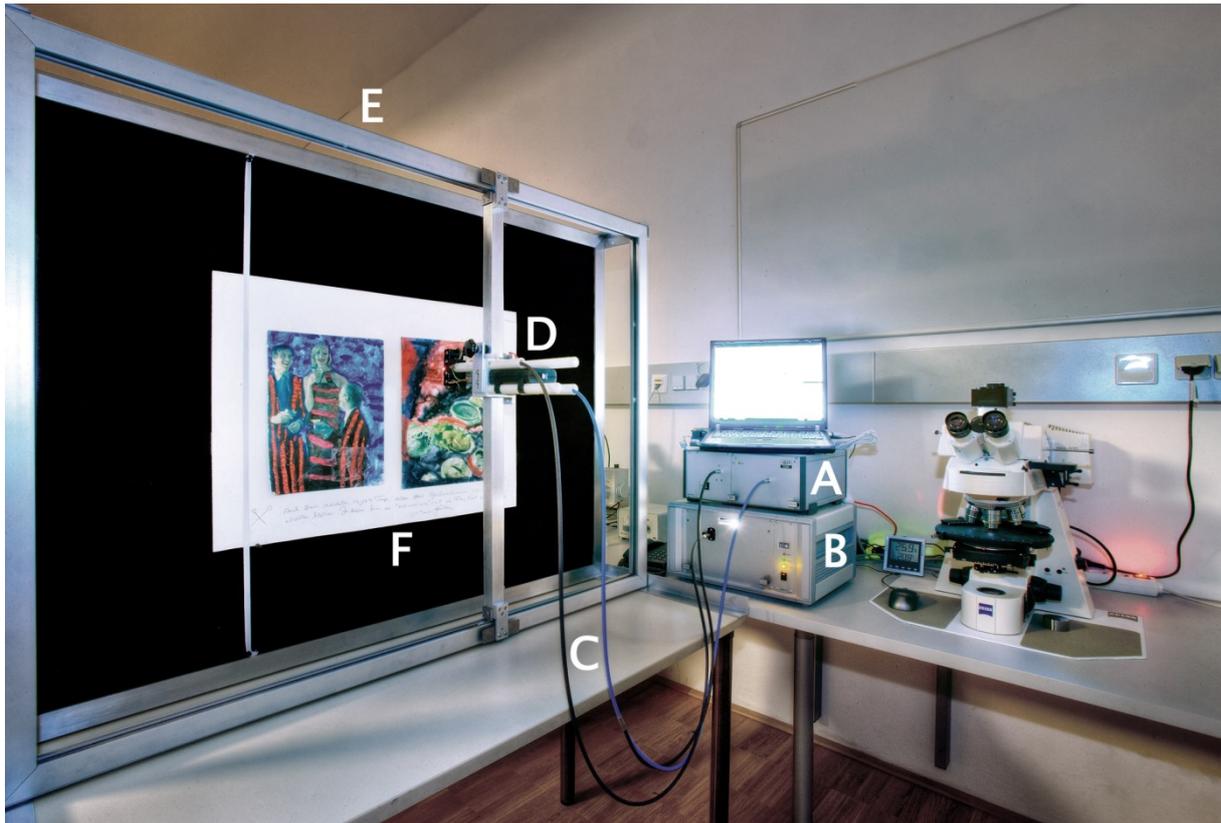


Abb. 73: r-UV/Vis/NIR-Messung von Objekten, die dem österreichischen Künstler Franz West (1947-2012) zugeschrieben werden. Neben den Objekten sind weiters zu sehen: das Spektrometer (A), der Monochromator (Lichtquelle, B), die faseroptischen Lichtleiter (C), der Messkopf (D), der Aluminiumxy-Positionierahmen (E) und die mit schwarzem Velours bespannte Sperrholzplatte (F).

Bei den r-UV/Vis/NIR-Messungen wurden jeweils 3 Scans a 400 ms für ein Spektrum im vollen nutzbaren Spektralbereich (302-1147 nm) aufgenommen, bei den zusätzlich an den Proben für die FTIR-Mikroskopie durchgeführten UV/Vis/NIR-mikroskopischen Messungen (Kapitel 4.2) 20 Scans a 45 ms für ein Spektrum im Bereich von 350-800 nm.

Bei zwei Objekten wurden überdies zerstörungsfreie r-FTIR-Messungen gemäß Kapitel 4.3 durchgeführt, die davon erhaltenen Resultate sowie ein Vergleich zu den FTIR-Mikroskopie-Ergebnissen wurden publiziert und sind in Anhang 2 zu finden. An dieser Stelle sei nur erwähnt, dass sich mittels zerstörungsfreier r-FTIR-Spektroskopie nahezu gleichwertige Informationen wie durch die Untersuchung von entnommenen Proben mittels FTIR-Mikroskopie erhalten lassen. Dies gilt insbesondere für die Auswertung des Fingerprintbereiches der durch Kramers-Kronig-Transformation erhaltenen Absorptionsindex-Spektren. Weiters war, im Gegensatz zu den im vorigen Kapitel vorgestellten Ölgemälden, die komplette Fläche

der Objekte für die r-FTIR-Untersuchungen zugänglich, da die Objekte nicht gerahmt waren.

Da die Publikation (Anhang 2) keine Resultate der r-UV/Vis/NIR-Untersuchungen enthält, werden dafür im Folgenden einige ausgesuchte Ergebnisse, welche am Objekt mit der Inv. Nr. DN4956 (Franz West Archiv Wien) erzielt werden konnten, dargelegt. Das in Abb. 74 gezeigte Objekt ist ohne Titel und misst 27,5 x 21 cm. Es wurden insgesamt 17 RFA-, 24 r-UV/Vis/NIR-, 6 FTIR-Mikroskopie- und 6 r-FTIR-Messpunkte ausgewählt. Die Probenahme für die FTIR-Mikroskopie wurde an Stellen vorgenommen, bei denen es schon zur Ablösung kleiner Malschichtfragmente gekommen war. Wie sich durch die FTIR-Analysen herausstellte, war dies höchstwahrscheinlich auf einen sehr geringen Bindemittelanteil zurückzuführen.

Die mittels FTIR-Mikroskopie und r-FTIR identifizierten synthetischen organischen Pigmente (Pigment Red 4, Pigment Yellow 3) konnten zusätzlich anhand von Farbkarten und Referenzmaterialien aus der Materialsammlung des INTK (Kapitel 5.4) mittels r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie identifiziert werden. Da organische Pigmente prinzipiell nicht mit RFA identifiziert werden können, trug der zusätzliche Nachweis mittels r-UV/Vis/NIR wesentlich zur Zuverlässigkeit der Ergebnisse bei.



Abb. 74: Objekt DN4956, das dem österreichischen Künstler Franz West (1947-2012) zugeschrieben wird. Eingezeichnet sind die Messpunkte der RFA (gelb, detektierte Elemente angeführt), r-FTIR und FTIR-Mikroskopie (rot, nachgewiesene Verbindungen angeführt) sowie r-UV/Vis/NIR-Analyse (grün).

C.I. Pigment Red 4 wurde gemeinsam mit Calcit ( $\text{CaCO}_3$ , Verschnittmittel) in den roten Farbpartien (Messpunkt FTIR 1) mittels FTIR nachgewiesen. Es handelt sich dabei um ein chloriertes und nitriertes  $\beta$ -Naphthol-Pigment, das seit 1907 bekannt ist.<sup>85</sup> Ein Aufstrich dieses Pigment war in einer Farbkarte der Firma ICI (Abb. 30) unter dem Namen Monolite Fast Red GS vorhanden und konnte nach Identifizierung mittels r-FTIR als Referenzmaterial verwendet werden. In Abb. 75 (r-UV/Vis/NIR-Spektren eines roten Messpunktes und der Referenz) ist klar zu erkennen, dass es sich in beiden Fällen um die gleichen Materialien handelt.

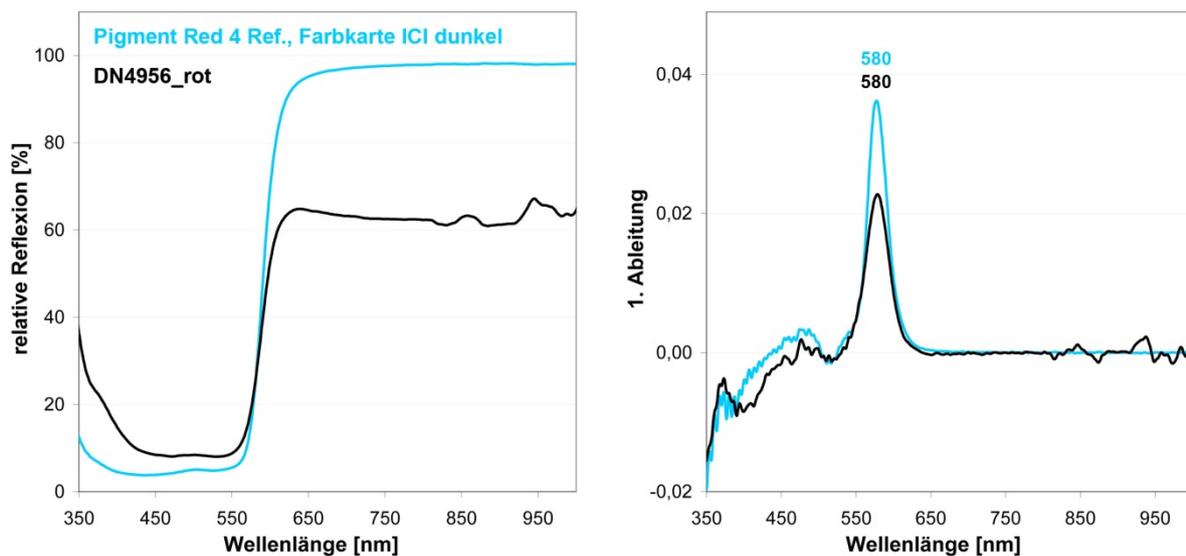


Abb. 75: r-UV/Vis/NIR-Nachweis von Pigment Red 4 in einem roten Farbbereich in dem Objekt DN4956 (Abb. 74). Der flachere Verlauf des Spektrums vom Messpunkt ist auf die unterschiedliche Oberflächencharakteristik (relativ rau) des Objektes im Vergleich zum Farbausstrich (glatt, leichter Glanz) zurückzuführen.

C.I. Pigment Yellow 3 wurde gemeinsam mit Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ , Verschnittmittel) in gelben (Messpunkt 2) und grünen (Messpunkt 4) Farbpartien mittels FTIR nachgewiesen, wobei im Falle von MP 4 zusätzlich noch Calcit zugemischt war. Das Pigment gehört zur Klasse der chlorierten und nitrierten Monoazogelbpigmente und ist seit 1912 bekannt.<sup>86</sup> In der Farbkarte der Firma ICI (Abb. 30) konnte es mittels r-FTIR nachgewiesen werden und trägt dort den Namen Monolite Fast Yellow 10GS.

In den grünen Farbpartien konnte mit keiner der angewendeten Methoden eine notwendigerweise vorhandene blaue Komponente identifiziert werden, jedoch zeigte die r-UV/Vis/NIR-Analyse, dass diese nicht mit den für die blauen oder türkisen

<sup>85</sup> Lit. [51], Seite 48

<sup>86</sup> Lit. [51], Seite 45

Farbbereiche verwendeten Materialien übereinstimmt. Wie in Abb. 76 deutlich zu sehen ist, zeigen die r-UV/Vis/NIR-Spektren eines gelben und grünen Farbbereiches eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum von C.I. Pigment Yellow 3 auf der Farbkarte.

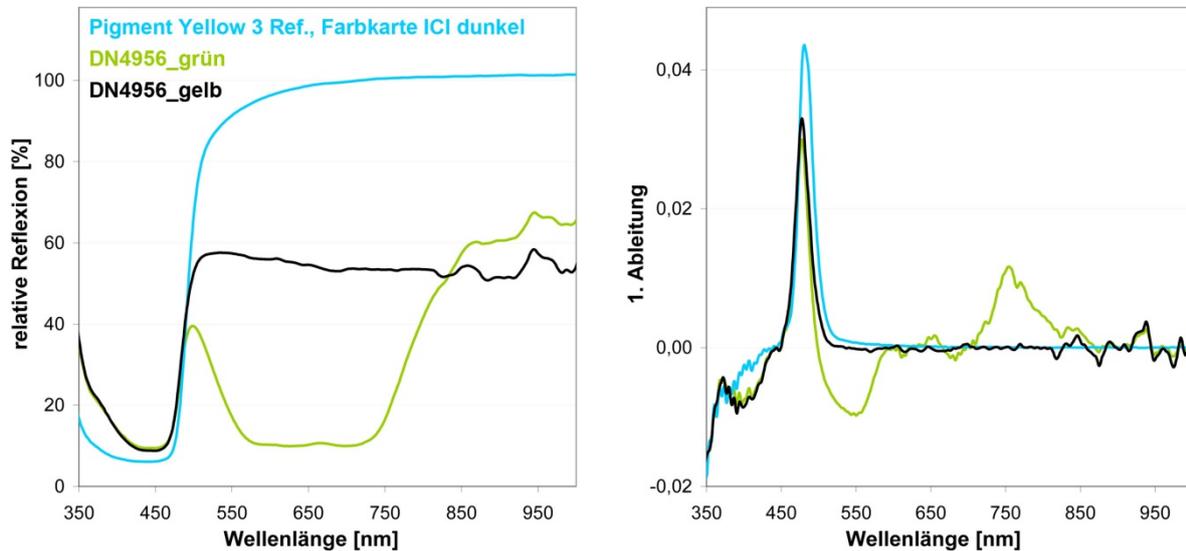


Abb. 76: r-UV/Vis/NIR-Nachweis von C.I. Pigment Yellow 3 in einem gelben und grünen Farbbereich im Objekt DN4956. Im Grün konnte die blaue Komponente nicht identifiziert werden.

In den weißen Farbpartien konnte das mittels RFA nachgewiesene Titanweiß ( $\text{TiO}_2$ ) durch die r-UV/Vis/NIR-Analyse bestätigt werden (Abb. 77). Am selben Messpunkt wurden mittels FTIR-Mikroskopie zusätzlich Kaolin, Calcit und ein Acrylat-Bindemittel gefunden.

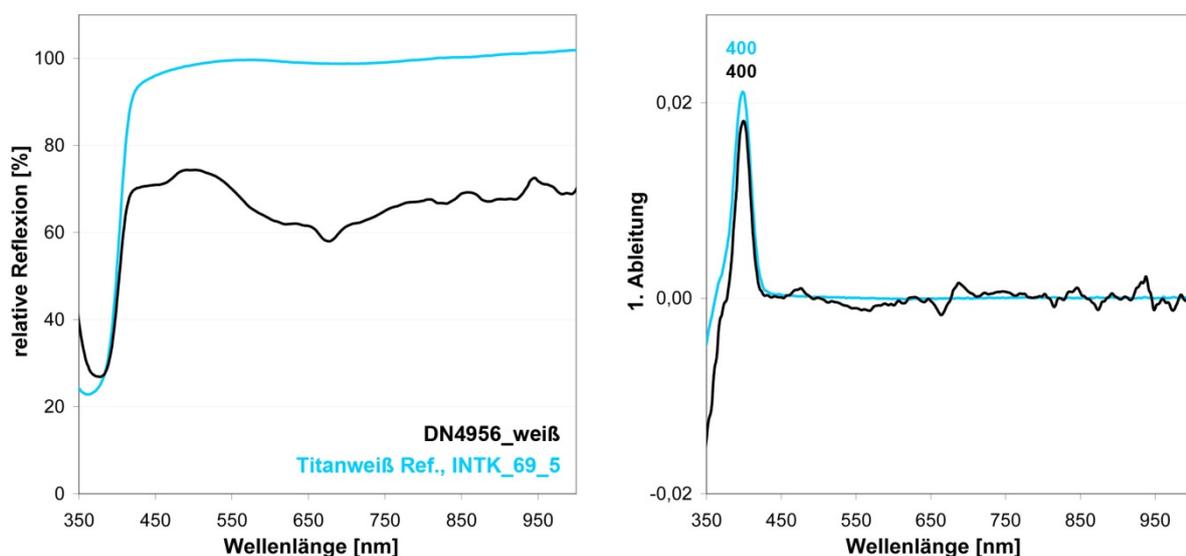


Abb. 77: r-UV/Vis/NIR-Nachweis von Titanweiß ( $\text{TiO}_2$ ) in einem weißen Farbbereich des Objekts DN4956 (Abb. 75).

Abschließend kann gesagt werden, dass auch bei der Untersuchung der graphischen Objekte von Franz West wertvolle Erkenntnisse durch die Anwendung der r-FTIR- und r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie gewonnen werden konnten. Vor allem der Umstand, dass bei den FTIR-Analysen nahezu gleichwertige Resultate durch r-FTIR wie durch FTIR-Mikroskopie erhalten wurden, zeigt die Leistungsfähigkeit der Methode. Weiters ist erwähnenswert, dass die beiden Methoden es grundsätzlich ermöglichen, synthetische organische Pigmente zu charakterisieren, was vor allem in Hinblick auf deren Bedeutung in der Kunst des 20. sowie des beginnenden 21. Jahrhunderts vielversprechend erscheint.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten der zerstörungsfreien Analyse von Kunstwerken mittels r-UV/Vis/NIR sowie r-FTIR in Kombination mit RFA untersucht. Die vorgestellten Messsysteme wurden ausgehend von kommerziell erhältlichen Messinstrumenten für diesen speziellen Einsatzbereich entwickelt und ermöglichten eine adäquate und sichere Analyse von wertvollen Objekten unterschiedlicher Beschaffenheit. Auf den untersuchten Aquarellbildern, Ölgemälden und graphischen Objekten konnte eine große Anzahl organischer und anorganischer Materialien identifiziert, sowie viele Fragen bezüglich der jeweils vorliegenden Maltechnik beantwortet werden. Die angewendeten verbindungsspezifischen (molekülspektroskopischen) Methoden sind insbesondere in Kombination mit komplementären Analysemethoden wie der RFA sehr nützliche und vielseitig einsetzbare Werkzeuge für die Untersuchung von Kunstobjekten, bei denen Probenahme nicht möglich ist. Bei der praktischen Anwendung zeigten sich deutlich die Stärken und Schwächen, die entweder methodisch bedingt sind, oder aus konstruktiven Gegebenheiten der Messinstrumente resultierten.

Die r-UV/Vis/NIR-Spektroskopie ist eine vergleichsweise einfache Methode mit kurzen Messzeiten, bei der keinerlei Gefahr der materiellen Veränderung oder gar Beschädigung der untersuchten Objekte besteht und mit der prinzipiell anorganische und organische Farbstoffe charakterisiert werden können. Sie ist vor allem dann erfolgreich, wenn Farbstoffe nicht zu stark ausgemischt mit anderen Farbstoffen vorliegen und die Anzahl der möglicherweise verwendeten Materialien, wie z.B. im 19. Jahrhundert, überschaubar ist. So konnten die vor 1900 verwendeten blauen Aquarellpigmente meist zweifelsfrei identifiziert werden. Selbst wenn keine Identifizierung möglich ist, können Aussagen über die Verteilung gleichartiger Farbstoffe getroffen werden. Als weiterer Vorteil ist anzusehen, dass die untersuchten Objekte in farblicher Hinsicht charakterisiert werden, wodurch eventuell auftretende zukünftige Veränderungen, z.B. bedingt durch Lagerung oder Ausstellung, durch wiederholte Messungen quantifiziert werden können. Zu den methodisch bedingten Schwächen ist bei der r-UV/Vis/NIR-Analyse in erster Linie das Fehlen charakteristisch ausgeprägter Absorptionsbanden verschiedener Materialien zu nennen, wodurch Mehrdeutigkeiten auftreten können, die eine exakte Identifizierung nicht ermöglichen. Ein Beispiel dafür wäre die in Kapitel 6.2.2

erwähnte Ähnlichkeit der Spektren verschiedener gelber Aquarellpigmente, ein anderes die schlechte Unterscheidbarkeit von schwarzen oder braunen Farbmitteln, sowie verschiedener roter Farblacke. Weiters können die Einzelkomponenten von Mischungen unterschiedlicher Farbmittel durch zu starke Überlagerung der breiten Absorptionsbanden meist nicht identifiziert werden. Bei den durchgeführten Untersuchungen gelang dies bestenfalls bei wenigen Zweikomponentenmischungen, beispielsweise von Titanweiß und Ultramarin (Kapitel 6.3).

Im Gegensatz dazu zeigen viele Materialien charakteristische r-FTIR-Spektren, wodurch in bestimmten Fällen die Identifizierung von drei oder vier unterschiedlichen Materialien aus einem Spektrum möglich war. Andererseits zeigen eine Reihe häufig verwendeter Pigmente mit einatomigen Ionen wie z.B. Cadmiumgelb (CdS) oder Zinnober (HgS) gar keine Absorption im MIR-Spektralbereich. Als große Stärke der r-FTIR-Spektroskopie stellte sich heraus, dass damit organische Bindemittel charakterisiert werden können, was sonst nur mittels Raman-Spektroskopie auf zerstörungsfreie Weise möglich ist. Weiters konnte eine Reihe organischer Pigmente identifiziert werden, die mit r-UV/Vis/NIR nicht oder zumindest nicht eindeutig nachgewiesen werden können, z.B. Indischgelb. Überdies gelang es durch die r-FTIR-Resultate in vielen Fällen, die Ergebnisse der elementspezifischen RFA korrekt zu interpretieren. Als Beispiel dafür sei die Analyse eines gelben Farbbereiches erwähnt, bei dem die RFA-Ergebnisse Cr und Pb auf Chromgelb ( $\text{PbCrO}_4$ ) hingedeutet hätten, während die r-FTIR-Analyse zusätzlich Bleiweiß ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ) anzeigte.

Obwohl die mathematische Transformation von r-FTIR-Spektren oft nicht die gewünschte Vergleichbarkeit zu Transmissionsspektren liefert, konnten durch die zusätzliche Verwendung von Reflexions-Datenbanken in dieser Arbeit gute Ergebnisse erzielt werden. So zeigte sich bei der Untersuchung originaler Aquarellfarben von Moritz Daffinger sowie zeitgenössischer graphischer Objekte, dass in gewissen Fällen durch Reflexionsmessungen gleichwertige Ergebnisse wie durch Transmissionmessungen erzielt werden können. Dies ist jedoch nicht grundsätzlich der Fall, da bei der Pigmentanalyse die Matrix einen großen Einfluss auf das Aussehen der Spektren haben kann, wodurch sogar ein Vergleich zu Reflexions-Referenzspektren nicht immer eine eindeutige Identifizierung erlaubt. Ein Beispiel dafür wäre der Einfluss verschiedener Bindemittel auf das Aussehen von Bleiweiß-Banden, wie dies in Anhang 2 dargelegt wird.

Als Nachteil beider Methoden ist anzuführen, dass bei mehrschichtigem Aufbau an den Messpunkten die erfassten Messsignale in vielen Fällen hauptsächlich durch die Eigenschaften der obersten Schicht bestimmt werden. Somit ist es nicht möglich, Informationen über die Verteilung von Materialien in darunterliegenden Schichten zu erhalten. Dies ist insbesondere bei der Untersuchung von Ölgemälden bedauerlich, wo die Farbpartien im Allgemeinen mehrschichtig aufgebaut sind. Im Falle der r-FTIR-Spektroskopie ist es sogar unmöglich, Malschichten zu untersuchen, die unterhalb eines Firnis liegen, was wegen der optischen Transparenz der dafür verwendeten Naturharze im entsprechenden Spektralbereich mit r-UV/Vis/NIR durchaus möglich ist.

Zur erzielbaren Ortsauflösung ist zu sagen, dass diese beim r-UV/Vis/NIR-Messsystem mit ca. 1,5 mm selbst für Aquarellbilder mit feinen Details befriedigend, wenn auch nicht optimal ausfällt. Das r-FTIR-Instrument lässt mit einem Messstrahldurchmesser von 4 mm etwas zu wünschen übrig, wobei verfügbare Chalkogenidfaseroptiken nicht wesentlich darunter liegen. Ein Vorteil des verwendeten Instruments gegenüber faseroptischen Systemen ist der erweiterte spektrale Bereich von  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , der die Identifizierung einiger Pigmente wie z.B. Kobaltblau ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) oder Viridian ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) erlaubt, die nur unterhalb von  $900\text{ cm}^{-1}$  absorbieren.

Die vorgestellten Messsysteme sind transportabel und können bei Bedarf vor Ort eingesetzt werden, wodurch auch die Untersuchung von Objekten möglich wird, die nicht transportiert werden können.

Weiters soll nicht unerwähnt bleiben, dass der selbst entworfene und gebaute Messkopf des r-UV/Vis/NIR-Systems grundsätzlich Faseroptiken jeglicher Art aufnehmen kann, solange der Durchmesser nicht mehr als 1 cm beträgt. Es wäre somit auch möglich, den Messkopf inklusive des xy-Positioniersystem für faseroptische r-FTIR- oder Raman-Untersuchungen zu verwenden.

Die in dieser Arbeit selbst erstellten Datenbanken haben sich als sehr wertvoll erwiesen und ermöglichten die Identifizierung vieler Materialien. Die präsentierten neuartigen Arbeitsmethoden erfordern jedoch leider immer noch eine geringe Menge Probematerial. Die Erfassung von Referenzspektren unterschiedlicher Farbstärke, welche beispielsweise zur automatischen Farbrezepturerstellung im Bereich der Druckereiindustrie und Textilfärberei schon seit längerer Zeit eingesetzt wird,

ermöglicht jedoch eine weit höhere Zuverlässigkeit bei der Identifizierung von Farbstoffen.

Aufgrund der technischen Fortschritte in der letzten Dekade lässt ein Blick in die Zukunft eine weitere Miniaturisierung der Messinstrumente erhoffen. Günstiger Weise sollte sich dies nicht nur hinsichtlich eines geringeren Gewichts und somit einer besseren Transportierbarkeit, sondern auch auf eine verbesserte Ortsauflösung auswirken. Bei den Möglichkeiten zur reflexionsspektroskopischen UV/Vis/NIR- und FTIR-Untersuchung mehrerer übereinanderliegender Malschichten sind im Gegensatz dazu wesentliche Verbesserungen wegen der grundlegenden physikalischen Eigenschaften der verwendeten Strahlung nur sehr schwer vorstellbar und es werden wahrscheinlich andere zerstörungsfreie Methoden dafür eingesetzt werden.

## 8. Literatur

- [1] H.P. Schramm, B. Hering. Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung. U. Schießl (Hrsg.), Enke Verlag, Stuttgart, Deutschland, 1995.
- [2] S. Wülfert. Der Blick ins Bild – Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten. U. Schießl (Hrsg.), Ravensburger Buchverlag Otto Maier GmbH, Ravensburg, Deutschland, 1995.
- [3] A. Adriaens. „Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years research“. Spectrochim Acta B, 2005. Vol. 60: 1503-1516. DOI: 10.1016/j.sab.2005.10.006.
- [4] M. Dörner. Malmaterial und seine Verwendung im Bilde. T. Hoppe (Hrsg.), Urania Verlag, Stuttgart, Deutschland, 2006, 21. Auflage.
- [5] U. Jenni, R. Wagner. M.-T. Winkler. Die Blumenquarelle des Moritz Michael Daffinger. Kataloge des Kupferstichkabinetts der Akademie der bildenden Künste, Neue Reihe, Band 1, Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz, Österreich, 1986.
- [6] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddal. Pigment Compendium - A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments. Elsevier Ltd., Oxford, UK, 2008.
- [7] Pigment Handbook, Volume 1, Properties and Economics. P.A. Lewis (Hrsg.), John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1988.
- [8] H. Kittel, W. Budde, H. Detzner, R. Haug, K. Heinle, R. König, W. Kühn, F. Munk, E. Tanke, D. Wapler, H. Weise, J. Zeppernik. Pigmente: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. H. Kittel (Hrsg.), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, Deutschland, 1960.
- [9] Modern Paints uncovered: proceedings from the modern paints uncovered symposium / organized by the Getty Conservation Institute, Tate and the National Gallery of Art, Tate Modern, London, May 16-19, 2006. T.J.S. Learner, P. Smithen, J.W. Krueger, M.R. Schilling (Hrsg.), Getty Publications, Los Angeles, CA, USA, 2006.
- [10] G. Zerr, R. Rübencamp. Handbuch der Farben-Fabrikation. Steinkopf & Springer, Dresden, Deutschland, 1906.
- [11] S. Tschelnitz. Farben-Chemie insbesondere der Oel- und Wasserfarben nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, ihrer Darstellung und Verwendung, so wie ihren gewöhnlichen Verfälschungen. Verlag Carl Gerold's Sohn, Vienna, Österreich, 1857.

- [12] R.D. Harley. Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics, Volume 3. E.W. FitzHugh (Hrsg.), Oxford University Press, New York, USA, 1997.
- [13] L. Carlyle. The Artist's Assistant. Archetype Publications Ltd., London, UK, 2001.
- [14] H. Kühn, H. Rosen-Runge, R.E. Straub, M. Koller. Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken 1. Philipp Reclam jun., Stuttgart, Deutschland, 1988.
- [15] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage. E. Bartholome, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, M. Weigert, E. Weise (Hrsg.). Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, 1980.
- [16] C. Miliani, F. Rosi, B. G. Brunetti, A. Sgamelotti. "In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach". Accounts Chem Res, 2010. Vol. 43/6: 728-738. DOI: 10.1021/ar100010t.
- [17] M.T. Domenech-Carbo. „Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks“. Anal Chim Acta, 2008. Vol. 621: 109-139. DOI: 10.1016/j.aca.2008.05.056.
- [18] I. Petroviciu, I. Vanden Berghe, I. Cretu, F. Albu, A. Medvedovici. „Identification of natural dyes in historical textiles from Romanian collections by LC-DAD and LC-MS (single stage and tandem MS)“. Journal of Cultural Heritage, 2012. Vol. 13: 89-97. DOI: 10.1016/j.culher.2011.05.004.
- [19] M.P. Colombini, A. Carmignani, F. Modugno, F. Frezzato, A. Olchini, H. Brecoulaki, V. Vassilopoulou, P. Karkanis. „Integrated analytical techniques for the study of ancient Greek polychromy“. Talanta, 2004. Vol. 63: 839-848. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.12.043.
- [20] R. Johnston-Feller. Color Science in the Examination of Museum Objects: Nondestructive Procedures. T. Ball, E. Maggio (Hrsg.), The J. Paul Getty Trust, Los Angeles, USA, 2001.
- [21] G. Kortüm. Reflexionsspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, 1969.
- [22] H. Piening. Mobile UV-Vis-Absorptionsspektroskopie. Einsatzmöglichkeiten zur zerstörungsfreien Materialanalytik in der Konservierung und Restaurierung von Kunst und Kulturgut. Dissertation. Hochschule für Bildende Künste Dresden, 2007.
- [23] F. Rosi, C. Miliani, C. Clementi, K. Kahrim, F. Presciutti, M. Vagnini, V. Manuali, A. Daveri, L. Cartechini, B. G. Brunetti, A. Sgamelotti. „An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and

- techniques". *Appl Phys A Mater*, 2010. Vol. 100: 613-624. DOI: 10.1007/s00339-010-5744-7.
- [24] C. Miliani, F. Rosi, A. Burnstock, B. G. Brunetti, A. Sgamelotti. „Non-invasive in-situ investigations versus micro-sampling: a comparative study on a Renoirs painting". *Appl Phys A Mater*, 2007. Vol. 89: 849-856. DOI: 10.1007/s00339-007-4222-3.
- [25] M. Leona, J. Winter. „Fiber Optics Reflectance Spectroscopy: A unique Tool for the Investigation of Japanese Paintings". *Studies in Conservation*, 2001. Vol. 46: 153-162.
- [26] G. Dupuis, M. Elias, L. Simonot. „Pigment Identification by Fiber-Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy". *Appl Spectrosc*, 2002. Vol. 56: 1329-1336.
- [27] G. Dupuis, M. Menu. „Quantitative characterization of pigment mixtures used in art by fibre-optics diffuse-reflectance spectroscopy". *Appl Phys A Mater*, 2006. Vol. 83: 469-474. DOI: 10.1007/s00339-006-3522-3.
- [28] M. Elias, C. Chartier, G. Prevot, H. Garay, C. Vignaud. „The colour of ochres explained by their composition". *Mat Sci Eng B*, 2006. Vol. 127: 70-80. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.09.061.
- [29] L. Appolonia, D. Vaudan, V. Chatel, M. Aceto, P. Mirti. „Combined use of FORS, XRF and Raman spectroscopy in the study of mural paintings in the Aosta Valley (Italy)". *Anal Bioanal Chem*, 2009. Vol. 395: 2005-2013. DOI: 10.1007/s00216-009-3014-3.
- [30] S. Acquaviva, E. D'Anna, M. L. De Giorgi, A. Della Patria, P. Baraldi. „Physical and chemical investigations on natural dyes". *Appl Phys A Mater*, 2010. Vol. 100: 823-828. DOI: 10.1007/s00339-010-5676-2.
- [31] S. Acquaviva, E. D'Anna, M. L. De Giorgi, A. Della Patria, L. Pezzati. „Optical characterization of pigments by reflectance spectroscopy in support of UV laser cleaning treatments". *Appl Phys A Mater*, 2008. Vol. 92: 223-227. DOI: 10.1007/s00339-008-4486-2.
- [32] S. Bruni, S. Caglio, V. Guglielmi, G. Poldi. „The joined use of n.i. spectroscopic analyses – FTIR, Raman, visible reflectance spectrometry and EDXRF – to study drawings and illuminated manuscripts". *Appl Phys A Mater*, 2008. Vol. 92: 103108. DOI: 10.1007/s00339-008-4454-x.
- [33] L. Bonizzoni, S. Caglio, A. Galli, G. Poldi. „A non invasive method to detect stratigraphy, thicknesses and pigment concentration of pictorial multilayers based on EDXRF and vis-RS: in situ applications". *Appl Phys A Mater*, 2008. Vol. 92: 203210. DOI: 10.1007/s00339-008-4482-6.

- [34] M. Bacci, C. Cucci, E. Del Federico, A. Ienco, A. Jerschow, J. M. Newman, M. Picollo. „An integrated spectroscopic approach for the identification of what distinguishes Afghan lapis lazuli from others”. *Vib Spectrosc*, 2009. Vol. 49: 80-83. DOI: 10.1016/j.vibspec.2008.05.002.
- [35] M. Koperska, T. Lojewski, J. Lojewska. „Vibrational spectroscopy to study degradation of natural dyes. Assessment of oxygen-free cassette for safe exposition of artefacts”. *Anal Bioanal Chem*, 2011. Vol. 399: 3271-3283. DOI: 10.1007/s00216-010-4460-7.
- [36] S. Sotiropoulou, S. Daniilia, C. Miliani, F. Rosi, L. Cartechini, D. Papanikola-Bakirtzis. „Microanalytical investigation of degradation issues in Byzantine wall paintings”. *Appl Phys A Mater*, 2008. Vol. 92: 143-150. DOI: 10.1007/s00339-008-4465-7.
- [37] V. Pintus, S. Wei, M. Schreiner. „UV ageing studies: evaluation of lightfastness declarations of commercial acrylic paints”. *Anal Bioanal Chem*, 2011. Vol. 402/4: 1567-1584. DOI: 10.1007/s00216-011-5369-5.
- [38] E. Kamasakali, E.A. Varella. „The Russian avant-garde painting palette: Documentary and physicochemical codification of organic colorants”. *Journal of Cultural Heritage*, 2008. Vol. 9: 77-88. DOI: 10.1016/j.culther.2007.02.005.
- [39] M. T. Domenech-Carbo, M. F. Silva, E. Aura-Castro, L. Fuster-Lopez, S. Kröner, M. L. Martinez-Bazan, X. Mas-Barbera, M. F. Mecklenburg, L. Osete-Cortina, A. Domenech, J. V. Gimeno-Adelantado, D. J. Yusa-Marco. „Study of behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films”. *Anal Bioanal Chem*, 2011. Vol. 399: 2921-2937. DOI: 10.1007/s00216-010-4294-3.
- [40] W. Schmidt. *Optische Spektroskopie – Eine Einführung*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Deutschland, 2000, 2. Auflage.
- [41] M.A. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry. *Scientific Tools for Conservation - Infrared Spectroscopy in Conservation Sciences*. J. Paul Getty Trust, Los Angeles, CA, USA, 1999.
- [42] F. Casadio, Lucia Toniolo. „The analysis of polychrome works of art: 40 years of infrared spectroscopic investigations”. *Journal of Cultural Heritage*, 2001. Vol. 2: 71-78.
- [43] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. J.D. Winefordner (Hrsg.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2007. 2. Auflage.

- [44] V. Desnica, M. Schreiner. „A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects”. *X-Ray Spectrom*, 2006. Vol. 35: 280-286. DOI: 10.1002/xrs.906.
- [45] Analytical Chemistry. R.A. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Deutschland, 1998.
- [46] Chen Li. Light Damage of Watercolor Drawings and Counterstrategies. Dissertation. Technische Universität Wien, 2008.
- [47] W. Vetter. The Perfusion Model – Design and Implementation of a Dynamic Bioreactor System for Advanced in vitro Tissue Reconstruction. Diplomarbeit. Universität Wien, 2004.
- [48] J.H. Townsend. „The Materials of J.M.W. Turner: Pigments“. *Studies in Conservation*, 1993. Vol. 38: 231-254.
- [49] B. Hochleitner, V. Desnica, M. Mantler, M. Schreiner. “Historical pigments: a collection analyzed with x-ray diffraction analysis and x-ray fluorescence analysis in order to create a database“. *Spectrochim Acta B*, 2003. Vol. 58 641-649.
- [50] B. Hochleitner. Identifizierung und Charakterisierung von historischen Farbpigmenten mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Fouriertransformierter Infrarotspektroskopie (FTIR). Dissertation. Technische Universität Wien, 2002.
- [51] A. Schäning. Synthetische organische Farbmittel aus einer technologischen Materialsammlung des 19./20. Jahrhunderts: Identifizierung, Klassifizierung und ihre Verwendung sowie Akzeptanz in (Künstler)Farben Anfang des 20. Jahrhunderts. Dissertation. Akademie der bildenden Künste Wien, 2010.
- [52] W. Koschatzky. Die Kunst des Aquarells. Technik, Geschichte Meisterwerke. Deutscher Taschenbuchverlag, München, Deutschland, 1999, 5. Auflage.

# 9. Anhang

## Anhang 1

W. Vetter, M. Schreiner. "A Fiber Optic Reflection-UV/Vis/NIR-System for Non-Destructive Analysis of Art Objects". *Advances in Chemical Science*, Volume 3, Issue 1, 2014, p7-14

## Anhang 2

W. Vetter, M. Schreiner. „Characterization of Pigment-Binding Media Systems - Comparison of Non-Invasive In-Situ Reflection FTIR with Transmission FTIR Microscopy". *e-Preservation Science (e-PS)*, Volume 8, 2011, p10-22

## Anhang 3

W. Vetter, E. Hammerschmid, M. Schreiner. „Naturwissenschaftliche Untersuchungen an 16 Aquarellbildern des österreichischen Malers Moritz M. Daffinger (1790 – 1849) aus dem Kupferstichkabinett der Akademie der bildenden Künste in Wien“. *INTK-Bericht*, Wien, 2012

**A Fiber Optic Reflection-UV/Vis/NIR-System for  
Non-Destructive Analysis of Art Objects**

**W. Vetter, M. Schreiner**

Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts,  
Schillerplatz 3, 1010 Vienna, Austria

**Advances in Chemical Science**, Volume 3, Issue 1, 2014, p7-14

<http://www.seipub.org/sepacs//paperInfo.aspx?ID=11143>

<http://www.seipub.org/sepacs//>

# A Fiber Optic Reflection-UV/Vis/NIR-System for Non-Destructive Analysis of Art Objects

Wilfried Vetter\*<sup>1</sup>, Manfred Schreiner<sup>2</sup>

Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts Vienna  
Schillerplatz 3, A-1010 Vienna, Austria

\*<sup>1</sup>w.vetter@akbild.ac.at; <sup>2</sup>m.schreiner@akbild.ac.at

## Abstract

A fiber optic measuring system for non-destructive pigment analysis using reflection-Ultraviolet/Visible/Near-infrared (UV/Vis/NIR) spectroscopy and its applicability to 19<sup>th</sup> century watercolor paintings by Moritz M. Daffinger (1790-1849) were presented. The spectra obtained by that system enabled the identification of both organic and inorganic pigments without the risk of damage or contamination of the objects analyzed. Evaluation of the measured spectra was carried out using self-built libraries consisting of reference spectra derived from original 19<sup>th</sup> century watercolor materials as well as materials of the technical collection of our institute (ISTA). Complementary investigations were carried out with reflection-Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray fluorescence (XRF). These spectroscopic measurements facilitated the evaluation of UV/Vis/NIR spectra and strongly improved the reliability of the results. The results obtained allowed not only the identification of materials but also statements regarding the specific paint technique of the artist.

## Keywords

*Reflection-UV/Vis/NIR; Fiber Optics; Watercolor Paintings; 19<sup>th</sup> Century Pigments; Reflection-FTIR; XRF*

## Introduction

Due to the unique character of many artifacts, material analysis has to be preferably performed in a non-destructive or non-invasive way. Several spectroscopic methods have been used for this purpose, including UV/Vis/NIR, FTIR, Raman and XRF spectroscopy. In the field of art and cultural heritage, non-destructive reflection-UV/Vis/NIR spectroscopy has been applied in various approaches for pigment identification [Rosi et al. (2010); Leona & Winter (2001); Dupuis et al. (2002)] as well as the study of degradation processes [Acquaviva et al. (2010); Koperska et al. (2010); Kampasakali & Varella (2008); Domenech-Carbo et al. (2011)], mainly in combination with other techniques mentioned before. The instrumentation utilized strongly depends on the particular analytical question [Johnston-Feller (2001)]. The literature shows that

materials identification has been carried out using either fiber optics [Miliani et al. (2007); Dupuis & Menu (2006); Elias et al. (2006); Appolonia et al. (2009)] or integration spheres [Bruni et al. (2008); Bonizzoni et al. (2008); Bacci et al. (2009); Sotiropoulou et al. (2008)]. Compared to integration spheres, the main advantage of fiber optics is the possibility to avoid contact to the analyzed surface and thus such devices are frequently employed for the identification of pigments on paintings. Additionally, colorimetric analysis often was performed using hand-held instruments with integration spheres [Acquaviva et al. (2008); Acquaviva et al. (2010); Sotiropoulou et al. (2008)] which enable diffuse illumination of an object. Several measuring geometries have been implemented for fiber optic instruments in order to minimize the contribution of specular reflection, e.g. 0°/45° [Acquaviva et al. (2008); Acquaviva et al. (2010)] or back-scattering configurations with angles of 45° [Rosi et al. (2010); Miliani et al. (2007)] and 22° [Dupuis et al. (2002); Dupuis & Menu (2006); Elias et al. (2006)]. Another important parameter is the spectral range, which can be evaluated, depending on the characteristics of the light source and the range of the detector. In colorimetric analysis, only the visible range (about 380-780 nm) is evaluated usually, whereas for pigment identification also the adjoining UV and NIR regions may provide valuable information. White pigments may be differentiated by their UV absorption and blue pigments by NIR, as Prussian blue and azurite show remarkable absorption beyond 780 nm, whereas cobalt pigments, ultramarine and indigo do not.

In this study, our aim was the identification of pigments on watercolor paintings which show a relatively simple composition compared to other artifacts: paper is used as support and the paint layer consists of the pigments and the binding medium which acts as a protective colloid, usually Arabic gum with minor contents of glycerol and oxgall [Kittel et al.

(1960); Zerr & Rübencamp (1906); Dörner (2006)]. As the paint layer itself is very thin and translucent in comparison to easel paintings and fine details are encountered frequently on the paintings, analytical techniques with high sensitivity and high spatial resolution are required, as it is the case for reflection-UV/Vis/NIR. In order to meet these requirements, a fiber optic reflection-UV/Vis/NIR system was constructed which allows safe and accurate analysis of the paintings and thus providing information about the materials used by an artist. In addition to the acquired chemical information, the UV/Vis/NIR measurements document the actual visual state (lightness, chroma and hue) at the measuring points of the objects investigated. These data can be used for quantification of color changes in the future due to environmental influences, e.g. light exposure in exhibitions. In addition to UV/Vis/NIR, reflection-FTIR and X-ray fluorescence (XRF) analysis was employed, in order to obtain comprehensive information and to complement the reliability of the results obtained.



FIG. 1 WATERCOLOR PAINTING "PRIMULA VERIS ACAULIS L." BY MORITZ M. DAFFINGER, DATED 1841-1849, 289 x 209 MM<sup>2</sup>, INV. NO. HZ 7662. THE NUMBERS INDICATE MEASURING POINTS 2 AND 3, WHERE BARIUM CHROMATE AND INDIAN YELLOW WERE DETECTED. THE CHARACTERISTIC YELLOW FLUORESCENCE OF INDIAN YELLOW IS SHOWN TOP LEFT

## Experimental

### Objects

We analyzed 16 watercolor paintings by Moritz M. Daffinger (1790-1849), showing detailed presentations of endemic flowers of the Austrian flora; an example is shown in Figure 1. The paintings depicting a high variety of blue, yellow, green and red hues were selected from 415 objects in the Graphic Collection of

the Academy of Fine Arts Vienna [Jenni et al. (1986)]. All paintings date from the period between 1841 and 1849. In order to obtain additional information about optical properties and the distribution of pigments used for the paintings, near-infrared and UV-fluorescence photographic images were taken and considered for the selection of the measuring points.

### Reflection-UV/Vis/NIR

The optical system consists of a 75 W xenon short arc lamp (Ushio Inc., Japan) which is housed in a monochromator (type CLX 75-2 of J&M Analytik AG, Aalen, Germany). Two quartz fiber optic cables (J&M, Aalen, Germany) direct the beam from the source to the measuring point on the object (1250  $\mu$ m core diameter, length 2 m) and from the object to the spectrometer (600  $\mu$ m core diameter, length 2 m). The utilized spectrometer MSP 400 (J&M) is equipped with a 256 diode array detector which allows measurements in the region from 300-1150 nm.

The fiber optic cables are fixed to a measuring head in 0°/45° geometry by a self-built component which was constructed for a measuring distance of 5 mm between the fiber optics and the object (Figure 2).

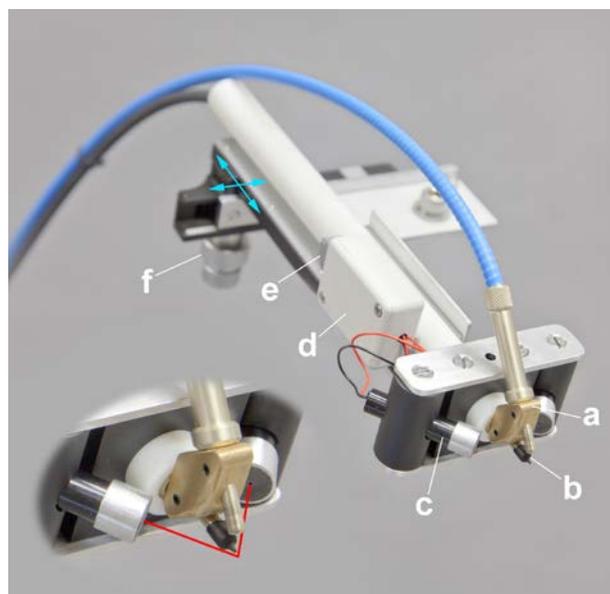


FIG. 2 FIBER OPTIC MEASURING HEAD. MAIN CONSTRUCTION ELEMENTS ARE: 0°/45°-MOUNTING FOR THE QUARTZ FIBER OPTIC CABLES (A), COLLIMATOR MADE FROM LATEX (B), LASER POINTER FOR PRECISE POSITIONING (C), BATTERY COMPARTMENT (D), SWITCH FOR LASERS ON/OFF (E) AND XZ-AXIAL POSITIONING MECHANISM (F). RED LINES SYMBOLIZE THE LASER BEAMS.

The applied measuring geometry ensures that mainly diffusely reflected light reaches the detector [Johnston-Feller (2001)]. The measuring head further is equipped with a xz-axial component (as described by Leona and

Winter (2001) from the mechanical stage of a microscope). That enables a precise linear translation in the two directions perpendicular to each other and can be attached to various positioning devices depending on the particular requirements of the measured objects. Two laser pointing devices are used for precise positioning of the beam as well as control of the correct distance of the fiber optics to the object (Figure 2). The crossing point of the red lasers (672 nm, optical output power less than 1 mW, IMM Meßtechnologie GmbH, Unterschleißheim, Germany) coincides with the beam from the light source in the intended measuring distance of 5 mm from the anterior part of the fiber optic cable to the selected measuring point on the object. In order to prevent light induced damage of the analyzed areas, a collimator was used instead of a focusing lens. Figure 2 shows the pinhole collimator on the fiber optic cable by which a beam diameter of 1.5 mm on the object was achieved. It was manufactured inhouse by dipping an insulin syringe with a 0.3 mm needle (Micro-Fine, Becton Dickinson, Le Pont de Claix, France) in black body painting latex (Beate Uhse AG, Flensburg, Germany) resulting in an aperture of 0.3 mm of the component as well.

The watercolor paintings were analyzed using a positioning device for planar objects with a size of up to 110 x 70 cm<sup>2</sup> (Figure 3). It consists of two parallel arranged aluminum frames where the object is attached to a plywood panel (covered with a black fabric) in a vertical position. An xy-positioning mechanism with a slidable element was used to move the measuring head.

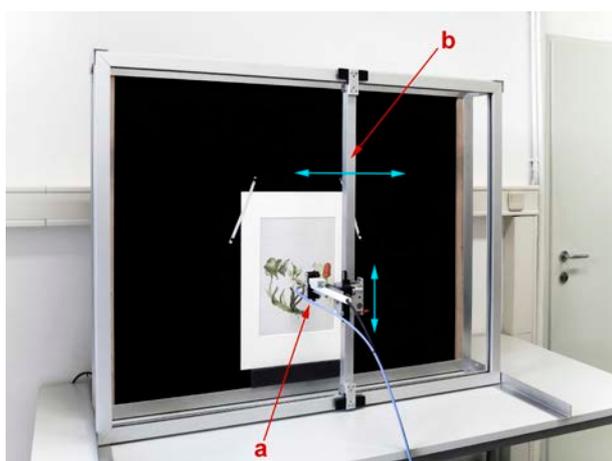


FIG. 3 SELF-DESIGNED AND SELF-BUILT SYSTEM FOR NON-INVASIVE REFLECTION-UV/VIS/NIR SPECTROSCOPY OF PLANAR ART OBJECTS WITH VERTICALLY ADJUSTABLE MEASURING HEAD (A) AND A SLIDABLE ELEMENT MOUNTED ON ROLLER BEARINGS (B).

Reflection spectra were measured in the range of 350-

1000 nm by averaging 3 scans with a total integration time of 2-2.5 seconds relative to both a white standard (J&M) for documentation of the objects and the paper support for the identification of pigments and dyes in order to eliminate a potential influence of the yellowish support (depending on the paint layer characteristics). The dark current was measured and subtracted from each reference and sample measurement. The spectra obtained were evaluated using panorama software (LabCognition, Köln, Germany) and self-built reflection-UV/Vis/NIR libraries. The first derivative of the spectra was calculated as well in order to highlight spectral features.

### *Reflection-UV/Vis/NIR Libraries*

The spectra of the libraries are based on measurements of original 19<sup>th</sup> century watercolors available in our institute. The watercolors were applied on chromatography paper discs (5 mm diameter, Whatman International Ltd., UK) in various concentrations (0.38, 0.77, 1.53, 3.06, 6.12, 9.18, 12.24 and 15.31 µg pigment per mm<sup>2</sup>), requiring 1 mg original sample material. Additional pigments not included in the set of the historic materials were used to obtain reference spectra. For this purpose, pigments from the technical collection of our institute were mixed with Arabic gum and applied on paper discs analogous to the historic materials. Reference spectra were collected with a beam diameter of 3 mm by averaging 100 scans with a total integration time of 0.5 seconds.

In addition, several reference spectra were obtained by analyzing small particles (<0.2 mm) from an original paint box of Moritz M. Daffinger (available in the Library of the Academy of Fine Arts Vienna) which were splintered from the watercolor cakes. After identification by use of FTIR microscopy (Spectrum 2000 with microscope i-series, Perkin Elmer, Shelton, CT, USA) on a diamond cell, the particles were spread on wet chromatography paper and measured (after drying) in reflection mode by use of the spectrometer and light source mentioned in the previous chapter coupled to a microscope (Axioplan 2, Zeiss MicroImaging, Jena, Germany).

### *Reflection-FTIR*

Measurements were carried out using a Bruker ALPHA spectrometer with external reflection module (Bruker Optics, Ettlingen, Germany). This accessory utilizes mirrors to direct the beam from the source to the object (spot size ca. 4 mm) and from there to the detector. Spectra were obtained using the average of

64 scans in the region of 375-4000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . The measuring geometry is 20°/20° and hence specular reflection usually dominated the appearance of the spectra [Giffiths & de Haseth (2007)]. In order to enable a comparison of the spectra obtained in the reflection mode with spectra of the database used (IRUG - Infrared and Raman Users Group Spectral Database, Edition 2007, Philadelphia, PA, USA; <http://www.irug.org/>), Kramers-Kronig transform was applied to the reflectance spectra resulting in absorption index spectra [Giffiths & de Haseth (2007)]. Systematic investigations carried out on mockups as well as on contemporary acrylic paintings have revealed that this transformation yields more reliable results than a Kubelka-Munk transformation [Vetter & Schreiner (2011)]. Moreover, the materials used for the UV/Vis/NIR library were measured to build up a reflection-FTIR library.

### XRF

A self-built system was available for energy dispersive XRF measurements [Desnica & Schreiner (2006)]. It utilizes an Oxford XTF5011 50W-Rhodium x-ray tube (50 kV, 1 mA) and a Röntec XFlash 1000 silicon drift-chamber detector (SDD) with a resolution of 155 eV. X-ray tube and detector are fixed at a 0°/45° geometry. The beam diameter is 1 mm and the spectra are acquired during a measuring time of 100 seconds usually.

### Results and Discussion

The results of our analyses demonstrated that high quality reflection-UV/Vis/NIR spectra could be obtained by using the presented measuring system (Figures 4-7, 9 and 10). The utilized positioning device enabled quick and precise operation and thus high measuring rates could be achieved.

With regard to quantitative measurements, the 0°/45° geometry is not an optimal solution because higher deviations from the Kubelka-Munk-theory have been observed for strongly absorbing materials than with other geometries, e.g. diffuse/0° [Kortüm (1969)]. Nevertheless, usable results for a qualitative evaluation of the data can be obtained with this setting and furthermore, only this geometry allows a circular measuring spot for precise illumination of small areas. Due to the narrow beam diameter, the light intensity is relatively weak and alternating ambient light may negatively influence the quality of the spectra. Therefore, spectra are preferably collected in a constant ambient illumination, ideally in a dark room.

This should be considered particularly in case of outdoor UV/Vis/NIR measurements where appreciable variations of lightness may occur in a short time.

The set of pigments identified included cobalt blue, Prussian blue, Gamboge, cadmium yellow, barium yellow, Indian yellow, cochineal, cinnabar and red lead. In general, the evaluation of the obtained spectra was simplified by the fact that only a limited number of pigments were available for artists in the 19<sup>th</sup> century [Tschelnitz (1857)]. The use of reference spectra with various pigment concentrations was advantageous since concentration dependent shifts of absorption bands could be observed. Identification of earth pigments and ochres by reflection-UV/Vis/NIR was not possible due to the great variety of color shades depending on their provenance and the manufacturing process as well as the lack of characteristic features in their spectra. The applied methods further did not allow the identification of black pigments, it only was possible to exclude carbon black in one case on the painting "Gentiana acaulis L." in consequence of the UV/Vis/NIR spectrum, which showed strong reflection of near infrared radiation on a black area. With respect to these limitations, an additional use of Raman spectroscopy would be highly desirable [Bruni et al. (2008); Bell et al. (1997)].

Table 1 summarizes the results of the reflection-UV/Vis/NIR analysis and complementary reflection-FTIR and XRF measurements.

TABLE 1 EXPERIMENTAL RESULTS

	Cobalt blue	Hookers green	Gamboge	Cadmium yellow	Barium yellow	Indian yellow	Cochineal	Cinnabar	Red lead
r-UV/Vis/NIR	+	+	+	+	+	+	+	+	+
r-FTIR	+	+	+		+	+	+		
XRF	Co	Fe		Cd S	Ba Cr			Hg	Pb

As shown in Figure 4, cobalt blue ( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) could be clearly identified from the reflection-UV-Vis/NIR spectrum of a blue measuring point on the painting "Myosotis palustris" and the result was confirmed by reflection-FTIR and XRF detecting cobalt. Furthermore, the spectra measured on the painting show an increasing absorption towards shorter wavelengths (browning) compared to the reference material, which can not be excluded by measuring relative to the paper support. There are several possible explanations for that result: either the artist mixed the hue by intention,

or it results from an alteration of the pigment. Furthermore, the water and/or brush used to apply the blue color may have been contaminated by other colors applied before and thus the browning would result from aspects of the paint technique. As a similar effect could be observed at several other measuring points (e.g. in Figure 6 barium chromate), the last explanation seems to be the most probable.

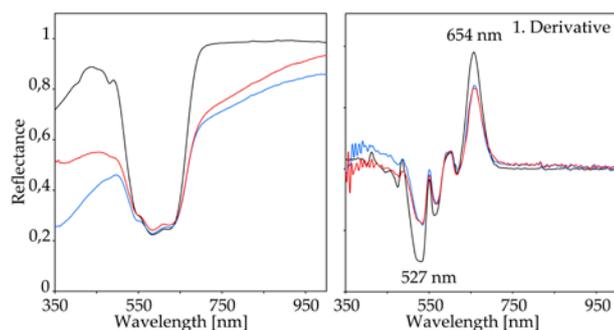


FIG. 4 UV/Vis/NIR SPECTRA OF MEASURING POINT 4 ON THE PAINTING "MYOSOTIS PALUSTRIS" RELATED TO REFERENCE WHITE STANDARD (BLUE), RELATED TO THE PAPER SUPPORT (RED) AND COBALT BLUE (inv. no. 87) OF THE MATERIAL COLLECTION IN OUR INSTITUTE (BLACK).

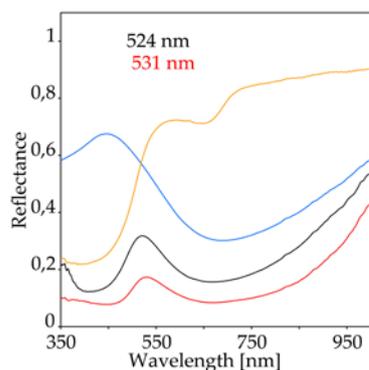


FIG. 5 UV/Vis/NIR SPECTRA OF A GREEN AREA IN THE PAINTING "SOLANUM DULCAMARA L." (RED), HOOKERS GREEN REFERENCE (BLACK), PRUSSIAN BLUE REFERENCE (BLUE) AND GAMBOGE (YELLOW) WHICH WAS IDENTIFIED ON THE PAINTING "GENTIANA ACAULIS L.".

Prussian blue ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) was detected together with Gamboge on several paintings, e.g. "Solanum Dulcamara L." (Figure 5). A mixture of these pigments known under the name Hookers green was available in the mid 19<sup>th</sup> century. Gamboge is a resinous organic material derived from trees of the family Guttiferae, containing 70-80% resin (xanthonoide constituents, mainly gambogic acid) and 15-25% water-soluble gum [Eastaugh et al. (2008)]. It could not be concluded from our data whether the artist utilized an already blended Hookers green or mixed Prussian blue and Gamboge during the painting process. It was however certain that already blended Hookers green was identified among the original materials of the artist. As depicted in Figure 5, the Hookers green reference from the

original materials of the artist showed a reflection maximum at 524 nm, whereas the correlating maximum of the measured spectrum was slightly shifted to longer wavelengths (531 nm), indicating a comparatively higher content of Gamboge. The identification of Prussian blue and Gamboge was confirmed by reflection-FTIR spectroscopy and Prussian blue also by XRF detecting Fe. In addition to green areas, Gamboge could be determined as well in a yellow area of the watercolor painting "Gentiana acaulis L." by UV/Vis/NIR and reflection-FTIR.

Although the preparation of barium chromate ( $\text{BaCrO}_4$ ) was first described by Vaquelin in 1809, it was first mentioned by Field in 1835 for use as a pigment [Carlyle (2001)]. It is further reported that it was not used commercially as yellow paint in the mid 19<sup>th</sup> century [Dörner (2006); Eastaugh et al. (2008)]. However, in the yellow parts (measuring point 3 in Figure 1) of the painting "Primula veris acaulis L." barium chromate could be clearly identified. As depicted in Figure 6, the first derivative of the reference reflection-UV/Vis/NIR spectrum showed an inflection point at 434 nm, which was significantly lower than that for most other yellow pigments used in the 19<sup>th</sup> century and thus characteristic for barium chromate. Even though this inflection point was slightly shifted to 442 nm in the measured spectrum, the presence of barium chromate at this measuring point can be concluded, as the identification of barium chromate could be proved by reflection-FTIR and XRF (detection of Ba and Cr).

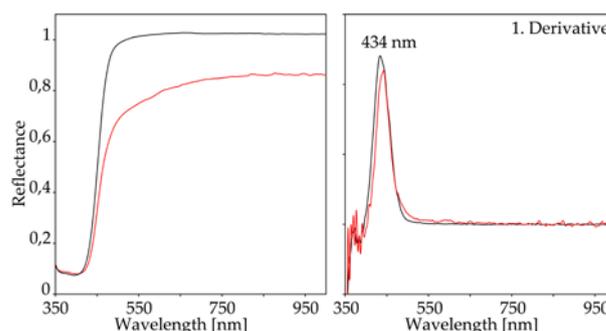


FIG. 6 UV/Vis/NIR SPECTRA FROM MEASURING POINT 3 ON THE PAINTING "PRIMULA VERIS ACAULIS L." IN FIGURE 1 (RED) AND BARIUM CHROMATE REFERENCE FROM THE MATERIAL COLLECTION IN OUR INSTITUTE (BLACK).

In the same painting on measuring point 2 (Figure 1), Indian yellow (magnesium salt of euxanthic acid) [Eastaugh et al. (2008)] could be detected by reflection-UV/Vis/NIR (Figure 7) and reflection-FTIR as the measured spectra were similar to the spectra obtained from an Indian yellow particle which was found in the wallet with watercolor cakes of Moritz Daffinger.

Although barium chromate was identified in addition

to Indian yellow by reflection-FTIR (Figure 8) and XRF at that measuring point, no indication of it could be obtained by reflection-UV/Vis/NIR. From this, it may be concluded that the reflection-UV/Vis/NIR signal from this measuring point mainly originated from a top layer of Indian yellow, whereas also a contribution of barium chromate from subjacent layers (XRF) or surrounding areas (due to the larger spot size of reflection-FTIR) was detected. In fact, the stereomicroscopical investigation as well as the UV-fluorescence image (Figure 1) suggested that Indian yellow was used to overpaint a barium chromate layer.

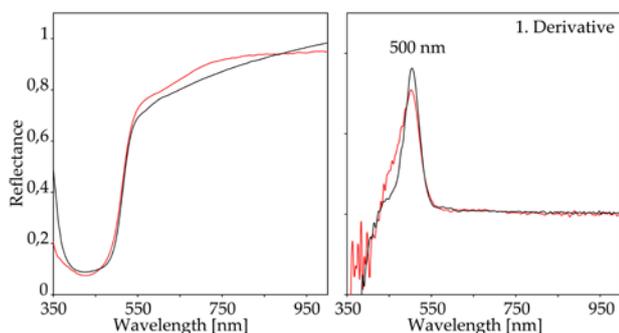


FIG. 7 UV/Vis/NIR SPECTRA FROM MEASURING POINT 2 ON THE PAINTING "PRIMULA VERIS ACAULIS L." IN FIGURE 1 (RED) AND INDIAN YELLOW REFERENCE FROM ORIGINAL PAINT MATERIAL OF THE ARTIST (BLACK).

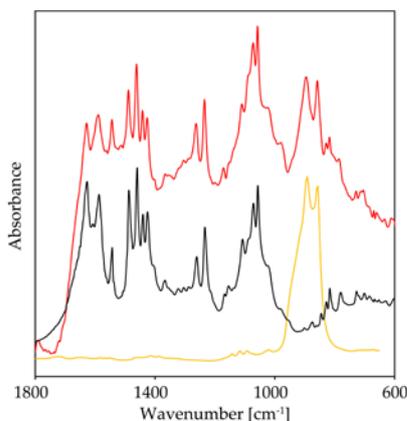


FIG. 8 KRAMERS-KRONIG TRANSFORM OF THE REFLECTION-FTIR SPECTRUM FROM MEASURING POINT 2 ON THE PAINTING "PRIMULA VERIS ACAULIS L." IN FIGURE 1 (RED) VS. INDIAN YELLOW REFERENCE FROM ORIGINAL MATERIAL OF THE ARTIST (BLACK) AND BARIUM CHROMATE REFERENCE IRUG MP0296 (YELLOW) FROM THE IRUG SPECTRAL DATABASE (<http://www.irug.org/>).

Cadmium yellow which was not commercially available until the 1840s [Harley (1982)], could be identified in the painting "Arnica Montana L.", where a spectrum was obtained similar to the reference sample Kremer Pigments, no. 21050. Depending on the manufacturing process cadmium yellow may show a variety of hues [Loya (1988)] and therefore additional analysis with XRF detection of Cd and S was necessary to prove the identification.

Cochineal (carminic acid lake pigment) which mainly was used in form of the alum lake [Tschelnitz (1857)], could be identified by its characteristic UV/Vis/NIR spectrum (Figure 9) as well as by reflection-FTIR on the painting "Sempervivum arachnoideum L.". A confirmation by XRF was not possible since measurements in air do not allow the detection of the elements with low atomic numbers (e.g. C, O and Al). Nevertheless, the XRF results (detection of K, Ca, Pb) support the UV/Vis/NIR-results because cinnabar (HgS), which shows similarities to cochineal in the UV/Vis/NIR spectrum at about 600 nm, could not be detected at the measuring point and can be excluded therefore. Moreover, cochineal was identified in combination with cobalt blue in several paintings (e.g. "Myosotis palustris").

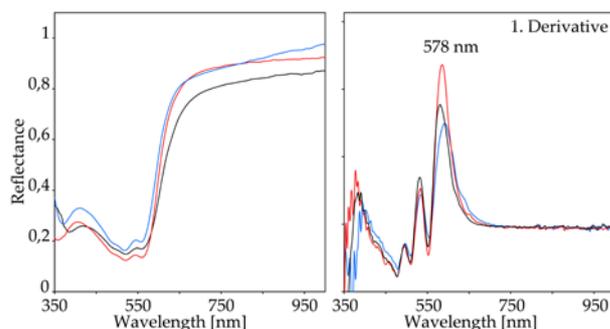


FIG. 9 UV/Vis/NIR SPECTRA FROM A RED MEASURING POINT ON THE PAINTING "SEMPERVIVUM ARACHNOIDEUM L." (RED) VS. COCHINEAL REFERENCE KREMER PIGMENTS, NO. 421008 (BLACK) AND COCHINEAL REFERENCE FROM ORIGINAL PAINT MATERIAL OF THE ARTIST (BLUE).

Cinnabar (HgS) and red lead (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) were identified on the painting "Physalis Alkekengi L." by reflection-UV/Vis/NIR (similarities to reference spectra of cinnabar of the material collection of ISTA, inv. no. 192, and red lead of ISTA, inv. no. 178) and XRF (detection of Hg and Pb). The first derivative of the reflection-UV/Vis/NIR spectrum (Figure 10) showed an inflection point at 586 nm characteristic for cinnabar and a shoulder at 564 nm characteristic for red lead.

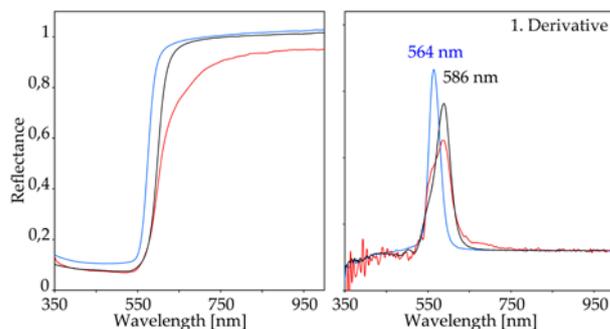


FIG. 10 UV/Vis/NIR SPECTRA FROM A RED MEASURING POINT ON THE PAINTING "PHYSALIS ALKEKENGI L." (RED) vs. CINNABAR REFERENCE ISTA, INV. NO. 192 (BLACK) AND RED LEAD REFERENCE ISTA, INV. NO. 178 (BLUE).

As XRF-detection of Hg and Pb could be interpreted as cinnabar and lead white as well as cinnabar and red lead, this example demonstrated that reflection-UV/Vis/NIR spectroscopy may provide an important contribution to an accurate interpretation, although the spectral features of these red pigments are not overly characteristic. XRF detection of sulfur was not possible due to coincidence of the characteristic peaks of the S K-lines (2.308 keV), Hg M-lines (2.195 keV) and Pb M-lines (2.271 keV). A reflection-FTIR analysis of the paint layer at this measuring point could not be achieved as the spectrum only showed vibration bands characteristic for Arabic gum, derived from a transparent top layer which was applied by the artist in order to achieve an enhanced spatial effect.

## Conclusions

The r-UV/Vis/NIR spectra obtained by means of the measuring system presented enable non-destructive, accurate and safe identification of several organic and inorganic historic pigments on 19<sup>th</sup> century watercolor paintings, especially in combination with complementary non-destructive methods such as reflection-FTIR and XRF. The measuring head allows for easy positioning and is capable to integrate optical fibers of any kind up to 1 cm in diameter, thus the system potentially could be utilized as well for other fiber optic techniques, e.g. FTIR and Raman spectroscopy. The applied minimal sampling techniques for reference materials allow building up spectral libraries from minute samples with almost not visible changes of the materials analyzed.

Furthermore, the results obtained in this work strongly contributed to the knowledge about the paint technique of 19<sup>th</sup> century artists, documented the actual visual state of the artwork and provided a scientific basis for preventive conservation strategies.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express their sincere thanks to Dr. Monika Knofler, Director of the Graphic Collection of the Academy of Fine Arts Vienna and Dr. Beatrix Bastl, Director of the Library of the Academy of Fine Arts Vienna, for the possibility to carry out measurements on original watercolor paintings and paint materials of Moritz Daffinger, as well as their cooperation.

## REFERENCES

Acquaviva, S., D'Anna, E., De Giorgi, M.L., Della Patria, A., Baraldi, P. "Physical and Chemical Investigations on

Natural Dyes." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 100 (2010): 823-828. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00339-010-5676-2.

Acquaviva, S., D'Anna, E.M., De Giorgi, L., Della Patria A., Pezzati, L. "Optical Characterization of Pigments by Reflectance Spectroscopy in Support of UV Laser Cleaning Treatments." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 92 (2008): 223-227. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00339-008-4486-2.

Appolonia, L., Vaudan, D., Chatel, V., Aceto, M., Mirti, P. "Combined Use of FORS, XRF and Raman Spectroscopy in the Study of Mural Paintings in the Aosta Valley (Italy)." *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009): 2005-2013. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00216-009-3014-3.

Bacci, M. et al. "An Integrated Spectroscopic Approach for the Identification of What Distinguishes Afghan Lapis lazuli from Others.. *Vib. Spectrosc.* 49 (2009): 80-83. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1016/j.vibspec.2008.05.002.

Bell, I. M., Clark R.J.H., Gibbs, P.J. "Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments (pre- ~ 1850 AD)." *Spectrochim. Acta, Part A.* 53 (1997): 2159-2179.

Bonizzoni, L., Caglio, S., Galli A., Poldi, G. "A Non Invasive Method to Detect Stratigraphy, Thicknesses and Pigment Concentration of Pictorial Multilayers Based on EDXRF and Vis-RS: In Situ Applications." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 92 (2008): 203210. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00339-008-4482-6.

Bruni, S., Caglio, S., Guglielmi, V., Poldi, G. "The Joined Use of N.I. Spectroscopic Analyses – FTIR, Raman, Visible Reflectance Spectrometry and EDXRF – to Study Drawings and Illuminated Manuscripts." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 92 (2008): 103108. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00339-008-4454-x.

Carlyle, L. *The Artist's Assistant*, 519-522. London, UK: Archetype Publications Ltd., 2001.

Desnica V., Schreiner, M. "A LabVIEW-Controlled Portable X-ray Fluorescence Spectrometer for the Analysis of Art Objects." *X-Ray Spectrom.* 35 (2006): 280-286. DOI: 10.1002/xrs.906.

Doerner, M. "Aquarellmalerei." In *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde* edited by T. Hoppe, 220-223. Stuttgart, Germany: Urania Verlag, 2006, 21st ed.

Domenech-Carbo, M.T. et al. "Study of Behaviour on Simulated Daylight Ageing of Artists' Acrylic and

- Poly(vinyl acetate) Paint Films." *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011): 2921-2937. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00216-010-4294-3.
- Dupuis, G., Elias, M., Simonot, L. "Pigment Identification by Fiber-Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy." *Appl. Spectrosc.* 56 (2002): 1329-1336.
- Dupuis, G., Menu, M. "Quantitative Characterization of Pigment Mixtures Used in Art by Fibre-Optics Diffuse-Reflectance Spectroscopy." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 83 (2006): 469-474. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00339-006-3522-3.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin T., Siddal, R. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, 170-171. Oxford, UK: Elsevier Ltd., 2008.
- Elias, M., Chartier, C., Prevot, G., Garay H., Vignaud, C. "The Colour of Ochres Explained by Their Composition." *Mater. Sci. Eng. B.* 127 (2006): 70-80. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.09.061.
- Griffiths P.R., de Haseth, J.A. "Specular reflection." In *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, edited by J.D. Winefordner, 277-281. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2007. 2nd ed.
- Harley, R.D. *Artists' Pigments c. 1600-1835*, 103. London, UK: Butterworth Scientific, 1982.
- Jenni, U., Wagner, R., Winkler M.T. "Beschreibender Katalog der gesamten Sammlung." In *Die Blumenquarelle des Moritz Michael Daffinger*, 97-132. Graz, Austria: Akademische Druck- und Verlagsanstalt, 1986.
- Johnston-Feller, R. "Spectrophotometry." In *Color Science in the Examination of Museum Objects: Nondestructive Procedures*, eds. T. Ball and E. Maggio, 5-14. Los Angeles, USA: The J. Paul Getty Trust, 2001.
- Kampasakali, E., Varella, E.A. "The Russian Avant-Garde Painting Palette: Documentary and Physicochemical Codification of Organic Colorants." *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008): 77-88. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1016/j.culher.2007.02.005.
- Kittel, H. et al. "Verwendung und Verarbeitung der Pigmente." In: *Pigmente: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*, edited by H. Kittel, 636-641. Stuttgart, Germany: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1960, 3rd ed.
- Koperska, M., Lojewski, T., Lojewska, J. "Vibrational Spectroscopy to Study Degradation of Natural Dyes. Assessment of Oxygen-Free Cassette for Safe Exposition of Artefacts." *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011): 3271-3283. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00216-010-4460-7.
- Kortüm, G. "Experimentelle Prüfung der Kubelka-Munk-Theorie." In *Reflexionsspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen*, 176-177. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1969.
- Leona, M., Winter, J. "Fiber Optics Reflectance Spectroscopy: A Unique Tool for the Investigation of Japanese Paintings." *Studies in Conservation* 46 (2001): 153-162.
- Loya, J.E. "Cadmium Sulfide Pigments." In *Pigment Handbook, Volume 1: Properties and Economics*, edited by P. A. Lewis, 347-352. New York, USA: John Wiley and Sons, 1988. 2nd ed.
- Miliani, C., Rosi, F., Burnstock, A., Brunetti B.G., Sgamelotti, A. "Non-Invasive In-Situ Investigations versus Micro-Sampling: a Comparative Study on a Renoirs Painting." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 89 (2007): 849-856. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00339-007-4222-3.
- Rosi, F. et al. "An Integrated Spectroscopic Approach for the Non-Invasive Study of Modern Art Materials and Techniques." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 100 (2010): 613-624. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00339-010-5744-7.
- Sotiropoulou, S. et al. "Microanalytical Investigation of Degradation Issues in Byzantine Wall Paintings." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 92 (2008): 143-150. Accessed July 4, 2013. DOI: 10.1007/s00339-008-4465-7.
- Tschelnitz, S. *Farben-Chemie insbesondere der Oel- und Wasserfarben nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, ihrer Darstellung und Verwendung, so wie ihren gewöhnlichen Verfälschungen*. Vienna, Austria: Verlag Carl Gerold's Sohn, 1857.
- Vetter, W., Schreiner, M. "Characterization of Pigment-Binding Media Systems - Comparison of Non-Invasive In-Situ Reflection FTIR with Transmission FTIR Microscopy." *e-PRESERVATIONScience* 8 (2011): 10-22. Accessed July 4, 2013. <http://www.morana-rtd.com/e-preservationscience/2011/Vetter-12-07-2010.pdf>
- Zerr, G., Rübenkamp, R. "Die Verwendung der Farben." In: *Handbuch der Farben-Fabrikation*, 785-787. Dresden, Germany: Steinkopf & Springer, 1906.

**Characterization of Pigment-Binding Media Systems -  
Comparison of Non-Invasive In-Situ Reflection FTIR with  
Transmission FTIR Microscopy**

**W. Vetter, M. Schreiner**

Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts,  
Schillerplatz 3, 1010 Vienna, Austria

**e-Preservation Science (e-PS)**, Volume 8, 2011, p10-22

<http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2011/Vetter-12-07-2010.pdf>

<http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/>

## CHARACTERIZATION OF PIGMENT-BINDING MEDIA SYSTEMS - COMPARISON OF NON-INVASIVE IN-SITU REFLECTION FTIR WITH TRANSMISSION FTIR MICROSCOPY

TECHNICAL PAPER

Wilfried Vetter, Manfred Schreiner

This paper is based on a presentation at the 9th international conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG) in Buenos Aires, Argentina, 3-6 March 2010.

Guest editor:  
Prof. Dr. Marta S. Maier

Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts, Vienna, Austria

corresponding author:  
w.vetter@akbild.ac.at

**A novel external reflection FTIR device, which enables non-destructive analyses in the region from 4000-450 cm<sup>-1</sup> with a measuring point diameter of approximately 5 mm, was tested for the identification of pigments and binding media in two modern paintings and several mockups with traditional pigment-binding media combinations. Comparative measurements were carried out with minute samples using a diamond cell for transmission FTIR microscopy. The results were interpreted by comparison to database spectra measured in transmission mode.**

**The appearance of distorted peaks in raw reflection spectra impedes a direct comparison with the collected spectra in the transmission mode. Best matches with database spectra were obtained applying the Kramers-Kronig transformation to the reflection spectra of substances showing narrow bands, particularly in the region of about 1900 to 580 cm<sup>-1</sup>. In the case of modern paintings a good match between transmission and reflection data could be achieved in the fingerprint region. It was possible to identify organic pigments PY 3 (Pigment Yellow 3) and PR 4 (Pigment Red 4) as well as calcite and PVAc (polyvinyl acetate). The identification of materials used for preparation of the mockups was successful for lead white, calcite, Prussian blue, indigo, ultramarine, azurite, malachite, Arabic gum and linseed oil, whereas the transformed spectra of cobalt blue, Naples yellow and especially of smalt and the proteinaceous binding media could not be identified using database spectra.**

### 1 Introduction

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy has been used for decades as a powerful tool for the identification of organic as well as inorganic materials in art and archaeology. Commercial FTIR instruments offer a big variety of methods for different analytical questions in order to generate usable spectra.<sup>1</sup> The diamond cell in a FTIR microscope as well

received: 13.07.2010  
accepted: 08.04.2011

key words:  
Reflection FTIR, Kramers-Kronig transformation, FTIR microscopy, pigments, binding media

as FTIR-ATR spectroscopy have been applied frequently for the analysis of paintings, both requiring only minute amounts of sample material. In many cases sampling is possible, especially from paintings subjected to a restoration treatment; however, a non-destructive method would be preferable. In recent years, reflection FTIR instruments for non-destructive in-situ analysis of art objects have been developed and applied, controlling the optical path either by mirrors<sup>2,3</sup> or fibre optics.<sup>4-13</sup>

Other non-destructive techniques such as X-ray fluorescence analysis (XRF) or UV/Vis spectroscopy have been used for the identification of pigments as well, but both have their limitations. On one hand, XRF (in air) only reveals elements with higher atomic numbers than silicon. On the other hand, UV/Vis spectroscopy may be useful for the identification of both, inorganic and organic pigments or dyes, but not for binding media which show no characteristic absorptions in the respective spectral region. Raman spectroscopy offers the possibility to identify both pigments and binders. Mobile instrumentation is available in the form of hand-held as well as fibre optic instruments which has extended the utility of Raman spectroscopy considerably. The analysis of art objects may be limited by fluorescence phenomena frequently originating from binding media and the risk of damage due to high laser powers.<sup>14</sup>

For these reasons, FTIR in the reflection mode seems to be the ideal complementary technique to the aforementioned, providing analytical information about pigments and binding media. However, previous studies<sup>4,8,10,13,15</sup> demonstrate some drawbacks of this method mainly concerning the distortion of the spectra in the fingerprint region. These distortions are caused by anomalous dispersion due to variations in the refractive index across an absorption band. Therefore, mathematical transformation (Kramers-Kronig transformation) has to be applied in order to gain absorbance-like spectra which may be compared to actual database spectra.<sup>16</sup> However, the transformation will yield accurate results only when diffuse reflectance does not contribute to the analytic signal. This fact raises the questions how far this precondition can be met when paint layers were analyzed and in which way contributing diffuse reflection influences the usability of the results.

In our experiments, we used a novel external reflection FTIR device<sup>2</sup> to analyze several pigment / binding media combinations and two modern paintings. In all cases also sampling was possible and comparative measurements using a diamond cell for FTIR microscopy could be carried out. Due to the fact that this reflection device controls the beam by mirrors, it offers the possibility to collect mid-infrared spectra in the region from 4000-450 cm<sup>-1</sup>, which cannot be

achieved with current chalcogenide optical fibres absorbing radiation below 900 cm<sup>-1</sup>.<sup>8,16</sup>

## 2 Experimental

A set of pigment-binding media combinations was prepared on microscope (glass) slides and analyzed by reflection FTIR spectroscopy (r-FTIR) as well as in the FTIR microscope using a diamond cell ( $\mu$ -FTIR). Table 1 shows the analyzed pigment-binding media combinations. Most of the pigments were mixed with the binder Arabic gum, as the analysis of watercolour paintings is a main focus of our research group. Nevertheless, a combination of lead white with linseed oil as well as with rabbit glue could be included in the studies.

For sample preparation, Arabic gum was mixed with the pigments and distilled water and spread onto the microscope slides utilizing a brush. Oil and glue samples were prepared grinding the binding medium with the pigment on a glass plate and were spread onto the microscope slides utilizing a brush as well.

Furthermore, two graphic art objects on paper, which are attributed to the Austrian contemporary artist Franz West and which were kindly provided by the Franz-West-Archive in Vienna, could be investigated in the studies. Also in that case FTIR spectra were obtained in the reflection mode as well as in the FTIR microscope on minute samples.

Pigment	Binding medium	Results discussed in
lead white	linseed oil	4.1.1
lead white	rabbit skin glue	4.1.1
lead white	Arabic gum	4.1.1
no pigment	Arabic gum	4.1.2
Prussian blue	Arabic gum	4.1.3
malachite	Arabic gum	4.1.3
indigo	Arabic gum	4.1.4
calcite	Arabic gum	4.1.5
ultramarine	Arabic gum	4.1.5
smalt	Arabic gum	4.1.6
Naples yellow	Arabic gum	4.1.7
cobalt blue	Arabic gum	4.1.8
azurite	Arabic gum	4.1.9

Table 1: Overview of the pigment-binding media combinations prepared for the mockups used for r-FTIR and  $\mu$ -FTIR and discussed in the chapters mentioned.

### 2.1 Reflection FTIR spectroscopy

Reflection FTIR was carried out with the portable Bruker ALPHA FTIR spectrometer equipped with the novel external reflection module<sup>2</sup> which kindly was provided for testing by Bruker Optics, Ettlingen, Germany. The reflection module (Figure 1) focuses the beam via mirrors to the sample/object resulting in a beam diameter of about 5 mm. The reflected part is collected also by mirrors and directed to a DTGS-detector. Total reflection spectra (specular and dif-

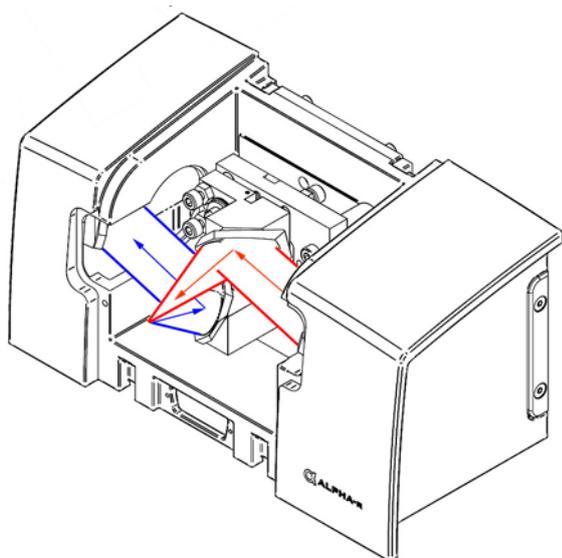


Figure 1: Optical path of the external reflection module. Angle of incidence = angle of reflection = 45°.

use reflection) were collected in-situ in the range of 4000-450  $\text{cm}^{-1}$  at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  over 32 scans. The background was acquired using a gold mirror as reference sample. The total reflection spectra were transformed to absorption index spectra applying the Kramers-Kronig algorithm, which is included in the software package OPUS, version 6.5, used for controlling the ALPHA instrument and data acquisition and evaluation. After the transformation a baseline correction was applied to the absorption index spectra.

## 2.2 FTIR microscopy with the diamond cell

A Spectrum 2000 FTIR spectrometer (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA) in combination with an i-series microscope and a MCT-detector was employed for the FTIR microscopy studies. The spectral range was 4000-580  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ ; 32 scans were acquired for each spectrum. Minute samples were collected at brittle areas of the paint-layer using a syringe needle (0.3 mm diameter) and measured on a diamond cell (SPECTRA TECH, Shelton, CT, USA). The obtained transmission spectra were converted to absorption spectra and will be termed as  $\mu$ -FTIR spectra in the following parts of the publication. This instrument also was used to measure the reference materials of our institute.<sup>17</sup>

## 2.3 Data evaluation

For the evaluation and interpretation of the absorption index spectra obtained for the mockups as well as the two paintings the following databases were available:

- IRUG – Version 2000<sup>18</sup>
- Database of the Institute of Science and Technology in Art (ISTA), Academy of Fine Arts, Vienna, Austria<sup>17</sup>
- Tate Organic Pigment Archive<sup>19</sup> for the identification of organic pigments in the two paintings.

## 3 Results and Discussion

Several spectral features strongly differing from transmission FTIR spectroscopy have been reported for the reflection mode, impeding the interpretation of reflection spectra.<sup>1</sup> Specular reflection leads to first-derivative-like spectral features and strong inverted bands (so called reststrahlen bands), which appear at very strong absorption maxima, particularly of oxyanions.<sup>16</sup> These phenomena are based on the Fresnel equation and thus, Kramers-Kronig transformation can be applied to calculate absorption index spectra, which are comparable to absorption spectra measured in the transmission mode. In order to obtain useful specular reflectance spectra, following conditions must be considered:

1. The optical geometry of the spectrometer has to minimize the fraction of diffusely reflected light (angle of incidence = angle of reflection);
2. The sample surface has to be optically flat (inhibition of diffuse reflection);
3. The sample has to be optically thick in order to avoid interaction of incident radiation with layers or supports below the surface.

Diffuse reflection results from a combined process including reflection, refraction and diffraction of the incident radiation due to interactions with particles of the sample. Diffuse reflection spectra are usually subjected to Kubelka-Munk transformation where the parameter  $f[R(\bar{\nu})]$  is derived, which is the ratio of the absorption coefficient  $k(\bar{\nu})$  and the scattering coefficient  $s(\bar{\nu})$  of the sample ( $R(\bar{\nu})$ , reflectance at the respective wavenumber).  $f[R(\bar{\nu})]$  varies linearly with the concentration enabling quantitative analyses. Diffuse reflection spectra appear to be similar to transmission spectra derived from poorly prepared KBr disks.<sup>16</sup>

If the sample of interest is located as a film on a smooth metal surface, the resulting reflection spectra are quite similar to corresponding transmission spectra. In this case, the incident beam is reflected by the metal layer and thus passes through the film twice. This process has been termed as transfection and a good correlation with transmittance spectra without mathematical treatment has been reported analyzing e.g. gold metallic decorations on paintings.<sup>8</sup>

In our experiments, the spectra usually showed typical features of specular reflection and subjecting them to Kramers-Kronig transformation yielded

absorption index spectra similar to transmission derived spectra in many cases. The literature showed that Kramers-Kronig transformation yielded good results processing reflection spectra obtained in a FTIR microscope ( $0^\circ/0^\circ$  optical geometry).<sup>15,20,21-23</sup> Evaluation of reflection spectra calculating “pseudo absorbance”  $A' = \log(1/R)$  was preferably used in research studies applying fibre optic instruments<sup>7-9,11-14,16</sup> combined with PCA (principal component analysis).<sup>4,8</sup>

### 3.1 Pigment-binding media mockups

One of the main focuses of our research group is the study of watercolour paintings of the 19<sup>th</sup> century, hence all pigments have been analyzed in combination with Arabic gum, which is the most important binding medium used in this technique. Additionally, lead white with linseed oil and rabbit skin glue were measured in order to evaluate the effect of different matrices.

#### 3.1.1 Lead white in various binders

The experimental results obtained for the lead white mixtures are summarized in Table 2. It shows the band maxima of the measured reflection-FTIR spectra, the calculated absorption index spectra and the  $\mu$ -FTIR spectra measured in transmission in comparison to the database spectra of the reference materials. Reststrahlen bands as well as strongly asymmetric bands in the reflection spectrum are not mentioned in the table.

The analyses of the lead white samples demonstrated the importance of interpreting both, the reflection spectrum and the corresponding absorption index spectrum calculated by using the Kramers-Kronig transformation. Vibrations at higher wavenumbers than  $1700\text{ cm}^{-1}$  in the reflection spectra of lead white mixed with Arabic gum ( $3535$ ,  $2919$ ,  $2850$  and  $1738\text{ cm}^{-1}$ ) or rabbit skin glue ( $2920$ ,  $2850$  and  $1739\text{ cm}^{-1}$ ) were observed at wavenumbers almost similar to those measured in the transmission mode. These band characteristics seem to originate in a contribution of diffusely reflected radiation, which is increased, if the surface roughness is comparable to the infrared wavelength.<sup>4,10</sup> Below  $1700\text{ cm}^{-1}$  absorption index spectra showed more similarities to the spectra measured in the transmission mode, as shown in the Figures 2 and 3.

Arabic gum could not be clearly identified in the mixture due to the overlap with lead white absorptions. Furthermore, the asymmetric stretching vibration of  $\text{CO}_3^{2-}$  appears distorted in the reflection spectra. However, typical lead white vibrations were found in

the reflection spectrum at  $3535$  and  $1739\text{ cm}^{-1}$  as well as in the absorption index spectrum at  $684$  and  $600\text{ cm}^{-1}$ .

Lead white in linseed oil – absorption band maxima ( $\text{cm}^{-1}$ )				
r-FTIR reflection spectrum	r-FTIR absorption index spectrum	$\mu$ -FTIR	Lead white ISTA17 (Kremer 46000)	Linseed oil IRUG <sup>18</sup> OF0039
		3539	3543	
			2964	
	2931	2928	2920	2927
	2856	2855	2851	2856
2430	2420		2431	
	1742	1742	1738	1743
	1464			1463
		1404	1405	
	1173	1167		1168
	1068	1074	1074	
	680	683	683	
	597	598	598	

Lead white in rabbit skin glue – absorption band maxima ( $\text{cm}^{-1}$ )				
r-FTIR reflection spectrum	r-FTIR absorption index spectrum	$\mu$ -FTIR	Lead white ISTA17 (Kremer 46000)	Rabbit skin glue IRUG <sup>18</sup> PR0017
3540			3543	
3476	3170	3440		3302
2959	2954	2957	2964	
2920	2912	2923	2920	2932
2850	2845	2855	2851	
2431	2400	2431		
1739	1735	1733	1738	
	1649	1648		1652
	1557	1536		1530
	1408	1407	1405	
	1073	1073	1074	
	842	841	826	
	683	682	683	
	600	601	598	

Lead white in Arabic gum – absorption band maxima ( $\text{cm}^{-1}$ )				
r-FTIR reflection spectrum	r-FTIR absorption index spectrum	$\mu$ -FTIR	Lead white ISTA17 (Kremer 46000)	Arabic gum IRUG <sup>18</sup> CB0012
3535	3525	3534	3543	
3470	3169	3470		3378
2960	2958	2959	2964	
2919	2913	2919	2920	2928
2850	2846	2852	2851	
2428	2392	2430	2431	
1738	1731	1738	1738	
				1607
	1432	1407	1405	
	1075	1075	1074	1073
		840	826	
	684	684	683	
	600	600	598	
	600	601	598	

Table 2: Experimental results of r- and  $\mu$ -FTIR measurements of mockups containing lead white with the binders linseed oil, rabbit skin glue and Arabic gum in comparison to the corresponding spectra in the databases ISTA17 and IRUG.<sup>18</sup>

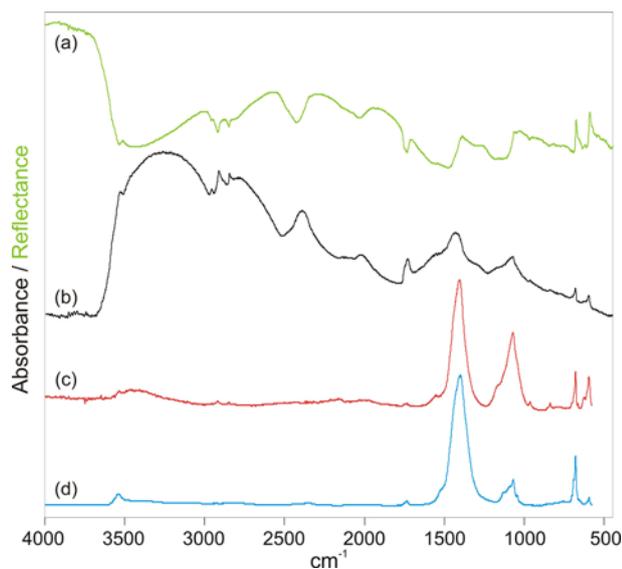


Figure 2: Reflection spectrum of lead white with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the ISTA<sup>17</sup> database obtained for lead white Kremer No. 46000 (d, blue) is also presented.

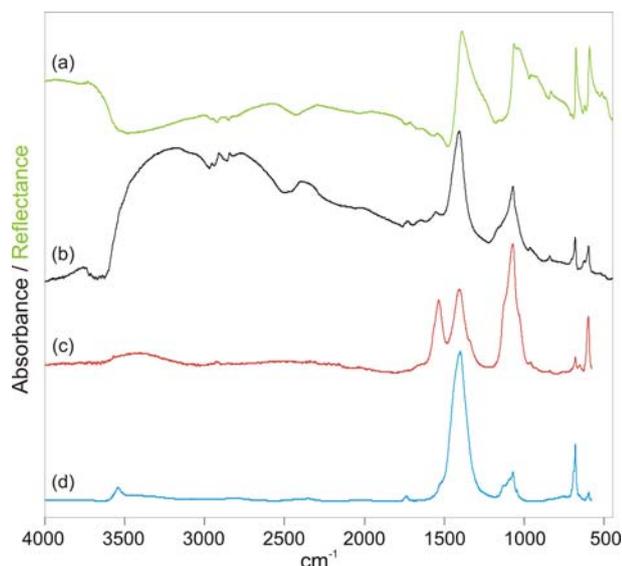


Figure 3: Reflection spectrum of lead white with rabbit skin glue (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the ISTA<sup>17</sup> database obtained for lead white Kremer No. 46000 (d, blue) is also presented.

As shown in Figure 3, the  $\mu$ -FTIR spectrum of lead white with rabbit skin glue revealed a very low content of the binding medium, showing only weak bands for amide I and amide II at 1652 and 1530  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Hence, also weak protein bands were observed in the reflection spectrum. The absorption index spectrum appeared almost similar to the  $\mu$ -FTIR spectrum, although the latter showed a much stronger vibration at about 1540  $\text{cm}^{-1}$ . Lead white could be clearly identified by the respective vibrations in the fingerprint region.

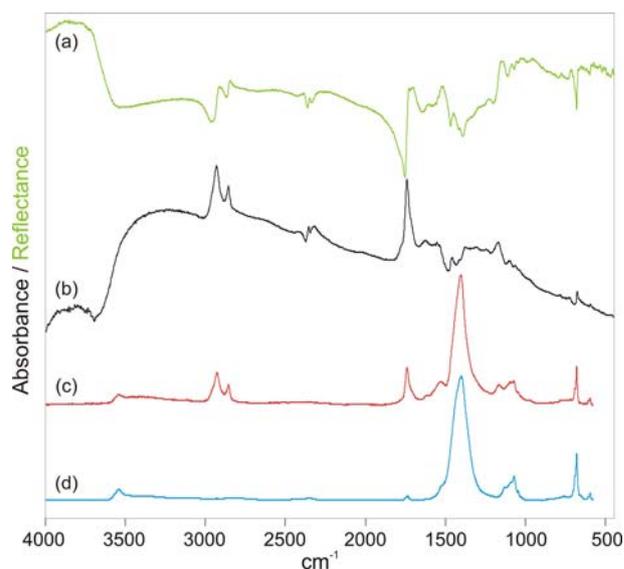


Figure 4: Reflection spectrum of lead white with linseed oil (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the ISTA<sup>17</sup> database obtained for lead white Kremer No. 46000 (d, blue) is also presented.

Poor sample preparation impeded the identification of lead white in combination with linseed oil. Sedimentation of lead white could be observed in the approximately 1 mm thick sample and the surface layer mainly consisted of linseed oil. In this case, only two bands of lead white could be registered in the absorption index spectrum at 680 and 598  $\text{cm}^{-1}$  (weak), whereas linseed oil could be clearly identified by the C-H stretching bands at 2931 and 2856  $\text{cm}^{-1}$  as well as by C=O stretching band at 1742  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4). The corresponding transmission sample was taken from below the surface and thus obviously contained more lead white.

### 3.1.2 Arabic gum

The absorption index spectrum of pure Arabic gum showed similarities with IRUG CB0012 Arabic gum at 1608  $\text{cm}^{-1}$  (O-H bending), 1420  $\text{cm}^{-1}$  (C-H bending) and around 1074  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretching). A remarkable distortion was observed at 1210  $\text{cm}^{-1}$  (1193  $\text{cm}^{-1}$  in the reflection spectrum, inverted band), which could not be assigned to a particular vibration. A contribution from the glass support can be excluded due to the fact that the main absorption band of glass was observed in the reflection spectrum around 1060  $\text{cm}^{-1}$ .

Due to a generally low content in the mixtures, Arabic gum absorptions were hardly detectable since many pigments also show absorptions in similar regions to the characteristic bands of the binder.

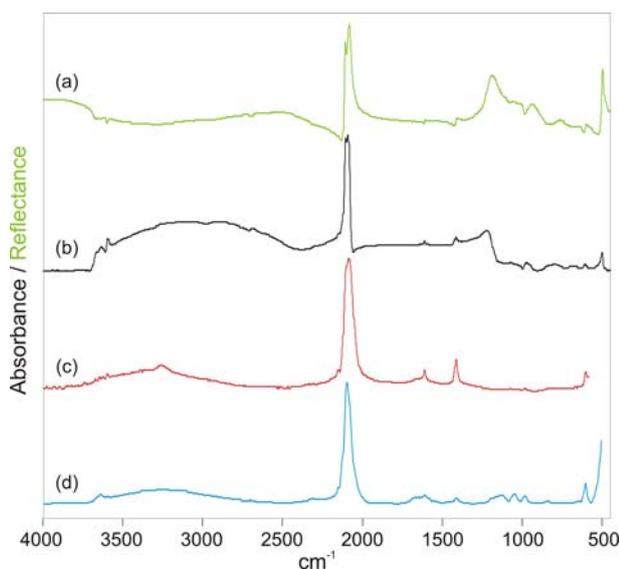


Figure 5: Reflection spectrum of Prussian blue with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the IRUG<sup>18</sup> database MP0047 Prussian blue (d, blue) is also presented.

### 3.1.3 Prussian blue and malachite

Best matches in the pigment-Arabic gum group were found for Prussian blue (IRUG MP0047) and malachite (IRUG MP0209), which are shown in Figures 5 and 6.

The presence of the strong CN asymmetric stretching vibration at about  $2090\text{ cm}^{-1}$  clearly identified Prussian blue and also weaker absorptions were in agreement with the IRUG database and the  $\mu$ -FTIR spectra ( $3634$ ,  $1612$ ,  $1416$  and  $607\text{ cm}^{-1}$ ). Similar to the spectrum of pure Arabic gum, a distortion was

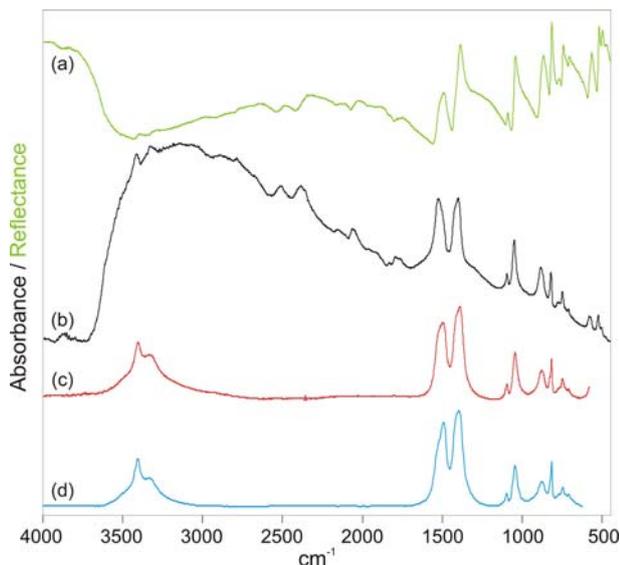


Figure 6: Reflection spectrum of malachite with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the IRUG<sup>18</sup> database MP0209 malachite (d, blue) is also presented.

observed at about  $1120\text{ cm}^{-1}$  ( $1190\text{ cm}^{-1}$  in the reflection spectrum, inverted band).

The reflection spectrum of malachite mainly showed first-derivative-like bands and Kramers-Kronig transformation yielded an absorption index spectrum, where all bands were in agreement with the corresponding IRUG database and the  $\mu$ -FTIR spectra; only the maximum of the band around  $1515\text{ cm}^{-1}$  showed a slight shift to higher wavenumbers (Figure 6).

### 3.1.4 Indigo

Despite of the very weak intensity of the peaks in the absorption index spectrum, also indigo could be identified without difficulties (Table 3). The poor quality of this spectrum may be attributed to the very thin paint layer and surface roughness of the mockup.

Indigo in Arabic gum absorption band maxima ( $\text{cm}^{-1}$ )		
r-FTIR absorption index spectrum	$\mu$ -FTIR	Indigo IRUG <sup>18</sup> OD0192
	3275	3270
	1626	1627
1616	1615	1614
1585	1586	1585
1487	1484	1484
1465	1460	1461
1393	1397	1395
1318	1318	1318
1300	1299	1299
1198	1198	1198
1175	1174	1173
1127	1128	1128
1096	1096	1096
1077	1075	1074
876	879	879
754	753	753
712	712	712
701	699	700

Table 3: Experimental results of r- and  $\mu$ -FTIR measurements of indigo with Arabic gum in comparison to the database spectrum IRUG<sup>18</sup> OD0129 Indigo.

### 3.1.5 Calcite and Ultramarine

Shifts of certain bands in the absorption index spectrum were more pronounced in case of calcite and ultramarine (Figures 7 and 8). Calcite bands at  $715\text{ cm}^{-1}$  (in-plane-bending,  $\nu_2$ ) and  $880\text{ cm}^{-1}$  (out-of-plane-bending,  $\nu_4$ ) in the absorption index spectrum were in good agreement with the corresponding bands in the IRUG database (MP0232) and the  $\mu$ -FTIR spectra, whereas the maximum of the asymmetric stretching band of  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\nu_3$ ) was shifted to  $1505\text{ cm}^{-1}$  (at  $1412\text{ cm}^{-1}$  in the IRUG database spectrum). This band appeared as strong reststrahlen band in the reflection spectrum, showing two maxima at  $1503$  and  $1408\text{ cm}^{-1}$ , which have been assigned as

the longitudinal and transverse component of the vibration, respectively.<sup>10</sup> As it was the case for lead white, combination bands of the carbonate anion ( $\nu_1+\nu_3$  at  $2512\text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_1+\nu_4$  at  $1797\text{ cm}^{-1}$ ), which only show a weak intensity when measured in transmission mode, are preferably identified in the reflection spectrum appearing at similar wavenumbers with a higher intensity compared to the  $\mu$ -FTIR and database spectrum. Additionally, the reflection spectra showed two weak bands at  $3698$  and  $3692\text{ cm}^{-1}$ , which are related to O-H stretching of calcium dihydroxide.<sup>4</sup>

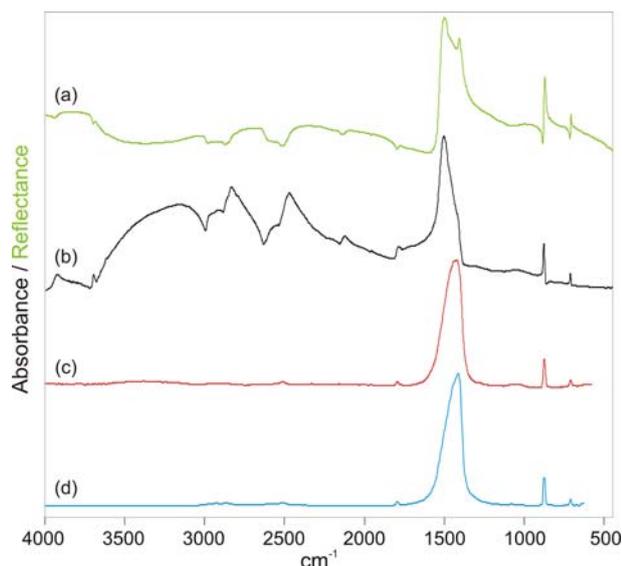


Figure 7: Reflection spectrum of calcite with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the IRUG<sup>18</sup> database MP0232 calcite (d, blue) is also presented.

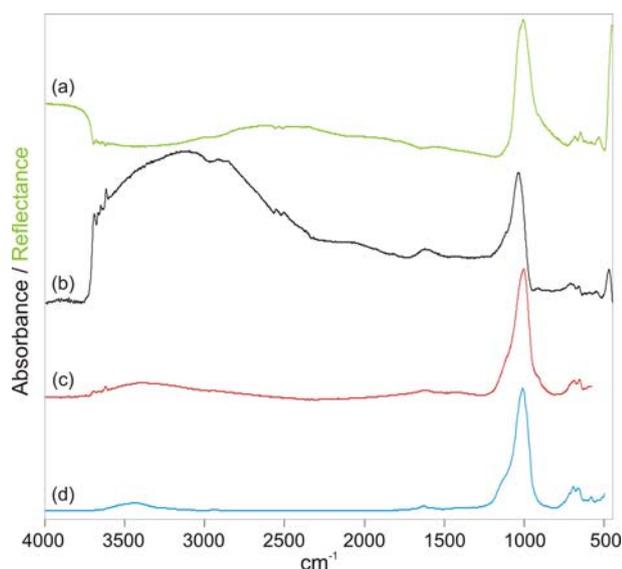


Figure 8: Reflection spectrum of ultramarine with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the IRUG<sup>18</sup> database MP0008 ultramarine (d, blue) is also presented.

The strongest band of ultramarine is the Si-O asymmetric stretching band, showing a maximum at  $1012\text{ cm}^{-1}$  in the IRUG database spectrum MP0008 and  $1008\text{ cm}^{-1}$  in the  $\mu$ -FTIR spectrum, appeared as a reststrahlen band (inverted) with the maximum at  $1008\text{ cm}^{-1}$  in the reflection spectrum and at  $1039\text{ cm}^{-1}$  in the absorption index spectrum (Figure 8). The second strongest band, which is located outside the range of the database spectrum, is the Si-O bending mode with a maximum at  $450\text{ cm}^{-1}$ .<sup>7</sup> Also this vibration was detected inverted in the reflection spectrum at  $453\text{ cm}^{-1}$  and as it was the case for the Si-O asymmetric stretching mode, Kramers-Kronig transformation yielded a shifted band at  $473\text{ cm}^{-1}$ . In contrast, the bands at  $695$  and  $661\text{ cm}^{-1}$  in the absorption index spectrum were in agreement with the corresponding database spectrum bands ( $696$  and  $664\text{ cm}^{-1}$ ). The chromophore  $S_3^-$  effects a weak absorption at  $584\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$  stretching),<sup>7</sup> which was barely visible in the reflection spectrum but not the absorption index spectrum. A doublet at  $3696$  and  $3621\text{ cm}^{-1}$  (O-H stretching), as well as two shoulders at  $1115$  and  $916\text{ cm}^{-1}$  indicate the presence of kaolinite, a reagent residue from the manufacturing process of synthetic ultramarine.<sup>7</sup>

### 3.1.6 Smalt

The maximum of the Si-O antisymmetric stretching band of the smalt database spectra lies between  $1030$  and  $1080\text{ cm}^{-1}$  (IRUG MP0089, MP0094 and MP0100). The reflection spectrum showed this vibration at  $1077\text{ cm}^{-1}$ , which is in good accordance to IRUG MP0089. Other vibrations could not be clearly identified in this spectrum, whereas the absorption

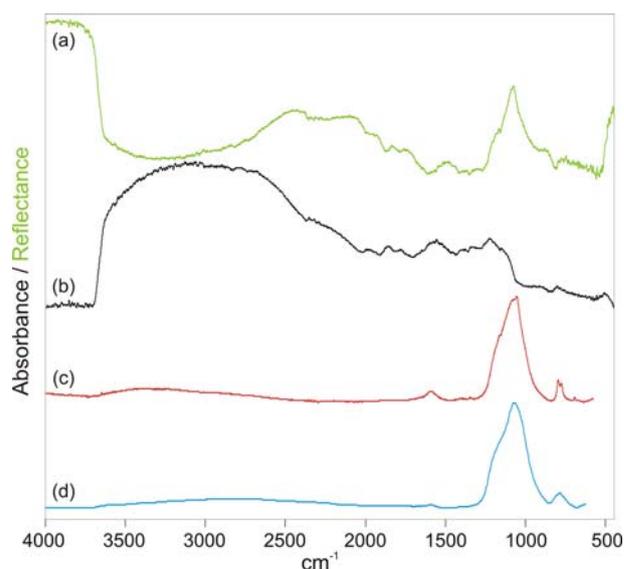


Figure 9: Reflection spectrum of smalt with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the IRUG<sup>18</sup> database MP0089 smalt (d, blue) is also presented.

index spectrum showed the Si-O symmetric stretching band at  $805\text{ cm}^{-1}$ . The poor quality of this spectrum results from a very thin layered sample and consequently no vibrations of the cobalt(II) oxide chromophore were visible, which should appear at  $664$  and  $578\text{ cm}^{-1}$ .<sup>24</sup> Due to this fact it is likely that the silicate vibrations in this spectrum rather derive from the glass support than from the pigment layer.

### 3.1.7 Naples yellow

Lead white was identified as component of the Naples yellow sample by  $\mu$ -FTIR as well as r-FTIR (Figure 10). In general, the absorption bands of Naples yellow (ISTA P00006) interfere with those of lead white at  $1405$  and  $678\text{ cm}^{-1}$  (strongest band of Naples yellow), whereas the latter was much broader than the corresponding lead white band. The absorption index spectrum showed an absorption band at about  $680\text{ cm}^{-1}$  with three maxima ( $698$ ,  $687$  and  $669\text{ cm}^{-1}$ ) and thus is in agreement with the database spectrum. This band was registered as a reststrahlen band at  $651\text{ cm}^{-1}$  in the reflection spectrum which was in accordance to the corresponding transmission data. All other bands were related to the lead white content of this sample. Except an absorption at  $1333\text{ cm}^{-1}$ , the absorption index spectrum showed spectral features similar to the  $\mu$ -FTIR spectrum.

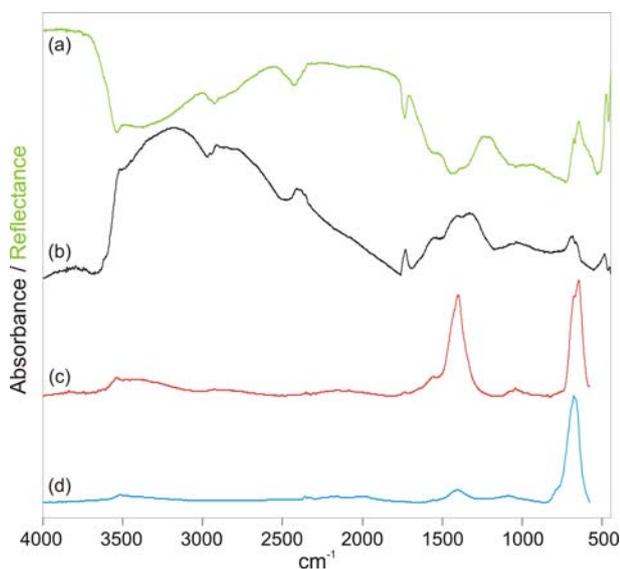


Figure 10: Reflection spectrum of Naples yellow with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the IRUG<sup>18</sup> database MP0006 Naples yellow (d, blue) is also presented.

### 3.1.8 Cobalt blue

The maximum of the characteristic band of cobalt blue lies around  $655\text{--}670\text{ cm}^{-1}$  (cobalt blue, IRUG MP0095, MP0101 and ISTA P00107). The correspon-

ding band in the absorption index spectrum was detected at about  $700\text{ cm}^{-1}$  and in the reflection spectrum at  $665\text{ cm}^{-1}$  (inverted, reststrahlen band). In the  $\mu$ -FTIR spectrum, the maximum of this band was at  $551\text{ cm}^{-1}$ . Furthermore, the absorption index spectrum showed two bands at  $572$  and  $519\text{ cm}^{-1}$ , which is outside the range of the database spectra (Figure 11). As it was the case for pure Arabic gum and Prussian blue with Arabic gum, an inverted band could be detected in the reflection spectrum at  $1190\text{ cm}^{-1}$  ( $1213\text{ cm}^{-1}$  in the absorption index spectrum) that could not be attributed (Figure 12).

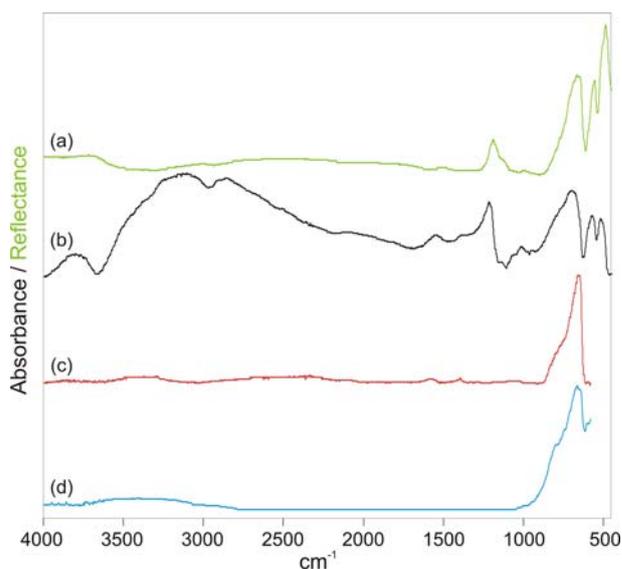


Figure 11: Reflection spectrum of cobalt blue with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the ISTA<sup>17</sup> database P00107 cobalt blue (d, blue) is also presented.

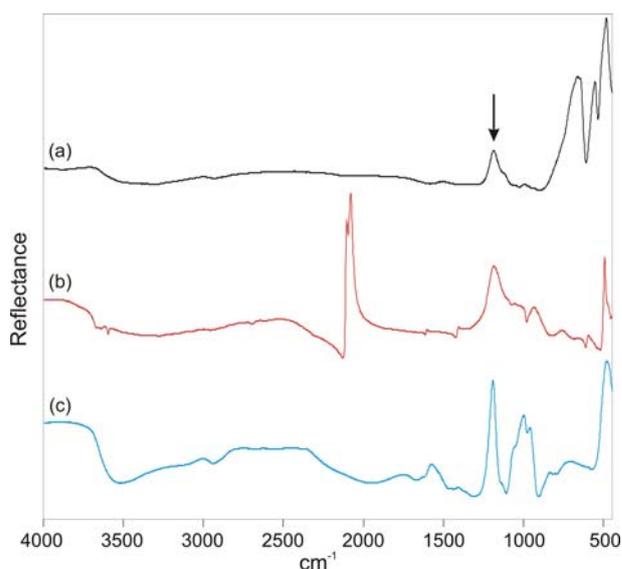


Figure 12: Reflection spectra of cobalt blue with Arabic gum (a, black), Prussian blue with Arabic gum (b, red) and pure Arabic gum (c, blue). The arrow indicates a strong band which appeared in these spectra that could not be assigned to a particular vibration.

### 3.1.9 Azurite

It has been reported that the carbonate combination band  $\nu_1+\nu_3$  at about  $2500\text{ cm}^{-1}$  can be used as a marker for azurite rather than the fundamental  $\nu_3$  vibration in the region from  $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$ , which is usually distorted by the reststrahlen effect.<sup>4,8</sup> Actually the reflection spectrum of azurite with Arabic gum clearly showed the aforementioned bands and the  $\nu_3$  vibration was registered inverted, as it is the case for other typical bands of azurite at  $956$  and  $838\text{ cm}^{-1}$  (Figure 13). Contrary, the absorption index spectrum showed no typical bands for azurite and it may be presumed that the diffuse reflection had a high influence during the measurement of this sample.<sup>4</sup> Furthermore, two bands at  $3876$  and  $3836\text{ cm}^{-1}$  may be related to azurite, since they were also present in reflectance spectra of azurite samples published by other groups.<sup>4,8</sup> Bands at  $3696$ ,  $3620$  and  $1034\text{ cm}^{-1}$  in the reflection spectrum reveal the presence of kaolinite, which was also confirmed by  $\mu$ -FTIR data. Great variability in both, position and intensity of azurite bands in the region from  $1400$  to  $1600\text{ cm}^{-1}$  has been reported from a group using a microscope for reflection FTIR analysis of polished cross-sections.<sup>15</sup> These variations have been ascribed to polarization phenomena connected to different orientations of single azurite crystals analyzed. Due to the spot size of the IR beam used in our experiments (approximately  $5\text{ mm}$ ), we could not observe this effect, assuming an averaged reflection spectrum resulting from a high number of randomly oriented crystals.

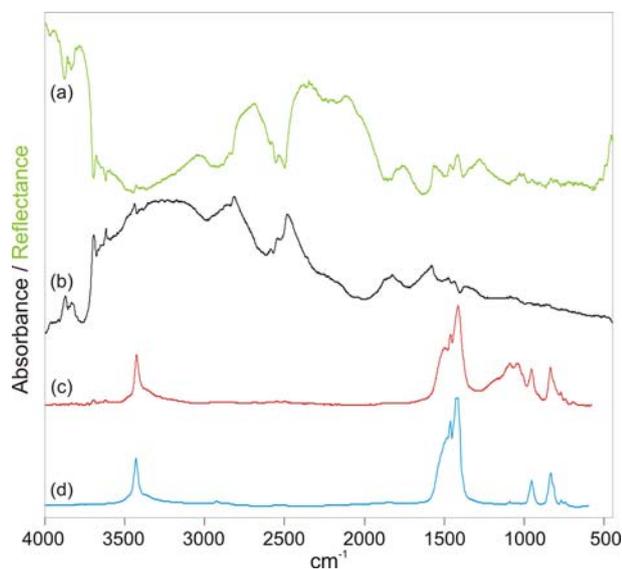


Figure 13: Reflection spectrum of azurite with Arabic gum (a, green), absorption index spectrum calculated from a (b, black) and spectrum obtained by using  $\mu$ -FTIR in transmission mode (c, red). For comparison the spectrum of the IRUG<sup>18</sup> database MP0001 azurite (d, blue) is also presented.

### 3.2 Analysis of modern paintings

In addition to the mockups, two paintings on paper could be studied. The paintings which were attributed to the Austrian contemporary artist Franz West (born 1947) were kindly provided by the Franz West archive in Vienna. The artist used colors containing acrylate resin and polyvinyl alcohol as binding medium to paint over pages removed from illustrated magazines. The size was  $20 \times 20\text{ cm}$  ("Heute verliebt, morgen betrübt", Inv. No. DN 2181, Figure 14) and  $27.5 \times 21\text{ cm}$  (untitled, Inv. No. DN 4956, Figure 15).

Direct comparison of  $\mu$ -FTIR and r-FTIR demonstrated that similar analytical information can be obtained by the latter method without sampling. Particularly in the fingerprint region below  $1800\text{ cm}^{-1}$ , both methods yielded almost similar spectra, when the reflection data was subjected to Kramers-Kronig transformation. It should be mentioned that no varnish was present on the paintings, which possibly may complicate or impede the interpretation of the reflection spectra. The experimental results are summarized in Table 4.

The r-FTIR analysis revealed the presence of calcite at all measuring points, showing typical spectral features at about  $2500$  and  $1795\text{ cm}^{-1}$  in the reflection spectrum as well as at  $875$ ,  $715$  and in the region from  $1390$  to  $1530\text{ cm}^{-1}$  in the absorption index spectrum. An exception was point 2\_red of the object DN 2181, where no calcite could be identified.

Barium sulfate was identified on both paintings, possibly acting as substrate of a lake pigment (Pigment

	IRUG MP0232	IRUG MP0293	IRUG MP0177	IRUG SR1020	IRUG SR0008	Tate Y00003	Tate R00004	ISTA OP0918	IRUG MP0123
	Calcite	Barium sulfate	Kaolinite	Rhoplex AC-33	Polyvinyl acetate	Pigment Yellow 3	Pigment Red 4	Pigment Red 57:1	Titanium white
Inv. No. DN 2981									
1_white	X / O				X / O				X / O
2_red				X / O					
3_ruby	X / O	X / O						X / O	
4_magenta	X / O	X / O			O			O	
5_blue	X / O			X / O	X				
Inv. No. DN 4956									
1_red	X / O						X / O		
2_yellow	X / O					X / O			
3_green	X / O	X / O				X / O			
4_blue	X / O	X / O							
5_turquoise	X / O		X / O						
6_white	X / O		X / O	X / O					X / O

Table 4: Materials identified either by r-FTIR-spectroscopy (x) or  $\mu$ -FTIR spectroscopy (o) by use of the databases ISTA,<sup>17</sup> IRUG<sup>18</sup> and Tate.<sup>19</sup>



Figure 14: Painting on paper (Inv. No. DN 2181) with the title "Heute verliebt, morgen betrübt" by the contemporary artist Franz West including the points/areas used for r-FTIR and  $\mu$ -FTIR.

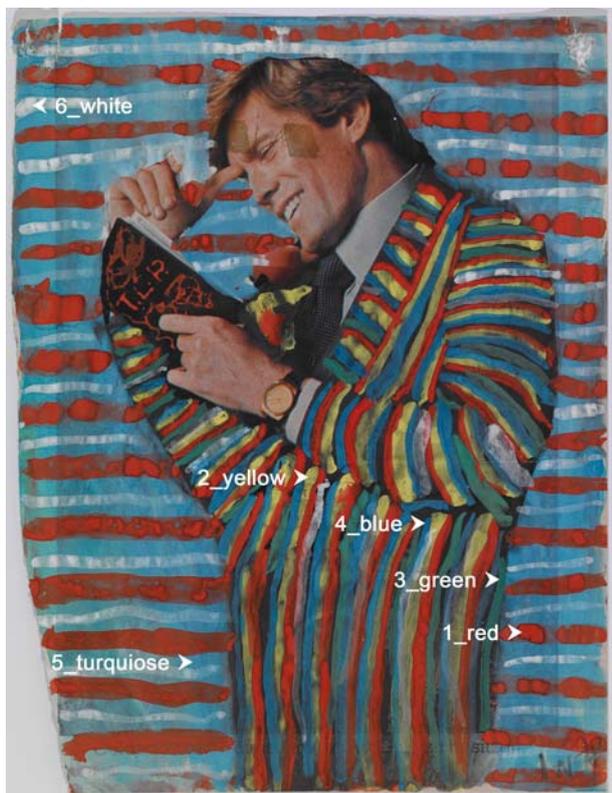


Figure 15: Painting on paper (Inv. No. DN 4956, untitled) attributed to Franz West including the points/areas used for analysis (r- and  $\mu$ -FTIR).

Red 57:1 in the object DN 2981 together with calcite) or as extender. It has been reported that Pigment Red 57:1 usually is produced in form of a calcium lake.<sup>25</sup> Table 5 shows the bands which can be attributed to barium sulfate from measuring point 3\_ruby on object DN 2981 in comparison to the database spectrum of barium sulfate (IRUG MP0293).

Barium sulfate - absorption band maxima (cm <sup>-1</sup> )			
r-FTIR reflection spectrum	r-FTIR absorption index spectrum	$\mu$ -FTIR	barium sulfate IRUG18 MP0293
1175	1185	1180	1180
1117	1124	1122	1111
1073	1094	1083	1075
980	984	984	985
632	636	635	635
606	614	610	610

Table 5: Barium sulfate bands of r- and  $\mu$ -FTIR measurements of measuring point 3\_ruby on object DN 2981 in comparison to the database spectrum IRUG<sup>18</sup> MP0293 barium sulfate.

Kaolinite was identified in DN 4956 point 5\_turquoise, the characteristic bands were found at 1038, 1007 and 912 cm<sup>-1</sup>, appearing as reststrahlen bands in the reflection spectrum, which also showed the O-H stretching vibrations at 3693 and 3626 cm<sup>-1</sup>. The r- and  $\mu$ -FTIR spectra of point 5\_turquoise show many similarities to the corresponding spectra of point 4\_blue and it may be assumed that kaolinite was used for diluting this color in order to achieve the desired hue.

Pigment Yellow 3 (Tate reference database, Y00003) was identified in the object DN 4956 point 2\_yellow and point 3\_green, whereas a blue component could not be identified on the latter. Figure 16 shows the comparison of the absorption index spectrum of point 2\_yellow to the  $\mu$ -FTIR and the reference database spectra.

The reflection spectrum of point 3\_green was in agreement with the bands in the fingerprint region of the database spectrum of Pigment Yellow 3 (plotted in transmission) very precise at 1673, 1339, 1282, 1261, 1232, 1178, 752 and 712 cm<sup>-1</sup> (Figure 17),

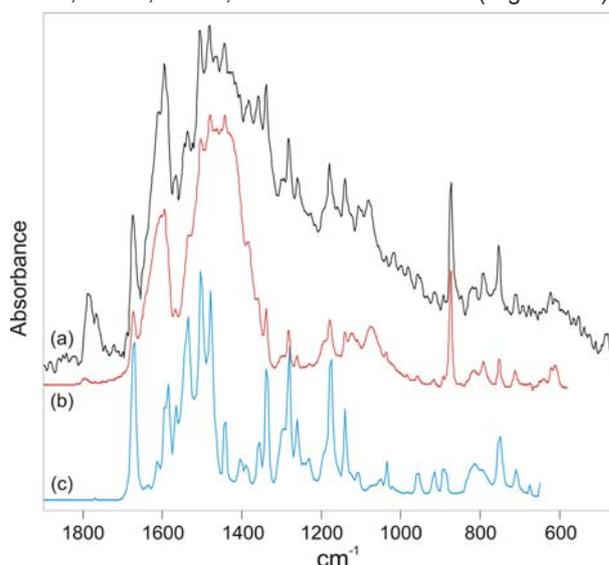


Figure 16: Absorption index spectrum calculated from reflection data of point 2\_yellow (a, black) in the object DN 4956 compared to the transmission mode derived  $\mu$ -FTIR (b, red) and database spectrum (c, blue) of Pigment Yellow 3, Tate reference database<sup>19</sup> Y00003.

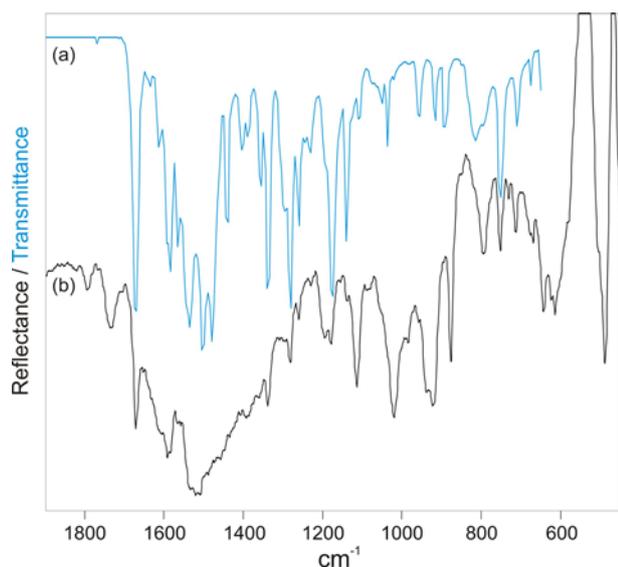


Figure 17: Reflection spectrum of point 3\_green (b, black) in the object DN 4956 compared to the reference spectrum (a, blue) of Pigment Yellow 3, Tate database<sup>19</sup> Y00003.

whereas Kramers-Kronig transformation was necessary to correct the first-derivative-like bands of the pigment in the reflection spectrum of point 2\_yellow. This result demonstrates a strong influence of the matrix on the appearance of reflection spectra resulting in different contributions of specular and diffuse reflection. In case of point 2\_yellow, specular reflection apparently dominates the appearance of the reflection spectrum whereas a transfection<sup>16</sup> phenomenon may be assumed at point 3\_green.

Pigment Red 57:1 (also known as Rubine Toner B4), one of the most common organic pigments,<sup>25</sup> could be clearly identified on the object DN 2181 at points 3\_ruby and 4\_magenta by  $\mu$ -FTIR using the diamond cell, whereas interferences with polyvinyl acetate and calcite from the matrix hampered the interpretation of the reflection spectra. Only weak signals were obtained from the pigment at point 4\_magenta. In this case, the higher spatial resolution of the transmission technique enabled the measurement of agglomerated pigment particles and consequently, reduced interferences with the matrix could be observed.

Pigment Red 4, a  $\beta$ -Naphthol pigment,<sup>25</sup> clearly was identified together with calcite in the absorption index spectrum of the object DN 4956 point 1\_red (Figure 18) which was in agreement with the Tate database spectrum R00004.

The identification of the synthetic binding medium polyvinyl acetate (reference: polyvinyl acetate, IRUG SR0129) was possible for the object DN 2181 at point 1\_white (Figure 19), where also calcite was detected. A broad band in the reflection spectrum from about 800  $\text{cm}^{-1}$  to lower wavenumbers argues for the presence of rutile as white pigment. In comparison to the

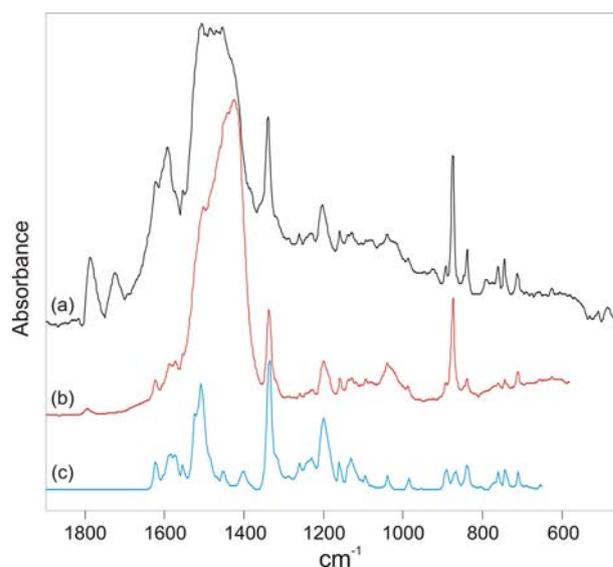


Figure 18: Absorption index spectrum calculated from reflectance data (a, black) and the  $\mu$ -FTIR-spectrum measured in transmission mode (b, red) of point 1\_red on the object DN 4956 compared to the reference spectrum (c, blue) of Pigment Red 4, Tate reference database<sup>19</sup> R00004.

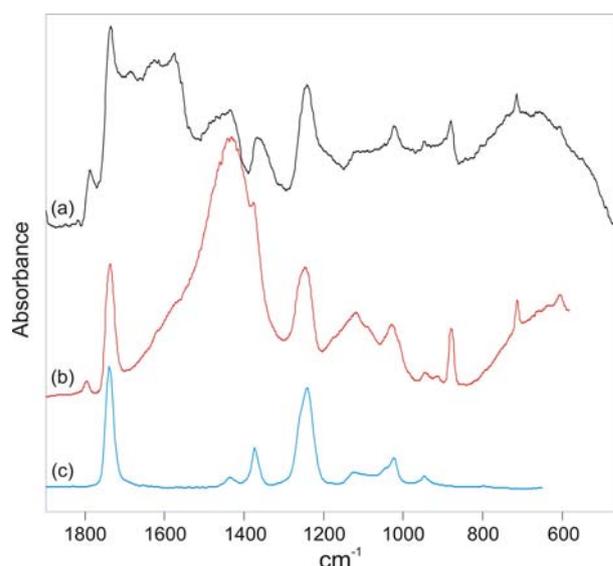


Figure 19: Absorption index spectrum calculated from reflection data (a, black) and the  $\mu$ -FTIR spectrum measured in transmission (b, red) of point 1\_white in the object DN 2181 compared to the reference spectrum (c, blue) of polyvinyl acetate, IRUG<sup>18</sup> SR0129.

$\mu$ -FTIR spectrum, additional absorption bands were detected between the carbonyl band of polyvinyl acetate and the carbonate  $\nu_3$  band of calcite in the absorption index spectrum, whereas the latter appeared strongly distorted. Polyvinyl acetate was further detected for DN 2181 at point 5\_blue but not at point 4\_magenta, although it was identified by  $\mu$ -FTIR there.

A copolymer of ethyl acrylate and methyl methacrylate (Rhoplex AC-33, IRUG SR1020) was utilized by the artist as binding medium for the fluorescent pigment at point 2\_red. This synthetic binder also was detect-

ed in the absorption index spectrum of point 5\_blue, but not in the corresponding  $\mu$ -FTIR spectrum.

The reflection spectrum of DN 4956 point 6\_white showed a very strong reststrahlen band from about  $800\text{ cm}^{-1}$  to lower wavenumbers which could be assigned to rutile. In the absorption index spectrum, only weak signals originated from calcite, kaolinite and Rhoplex AC-33, which clearly were identified in the  $\mu$ -FTIR spectrum. The strongest absorption bands of calcite and kaolinite (asymmetric stretching of carbonate and silicate) were strongly distorted and consequently, a clear identification was not possible.

#### 4 Conclusions

The study presented illustrates a high potential for the applicability of the tested external reflection device. The method of in-situ reflection FTIR spectroscopy is in general complementary to other non-destructive methods such as XRF or UV/Vis spectroscopy and may contribute important analytical data for the identification of paint materials, especially of such, which cannot be identified with the methods aforementioned (e.g. binding media). The portability and the non-destructive mode of operation of the instrument enables on-site analysis of art objects which cannot be transported for certain reasons and where sampling is not possible. Thus, the field of application is extended to a high degree. In contrast to current fibre optic FTIR instruments, which have a limited spectral range (weak signals below  $900\text{ cm}^{-1}$ ), the full spectral range from  $4000 - 450\text{ cm}^{-1}$  can be evaluated using the tested external reflection instrument.

The frequent appearance of distorted bands indicates a high contribution of specular reflectance in this experimental setting and often necessitates Kramers-Kronig transformation to enable comparison to database spectra derived from transmission measurements. Despite the spectral distortions and inverted bands, a direct evaluation of reflection spectra was successful particularly in the case of pigments containing oxyanions (e.g. carbonates or silicates), as strong inverted bands (reststrahlen bands) showed maxima at similar wavenumbers compared to transmission spectra. Particularly carbonate pigments, which depicted diagnostically useful features in the reflection spectra (combination bands), highlight the necessity to consider both the reflection spectra and the corresponding absorption index spectra for the interpretation of the analytical results.

In addition, we found that a high contribution of the surface layer to the analytical signal may impede the pigment layer analysis of multilayered samples. Another limitation arises from the spot size of the IR

beam in the applied instrument, which was about 5 mm and does not allow the analysis of fine structures on the objects investigated.

Despite all mentioned drawbacks, a good portion of the analyzed materials could be identified and direct comparison to  $\mu$ -FTIR showed predominance of this method only in a few cases. Also in the case study, where two modern paintings on paper were analyzed, r-FTIR yielded analytical information almost similar to  $\mu$ -FTIR without sampling.

It can be concluded that the presented technique is convenient as an alternative to micro-destructive transmission FTIR microscopy especially in combination with complementary non-destructive methods.

#### 5 Literature

1. M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Scientific Tools for Conservation, Getty Conservation Institute, 1999, pp. 43-81.
2. Bruker Optics, Ettlingen, Germany, <http://www.brukeroptics.com/alphaaccessories.html?&L=0&print=1%25252525253F> (accessed 27/10/2009)
3. N. Ferrer, A. Vila, *Fourier transform infrared spectroscopy applied to ink characterization of one-penny postage stamps printed 1841–1880*, Anal. Chim. Acta 2006, **555**, 161-166.
4. F. Rosi, A. Daveri, C. Miliani, G. Verri, P. Benedetti, F. Pique, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Non-invasive identification of organic materials in wall paintings by fiber optic reflectance infrared spectroscopy: a statistical multivariate approach*, Anal. Bioanal. Chem. 2009, **395**, 2097-2106.
5. F. Rosi, A. Burnstock, K.J. Van den Berg, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials*, Spectrochim. Acta A 2009, **71**, 1655-1662.
6. C. Miliani, F. Rosi, A. Burnstock, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Non-invasive in-situ investigations versus micro-sampling: a comparative study on a Renoirs Painting*, Appl. Phys. A 2007, **89**, 849-856.
7. C. Miliani, A. Daveri, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *CO<sub>2</sub> entrapment in natural ultramarine blue*, Chem. Phys. Lett. 2008, **466**, 148-151.
8. C. Miliani, F. Rosi, I. Borgia, P. Benedetti, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Fiber-Optic Fourier Transform Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy: A Suitable Technique for in Situ Studies of Mural Paintings*, Appl. Spectrosc. 2007, **61**, 293-299.
9. C. Miliani, B. Doherty, A. Daveri, A. Loesch, H. Ulbricht, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *In situ non-invasive investigation on the painting techniques of early Meissen Stoneware*, Spectrochim. Acta A 2009, **73**, 587-592.
10. C. Ricci, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy*, Talanta 2006, **69**, 1221-1226.
11. K. Kahrim, A. Daveri, P. Rocchi, G. de Cesare, L. Cartechini, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *The application of in situ mid-FTIR fibre-optic reflectance spectroscopy and GC-MS analysis to monitor and evaluate painting cleaning*, Spectrochim. Acta A 2009, **74**, 1182-1188.
12. M. Bacci, M. Fabbri, M. Picollo, S. Porcinai, *Non-invasive fibre optic Fourier transform-infrared reflectance spectroscopy on painted layers. Identification of materials by means of principal component*

- analysis and Mahalanobis distance, *Anal. Chim. Acta* 2001 **446**, 15–21.
13. B. Ormsby, E. Kampasakali, C. Miliani, T. Learner, *An FTIR-Based Exploration of the Effects of WET Cleaning Treatment on Artists' Acrylic emulsion Paint Films*, *e-Preserv. Sci.* 2009, **6**, 186-195.
14. E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, John Wiley & Sons, West Sussex, England, 2006, pp. 28-32.
15. S. Bruni, F. Cariati, F. Casadio, L. Toniolo, *Spectrochemical characterization by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art*, *Vibr. Spectrosc.* 1999, **20**, 15-25.
16. P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007, pp. 277-281.
17. Institute of Science and Technology in Art (ISTA), Academy of Fine Arts, Vienna, Austria.
18. IRUG – Version 2000, <http://www.irug.org> (accessed 03/05/2011).
19. Reference database: Tate Organic Pigment Archive, Millbank, London SW1P 4 RG.
20. J. Zieba-Palus, *Examination of spray paints by the use of reflection technique of microinfrared spectroscopy*, *J. Mol. Struct.* 2005, **744–747**, 229–234.
21. A. van Loon, J.J. Boon, *Non-destructive and non-invasive analyses shed light on the realization technique of ancient polychrome prints*, *Spectrochim. Acta A* 2009, **73**, 539-545.
22. J.M. Chalmers, N.J. Everall, S. Ellison, *Specular Reflectance: A Convenient Tool for Polymer Characterisation by FTIR-Microscopy*, *Micron*, 1996, **27**, 315-328.
23. Z.E. Papliaka, K.S. Andrikopoulos, EA. Varella, *Study of the stability of a series of synthetic colorants applied with styrene-acrylic copolymer, widely used in contemporary paintings, concerning the effects of accelerated ageing*, *J. Cult. Her.* 2010, in press, doi:10.1016/j.culher.2010.02.003.
24. D. Jonynaite, J. Senvaitiene, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Spectroscopic analysis of blue cobalt smalt pigment*, *Vibr. Spectrosc.* 2010, **52**, 158-162.
25. W. Herbst, K. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente*, Zweite Auflage, VCH, Weinheim, 1995.

Untersuchungsbericht für das Kupferstichkabinett der Akademie der bildenden  
Künste Wien

**Naturwissenschaftliche Untersuchungen an 16 Aquarellbildern des  
österreichischen Malers Moritz M. Daffinger (1790 – 1849) aus dem  
Kupferstichkabinett der Akademie der bildenden Künste in Wien**

**W. Vetter, E. Hammerschmid und M. Schreiner**

Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der bildenden  
Künste Wien, Österreich, 2012

# Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst

Akademie der bildenden Künste, A-1010 Wien, Schillerplatz 3

Tel: (-43 1) 58816 DW 8600 Fax: (-43 1) 58816 8699,

E-Mail: [m.schreiner@akbild.ac.at](mailto:m.schreiner@akbild.ac.at) [www.ntk.akbild.ac.at](http://www.ntk.akbild.ac.at)

---

S.g. Dir.<sup>in</sup>, Dr.<sup>in</sup> M. Knofler  
Kupferstichkabinett der  
Akademie der bildenden Künste

Schillerplatz 3  
1010 Wien

## U N T E R S U C H U N G S B E R I C H T

Naturwissenschaftliche Untersuchungen an 16 Aquarellbildern des österreichischen Malers Moritz M. Daffinger (1790 – 1849) aus dem Kupferstichkabinett der Akademie der bildenden Künste in Wien

durchgeführt und erstellt von:

Mag. W. Vetter, E. Hammerschmid und o.Univ.Prof. DI Dr. M. Schreiner

Wien, im Januar 2012

## Liste der verwendeten Abkürzungen

D.C.	botanisches Autorenkürzel von Augustin-Pyrame de Candolle (1778-1841)
FTIR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
INTK	Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst
IR	Infrarot
L.	botanisches Autorenkürzel von Carl von Linné (1707-1778)
MP	Messpunkt(e)
r-FTIR	Reflexions-Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
r-UV/Vis	Reflexions-Spektroskopie mit sichtbarem- und UV-Licht
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
Scop.	botanisches Autorenkürzel von Giovanni Antonio Scopoli (1723-1788)
SDD	Silicon-Driftkammer-Detektor
UV	ultraviolette Strahlung
UV/Vis	Spektroskopie mit UV- und sichtbarer Strahlung
Vis	visuelle (sichtbare) Strahlung

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Problemstellung</b> .....	4
<b>2. Durchführung der Untersuchungen</b> .....	5
2.1. Fotografische Dokumentation im sichtbaren Bereich und mit Hilfe der UV- Fluoreszenz- und Infrarotfotografie .....	5
2.2. Stereomikroskopische Untersuchung.....	5
2.3. Durchführung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	6
2.4. Bestimmung der Materialien mit UV/Vis-Spektroskopie.....	8
2.5. Bestimmung der Materialien mit FTIR-Spektroskopie.....	10
2.6. Auswahl der Objekte und Messpunkte.....	12
<b>3. Beschreibung der Objekte und der Analysenergebnisse</b> .....	12
3.1. HZ 7410: “Convallaria mayalis” - Gewöhnliches Maiglöckchen.....	13
3.2. HZ 7470: “Cypripedium Calceolus” - Europäischer Frauenschuh .....	15
3.3. HZ 7472: “Calla palustris L.” - Sumpf-Drachenwurz.....	18
3.4. HZ 7496: "Gnaphalium Leontopodium (Scop.)“ - Alpen-Edelweiß .....	21
3.5. HZ 7498: “Arnica montana L.” - Berg-Arnika .....	24
3.6. HZ 7552: “Gentiana acaulis L.” - Kalk-Glockenenzian .....	27
3.7. HZ 7575: “Myosotis palustris” - Sumpf-Vergissmeinnicht.....	30
3.8. HZ 7578: “Physalis alkekengi L.” - Judenkirsche .....	34
3.9. HZ 7579: “Solanum dulcamara L.” - Bittersüßer Nachtschatten.....	40
3.10. HZ 7581: “Gentiana ciliata L.” - Gefranster Enzian.....	45
3.11. HZ 7622: “Primula veris acaulis L.” - Gemeine Primel .....	49
3.12. HZ 7643: “Vaccinium vitis idea L.” - Preiselbeere .....	52
3.13. HZ 7651: “Sempervivum arachnoideum L.” - Spinnwebartige Hauswurz.....	55
3.14. HZ 7673: “var. Hepatica triloba D. C.” - Gewöhnliches Leberblümchen .....	59
3.15. HZ 7682: “Anemone sylvestris L.” - Steppen-Windröschen.....	63
3.16. HZ 7709: “Papaver rhoeas L.” - Klatsch-Mohn.....	67
<b>4. Zusammenfassung</b> .....	71
4.1. Allgemeines zur Maltechnik Moritz Daffingers .....	73
4.2. Gestaltung grüner Blätter .....	73
4.3. Gestaltung von Blüten und Früchten.....	74
4.4. Gestaltung von Sproßachsen und Wurzeln .....	75
<b>5. Literaturnachweis</b> .....	76
<b>Anhang 1: Infrarot- und UV-Fluoreszenzaufnahmen der Objekte</b> .....	77

## 1. Problemstellung

Die materialanalytischen Untersuchungen an den Objekten des Kupferstichkabinetts der Akademie der bildenden Künste in Wien hatten zum Ziel, die vom Künstler Moritz M. Daffinger (1790-1849) verwendeten Materialien zu identifizieren, sowie die Aquarellbilder hinsichtlich ihres aktuellen Zustandes zu charakterisieren und zu dokumentieren. Diese Untersuchungen wurden absolut zerstörungsfrei d.h. ohne Entnahme von originalem Probematerial mit Hilfe moderner analytischer Methoden am Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst durchgeführt. Seitens des Kupferstichkabinetts wurden dazu folgende Objekte zur Verfügung gestellt:

	<b>Inv. Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Entstehungs- zeit</b>	<b>Format</b> h x b in mm
1)	HZ 7410	„Convallaria mayalis“	1841-1849	315 x 206
2)	HZ 7470	„Cypripedium calceolus“	1841-1849	376 x 240
3)	HZ 7472	„Calla palustris L.“	1841-1849	428 x 292
4)	HZ 7496	„Gnaphalium leontopodium (Scop.)“	1841-1849	426 x 275
5)	HZ 7498	„Arnica montana L.“	1841-1849	424 x 272
6)	HZ 7552	„Gentiana acaulis L.“	1841-1849	412 x 271
7)	HZ 7575	„Myosotis palustris (Wethering)“	1841-1849	379 x 243
8)	HZ 7578	„Physialis alkekengi L.“	1841-1849	431 x 274
9)	HZ 7579	„Solanum dulcamara L.“	1841-1849	429 x 286
10)	HZ 7581	„Gentiana ciliata L.“	1841-1849	540 x 398
11)	HZ 7622	„Primula veris acaulis L.“	1841-1849	289 x 209
12)	HZ 7643	„Vaccinium vitis idea L.“	1841-1849	361 x 240
13)	HZ 7651	„Sempervivum arachnoideum L.“	1841-1849	428 x 292
14)	HZ 7673	„var. Hepatica triloba D. C.“	1841-1849	424 x 294
15)	HZ 7682	„Anemone sylvestris L.“	1841-1849	433 x 291
16)	HZ 7709	„Papaver rhoeas L.“	1841-1849	378 x 241

## **2. Durchführung der Untersuchungen**

### **2.1. Fotografische Dokumentation im sichtbaren Bereich und mit Hilfe der UV-Fluoreszenz- und Infrarotfotografie**

Die Aquarellbilder wurden sowohl im Normallicht (sichtbares Licht) als auch mit Hilfe der UV-Fluoreszenz und im Infrarotbereich mit Hilfe einer Digitalkamera aufgenommen. Bei der UV-Fluoreszenzfotografie sollten vor allem die unterschiedlichen Fluoreszenzeigenschaften der Materialien dokumentiert werden, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass die Fluoreszenzphänomene primär Aussagen über die obersten Materialschichten gestatten. Dies bedeutet, dass z.B. bei nachträglich aufgetragenen Farbschichten diese die Fluoreszenzfarbe der ursprünglichen Materialschicht beeinflussen. Generelle Aussagen über Materialien, welche für die Herstellung der Objekte verwendet wurden, sind daher in der Regel nur bedingt zulässig. Bei unseren Untersuchungen zeigte vor allem Indischgelb in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>1</sup> eine starke gelbe Fluoreszenz.

Im Gegensatz dazu ist es durch Infrarotfotografie in vielen Fällen möglich, Unterzeichnungen und somit Pentimenti sichtbar zu machen. Die Methode basiert auf der Fähigkeit der an das sichtbare Licht angrenzenden Infrarotstrahlung (Wellenlängen von ca. 750 – 2000 nm), Malschichten zu durchdringen. Obwohl bei der Aquarelltechnik der Farbauftrag oft lasierend erfolgt und Unterzeichnungen bei genauer Betrachtung schon mit freiem Auge sichtbar sein können, ist die Infrarotfotografie doch für eine umfassende Dokumentation, auch bei stärkerem Farbauftrag, unerlässlich. Durch die unterschiedliche Infrarottransparenz verschiedener Pigmente sind auch in gewissem Ausmaß Aussagen über die Natur der vorliegenden Materialien möglich. So zeigt z.B. von den vom Künstler verwendeten blauen Pigmenten nur Preußischblau starke Absorption im besagtem Infrarotbereich; blaue Farbpartien mit Preußischblau erscheinen deshalb auf der Infrarotaufnahme dunkel.

### **2.2. Stereomikroskopische Untersuchung**

Zur besseren Erkennung des Aufbaues der Malschichten sowie feiner Bildelemente und zur Dokumentation von Pigmentveränderungen (z.B. Verschwärzung von Bleiweiß) wurde ein Stereomikroskop M650 der Firma Wild, Herbrugg/Schweiz mit einer Kamera Nikon FS-1 (Nikon Instruments, Badhoevedorp/Niederlande) eingesetzt. Bei diesem Mikroskoptyp stehen unterschiedliche Vergrößerungen von 16-40x zur Verfügung. Zur Steuerung der Kamera und zur Aufzeichnung der Bilddateien wurde die Software NIS-Elements (Nikon Instruments) verwendet.

---

<sup>1</sup> Eastaugh N. et al., Seite 755

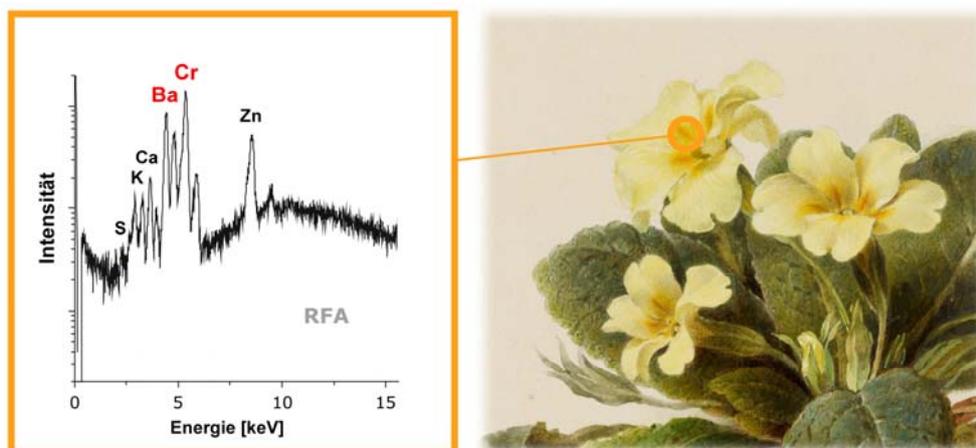
### 2.3. Durchführung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Für die Bestimmungen der Farbmaterien, insbesondere der Pigmente, wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) verwendet. Diese Methode ermöglicht die qualitative Bestimmung der chemischen Elemente in den Malschichten. Die Analyse ist zerstörungsfrei, eine Probenahme oder Vorbehandlung des Objektes ist nicht notwendig. Durch die Untersuchung werden keinerlei Materialveränderungen hervorgerufen, die während oder nach der Messung sichtbar sind oder werden.

Die Aquarelle wurden mit dem am INTK selbst gebauten, transportablen RFA-Gerät analysiert. Das Gerät wurde im Rahmen einer Dissertationsarbeit<sup>2</sup> entwickelt und wird zur zerstörungsfreien Materialbestimmung bei Kunstwerken wie Gemälden, Wandmalereien, Metall- und Glasobjekten sowie Schrift- und Archivgut eingesetzt. Der Messkopf des Systems besteht aus einer 50-Watt-Röntgenröhre (mit Rhodiumanode), einem Silicium-Driftkammer-Detektor (SDD) und zwei Laser-Pointern als Positionierungssystem. Der Röntgenstrahl weist einen Strahldurchmesser von ca. 1 mm auf; die primäre Röntgenstrahlung trifft in der Messanordnung senkrecht auf die zu analysierende Fläche im Objekt. Die im untersuchten Material ausgelöste Röntgenfluoreszenzstrahlung, deren Energie charakteristisch für die vorhandenen chemischen Elemente ist (Abb. 1), wird von dem Halbleiterdetektor (SDD) unter einem Winkel von 45° zur Objektoberfläche detektiert (Abb. 2).

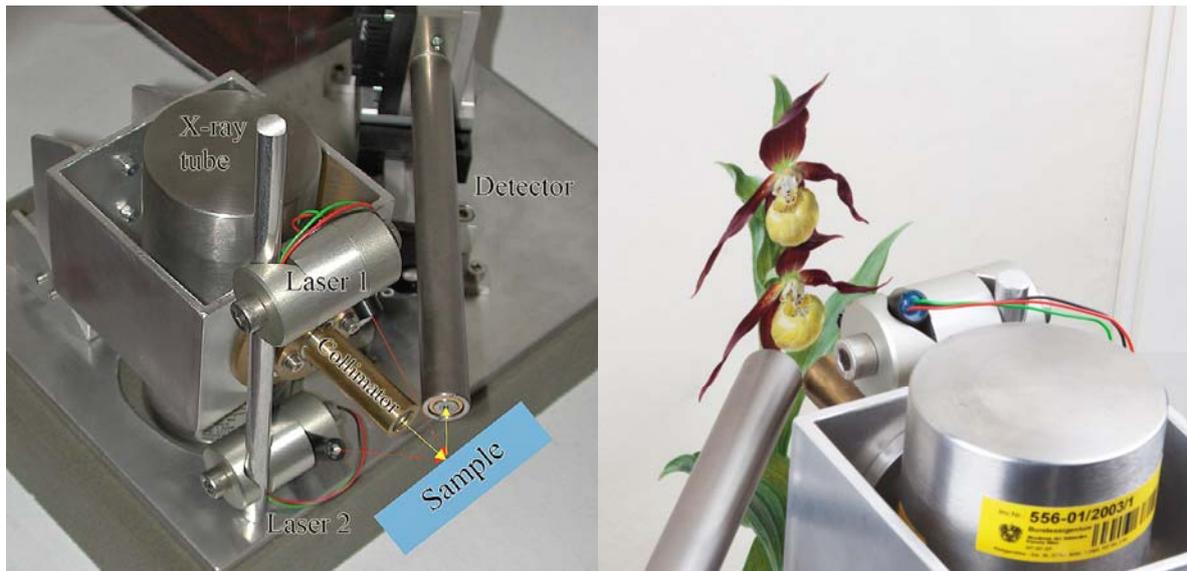
#### Analysenparameter RFA:

Anregungsspannung	35 kV
Röhrenstrom	0,8 mA
Messgeometrie	0°/45°
Messstrahl	1 mm Durchmesser
Auflösung SDD	155 eV



**Abb. 1:** Die detektierten Elemente Barium (Ba) und Chrom (Cr) konnten dem gelben Pigment Bariumchromat ( $\text{BaCrO}_4$ ) zugeordnet werden, weiters wurde noch Zinkweiß identifiziert (Zn). Schwefel (S), Calcium (Ca) und Kalium (K) sind Bestandteile des Papiers.

<sup>2</sup> Desnica V. et al.



**Abb. 2:** Transportables Gerät zur Röntgenfluoreszenzanalyse bestehend aus einer Röntgenröhre mit Kollimator und einem Halbleiterdetektor (Masse des Messkopfes: ca. 4,4 kg). Schematisch eingezeichnet ist die Position des Objektes mit dem Kreuzungspunkt der beiden Laserstrahlen (rot) bzw. von primärer Röntgenstrahlung und Detektorachse (gelb). Auf der rechten Seite ist eine Messung auf Objekt HZ 7470 „Cypripedium Calceolus“ dokumentiert.

**Wichtiger Hinweis:** Bei der Interpretation aller Messergebnisse ist zu beachten, dass mit der gewählten Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht alle chemischen Elemente nachgewiesen werden können. Insbesondere die so genannten „leichten“ Elemente mit Ordnungszahlen kleiner als die von Schwefel (hier vor allem Kohlenstoff, Sauerstoff aber auch Natrium, Magnesium, Aluminium) bleiben für die Messung „nicht sichtbar“. Bedingt durch die Messung an Luft wird die Röntgenstrahlung dieser Elemente weitgehend absorbiert, bevor sie den Detektor erreichen kann. Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei der energiedispersiven Detektion es häufig zu Überlappungen von elementcharakteristischen Strahlungen kommen kann und daher nicht alle in einem Pigment vorhandenen Bestandteile registriert werden können: Z.B. liegen die M-Linien von Hg und Pb bei etwa demselben Energiebetrag wie die K-Linien von S, sodass bei Anwesenheit von Hg und/oder Pb Schwefel nicht extra angeführt werden kann, auch wenn dieser notwendigerweise z.B. bei Zinnober (HgS) oder Auripigment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) vorliegen muss. Ferner ist zu berücksichtigen, dass das Analysenvolumen ca. 1 mm im Durchmesser und 0,1 – max. 0,5 mm in der Tiefe beträgt.

Pb M – 2,34

Hg M – 2,20

S K – 2,31

Pb L $\alpha$  – 10,54

Hg L $\alpha$  – 9,99

As K $\alpha$  – 10,54

Pb L $\beta$  – 12,62

Hg L $\beta$  – 11,82

As K $\beta$  – 11,72

## 2.4. Bestimmung der Materialien mit UV/Vis-Spektroskopie

Bei den Objekten konnte ferner die UV/Vis-Spektroskopie zur Charakterisierung der Farbmaterialien eingesetzt werden. Dabei wird Licht im Wellenlängenbereich von 350 - 1000 nm zur Untersuchung verwendet. Dieser Wellenlängenbereich entspricht etwa dem sichtbaren Bereich (380 - 750 nm), sowie der angrenzenden ultravioletten (UV-) und infraroten (IR-) Strahlung. Pigmente enthalten chemische Gruppen („Chromophore“ = Farbträger), die in diesem Bereich in charakteristischer Weise elektromagnetische Strahlung absorbieren. Sie können somit grundsätzlich unterschieden und in der Regel auch identifiziert werden. Stoffe, die keine Chromophore enthalten (z.B. Bindemittel, wie das in der Aquarelltechnik häufig angewendete Gummi arabicum) können mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

Bei der Messung wird der Analysenbereich direkt mit Licht definierter spektraler Zusammensetzung und Intensität bestrahlt und die spektrale Zusammensetzung des durch diffuse Reflexion zurückgestrahlten Lichtes analysiert. Erhalten wird ein Remissionsspektrum (von lat. „remissio“ – zurücksenden), welches die Remissionswerte (Remissionswert x 100 % = Remission %) im Vergleich zu einem Weiß-Standard bei der jeweiligen Wellenlänge angibt. Da keine Probe entnommen werden muss, ist diese Methode absolut zerstörungsfrei.

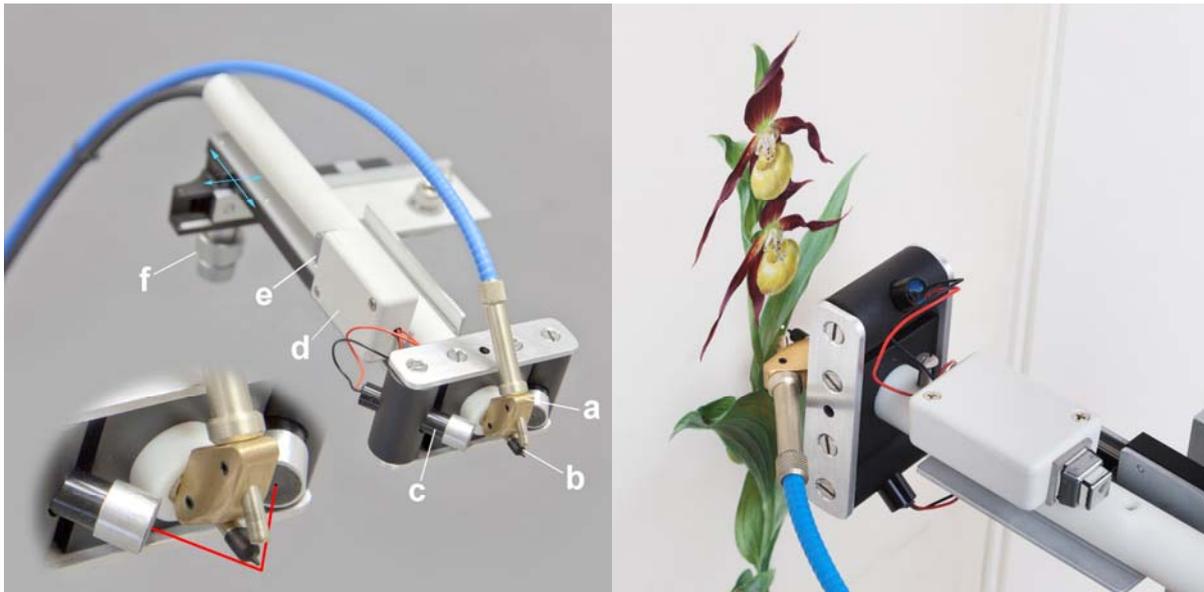
Die Reflexions-UV/Vis-Spektroskopie (r-UV/Vis) wurde im vorliegenden Fall unter Verwendung von Glasfasern direkt auf den Aquarellen durchgeführt. Für die UV/Vis-Analyse stand das Spektrometer MSP 400 der Firma J&M, Aalen/Deutschland zur Verfügung; als Lichtquelle diente eine Xenon Hochdrucklampe (75 W). Der Durchmesser des kreisförmigen Messstrahls beträgt bei der angewendeten Messanordnung am Objekt 1,5 mm, die Fokussierung erfolgte wie bei der RFA mittels zweier LED-Laser (Abb. 3).

### Analysenparameter r-UV/Vis:

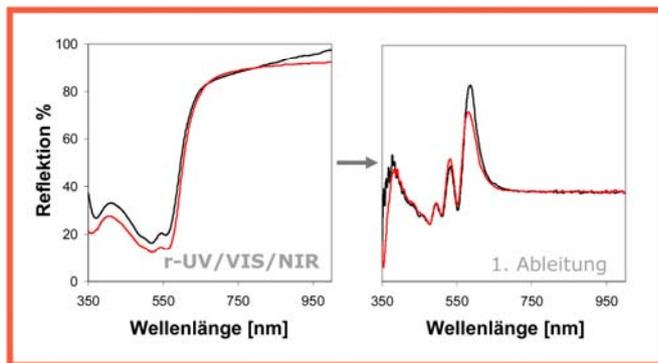
Messmodus	Reflexion (direkt vom Objekt)
Lichtquelle	Xenon Hochdrucklampe 75 W
Messgeometrie	0°/45°
Messstrahl	1,5 mm Durchmesser
Messbereich	350 – 800 nm
Spektrometerauflösung	< 4 nm

Die Auswertung erfolgte mit der Software Panorama (LabCognition, Analytical Software GmbH & Co. KG, Köln/Deutschland) durch Vergleich der Spektren untereinander und mit Referenzspektren von Materialien aus der technologischen Sammlung des INTK. Weiters wurden auch die 1. Ableitungen der Spektren verglichen, wodurch Unterschiede in vielen Fällen besser beurteilt werden können.

Abb. 4 zeigt als Beispiel die Identifizierung von Cochenille. Der rote Farblack konnte bei mehreren Objekten mittels r-UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden.



**Abb. 3:** Selbstgebafter Messkopf des UV/Vis-Messsystems mit den Bestandteilen a...45°-Halteung für Lichtleiter, b...Kollimator, c...Laser zur Fokussierung, d...Batteriegehäuse, e...Ein/Aus-Schalter für Laser und f...Drehräder für Vorwärts-/Rückwärts- und Rechts-/Linksbewegung. Die roten Linien symbolisieren die zwei Laserstrahlen zur Fokussierung. Auf der rechten Seite ist eine Messung auf Objekt HZ 7470 „Cypripedium Calceolus“ dokumentiert.



**Abb. 4:** Identifizierung von Cochenille bei Messpunkt 2 auf Objekt HZ 7651 „Sempervivum arachnoideum L.“ durch Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem Referenzspektrum von Cochenille\_421008 der Firma Kremer Pigmente, Aichstetten/Deutschland.

## 2.5. Bestimmung der Materialien mit FTIR-Spektroskopie

Als weitere komplementäre Untersuchungsmethode wurde FTIR (Fourier Transform Infrarot Spektroskopie) im Reflexionsmodus eingesetzt (r-FTIR). Dabei wird mittlere Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich von ca. 2,5-20  $\mu\text{m}$  von der Quelle über Spiegel zur Probe gelenkt und die von dort reflektierte IR-Strahlung zum Detektor. Bei der Infrarotspektroskopie ist es üblich, statt der Wellenlänge die Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$  = Wellen pro cm) anzugeben, die Umrechnung erfolgt nach der Formel  $\text{Wellenzahl} = 10000 / \text{Wellenlänge in } \mu\text{m}$ . Das Messprinzip ist analog zur UV/Vis-Spektroskopie. Das Instrument ist jedoch so konstruiert, dass hauptsächlich direkt reflektierte Strahlung (Spiegelreflektion) detektiert wird. Die Reflexion der Probe wird auf die Reflexion eines Goldspiegels bezogen und im Spektrum gegen die Wellenzahl aufgetragen. Wie bei der UV/Vis-Spektroskopie zeigen viele chemische Verbindungen charakteristische Absorptionen der primären Strahlung und können so durch Vergleich mit Referenzspektren identifiziert werden. Zu den Verbindungen, die keine Absorption im mittleren Infrarotbereich aufweisen zählen unter anderem Zinnober ( $\text{HgS}$ ), Cadmiumgelb ( $\text{CdS}$ ), Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), Zinkweiß ( $\text{ZnO}$ ) und Lampenruß ( $\text{C}$ ). Da die meisten Datenbank-Referenzspektren im Transmissionsmodus gemessen wurden, ist ein direkter Vergleich der Reflexionsspektren nicht möglich, sie können jedoch durch mathematische Transformation mit dem Kramers-Kronig-Algorithmus in eine vergleichbare Form gebracht werden.

Zur Untersuchung der Objekte wurde das Spektrometer ALPHA mit Reflexionsmodul der Firma Bruker Optics, Ettlingen/Deutschland eingesetzt (Abb. 5), wobei der Durchmesser des Messstrahles ca. 5 mm beträgt. Durch diesen relativ großen Messbereich ist die Untersuchung feinerer Strukturen auf den Objekten zumindest erschwert und in vielen Fällen leider nicht möglich.

### Analysenparameter r-FTIR:

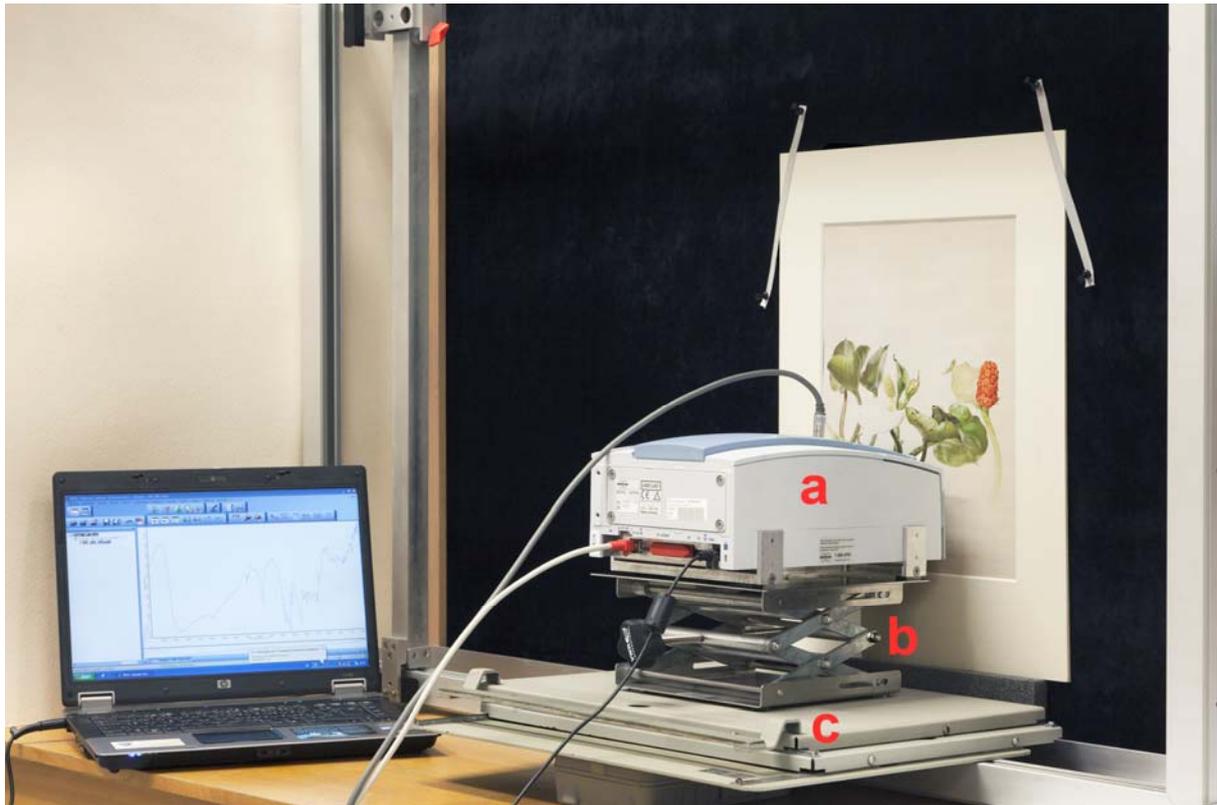
Messmodus	Reflexion (direkt vom Objekt)
Infrarotquelle	Globar
Messgeometrie	20°/20°
Messstrahl	4 mm Durchmesser
Messbereich	375 – 4000 $\text{cm}^{-1}$
Spektrometerauflösung	4 $\text{cm}^{-1}$

Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS 6.5 (Bruker Optics, Ettlingen/Deutschland) durch Vergleich der Spektren untereinander und mit Referenzspektren von Materialien aus der technologischen Sammlung des INTK, sowie der Datenbank IRUG 2000<sup>3</sup>.

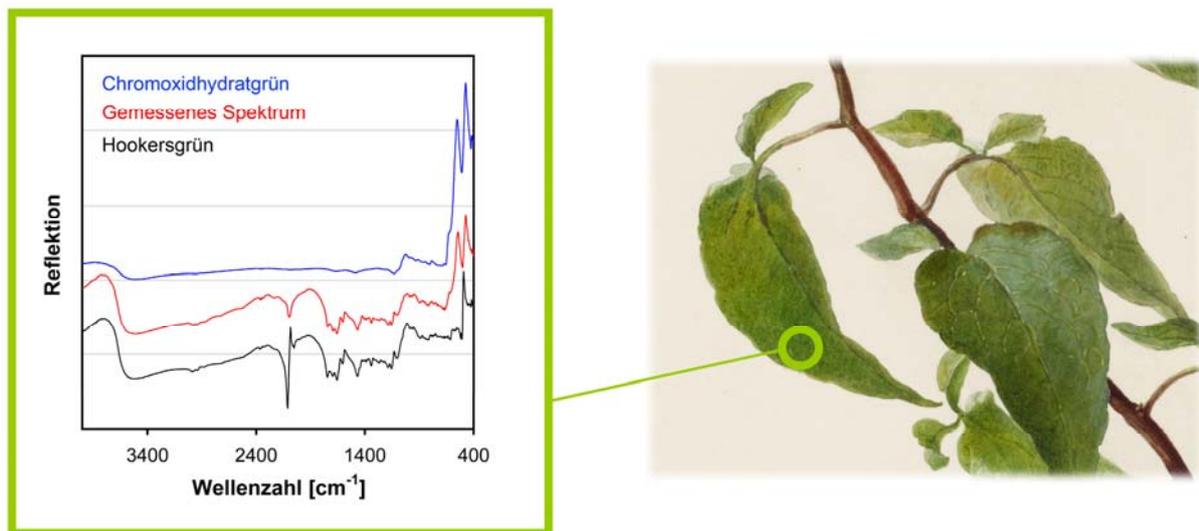
Abb. 6 zeigt als Beispiel die Identifizierung einer Mischung von Hookersgrün (Preußischblau und Gamboge) und Chromoxidhydratgrün. Da sich die charakteristischen Banden der drei Pigmente nicht überlagern, konnten sie zweifelsfrei identifiziert werden.

---

<sup>3</sup> Infrared and Raman Users Group, <http://www.irug.org/>



**Abb. 5:** Berührungsfreie Reflektions-FTIR-Messung auf Objekt HZ 7472 “*Calla palustris* L.”. Das Spektrometer (a) ist auf einer Laborhebebühne für vertikale Bewegung (b) montiert. Die verschiebbare Plattenkonstruktion (c) ermöglicht Vorwärts- und Rückwärts- sowie Seitwärtsbewegungen. Auf diese Weise können beliebige Messpunkte auf dem Objekt angesteuert werden. Der Messabstand beträgt 1 cm.



**Abb. 6:** Identifizierung von Hookersgrün (Preußischblau und Gamboge) und Chromoxidhydratgrün bei Messpunkt 5 auf Objekt HZ 7579 “*Solanum dulcamara* L.” durch Vergleich des gemessenen Spektrums mit den entsprechenden Referenzspektren.

## 2.6. Auswahl der Objekte und Messpunkte

Um eine möglichst umfangreiche Charakterisierung der vom Künstler verwendeten Farbpalette vornehmen zu können, wurden Objekte mit vielfältigen Farbtönen ausgewählt. Die Auswahl der einzelnen Messpunkte wurde direkt am Objekt unter Berücksichtigung der zuvor angefertigten Infrarot- und UV-Fluoreszenzaufnahmen vorgenommen.

## 3. Beschreibung der Objekte und der Analysenergebnisse

In diesem Kapitel werden die Objekte vorgestellt und die Ergebnisse der Materialanalyse mit RFA, r-UV-Vis und r-FTIR, sowie die Schlussfolgerungen aus diesen Resultaten angeführt. Die Punkte, bei denen derartige Untersuchungen vorgenommen wurden, im Folgenden Messpunkte genannt, sind rot markiert auf einer fotografischen Normallichtaufnahme eingezeichnet.

Bei den RFA-Ergebnissen sind die farbgebenden Elemente fett gedruckt, die in Klammern gesetzten Elemente sind als Neben- bzw. Spurenbestandteile detektiert worden und werden bei der Interpretation nicht generell berücksichtigt. Fragezeichen (?) hinter den jeweiligen Resultaten zeigen an, dass keine zweifelsfreie Identifizierung mit der entsprechenden Methode möglich war, oder dass Mehrdeutigkeiten gegeben waren. In einigen Gelbpartien konnte z.B. Arsen und Schwefel detektiert werden, was auf Arsensulfid hinweist. Es kann jedoch mit keiner der verwendeten Analysenmethoden zwischen den drei verschiedenen Arsensulfiden Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), Realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) und Pararealgar (AsS) eindeutig unterschieden werden, die alle eine gelbe bzw. orangegelbe Farbe aufweisen.<sup>4</sup> Die Literatur<sup>5</sup> des 19. Jahrhunderts lässt vermuten, dass es sich beim damals als Operment oder Auripigment bezeichneten Malmittel eher nicht um einen stöchiometrisch klar definierten Stoff gehandelt hat, weswegen wir im Folgenden die allgemeine Bezeichnung Arsensulfid gebrauchen werden.

Beobachtungen, die sich aus der stereomikroskopischen Untersuchung der Objekte, der Infrarotfotografie und der UV-Fluoreszenzfotografie ergeben, sind ebenfalls bei den Schlussfolgerungen angeführt, wie z.B. die fotografische Dokumentation der teilweise aufgetretenen Veränderungen von Bleiweiß. Die UV-Fluoreszenz- und Infrarotaufnahmen der Objekte sind im Anhang 1 ab Seite 77 zu finden.

---

<sup>4</sup> Eastaugh N. et al., Seiten 291, 324, 666-671

<sup>5</sup> Tschelnitz S., Seite 52.

3.1. **HZ 7410:** “*Convallaria mayalis*”, 1841-1849, Aquarell, 315 x 206 mm



Abb. 7: HZ 7410 “*Convallaria mayalis*” (Gewöhnliches Maiglöckchen).

**Tab. 1:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7410**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	links neben Stengel	(S), K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_grün	rechtes Blatt	S, <b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , Pb	Preußischblau Gelb?	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Bleiweiß
03_grünweiß	linkes Blatt oben	(S), <b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau Gamboge	Bleiweiß Preußischblau Gamboge	Bleiweiß Preußischblau Gamboge
04_weiß	oberste offene Blüte	(S), K, Ca, (Fe), <b>Pb</b>	uncharakteristisch	Bleiweiß	Bleiweiß
05_weißrosa	Blüte unter MP 04	Ca, <b>Ba</b> , <b>Cr</b> , Fe, (Zn), <b>Pb</b>	uncharakteristisch	Bleiweiß Bariumchromat	Bleiweiß Bariumchromat Rot?
06_grüngelb	linkes Blatt oben	<b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau Gelb?	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Bleiweiß
07_braun	Wurzelstock	K, Ca, <b>Fe</b>	uncharakteristisch	uncharakteristisch	brauner Ocker
08_Karton	Trägerkarton linke Seite	(P), Ca, (Fe)	nicht gemessen	nicht gemessen	geleimter Karton

### Schlussfolgerung

Blätter und grüne Stengel wurden unter Verwendung von *Preußischblau* und *Gamboge* gemalt, wobei auch *Bleiweiß* zugemischt ist. Für Höhungen und die weißen Blüten wurde *Bleiweiß* verwendet, das *Rot* der Staubblätter konnte nicht identifiziert werden, jedoch ist in diesem Bereich gelbes *Bariumchromat* (*Bariumgelb*) zu finden. Zur Gestaltung des Wurzelsystems verwendete der Künstler *braunen Ocker*.

Vor allem das rechte Blatt weist einen nicht identifizierbaren *transparenten bräunlichen Überzug* auf, der es dunkler erscheinen lässt und zu einer räumlichen Wirkung beiträgt. Bei anderen Objekten (HZ 7578, HZ 7579, HZ 7581, HZ 7643, HZ, 7682 und HZ 7709) konnte eine ähnliche lasierende Schicht als Gummi arabicum identifiziert werden.

Bei der Infrarotfotografie erscheinen grüne Stellen dunkel, was in Übereinstimmung mit den Analysen auch auf die Verwendung von *Preußischblau* hinweist, die UV-Fluoreszenzaufnahme zeigt einen bläulichen Schimmer vor allem im Bereich um Messpunkt 3, welcher von *Bleiweiß* herrührt.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung zeigten sich keine farblichen Veränderungen (Verschwärzung) von *Bleiweiß*.

**3.2. HZ 7470:** “*Cypripedium Calceolus*”, 1841-1849, Aquarell, 376 x 240 mm**Abb. 8:** HZ 7470 „*Cypripedium Calceolus*“ (Europäischer Frauenschuh).

**Tab. 2:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7470**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	rechts neben Stengel, Mitte	(S), K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_gelbgrün	Blatt links	(S), <b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau gelbes Farbmittel?	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Bleiweiß
03_gelb	untere Blüte	(S), K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Zn</b> , <b>Pb</b>	Gamboge?	Gamboge Chromgelb?	Chromgelb Gamboge Zinkweiß
04_rot	rotes Blatt untere Blüte	(S), K, Ca, <b>Fe</b> , ( <b>Co</b> ), (Cu), (Pb)	roter Farblack?	uncharakteristisch	Eisenoxidrot wenig Kobaltblau roter Farblack?
05_weiß	untere Blüte	S, K, Ca, Cr, Fe, (Zn, Pb)	uncharakteristisch	uncharakteristisch	wenig Zinkweiß wenig Chromgelb
06_blaugrün	Blatt links	<b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , Pb	Preußischblau organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Bleiweiß organisches Blau/Grün
07_grün	kleines Blatt unten	<b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , (Pb)	Preußischblau Gamboge?	Preußischblau Gamboge Calcit	Preußischblau Gamboge Bleiweiß Calcit
08_rot	kleines Blatt unten	<b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , (Pb)	Preußischblau rotes Farbmittel?	Preußischblau	rotes Farbmittel? Preußischblau Bleiweiß
09_rot	rotes Blatt untere Blüte	(S), <b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , (Cu), (Pb)	Preußischblau rotes Farbmittel?	uncharakteristisch	rotes Farbmittel? Preußischblau Bleiweiß

10_gelb	untere Blüte	K, Ca, Fe, (Cu), (Pb)	Gamboge?	Indischgelb Gamboge	Indischgelb Gamboge Bleiweiß
11_rot	rotes Blatt obere Blüte	K, Ca, <b>Fe</b> , (Cu), (Pb)	roter Farblack?	uncharakteristisch	Eisenoxidrot roter Farblack?
12_weiß	obere Blüte	(K), Ca, Ba, Cr, (Fe), (Zn), <b>Pb</b>	uncharakteristisch	uncharakteristisch	Bleiweiß wenig Zinkweiß wenig Chromgelb
13_weißgrün	Blatt rechts	K, Ca, (Fe), (Pb)	organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	Preußischblau?	Bleiweiß Preußischblau?
14_hellbraun	Sprossgrund	S, K, Ca, (Fe), (Pb)	uncharakteristisch	uncharakteristisch	Farbmittel?
15_gelbgrün	Obere Blüte	S, K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), (Co), ( <b>Pb</b> )	gelbes Farbmittel? kobalthaltiges Grün?	Gamboge	Chromgelb Gamboge kobalthaltiges Grün?

### Schlussfolgerung

Blätter und grüne Stengel wurden bei Objekt HZ 7470 unter Verwendung von *Preußischblau* und *Gamboge* ausgeführt, wobei auch *Chromgelb* und *Bleiweiß* nachgewiesen werden konnten. Für die gelben Blüten wurden *Gamboge*, *Chromgelb*, *Indischgelb* und *Zinkweiß* verwendet. Im Gelbgrün der oberen Blüte sprechen die r-UV/Vis- und RFA-Resultate für das Vorhandensein eines zusätzlichen *grünen, kobalthaltigen Pigments*. Weiters kann man aus den r-UV/Vis-Resultaten bei den Messpunkten 06 und 13 auf die Verwendung eines mit den angewendeten Methoden nicht identifizierbaren *blauen/grünen organischen Farbmittels* (die Spektren zeigen eine Schulter bei ca. 730 nm) schließen.

Für Höhungen und weiße Bildelemente wurde neben *Bleiweiß* auch *Zinkweiß* verwendet. Für die roten Blätter verwendete der Künstler *Eisenoxidrot*, wobei sehr wahrscheinlich auch ein *roter Farblack* (evtl. *Karminlack*) beigemischt wurde. Aufgrund des sehr verdünnten Farbauftrages konnte mit den eingesetzten Methoden kein *braunes Pigment* identifiziert werden.

Bei der Infrarotfotografie erscheinen grüne Stellen dunkel, was in Übereinstimmung mit den Messergebnissen auch auf die Verwendung von *Preußischblau* hinweist, die UV-Fluoreszenzaufnahme zeigt an vielen Stellen einen bläulichen Schimmer, welcher von *Bleiweiß* herrührt. Weiters ist im Bereich der Blüten eine gelbe Fluoreszenz sichtbar, die auf dort befindliches *Indischgelb* zurückzuführen ist.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung zeigten sich keine farblichen Veränderungen (Verschwärzung) von *Bleiweiß*.

**3.3. HZ 7472: “*Calla palustris* L.”, 1841-1849, Aquarell, 428 x 292 mm**

**Abb. 9:** HZ 7472 “*Calla palustris* L.” (Sumpf-Drachenwurz).

**Tab. 3:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7472**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	rechts neben knospender Blüte	(S), K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_rot	Frucht	S, K, Ca, Fe, <b>Hg</b>	Cochenille	uncharakteristisch	Zinnober Cochenille
03_rot	Frucht	S, K, Ca, Fe, <b>Hg</b>	Zinnober Cochenille	uncharakteristisch	Zinnober Cochenille
04_rot	Frucht	S, K, Ca, (Mn), Fe, (Cu), <b>Hg</b>	Zinnober Cochenille	uncharakteristisch	Zinnober Cochenille
05_weiß	Blüte links	Ca, (Fe), <b>Pb</b>	uncharakteristisch	Bleiweiß	Bleiweiß
06_gelbgrün	knospende Blüte	K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Pb</b>	Chromgelb	Bleiweiß	Chromgelb Bleiweiß
07_grün	Blatt neben Frucht	<b>K</b> , Ca, (Cr), <b>Fe</b> , (Pb)	Preußischblau Gamboge organisches Blau/Grün	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Chromgelb organisches Blau/Grün
08_dunkelgrün	Stengel von Blüte	<b>K</b> , Ca, (Cr), <b>Fe</b> , <b>Pb</b> , <b>As</b>	organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	Preußischblau Gamboge Bleiweiß	Preußischblau Gamboge Bleiweiß Chromgelb Arsensulfid organisches Blau/Grün
09_hellgrün	Stengel bei Frucht	K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Pb</b>	organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	wenig Preußischblau	Chromgelb wenig Preußischblau
10_braungrün	vorderes Blatt	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Pb</b> , (As)	organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	Indischgelb	Chromgelb Arsensulfid Indischgelb organisches Blau/Grün

11_weißgrün	drittes Blatt von links	K, Ca, Fe, <b>Pb</b>	organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	wie Papier	<b>Bleiweiß</b>
12_rotbraun	Stengel links	K, Ca, ( <b>Cr</b> ), (Fe), <b>Cu</b> , (Pb),	uncharakteristisch	uncharakteristisch	<b>Farbmittel?</b> <b>Kupferchromat?</b> <b>wenig Bleiweiß</b>
13_braungrün	zweites Blatt von links	K, Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , <b>Pb</b> , <b>As</b>	organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	uncharakteristisch	<b>Chromgelb</b> <b>brauner Ocker</b> <b>Arsensulfid</b> <b>organisches Blau/Grün</b>
14_dunkelbraun	Stengel, erstes Blatt von rechts	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, (Co), (Zn), <b>Pb</b> , <b>As</b>	uncharakteristisch	uncharakteristisch	<b>Chromgelb</b> <b>Arsensulfid</b> <b>wenig Kobaltblau</b>
15_braungrau	Wurzeln	(S), K, Ca, (Fe)	kein Datenbankfund	wie Papier	<b>Farbmittel?</b>
16_rosa	knospende Blüte	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Pb</b> , ( <b>Hg</b> )	Zinnober? Chromgelb?	nicht analysiert	<b>Zinnober</b> <b>Chromgelb</b> <b>Bleiweiß</b>

### Schlussfolgerung

Für die Blätter und grünen Stengel bei Objekt HZ 7472 wurden *Preußischblau* und *Gamboge* verwendet, wobei auch *Chromgelb* und *Bleiweiß* nachgewiesen werden konnten. An mehreren grünen Messpunkten konnte mittels RFA weiters noch *Arsensulfid* detektiert werden. Zur farblichen Nuancierung der grünen Farbtöne verwendete der Künstler auch Ocker (MP 13) und Indischgelb (MP 10). Für das Gelb der Blüten wurde *Chromgelb* verwendet, ausgemischt mit *Bleiweiß*. Das weiße Blatt sowie Höhungen sind ebenfalls mit *Bleiweiß* ausgeführt. Beim Rot der Frucht konnte *Zinnober* gemeinsam mit einem *roten Farblack* nachgewiesen werden. Die UV/Vis-Ergebnisse zeigten, dass es sich dabei wahrscheinlich um *Cochinille* oder *Carmin* handelt. Als weiteres Pigment konnte *Kobaltblau* in geringer Menge bei MP 14 detektiert werden. Die UV/Vis-Spektren der meisten grünen Messpunkte zeigen eine charakteristische Schulter bei ca. 730 nm, was darauf hindeutet, dass noch ein weiteres *blaues/grünes organisches Farbmittel* vorhanden ist. Bei MP 12 deuten die RFA-Resultate auf braunes *Kupferchromat*,<sup>6</sup> ein rotes Farbmittel konnte nicht identifiziert werden.

Bei der Infrarotfotografie erscheinen grüne Stellen dunkel, was in Übereinstimmung mit den Messergebnissen auch auf die Verwendung von *Preußischblau* hinweist. Weiters ist im Bereich der Blätter und auch Stengel stellenweise eine gelbe Fluoreszenz sichtbar. Als Ursache der Fluoreszenz konnte bei MP 10 *Indischgelb* identifiziert werden.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung zeigten sich keine farblichen Veränderungen von *Bleiweiß*.

<sup>6</sup> Tschelnitz S., Seite 52

**3.4. HZ 7496: “Gnaphalium Leontopodium (Scop.)“**, 1841-1849, Aquarell, 426 x 275 mm**Abb. 10:** HZ 7496 “Gnaphalium Leontopodium (Scop.)” (Alpen-Edelweiß).

**Tab. 4:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7496**.

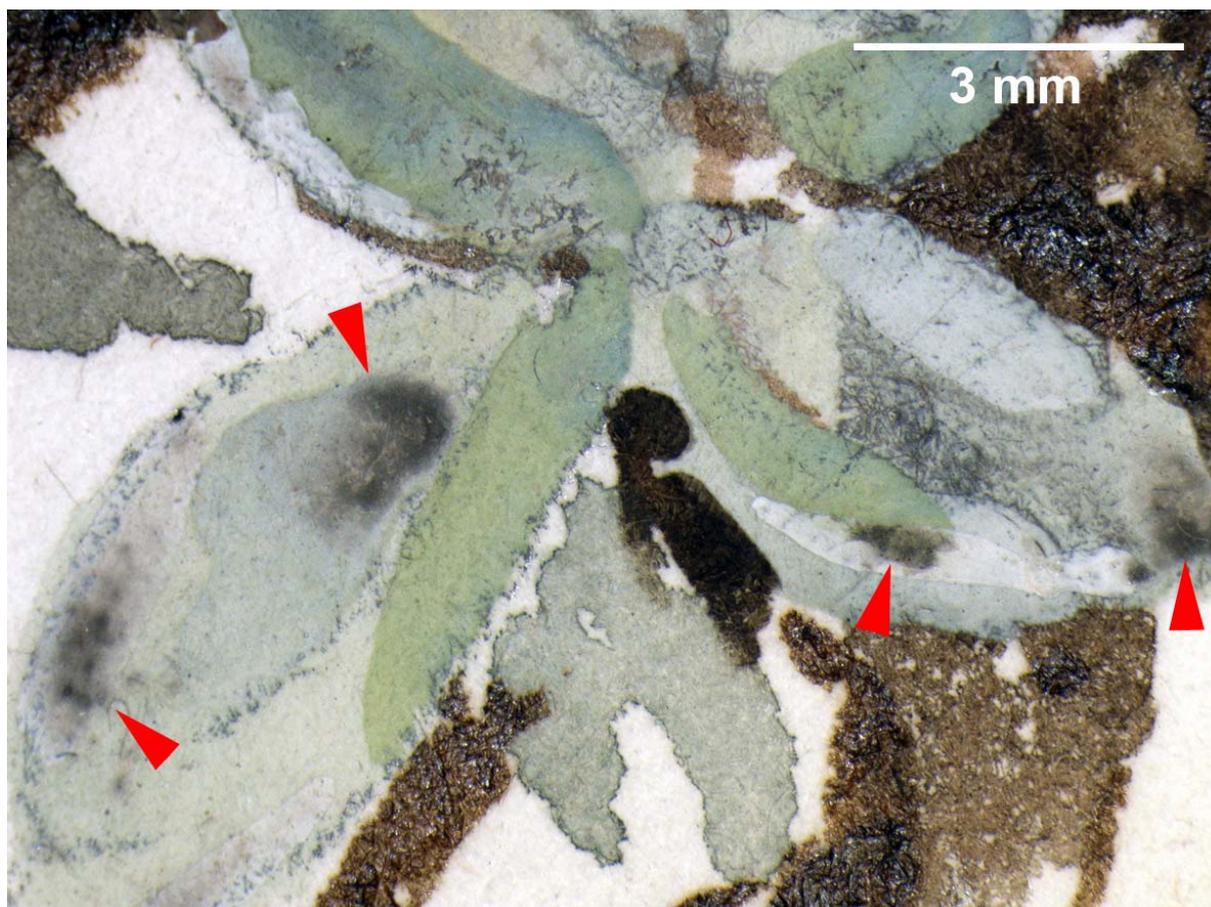
Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	links vom Stengel	S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_rosa	Blatt links unter Blüte	(P), Ca, Fe, <b>Co</b> , <b>Pb</b>	Cochenille Kobaltblau?	Bleiweiß	Bleiweiß Kobaltblau Cochenille
03_weiß	Blüte, unten links	K, Ca, (Fe), <b>Pb</b>	uncharakteristisch	wie Papier	Bleiweiß
04_gelb	Staubblätter	Ca, ( <b>Cr</b> ), (Fe), ( <b>Zn</b> ), <b>Pb</b>	Chromgelb? Zinkgelb?	Zinkgelb?	Bleiweiß Zinkgelb
05_hellgrün	Blüte, oben	Ca, ( <b>Cr</b> ), Fe, <b>Co</b> , <b>Pb</b>	Kobaltblau gelbes Farbmittel?	Bleiweiß	Bleiweiß Kobaltblau Chromgelb
06_gelbbraun	großes Blatt unten links	<b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , <b>Pb</b> , (Co)	gelbes Farbmittel?	uncharakteristisch	gelber Ocker Bleiweiß
07_weiß	Jungtrieb unten	Ca, Fe, <b>Pb</b>	Indigo?	Bleiweiß	Bleiweiß
08_braun	Wurzel	Ca, Fe, <b>Pb</b>	Kasselerbraun?	wie Papier	Bleiweiß braunes organisches Erdpigment

### Schlussfolgerung

Die bei Objekt HZ 7496 vorkommenden, zarten grünen Farbtöne wurden unter Verwendung von *Chromgelb* und *Kobaltblau* gemalt (MP 05), die rosa Blätter mit einem *Farblack*, wahrscheinlich *Cochenille*. Im Gelb der Staubblätter konnten *Zinkgelb* und *Bleiweiß* nachgewiesen werden. Bleiweiß wurde sowohl rein (MP 07) als auch in Mischung mit *gelbem Ocker* (MP 06) detektiert. Beim Braun der Wurzeln handelt es sich sehr wahrscheinlich um *Kasseler Braun* (eisenoxidhaltige Braunkohle). Das UV/Vis-Spektrum von MP 07 zeigt eine charakteristische Schulter bei 730 nm, was auf die Anwesenheit eines mit den angewendeten Methoden nicht identifizierbaren blauen/grünen organischen Farbmittels schließen lässt.

Die UV-Fluoreszenzaufnahme zeigt insbesondere im Bereich der Jungtriebe einen blauen Schimmer, welcher von wahrscheinlich von Bleiweiß herrührt.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung war insbesondere im Bereich von MP 07 eine teilweise Verschwärzung von Bleiweiß zu erkennen (Abb. 11).



**Abb. 11:** Verschwärzungen von Bleiweiß auf Objekt HZ 7496, markiert durch rote Pfeilspitzen (Vergrößerung: 16x).

3.5. **HZ 7498:** “*Arnica montana* L.”, 1841-1849, Aquarell, 424 x 272 mm



Abb. 12: HZ 7498 “*Arnica montana* L.” (Berg-Arnika).

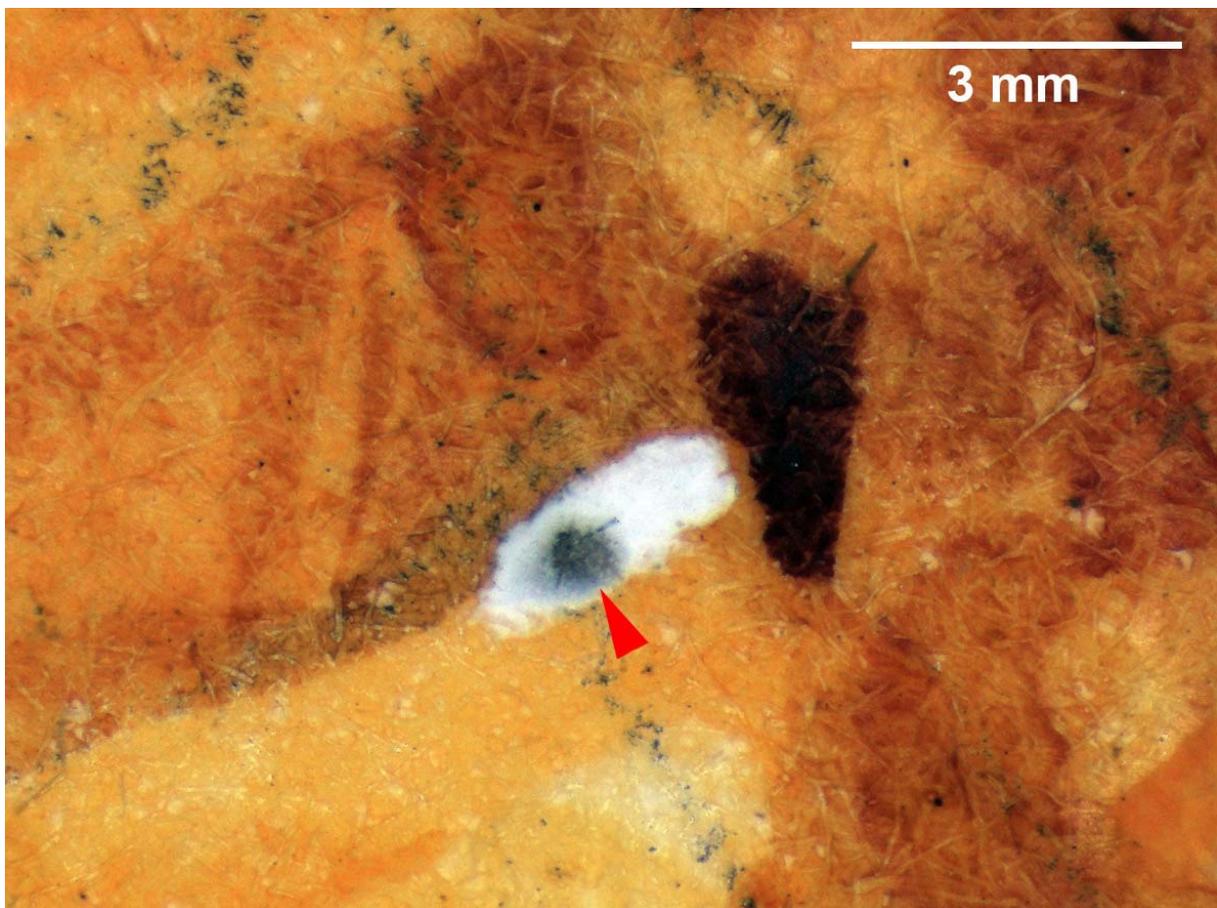
**Tab. 5:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7498**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	rechts vom Stengel	S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_gelb	Blütenblatt links unten	S, Ca, (Fe), Cd, Zn	Cadmiumgelb	wie Papier	Cadmiumgelb Zinkweiß
03_gelbrot	Staubblätter	S, Ca, Fe, Cd, (Zn)	gelbes Farbmittel?	wie Papier	Cadmiumgelb brauner Ocker Zinkweiß
04_rot	linke Blütenknospe	S, K, Ca, (Cr?), Fe, (Cu), (Pb?)	Roter Farblack Eisenoxidrot?	Krapplack? Gummi arabicum?	Eisenoxidrot roter Farblack
05_dunkelgrün	linkes oberes Blatt	K, Ca, Cr, Fe, Pb	Preußischblau Gamboge? organisches Blau/Grün	Preußischblau Calcit Gamboge	Preußischblau Chromgelb Gamboge Calcit organisches Blau/Grün
06_gelbgrün	linkes oberes Blatt	K, Ca, Cr, Fe, Pb	Preußischblau Chromgelb? Gamboge? organisches Blau/Grün	Preußischblau Calcit Gamboge	Preußischblau Chromgelb Gamboge Calcit organisches Blau/Grün
07_weiß	linkes oberes Blatt	S, K, Ca, (Fe)	organisches Blau/Grün	wie Papier	organisches Blau/Grün
08_weißgrün	größtes Blatt rechts	K, Ca, (Fe), Pb	organisches Blau/Grün	wie Papier	Bleiweiß organisches Blau/Grün
09_rotbraun	Blatt rechts unten	K, Ca, (Cr), Fe, (Pb)	uncharakteristisch	wie Papier	brauner Ocker Chromgelb
10_braun	Wurzel rechts	K, Ca, Cr, (Mn), Fe, Pb	uncharakteristisch	wie Papier	Umbra Bleiweiß
11_dunkelbraun	Wurzel	K, Ca, Cr, Fe, Pb	uncharakteristisch	wie Papier	brauner Ocker Chromgelb

### Schlussfolgerung

Bei Objekt HZ 7498 wurden die gelben Blütenblätter unter Verwendung von *Cadmiumgelb* und *Zinkweiß* gemalt (MP 02), bei den Staubblättern konnte zusätzlich *Ocker* nachgewiesen werden (MP 03). Beim roten Messpunkt 04 verwendete der Künstler eine Ausmischung von *Eisenoxidrot* mit einem nicht näher bestimmbar *roten Farblack*, für die braunen Farbpartien (MP 09, 10 und 11) *braunen Ocker* sowie *Umbra*, gemischt mit *Bleiweiß* oder *Chromgelb*. Zur Gestaltung des grünen Blattwerkes verwendete der Künstler *Preußischblau* mit *Gamboge* und *Chromgelb*. Beim ebenfalls im Grün nachgewiesenen *Calcit* ist davon auszugehen, dass es sich dabei um ein Verschnittmittel einer der Aquarellfarben handelt. Für die Höhungen wurde *Bleiweiß* verwendet (MP 07 und 08). Auch bei diesem Objekt finden sich in den grünen Bereichen (MP 05, 06, 07 und 08) Hinweise (r-UV/Vis) auf die Verwendung eines nicht näher bestimmbar *blauen/grünen organischen Farbmittels*.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung war eine kleine, leichte Verschwärzung von *Bleiweiß* im Bereich der Blüte (rechte Seite, bei Übergang Fruchtblätter – Kronblätter) zu erkennen (Abb. 13).



**Abb. 13:** Verschwärzung von Bleiweiß auf Objekt HZ 7498, markiert durch die rote Pfeilspitze (Vergrößerung: 40x).

**3.6. HZ 7552: “Gentiana acaulis L.”**, 1841-1849, Aquarell, 412 x 271 mm**Abb. 14:** HZ 7552 “Gentiana acaulis L.” (Kalk-Glockenenzian).

**Tab. 6:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7552**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	zwischen linker und mittlerer Pflanze Bildmitte	S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_blaue	linke Blüte rechts oben	(Si), P, S, K, Ca, (Ti), (Fe), <b>Co</b> , (Ni)	Kobaltblau	Kobaltblau?	Kobaltblau
03_rot	Stengel mittlere Pflanze Bildmitte	S, K, Ca, (Fe)	roter Farblack	uncharakteristisch	roter Farblack
04_grün	Blatt bei Stengel rechte Pflanze	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Chromgelb Bleiweiß
05_weißgrün	unterstes Blatt linke Pflanze	Ca, (Cr), (Fe), <b>Pb</b>	organisches Blau/Grün	Bleiweiß	Bleiweiß organisches Blau/Grün
06_gelb	Blatt unten linke Pflanze	K, Ca, (Fe), <b>(Zn)</b> , <b>Pb</b>	Gamboge	Gamboge	Gamboge Bleiweiß Zinkweiß
07_braun	Blatt unten mittlere Pflanze	K, Ca, <b>Fe</b> , <b>Pb</b>	uncharakteristisch	uncharakteristisch	Bleiweiß brauner Ocker
08_braun	Stengel linke Pflanze	<b>(Si)</b> , <b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau?	Preußischblau	Preußischblau Bleiweiß brauner Ocker
09_grün	Blatt oben neben linkem Stengel	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , <b>Zn</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	Preußischblau	Preußischblau Chromgelb Zinkweiß organisches Blau/Grün
10_gelb	Staubblätter rechte Blüte	P, K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Co</b> , (Ni), <b>Pb</b>	Kobaltblau Chromgelb??	Chromgelb	Chromgelb Kobaltblau
11_weißblau	rechte Blüte	P, (S), K, Ca, (Ti), (Fe), <b>Co</b> , (Ni)	Kobaltblau	Kobaltblau?	Kobaltblau

12_blauschwarz	linke Blüte	(P), (S), K, Ca, (Fe), (Co)	Indigo rotes Farbmittel?	Indigo?	Indigo
13_weiß	Staubblätter mittlere Blüte	P, K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, Co, (Ni), <b>Pb</b>	organisches Blau/Grün	Bleiweiß	Bleiweiß Chromgelb organisches Blau/Grün

### Schlussfolgerung

Die kräftigen blauen Farbtöne der Blütenblätter bei Objekt HZ 7552 wurden unter Verwendung von *Kobaltblau* gemalt, bei helleren Stellen der Blütenkelche konnte kein Pigment nachgewiesen werden, es scheint das Papier durch. In dunkelblauen Bereichen der linken Blüte (MP 12) konnte mittels r-UV/Vis Indigo identifiziert werden. Für Rot verwendete der Künstler bei diesem Objekt einen nicht näher bestimmbareren Farblack, möglicherweise *Krapplack*. Im Gelb der Staubblätter konnte *Chromgelb* identifiziert werden, im Fall der mittleren Blüte ausgemischt mit *Bleiweiß*. Bei Messpunkt 06 wurde ein organisches Gelbpigment detektiert, namentlich *Gamboge*, welches ebenfalls mit *Bleiweiß*, sowie *Zinkweiß* ausgemischt vorliegt. *Chromgelb* und *Gamboge* konnten in Kombination mit *Preußischblau* als Grün detektiert werden. Auch bei diesem Objekt finden sich bei den Messpunkten 05, 09 und 13 Hinweise (r-UV/Vis) auf die Verwendung eines nicht näher bestimmbareren *blauen/grünen organischen Farbmittels*.

Die Kelchblüten erscheinen in der UV-Fluoreszenzaufnahme blau, wobei es sich aber nicht um eine Fluoreszenzerscheinung handelt, sondern um die Reflektion des blauen Lichtanteils der verwendeten UV-Beleuchtung.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung war keine Verschwärzung von *Bleiweiß* zu erkennen.

3.7. **HZ 7575:** “*Myosotis palustris*”, 1841-1849, Aquarell, 379 x 243 mm



Abb. 15: HZ 7575 “*Myosotis palustris*” (Sumpf-Vergissmeinnicht).

**Tab. 7:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7575**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	rechts von Blüten	S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_rosa	oberste Blüte	K, Ca, (Fe), <b>(Co), Pb</b>	Kobaltblau Cochenille	Bleiweiß	Bleiweiß Kobaltblau Cochenille
03_gelb	Staubblätter blaue Blüte links	K, Ca, (Fe), <b>Co</b> , <b>Zn</b>	Indischgelb	wie Papier	Indischgelb Zinkweiß Kobaltblau (von Umgebung)
04_blau	blaue Blüte rechts	K, Ca, (Fe), <b>Co</b> , <b>Pb</b>	Kobaltblau	Kobaltblau Bleiweiß	Kobaltblau Bleiweiß
05_grün	Blatt unter blauer Blüte rechts	<b>K</b> , Ca, ( <b>Cr</b> ), <b>Fe</b> , (Zn), <b>Pb</b> , As?	organisches Blau/Grün Gamboge?	Gamboge Preußischblau	Chromgelb Gamboge wenig Preußischblau organisches Blau/Grün
06_weißgrün	Blatt rechts über Bildmitte	K, Ca, (Cr), (Fe), (Cu), <b>Pb</b>	organisches Blau/Grün Gamboge?	Bleiweiß Gamboge?	Bleiweiß Gamboge organisches Blau/Grün
07_braun	Stengel unter Bildmitte	P, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Co</b> , <b>Pb</b>	wie 05_grün + rotes Farbmittel? organisches Blau/Grün	Gamboge Indischgelb?	Gamboge Chromgelb Kobaltblau organisches Blau/Grün
08_yellow	gelbbraunes Blatt mittig unten	<b>S</b> , K, Ca, (Cr), (Fe), <b>As</b>	wie 05_grün + Gelb? organisches Blau/Grün	kein Fund in Datenbank	Arsensulfid organisches Blau/Grün
09_braun	gelbbraunes Blatt mittig unten	<b>S</b> , K, Ca, Cr, <b>Fe</b> , <b>As</b>	uncharakteristisch	Gamboge? Indischgelb?	brauner Ocker Arsensulfid
10_braun	Wurzeln links	S, K, Ca, <b>Fe</b> , <b>(Mn)</b>	uncharakteristisch	wie Papier	Umbra

11_gelbgrün	Blatt rechts von Sprossachsenmitte	<b>S, K, Ca, (Cr), (Fe), As</b>	Chromgelb? organisches Blau/Grün	Indischgelb	Arsensulfid Indischgelb organisches Blau/Grün
12_grün	rechts von Sprossachsenmitte, über 11	<b>K, Ca, Cr, (Fe), Pb, As</b>	organisches Blau/Grün Gamboge	Gamboge Preußischblau	Bleiweiß Chromgelb Gamboge wenig Preußischblau Arsensulfid organisches Blau/Grün

### Schlussfolgerung

Im Bereich der blauen Blütenblätter konnte bei Objekt 7575 *Kobaltblau* identifiziert werden, für die rosa Blütenblätter wurde der rote Farblack *Cochenille* verwendet, wobei zur Erzielung des gewünschten Farbtones ein wenig *Kobaltblau* zugemischt wurde. Die unterschiedlichen grünen Farbtöne der Blätter wurden durch Kombinationen mehrerer Gelbpigmente, insbesondere *Arsensulfid*, *Chromgelb*, *Gamboge* und *Indischgelb*, mit einem nicht näher bestimmbar *blauen/grünen organischen Pigment* (MP 05, 06, 07, 08, 11 und 12) und gelegentlich wenig *Preußischblau* (MP 05 und 12) erzielt. Zusätzlich wurde offensichtlich bei den Messpunkten 05 und 12 *Bleiweiß* zugemischt, welches auch für die Höhungen (MP 06) eingesetzt wurde. Des Weiteren konnte an MP 09 *brauner Ocker* und bei MP 10 *Umbr* detektiert werden.

Die UV-Fluoreszenzaufnahme zeigt vor allem bei MP 11 eine gelbe Fluoreszenz, welche durch Indischgelb verursacht wird werden.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung war beim Stängel des obersten Blattes eine leichte Verschwärzung von *Bleiweiß* zu erkennen (Abb. 16). Möglicherweise ist dafür das bei diesem Objekt verwendete *Arsensulfid* verantwortlich, welches mit *Bleiweiß* schwarzes *Bleisulfid* bilden kann.



**Abb. 16:** Verschwärzung von Bleiweiß auf Objekt HZ 7575, markiert durch die rote Pfeilspitze (Vergrößerung: 40x).

**3.8. HZ 7578: “*Physalis alkekengi* L.”**, 1841-1849, Aquarell, 431 x 274 mm**Abb. 17:** HZ 7578 “*Physalis alkekengi* L.” (Judenkirsche).

**Tab. 8:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7578**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	links über Sprossachsenmitte	(S), K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_weiß	weißes Blütenblatt	Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Zn, Pb</b>	uncharakteristisch	Bleiweiß	Bleiweiß wenig Zinkweiß wenig Chromgelb
03_rotbraun	Stengel bei weißer Blüte	K, Ca, <b>Ba, Fe</b> , Cu, <b>Pb</b>	kein Datenbankfund roter Farblack und Eisenoxidrot?	Bariumsulfat	Bariumsulfat Bleiweiß Eisenoxidrot roter Farblack Kupferchromat?
04_grün	Blatt neben weißer Blüte	<b>S, K</b> , Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , (Cu), <b>Pb</b> , <b>As</b>	Preußischblau Gamboge? organisches Blau/Grün	Preußischblau Gamboge	Chromgelb Arsensulfid Gamboge Preußischblau organisches Blau/Grün
05_gelb	Staubblätter von weißer Blüte	(K), Ca, <b>Ba, Cr</b> , (Fe), <b>Zn, Pb</b>	Gamboge organisches Blau/Grün	Bariumsulfat Gamboge	Chromgelb Bariumsulfat Zinkweiß Gamboge organisches Blau/Grün
06_orange	zweite Frucht von oben	Ca, <b>Hg, Pb</b>	kein Datenbankfund	Gummi arabicum	Gummi arabicum Zinnober Mennige
07_gelb	zweite Frucht von oben	Ca, <b>Cr, Pb</b> , ( <b>Hg</b> )	kein Datenbankfund	wie Papier	Chromgelb Zinnober
08_orange	unterste Frucht	<b>S, K</b> , Ca, <b>As</b>	kein Datenbankfund	Indischgelb	Arsensulfid Indischgelb rotes Farbmittel?

09_rot	unterste Frucht	S, K, Ca, Fe, <b>As</b> , (Pb)	roter Farblack (wahrscheinlich Krapplack)	Gummi arabicum	Gummi arabicum Arsensulfid roter Farblack
10_rotbraun	Stengel unten	K, Ca, <b>Fe</b> , <b>Co</b> Pb	roter Farblack (wahrscheinlich Krapplack) Eisenoxidrot?	wenig charakteristisch Eisenoxidrot?	Eisenoxidrot roter Farblack Kobaltblau
11_weiß	unterste Frucht	Ca, Hg, <b>Pb</b>	Zinkweiß Mennige?	Gummi arabicum Bleiweiß	Gummi arabicum Bleiweiß Zinkweiß
12_orange	dritte Frucht von oben	<b>S</b> , Ca, (Hg), <b>Pb</b> , <b>As</b>	Mennige?	Bleiweiß	Arsensulfid Mennige Bleiweiß
13_grün	oberstes Blatt	K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>(Pb)</b> , <b>As</b>	Chromgelb organisches Blau/Grün	Indischgelb	Arsensulfid Indischgelb Chromgelb organisches Blau/Grün
14_weißgrün	oberstes Blatt	K, Ca, (Fe), <b>Pb</b> , (As)	organisches Blau/Grün Gelb?	Bleiweiß	Bleiweiß wenig Arsensulfid organisches Blau/Grün
15_blaugrün	oberste Frucht	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Pb</b> , <b>As</b>	Chromgelb organisches Blau/Grün	Indischgelb Preußischblau	Arsensulfid Indischgelb Chromgelb organisches Blau/Grün
16_gelbgrün	oberste Frucht	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, (Hg), <b>As</b> , <b>Pb</b>	Chromgelb organisches Blau/Grün	Indischgelb	Arsensulfid Indischgelb Chromgelb organisches Blau/Grün
17_braungrün	oberste Frucht	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>As</b> , <b>Pb</b>	Gamboge? organisches Blau/Grün	Gamboge	Chromgelb Arsensulfid organisches Blau/Grün

18_rot	dritte Frucht von oben	Ca, Hg, Pb	Zinnober?	Gummi arabicum	Gummi arabicum Zinnober Mennige
--------	------------------------	------------	-----------	----------------	---------------------------------------

### Schlussfolgerung

Bei Objekt HZ 7578 ist an mehreren Stellen eine transparente Oberflächenschicht zu finden, die zur Verbesserung der räumlichen Wirkung beiträgt (z.B. MP 09, 11 und 18). Durch die r-FTIR-Analyse konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um *Gummi arabicum* handelt. Grüne Farbtöne der Blätter wurden wie schon bei Objekt HZ 7575 durch Kombinationen mehrerer Gelbpigmente, insbesondere *Arsensulfid*, *Chromgelb*, *Gamboge* und *Indischgelb*, mit einem nicht näher bestimmbar *blauen/grünen organischen Farbmittel* (Schulter bei 730 nm im r-UV/Vis-Spektrum) und gelegentlich *Preußischblau* (MP 04, 15 und 16) erzielt. *Chromgelb* konnte weiters in gelben Bereichen nachgewiesen werden, z.B. bei MP 07 und zusammen mit *Gamboge* bei MP 05.

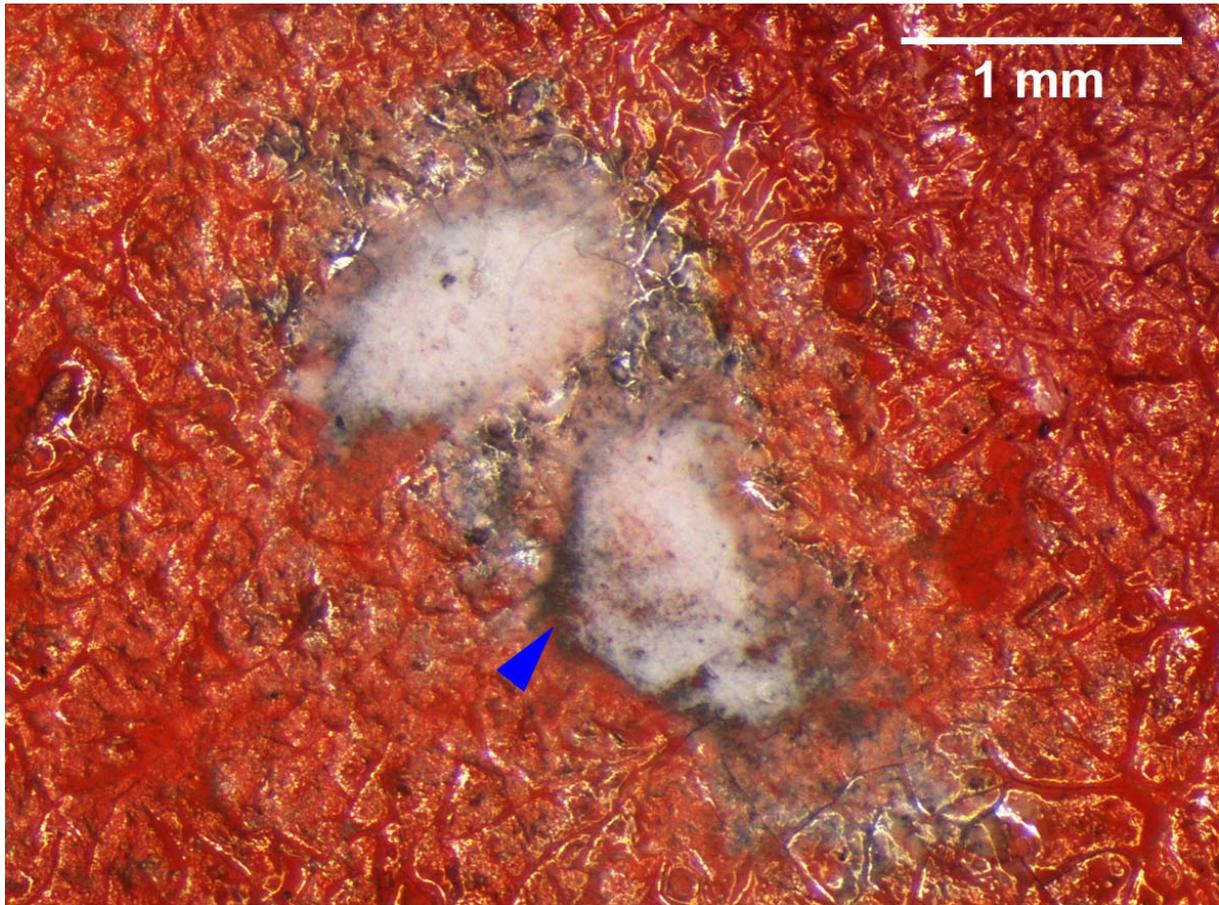
Für die roten/orangen Lampions und Früchte wurden einerseits Mischungen von *Mennige* und *Zinnober* mit *Arsensulfid*, andererseits mit *rotem Farblack*, höchstwahrscheinlich *Krapplack*, verwendet. Bei den darauf befindlichen Höhungen konnte sowohl *Bleiweiß* (MP 12) als auch zusätzlich *Zinkweiß* (MP 11) identifiziert werden. Diese Weißpigmente wurden auch bei den weißen Blütenblättern (MP 02) detektiert.

Für die rötlich-braunen Stengel (MP 03) verwendete der Künstler Ausmischungen von *Eisenoxidrot (Hämatit)* mit einem *roten Farblack (Krapplack)* und wahrscheinlich auch *Kupferchromat*.<sup>7</sup> Bei MP 10 wurde durch Ausmischen mit wenig *Kobaltblau* eine weinrote Farbnuance erzielt.

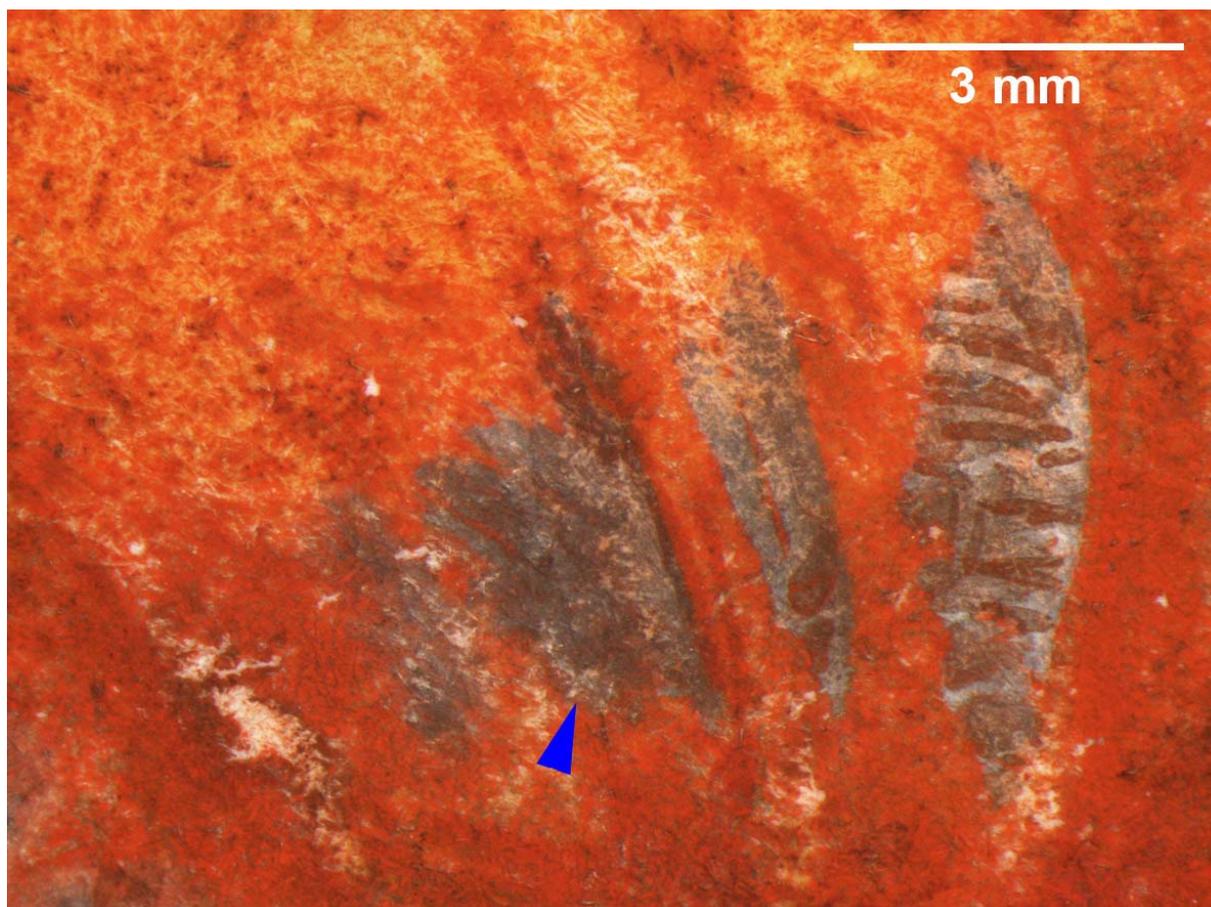
Im Bereich der Blätter und Früchte ist verbreitet eine gelbe Fluoreszenz in den UV-Aufnahmen sichtbar. Bei den Messpunkten 08, 13, 15 und 16 in den entsprechenden Bereichen wurde vom Künstler *Indischgelb* verwendet, welches zu der beobachteten Fluoreszenzerscheinung führt.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung zeigten sich Veränderungen von *Bleiweiß*, z.B. bei MP 11 (Abb. 18) und im orangen Bereich der zweiten Frucht von oben (Abb.19). Eine mögliche Ursache dafür wäre, dass der Künstler bei diesem Objekt *Arsensulfid* gemeinsam mit *Bleiweiß* verwendet hat.

<sup>7</sup> Tschelnitz S., Seite 52



**Abb. 18:** Verschwärzung von Bleiweiß bei Messpunkt 11 bei Objekt HZ 7578, markiert durch die blaue Pfeilspitze. Bei dieser Aufnahme ist die glänzende, transparente Oberflächenschicht (*Gummi arabicum*) zu erkennen (Vergrößerung: 40x).



**Abb. 19:** Verschwärzung von Bleiweiß im Bereich der zweiten Frucht von oben bei Objekt HZ 7578, markiert durch die blaue Pfeilspitze (Vergrößerung: 16x).

3.9. **HZ 7579:** “*Solanum dulcamara* L.”, 1841-1849, Aquarell, 429 x 286 mm



Abb. 20: HZ 7579 “*Solanum dulcamara* L.” (Bittersüßer Nachtschatten).

**Tab. 9:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7579**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	unter oberem Blütenstand	(S), K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_violett	Blüte oben links	P, K, Ca, <b>Co</b> , (Fe)	Kobaltblau Cochenille	Kobaltblau?	Kobaltblau Cochenille
03_violett	Blüte rechts neben MP 02	K, Ca, (Fe), <b>Co</b> , ( <b>Pb</b> )	Kobaltblau Cochenille	Bleiweiß Kobaltblau	Kobaltblau Cochenille Bleiweiß
04_grün	Blatt unter oberem Blütenstand	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , (Pb), <b>As</b>	Preußischblau Gamboge?	Preußischblau Gamboge Chromoxidhydratgrün?	Preußischblau Gamboge Chromoxidhydratgrün Arsensulfid
05_grün	Blatt unter oberem Blütenstand	<b>S</b> , K, Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , <b>As</b>	Preußischblau Gamboge?	Preußischblau Gamboge Chromoxidhydratgrün	Preußischblau Gamboge Chromoxidhydratgrün Arsensulfid
06_dunkelgrün	Blatt knapp über vertikaler Bildmitte, links	<b>S</b> , <b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , <b>As</b>	Preußischblau Gamboge?	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Arsensulfid
07_braungrün	Blatt knapp über vertikaler Bildmitte, rechts	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Pb</b> , <b>As</b>	Gamboge organisches Blau/Grün	Gamboge wenig Preußischblau	Chromgelb Gamboge Arsensulfid wenig Preußischblau organisches Blau/Grün
08_gelb	Blütenstand bei Sprossachsenmitte	S, Ca, <b>Ba</b> , <b>Cr</b> , (Mn)	kein Datenbankfund	Bariumchromat	Bariumchromat
09_gelb	oberer Blütenstand	<b>S</b> , K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Zn</b> , <b>Pb</b> , <b>Cd</b>	Chromgelb	wie Papier	Cadmiumgelb Chromgelb Zinkweiß

10_rot	rote Frucht links unten	K, Ca, (Fe), <b>Pb</b>	Cochenille	Gummi arabicum	Gummi arabicum Cochenille Bleiweiß
11_orange	rote Frucht links unten	K, Ca, (Fe), (Pb)	Cochenille gelbes Farbmittel	Gummi arabicum	Gummi arabicum Bleiweiß Gelb?
12_weiß	rote Frucht rechts neben MP 10	K, Ca, (Fe), <b>Pb</b> , <b>Ba</b>	Cochenille (von Hintergrund)	Gummi arabicum	Gummi arabicum Bleiweiß Bariumsulfat
13_weißgrün	unterstes Blatt rechts	Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Pb</b>	Gamboge? organisches Blau/Grün	Bleiweiß	Bleiweiß Chromoxidhydratgrün organisches Blau/Grün
14_grün	grüne Frucht, mittlerer Blütenstand	K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), (Co), <b>Pb</b>	gelbes Farbmittel? organisches Blau/Grün	Gamboge Bleiweiß wenig Preußischblau	Chromoxidhydratgrün Gamboge Bleiweiß wenig Preußischblau organisches Blau/Grün
15_dunkelgrün	unterstes Blatt rechts	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , <b>Pb</b> , <b>As</b>	Gamboge? organisches Blau/Grün	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Chromoxidhydratgrün Arsensulfid Bleiweiß organisches Blau/Grün
16_braun	Stengel unten	S, K, Ca, (Fe), (Cu), (Pb)	Cochenille braunes Farbmittel?	wie Papier	Cochenille wahrscheinlich braunes organisches Erdpigment
17_braun	Stengel, knapp über vertikaler Bildmitte	S, K, Ca, (Fe), (Cu), (Pb)	Kein Datenbankfund	wie Papier	wahrscheinlich braunes organisches Erdpigment

18_weißgrün	großes Blatt über roten Früchten	Ca, (Cr), (Fe), <b>Pb</b>	gelbes Farbmittel? organisches Blau/Grün	Bleiweiß	<b>Bleiweiß</b> <b>organisches</b> <b>Blau/Grün</b>
19_gelb	oberer Blütenstand	<b>S</b> , K, Ca, Fe, <b>Zn, Pb, Cd</b>	Cadmiumgelb	wie Papier	<b>Cadmiumgelb</b> <b>Bleiweiß</b> <b>Zinkweiß</b>
20_violett	Blütenknospe rechts von vertikaler Bildmitte	K, Ca, (Fe), (Pb)	Farblack?	Gummi arabicum	<b>Gummi</b> <b>Arabicum</b> <b>wahrscheinlich</b> <b>Farblack</b>

### Schlussfolgerung

Bei Objekt 7579 ist an mehreren Stellen eine transparente Schicht von *Gummi arabicum* zu finden, die zur Verbesserung der räumlichen Wirkung beiträgt (z.B. MP 10, 11, 12 und 20). Für das Grün der Blätter wurden Ausmischungen von *Gamboge* und *Preußischblau*, sowie *Chromoxidhydratgrün*, *Chromgelb* und *Arsensulfid* verwendet. Bei den grünen Farbpartien (MP 07, 13, 14, 15 und 18) deuten die r-UV/Vis-Resultate wie bei den anderen Objekten auf die Verwendung eines nicht näher bestimmbar *blauen/grünen organischen Farbmittels* hin. Bemerkenswert erscheint bei diesem Objekt die Verwendung unterschiedlicher Materialien bei der Ausarbeitung der Blütenstände oben und in der Bildmitte. Während oben die violetten Kronblätter mit *Kobaltblau* und *Cochenille* gemalt wurden (MP 02 und 03), ist in der Mitte (MP 20) keines der beiden Farbmittel nachweisbar. Die Analysenergebnisse legen nahe, dass höchstwahrscheinlich ein mit den angewendeten Methoden nicht identifizierbarer *Farblack* angewendet wurde. Weiters wurden für die gelben Staubblätter oben (MP 09 und 19) Ausmischungen von *Cadmiumgelb*, *Chromgelb* und *Zinkweiß* verwendet, für jene in der Bildmitte hingegen *Bariumchromat* (*Bariumgelb*). Diese Befunde könnten darauf hinweisen, dass die entsprechenden Bildteile zeitlich versetzt gemalt wurden.

Bei roten und orangen Bildelementen (Früchte, MP 10, 11 und 12) konnte *Cochenille* identifiziert werden, jedoch kein *Gelbpigment* im Fall von Orange. Höhlungen im Bereich der Früchte sind mit einer Mischung von *Bleiweiß* und *Bariumsulfat* ausgeführt (MP 12). Weiters verwendete der Künstler im Bereich des Stengels ein organisches braunes Erdpigment (MP 17, wahrscheinlich *Kasseler Braun* oder *Van Dyck Braun*) auch gemischt mit *Cochenille* (MP 16).

Bei der UV-Fluoreszenzaufnahme erscheinen mit *Kobaltblau* gemalte Bildpartien wie auch bei den Objekten HZ 7552 und HZ 7575 blau. Ein ähnliches Erscheinungsbild ist jedoch auch bei Verwendung von *Bleiweiß* und anderen Pigmenten zu beobachten, wie bei MP 20 zu sehen ist, wo kein *Kobaltblau* nachgewiesen wurde. Es handelt sich dabei um reflektiertes blaues Licht von der UV-Beleuchtung. Weiters erscheinen die mit *Cochenille* gemalten roten Früchte auf der UV-Fluoreszenzaufnahme ebenfalls rot bzw. orange, vergleichbar mit den Messpunkten 02, 03 und 04 bei Objekt HZ 7472, wo *Cochenille* mit *Zinnober* gemischt vorliegt. Die rote Fluoreszenz von *Cochenille* wurde in der Literatur beschrieben.<sup>8</sup>

<sup>8</sup> Eastaugh N. et al., Seite 899

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung konnten farbliche Veränderungen von Bleiweiß im Bereich der Frucht rechts neben Messpunkt 8 festgestellt werden (Abb. 21). Möglicherweise wurde dort auch Bleiweiß mit Arsensulfid ausgemischt, wie beim benachbarten Messpunkt 14.



**Abb. 21:** Verschwärzung von Bleiweiß auf Objekt HZ 7579, markiert durch die rote Pfeilspitze (Vergrößerung: 16x).

3.10. **HZ 7581:** “*Gentiana ciliata* L.”, 1841-1849, Aquarell, 370 x 238 mm



Abb. 22: HZ 7581 “*Gentiana ciliata* L.” (Gefranster Enzian).

**Tab. 10:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7581**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	zwischen beiden Pflanzen, oben	S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_blaue	geöffnete Blüte rechts oben	P, K, Ca, (Fe), Co, (Ni), (Pb)	Kobaltblau	Kobaltblau?	Kobaltblau rotes Farbmittel?
03_blaue	geöffnete Blüte rechts oben	P, K, Ca, (Fe), Co, (Ni), (Pb)	Kobaltblau	Kobaltblau?	Kobaltblau rotes Farbmittel?
04_blauviolett	unterste Blüte Pflanze rechts	P, K, Ca, (Fe), Co, (Ni), (Pb)	Kobaltblau	Kobaltblau?	Kobaltblau rotes Farbmittel?
05_weißblau	Blüte oben linke Pflanze	P, K, Ca, (Fe), Co, (Ni), (Pb)	Kobaltblau	Kobaltblau?	Kobaltblau rotes Farbmittel?
06_grün	Blütenknospe, linke Pflanze oben	S, <b>K</b> , Ca, ( <b>Fe</b> )	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge
07_grün	Blatt bei linker Pflanze unten	<b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau Gamboge organisches Blau/Grün	Preußischblau Gamboge Bleiweiß	Preußischblau Gamboge Bleiweiß organisches Blau/Grün
08_braungrün	Blatt bei rechter Pflanze unter Bildmitte	P, <b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , <b>Co</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau gelbes Farbmittel?	Preußischblau Calcit Bleiweiß	Preußischblau chromhaltiges Grün Bleiweiß Calcit Kobaltblau
09_gelbgrün	Blatt bei rechter Pflanze unter Bildmitte	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , <b>Co</b> , (Zn), <b>Pb</b>	Preußischblau Gamboge?	Preußischblau Calcit	Preußischblau chromhaltiges Grün Bleiweiß Calcit Kobaltblau wenig Zinkweiß Gamboge?

10_gelbgrün	Stengel bei rechter Pflanze in Bildmitte	K, Ca, ( <b>Cr</b> ), (Fe), (Zn), (Pb)	Gamboge organisches Blau/Grün	wie Papier	Chromoxidgrün Gamboge organisches Blau/Grün
11_braungrün	Unterstes Blatt mittlerer Stengel	S, <b>K</b> , Ca, ( <b>Fe</b> ), ( <b>Co</b> ), (Cu)	uncharakteristisch	Gamboge Preußischblau	Gamboge Preußischblau Kobaltblau braunes Farbmittel?
12_gelbbraun	rechte Pflanze Sprossachse unten	S, K, Ca, (Fe) wie Papier	Kein Datenbankfund	wie Papier	Farbmittel?
13_blauschwarz	linke Blüte von mittlerer Pflanze	P, K, Ca, (Fe), <b>Co, Pb</b>	Kobaltblau roter Farblack	Kobaltblau? Gummi arabicum	Kobaltblau Bleiweiß Gummi arabicum roter Farblack
14_braunviolett	große Blüte Pflanze rechts	P, <b>K</b> , Ca, <b>Fe</b> , <b>Co, Pb</b>	Preußischblau, Kobaltblau	Gummi arabicum Preußischblau	Preußischblau Kobaltblau Bleiweiß Gummi arabicum
15_blau	neben geöffneter Blüte rechts oben	P, K, Ca, (Fe), <b>Co, Ni, Pb</b>	Kobaltblau	Kobaltblau?	Kobaltblau Bleiweiß

### Schlussfolgerung

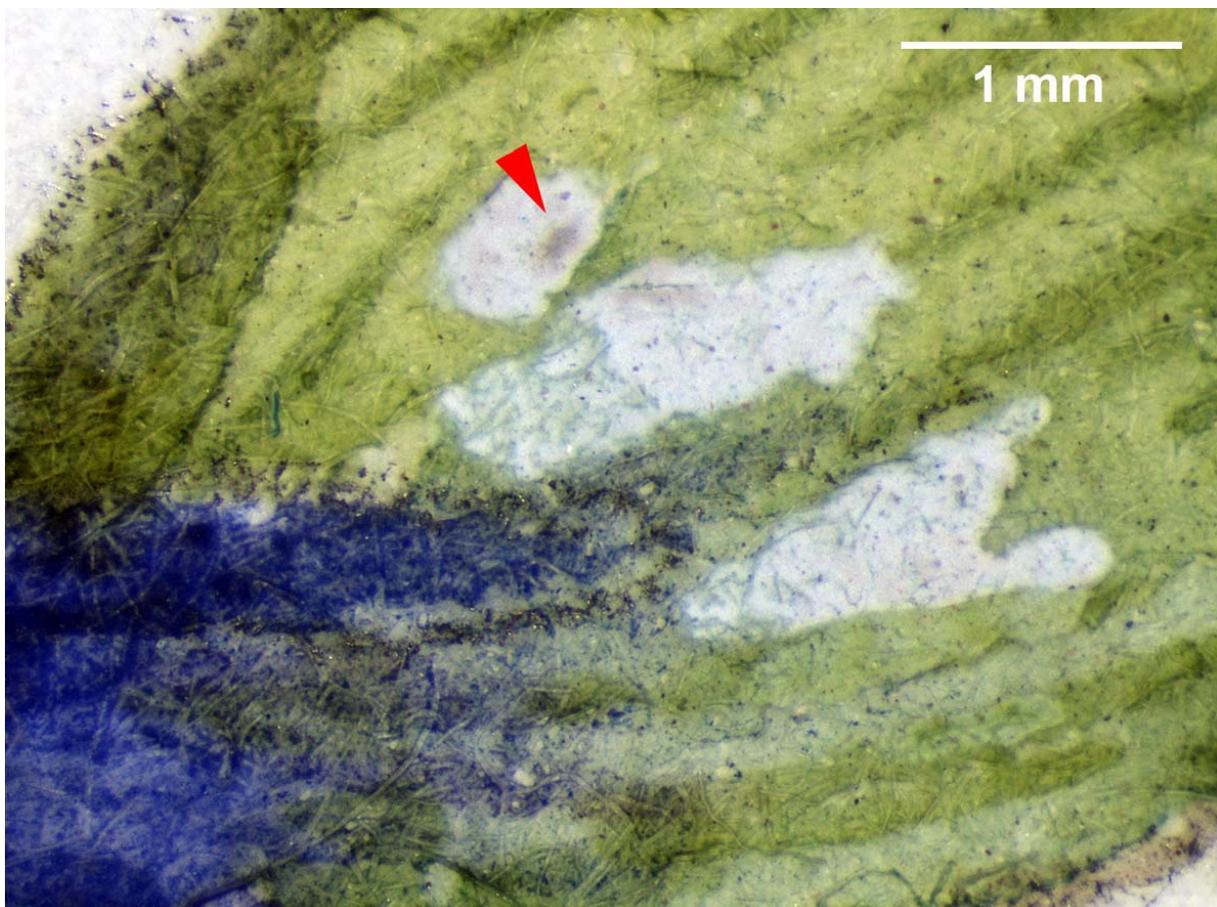
Für Blau wurde bei diesem Objekt (HZ 7581) *Kobaltblau* verwendet, welches jedoch Unterschiede zu den Referenzmaterialien des INTK aufweist. Bei der RFA sind höhere Gehalte an Nickel, welches gemeinsam mit Kobalt in den Erzlagerstätten vorkommen kann, sowie Kalium zu finden. Weiters zeigen die r-FTIR-Spektren bei den blauen Messpunkten Absorptionsbanden im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$ , was auf die Anwesenheit von Silicaten hinweist (Si-O Streckschwingung). Die Kalium- und Silikatgehalte könnten von entsprechenden Füllstoffen (Extender) herrühren. Weniger wahrscheinlich ist, dass der Künstler ein mit Kobaltoxid gefärbtes Kaliumsilicatglas, bekannt unter dem Namen *Smalte*, verwendet hat, da dieses Pigment üblicherweise nicht in der Aquarellmalerei verwendet wurde.<sup>9</sup> Die verwendeten Analysemethoden zeigen, dass große Ähnlichkeit zum *Kobaltblau* bei Objekt HZ 7552 besteht (z.B. zwischen HZ 7581, MP 15 und HZ 7552, MP 11). Der im Vergleich zu Objekt HZ 7552 rötliche Farbton des Blaus ist wahrscheinlich auf einen beigemischten *roten Farblack* zurückzuführen, jedoch konnte mit den angewendeten Methoden kein entsprechendes Farbmittel nachgewiesen werden.

<sup>9</sup> Tschelnitz S., Seite 191; Schramm H.P. et al., Seite 55

In den grünen Farbpartien konnte zumeist *Gamboge* und *Preußischblau*, sowie ein *chromhaltiges Grün* (*Chromoxidgrün* oder *Chromoxidhydratgrün*) nachgewiesen werden. Je nach Farbnuance ist dabei auch *Bleiweiß* oder im Fall von Braungrün möglicherweise ein *braunes Erdpigment* (*Kasseler Braun*) zu finden. Bei Messpunkt 08 und 09 gelang der Nachweis von Calcit, welcher bei Aquarellpigmenten gelegentlich als Verschnittmittel eingesetzt wird. Bei den Messpunkten 07, 10 und 11 ist außerdem noch ein *blaues/grünes organisches Farbmittel* zu finden, welches im r-UV/Vis-Spektrum eine Schulter bei 730 nm zeigt.

Bei der UV-Fluoreszenzaufnahme erscheinen mit Kobaltblau gemalte Bildpartien wie auch bei den Objekten HZ 7552, HZ 7575 und HZ 7579 durch Reflektion von blauem Licht der UV-Lampe blau.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung ist nur an einer Stelle eine schwache gräuliche Verfärbung von Bleiweiß zu beobachten (linke Pflanze, unterste geschlossene Blüte, Abb. 23).



**Abb. 23:** Leichte Verschwärzung von Bleiweiß auf Objekt HZ 7581, markiert durch die rote Pfeilspitze (Vergrößerung: 40x).

**3.11. HZ 7622:** “*Primula veris acaulis* L.”, 1841-1849, Aquarell, 289 x 209 mm**Abb. 24:** HZ 7622 “*Primula veris acaulis* L.” (Gemeine Primel).

**Tab. 11:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7622**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	rechts über Pflanze	S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_gelb	große Blüte links	(S), K, Ca, <b>Ba</b> , <b>Cr</b> , <b>Zn</b>	Indischgelb	Indischgelb Bariumchromat	Indischgelb Bariumchromat Zinkweiß
03_gelb	große Blüte links	(S), K, Ca, <b>Ba</b> , <b>Cr</b> , <b>Zn</b> , <b>Pb</b>	Bariumchromat	Bariumchromat	Bariumchromat Bleiweiß Zinkweiß
04_grün	vorderes Blatt in Bildmitte	K, Ca, <b>Cr</b> , ( <b>Fe</b> ), <b>Co</b> , <b>Pb</b> , <b>As</b>	organisches Blau/Grün gelbes Farbmittel?	Bariumchromat wenig Preußischblau Kobaltblau?	Bariumchromat Chromgelb Arsensulfid Kobaltblau wenig Preußischblau organisches Blau/Grün
05_gelbgrün	zweites Blatt von links, unten	<b>K</b> , Ca, ( <b>Cr</b> ), ( <b>Fe</b> ), ( <b>Pb</b> )	Preußischblau Gamboge organisches Blau/Grün	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Gamboge Chromgelb organisches Blau/Grün
06_grün	großes Blatt links	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , ( <b>Fe</b> ), <b>Pb</b>	Chromgelb Preußischblau? organisches Blau/Grün	Chromgelb Preußischblau	Chromgelb Preußischblau organisches Blau/Grün
07_rotbraun	kleines Blatt bei Wurzelstock links	K, Ca, <b>Fe</b> , ( <b>Pb</b> )	Hämatit?	wie Papier	Eisenoxidrot Bleiweiß
08_dunkelbraun	Wurzelstock	K, Ca, ( <b>Mn</b> ), <b>Fe</b> , <b>Pb</b> , <b>As</b>	kein Datenbankfund	kein Datenbankfund	Umbr Bleiweiß Arsensulfid
09_braun	braunes Blatt rechts neben Wurzelstock	K, Ca, <b>Fe</b> , ( <b>Pb</b> )	brauner Ocker?	kein Datenbankfund	brauner Ocker Bleiweiß

10_weiß	zweite Blüte von rechts	K, Ca, <b>Ba, Cr, Pb</b>	gelbes Farbmittel?	Bleiweiß Bariumchromat	<b>Bleiweiß</b> <b>Bariumchromat</b>
---------	-------------------------	--------------------------	--------------------	---------------------------	---

### Schlussfolgerung

Für die gelben Blütenblätter wurden bei Objekt HZ 7622 schwefelgelbes *Bariumchromat* (*Bariumgelb*, MP 02) sowie goldgelbes *Indischgelb* (MP 03) verwendet. Bei hellen Stellen ist zusätzlich zu *Bariumchromat* noch *Bleiweiß* (MP 10) sowie *Zinkweiß* (MP 02 und 03) zu finden. Obwohl schon 1809 beschrieben, wird der kommerzielle Gebrauch von *Bariumchromat* um das Jahr 1860 angesetzt.<sup>10</sup> Die frühere Verwendung durch den Künstler legt nahe, dass er neuartigen Materialien offen gegenüber stand.

Bei den grünen Farbpartien konnten Ausmischungen von *Preußischblau* mit verschiedenen Gelbpigmenten, namentlich *Gamboge*, *Chromgelb*, *Bariumchromat* und *Arsensulfid* identifiziert werden, an Messpunkt 04 auch Kobaltblau. Wie auch bei anderen Objekten ist auch hier für Grün (MP 04, 05 und 06) zusätzlich ein nicht näher bestimmbares *blaues/grünes organisches Farbmittel* verwendet worden.

Braune Farbtöne wurden unter Verwendung von Umbra (MP 08, dunkelbraun), braunem Ocker (MP 09, braun) sowie Eisenoxidrot (MP 07, rotbraun) gestaltet.

Die UV-Fluoreszenzaufnahme zeigt im Bereich der Blüten starke gelbe Fluoreszenz, welche durch *Indischgelb* verursacht wird.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung waren keine farblichen Veränderungen des verwendeten Bleiweiß zu erkennen.

<sup>10</sup> Eastaugh N. et al., Seite 42; Doerner M., Seite 66

3.12. **HZ 7643:** “*Vaccinium vitis idea* L.”, 1841-1849, Aquarell, 361 x 240 mm



Abb. 25: HZ 7643 “*Vaccinium vitis idea* L.” (Preiselbeere).

**Tab. 12:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7643**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	zwischen den Trieben, oben	S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_weiß	Blüte linker Trieb oben	S, K, Ca, <b>Ba</b> , (Fe), (Co), <b>Pb</b>	uncharakteristisch	Bariumsulfat	Bariumsulfat Bleiweiß
03_rot	Blüte linker Trieb oben	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, (Zn), <b>Pb</b>	Cochenille	Cochenille?	Cochenille Chromgelb
04_gelbgrün	neben Blüte linker Trieb oben	S, K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Zn</b> , <b>As</b>	Zinkchromat organisches Blau/Grün	Zinkchromat wenig Preußischblau	Zinkchromat Arsensulfid wenig Preußischblau organisches Blau/Grün
05_dunkelgrün	unterstes Blatt vertikal mittig	<b>K</b> , Ca, (Cr), <b>Fe</b> , <b>Pb</b> , <b>As</b>	Preußischblau gelbes Farbmittel?	Preußischblau Gummi arabicum	Gummi arabicum Preußischblau Arsensulfid Bleiweiß
06_dunkelbraun	Stengel, vertikal mittig	K, Ca, <b>Fe</b>	uncharakteristisch	wie Papier	brauner Ocker
07_gelb	unreife Beere, rechts oben	K, Ca, (Fe), <b>Pb</b>	Cochenille Gamboge?	Gamboge?	Gamboge Cochenille Bleiweiß
08_weißrot	Höhung auf Beere, rechts oben	K, Ca, (Fe), <b>Hg</b> , <b>Pb</b>	Cochenille Zinnober?	Bleiweiß	Bleiweiß Zinnober Cochenille
09_rot	Beere, rechts oben	K, Ca, (Cr), (Mn), Fe, <b>Hg</b> , <b>Pb</b>	Cochenille Zinnober?	Gummi arabicum	Gummi arabicum Zinnober Cochenille Bleiweiß

10_grün	Blatt oben, rechts von Mitte	K, Ca, Cr, (Fe), <b>Zn, (Pb), As</b>	Zinkchromat? organisches Blau/Grün	Gamboge Zinkchromat wenig Preußischblau	Zinkchromat Arsensulfid Bleiweiß wenig Preußischblau organisches Blau/Grün
11_dunkelgrün	neben Beeren, oben rechts	<b>K, Ca, Cr, Fe,</b> <b>Zn, (Pb), As</b>	Preußischblau gelbes Farbmittel? organisches Blau/Grün	Gummi arabicum Preußischblau	Gummi arabicum Zinkchromat Preußischblau Arsensulfid organisches Blau/Grün

### Schlussfolgerung

Bei Objekt HZ 7643 ist an einigen Stellen eine transparente Schicht über der Malschicht zu sehen, welche der Vermittlung eines räumlicheren Bildeindrucks dient. Bei den Messpunkten 05, 09 und 11 konnte das Material als pflanzlicher Gummi, höchstwahrscheinlich *Gummi arabicum*, identifiziert werden.

Im Bereich der grünen Blätter konnten Ausmischungen von *Preußischblau*, *Zinkchromat (Zinkgelb)* *Gamboge* und *Arsensulfid* nachgewiesen werden, bei den Messpunkten 04, 10 und 11 ist zusätzlich noch ein *blaues/grünes organisches Farbmittel* zu finden, welches nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

Die weißen Blütenblätter malte der Künstler mit *Bariumsulfat (Barytweiß)*, welches ein wenig *Bleiweiß* enthält. *Bleiweiß* konnte weiters noch bei Höhungen (MP 08) nachgewiesen werden. Zur Gestaltung roter Bildelemente verwendete Daffinger *Zinnober*, *Cochenille* und *Bleiweiß* (Beeren, MP 08 und 09) oder *Cochenille* mit *Chromgelb* und *Zinkweiß* (Blüte, MP 03). Beim Gelb einer unreifen Beere (MP 07) konnte *Gamboge* mit etwas *Cochenille* und *Bleiweiß* identifiziert werden. Weiters konnte bei MP 06 *brauner Ocker* detektiert werden.

Die UV-Fluoreszenzaufnahme zeigt nur schwache Fluoreszenz; bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass die weiße Blüte dabei nicht blau erscheint, wie dies bei Anwesenheit von *Bleiweiß* der Fall sein sollte. Obwohl mittels RFA *Bleiweiß* nachgewiesen werden konnte, spricht dies einerseits für einen sehr geringen Bleiweißgehalt und andererseits für die Empfindlichkeit der Analysenmethode.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung waren keine farblichen Veränderungen des verwendeten *Bleiweiß* zu erkennen.

3.13. **HZ 7651:** “*Sempervivum arachnoideum* L.”, 1841-1849, Aquarell, 421 x 286 mm



Abb. 26: HZ 7651 “*Sempervivum arachnoideum* L.” (Spinnwebartige Hauswurz).

**Tab. 13:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7651**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	unter Blüte links	(S), K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_rot	erste Blüte von links	(S), K, Ca, (Fe)	Cochenille	Cochenille	Cochenille
03_rot	Blüte rechts	(P), S, K, Ca	Cochenille	kein Datenbankfund	Cochenille
04_rotbraun	Blütenknospe unter zweiter Blüte von links	(P), S, K, Ca, (Fe)	roter Farblack	kein Datenbankfund	roter Farblack Eisenoxidrot
05_gelb	zweiter Blüte von links	Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Pb</b>	Chromgelb? wenig Preußischblau	Calcit Gummi arabicum?	Chromgelb Calcit wenig Preußischblau Gummi arabicum?
06_gelbgrün	Blatt knapp unter Bildmitte	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , (Cu), <b>Fe</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau	Preußischblau Calcit	Chromgelb Preußischblau Calcit
07_rotbraun	Blatt knapp unter Bildmitte	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , <b>Fe</b> , <b>Hg</b> , <b>Pb</b>	Preußischblau Cochenille	Preußischblau Bleiweiß	Preußischblau Zinnober Cochenille Chromgelb Bleiweiß
08_rot	Blatt an Stengel, unter vertikaler Mitte	K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Hg</b> , <b>Pb</b>	Cochenille	Bleiweiß?	Cochenille Zinnober Bleiweiß Chromgelb
09_weiß	weiße Haare auf Rosette, unten rechts	Ca, <b>Cr</b> , <b>Pb</b>	uncharakteristisch	Bleiweiß	Bleiweiß Chromgelb
10_dunkelgrün	Blattrosette links neben Stengel, unten	<b>K</b> , Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Pb</b>	Preußischblau gelbes Farbmittel?	Preußischblau Bleiweiß	Preußischblau Chromgelb Bleiweiß

11_braun	Stengel, unten	<b>K, Ca, Cr, Fe, (Hg), Pb</b>	Preußischblau Cochenille?	Preußischblau	Preußischblau Zinnober Chromgelb Cochenille?
----------	----------------	------------------------------------	------------------------------	---------------	---

### Schlussfolgerung

Bei Objekt HZ 7651 konnte im Bereich der roten Blüten *Cochenille* nachgewiesen werden (MP 02 und 03), bei Messpunkt 04 scheint zusätzlich ein *rotbraunes Eisenoxidpigment* vorhanden zu sein. Die rötlichen Blattspitzen (MP 07 und 08) wurden unter Verwendung einer Mischung von *Cochenille* und *Zinnober* gemalt; ebenfalls detektiertes *Bleiweiß* (MP 07 und 08) stammt von leichten Höhungen und *Preußischblau* mit *Chromgelb* von einer grünen Untermalung (MP 07).

In grünen Farbpartien konnte *Preußischblau* und *Chromgelb* identifiziert werden, gemischt mit *Calcit* (MP 06) oder *Bleiweiß* (MP 10).

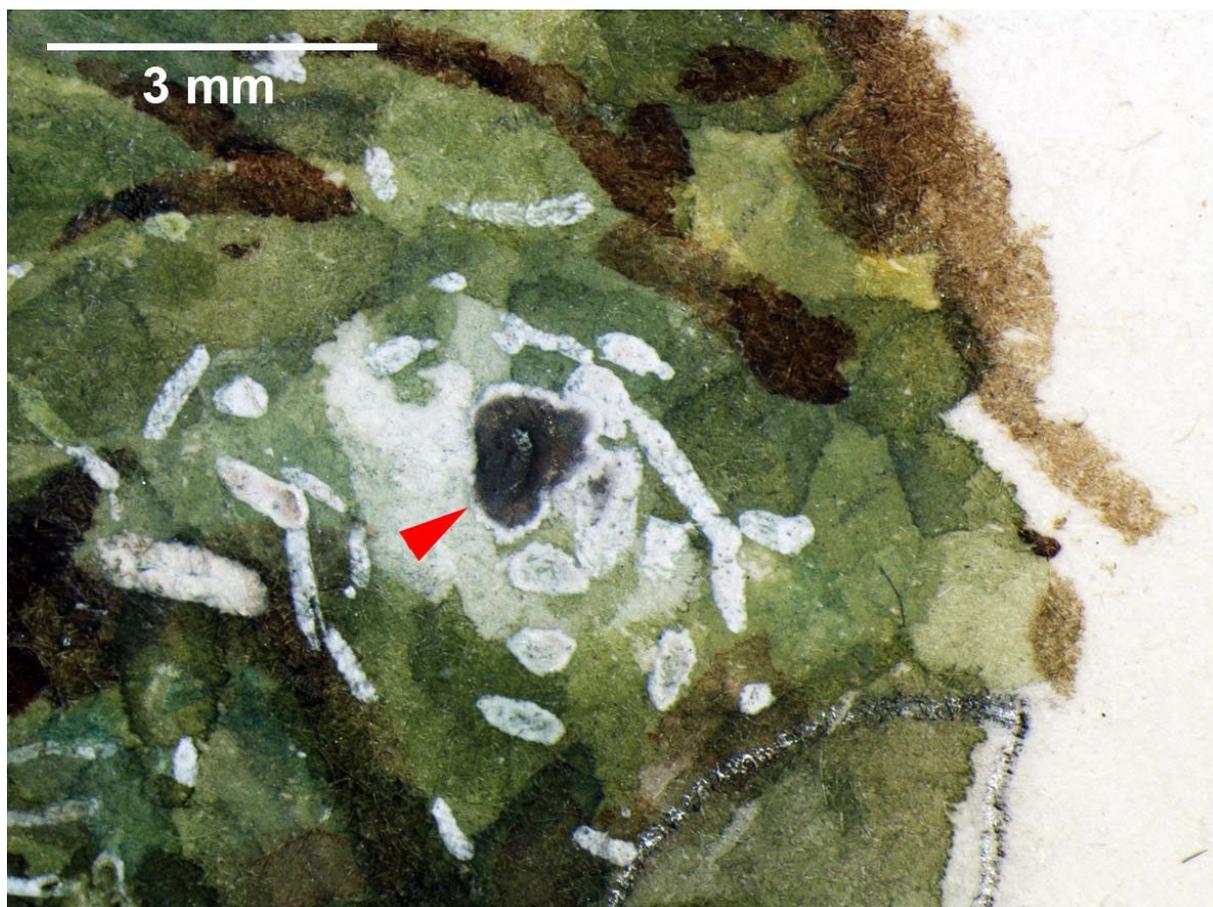
Als gelbe Farbe bei Messpunkt 05 wurde ebenfalls *Chromgelb* verwendet, gemischt mit sehr wenig *Preußischblau*, weiters noch mit *Calcit* (wahrscheinlich als Verschnittmittel) und *Gummi arabicum*.

Als Weißpigment bei MP 09 benutzte Daffinger *Bleiweiß*, an gleicher Stelle detektiertes *Chromgelb* stammt aus der darunterliegenden Farbschicht.

Der braune Farbton bei Messpunkt 11 wurde bemerkenswerterweise aus den drei Grundfarben zusammengemischt. Es konnten *Preußischblau*, *Zinnober* und wahrscheinlich *Cochenille*, sowie *Chromgelb* nachgewiesen werden.

Die UV-Fluoreszenzaufnahme zeigt im Bereich der Blüten stellenweise eine orange Fluoreszenz; es konnte jedoch kein Farbmittel nachgewiesen werden, das eine solche zeigen würde.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung waren Verschwärzungen von *Bleiweiß* bei Messpunkt 09 deutlich zu erkennen (Abb. 27).



**Abb. 27:** Verschwärzung von Bleiweiß bei Objekt HZ 7651, markiert durch die rote Pfeilspitze (Vergrößerung: 16x).

**3.14. HZ 7673:** “var. *Hepatica triloba* D. C.”, 1841-1849, Aquarell, 424 x 294 mm

**Abb. 28:** HZ 7673 „var. *Hepatica triloba* D. C.“ (Gewöhnliches Leberblümchen).

**Tab. 14:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7673**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	zwischen erstem Blatt von rechts und Blüte links daneben	(S), K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_violett	zweite Blüte von rechts	K, Ca, (Fe), <b>Co</b> , <b>Pb</b>	Cochenille Kobaltblau	Kobaltblau	Kobaltblau Cochenille Bleiweiß
03_rotviolett	erste Blüte von rechts	K, Ca, (Fe), <b>Co</b> , <b>Pb</b>	Cochenille Kobaltblau?	Gummi arabicum	Kobaltblau Cochenille Bleiweiß Gummi arabicum
04_gelbgrün	erste Blüte von rechts, Fruchtblätter	K, Ca, <b>Cr</b> , <b>Pb</b>	organisches Blau/Grün Gelb?	Bleiweiß	Chromgelb Bleiweiß organisches Blau/Grün
05_braun	Blatt unten rechts	K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Pb</b> , <b>As</b>	Eisenoxidrot (Caput mortuum)	eisenhaltiges Erdpigment	Eisenoxidrot Arsensulfid Chromgelb
06_dunkelgrün	Blatt oben zwischen rosa Blüten	<b>K</b> , Ca, (Mn), <b>Fe</b> , (Co), <b>Pb</b> , <b>As</b>	Preußischblau organisches Blau/Grün	Preußischblau Indischgelb	Preußischblau wenig Kobaltblau Indischgelb Arsensulfid Bleiweiß organisches Blau/Grün
07_weiß	weiße Blüte oben, links neben Mitte	K, Ca, (Fe), <b>Pb</b>	uncharakteristisch	wie Papier	Bleiweiß
08_gelbgrün	linke Seite, drittes Blatt von unten	K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Pb</b>	Indischgelb organisches Blau/Grün	Indischgelb	Chromgelb Indischgelb organisches Blau/Grün
09_gelb	Blüte oben, links von Mitte	K, Ca, (Fe), (Pb)	Indischgelb	Bleiweiß Indischgelb?	Bleiweiß Indischgelb

10_braun	Wurzelstock, unten	K, Ca, Fe, (Cu), (Pb), As	Kasseler Braun	wie Papier	Kasseler Braun brauner Ocker
----------	-----------------------	------------------------------	----------------	------------	---------------------------------

### Schlussfolgerung

Bei Objekt HZ 7673 konnte im Bereich der rotviolettten Blüten *Cochinille* gemeinsam mit *Kobaltblau* nachgewiesen werden (MP 02 und 03), während bei den weißen Blüten *Bleiweiß* verwendet wurde (MP 07).

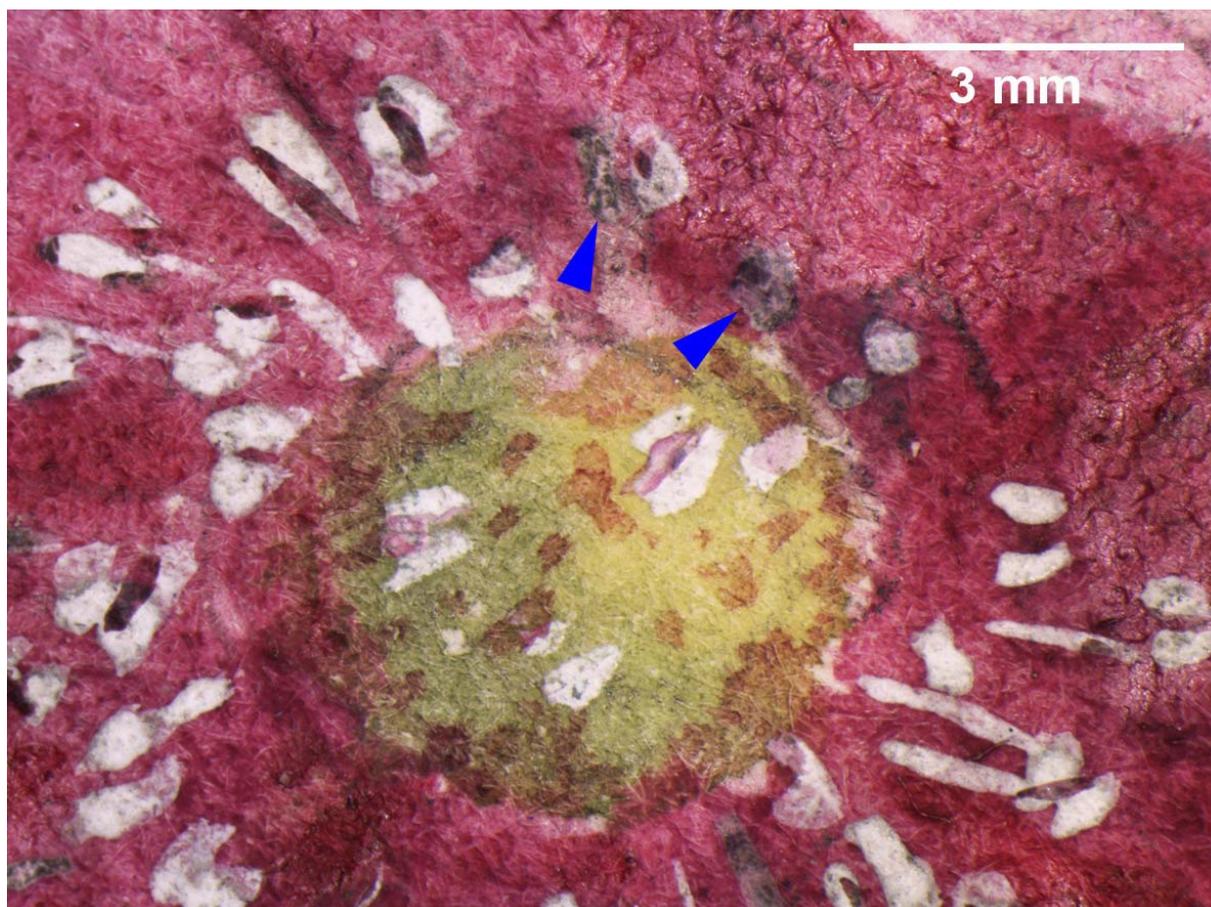
Die verschiedenen grünen Bildelemente wurden offensichtlich auf sehr unterschiedliche Weise gemalt. Bei allen grünen Messpunkten (MP 04, 06 und 08) ist ein *blaues/grünes organisches Farbmittel* zu finden, bei dem eine genauere Bestimmung nicht möglich ist. Nur bei Messpunkt 06 ist zusätzlich *Preußischblau* und ein wenig *Kobaltblau* vorhanden. Als zusätzliche Komponenten konnten bei Messpunkt 04 *Chromgelb* und *Bleiweiß*, bei Messpunkt 06 *Indischgelb*, *Arsensulfid* und *Bleiweiß*, sowie bei Messpunkt 08 *Chromgelb* und *Indischgelb* nachgewiesen werden.

Als gelbe Farbe bei Messpunkt 09 wurde *Indischgelb* gemischt mit *Bleiweiß* verwendet.

Für Braun (MP 05) verwendete der Künstler ein rotbraunes *eisenhaltiges Erdpigment* (evtl. *Caput mortuum*) mit *Arsensulfid* und *Chromgelb*. Bei Messpunkt 10 ist unter dem Stereomikroskop recht deutlich ein rotbraunes und ein eher graubraunes Pigment gemeinsam festzustellen, wahrscheinlich handelt es sich dabei um *braunen Ocker* und *Kasseler Braun*.

Die UV-Fluoreszenzaufnahme zeigt im Bereich der drei Blätter links außen (MP 08), sowie bei Messpunkt 09 eine deutliche gelbe Fluoreszenz, die auf *Indischgelb* zurückzuführen ist werden.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung waren Verschwärzungen von *Bleiweiß* bei Messpunkt 04 (Staubblätter wurden mit *Bleiweiß* gemalt) zu erkennen (Abb. 29).



**Abb. 29:** Verschwärzungen von Bleiweiß bei Objekt HZ 7673, markiert durch die blauen Pfeilspitzen (Vergrößerung: 16x).

**3.15. HZ 7682:** “*Anemone sylvestris* L.”, 1841-1849, Aquarell, 433 x 291 mm**Abb. 30:** HZ 7682 “*Anemone sylvestris* L.” (Steppen-Windröschen).

**Tab. 15:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7682**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	rechts neben Blüte	P, S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_weiß	rechtes Blütenblatt	K, Ca, (Cr), (Fe), <b>Pb</b>	uncharakteristisch	Bleiweiß	Bleiweiß
03_gelb	Frucht- und Staubblätter	K, Ca, <b>Cr, Ba, Zn, Pb</b>	gelbes Farbmittel? organisches Blau/Grün	Indischgelb Zinkchromat Bariumsulfat? Bleiweiß	Zinkchromat Indischgelb Bleiweiß Bariunsulfat organisches Blau/Grün
04_rot	Blattbasis bei geschlossener Blüte	S, K, Ca, (Fe)	Cochenille	kein Datenbankfund	Cochenille
05_gelbgrün	Blatt bei Bildmitte	P, <b>K, Ca, Cr, Fe, Pb, As</b>	Chromgelb? organisches Blau/Grün	Gummi arabicum Preußischblau Calcit	Gummi arabicum Arsensulfid Chromgelb Preußischblau Calcit organisches Blau/Grün
06_gelbgrün	Blatt bei vertikaler Bildmitte, links außen	P, <b>K, Ca, Cr, Fe, Pb, As</b>	Chromgelb organisches Blau/Grün	Indischgelb Bleiweiß	Indischgelb Arsensulfid Chromgelb Bleiweiß organisches Blau/Grün
07_grün	Blatt bei vertikaler Bildmitte, links außen	<b>K, Ca, Cr, Fe, Pb, As</b>	Chromgelb? organisches Blau/Grün	Preußischblau Chromgelb Bleiweiß Calcit	Chromgelb Arsensulfid Preußischblau Bleiweiß Calcit organisches Blau/Grün

08_rotgrün	Blatt links unten	S, K, Ca, ( <b>Cr</b> ), (Fe), ( <b>Cu</b> ), <b>As</b>	kein Datenbankfund	kein Datenbankfund	Arsensulfid Kupferchromat? blaues Farbmittel?
09_rot	Stengel unten	S, K, Ca, (Fe)	Cochenille Eisenoxidrot?	wie Papier	Cochenille Eisenoxidrot?
10_braun	unten, rechts von Sproß	S, K, Ca, (Fe)	Kasseler Braun?	wie Papier	Kasseler Braun?
11_grün	Blatt links unten	S, K, Ca, ( <b>Cr</b> ), (Fe), ( <b>Pb</b> ), <b>As</b>	Preußischblau Gamboge organisches Blau/Grün	Preußischblau Gamboge	Preußischblau Arsensulfid Gamboge Chromgelb organisches Blau/Grün
12_gelbgrün	offene Blüte, Fruchtblätter	K, Ca, <b>Ba</b> , <b>Cr</b> , (Fe), Cu, <b>Pb</b>	Chromgelb? organisches Blau/Grün	Bariumchromat	Chromgelb Bariumchromat organisches Blau/Grün
13_weiß	oberstes Blütenblatt	S, K, Ca, (Fe), ( <b>Pb</b> )	uncharakteris- tisch	wie Papier	Bleiweiß

### Schlussfolgerung

Bei Objekt HZ 7682 konnte als Weißpigment der Blütenblätter *Bleiweiß* identifiziert werden (MP 02 und 13), wenn auch der Farbauftrag sehr sparsam erfolgte. Weiters konnte bei den Staubblättern der Blüte (MP 03) zitronengelbes *Zinkchromat* (*Zinkgelb*) und goldgelbes *Indischgelb* sowie *Bleiweiß* und *Bariumsulfat* (*Barytweiß*), sowie im Bereich der Fruchtblätter (MP 12) *Chromgelb* und *Bariumchromat* nachgewiesen werden. *Zinkchromat* wurde ähnlich wie *Bariumchromat* um ca. 1800 synthetisiert, fand aber anscheinend keine oder nur selten unmittelbare Verwendung, da keine Einträge in chemischen Verzeichnissen oder Enzyklopädien vor 1850 aufscheinen.<sup>11</sup> Offensichtlich stand das Pigment Daffinger schon vor 1850 zur Verfügung, was wie im Fall von *Bariumchromat* zeigt, dass er nicht nur traditionelle Malmaterialien verwendete, sondern weniger gebräuchlichen Farbmitteln offen gegenüberstand.

Wie auch bei anderen Werken benutzte der Künstler bei einigen Farbpartien eine farblos-transparente Lasurschicht aus *Gummi arabicum* zur Erzielung einer besseren räumlichen Wirkung (MP 05). Bei Messpunkt 05 ist weiters *Arsensulfid*, *Chromgelb*, *Preußischblau* und *Calcit* vorhanden, sowie ein *blaues/grünes organisches Farbmittel*, welches in unseren Spektraldatenbanken nicht enthalten ist und somit nicht genau charakterisiert werden kann.

Die grünen Messpunkte (MP 05, 06, 07 und 11) sind insgesamt chemisch gesehen sehr heterogen. Es finden sich neben dem *organischen Blau/Grün* und *Preußischblau* als Gelbkomponenten *Arsensulfid*, *Chromgelb*, *Indischgelb*, *Gamboge* und *Bleiweiß* in unterschiedlichen Kombinationen.

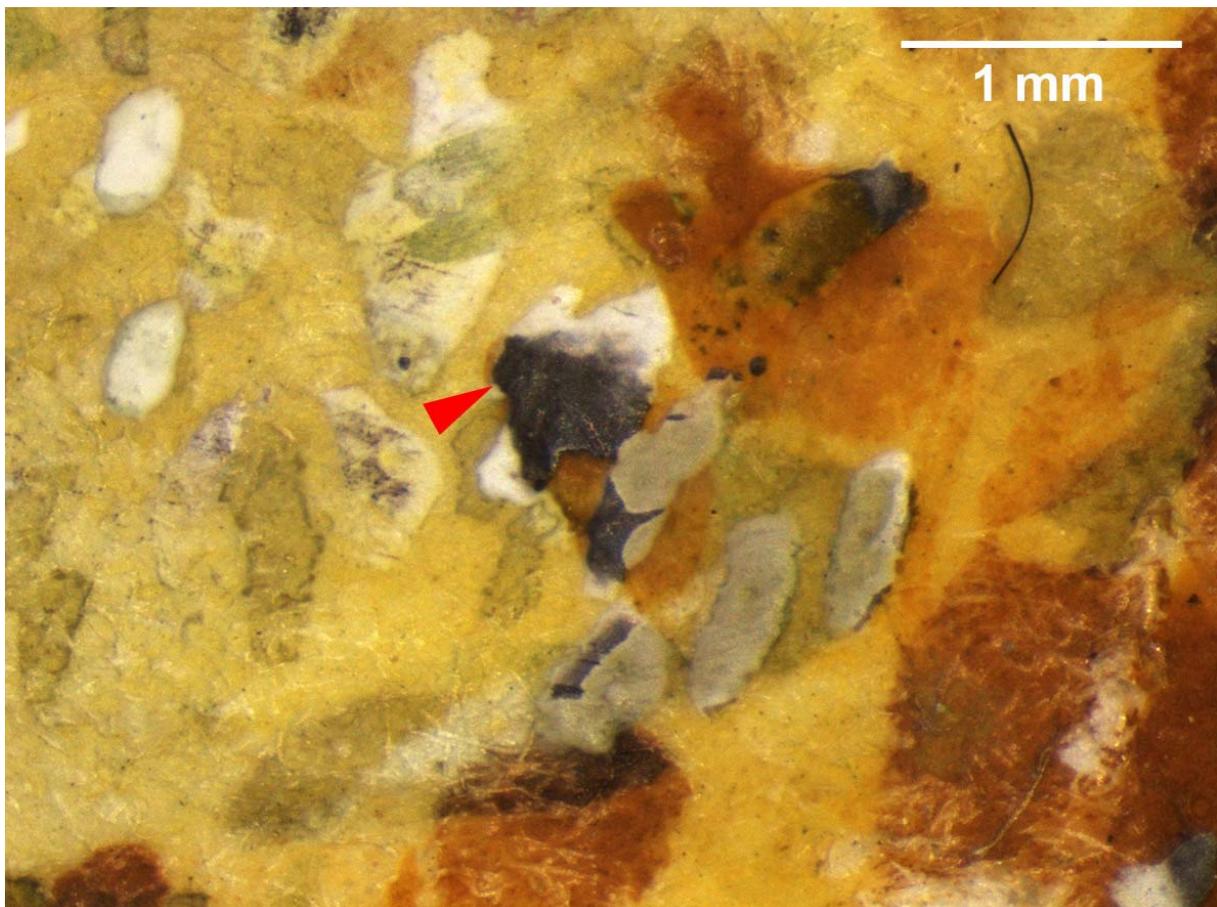
<sup>11</sup> Eastaugh N. et al., Seite 42; Doerner M., Seite 66

Bei den roten Messpunkten 04 und 09 konnte *Cochinille* nachgewiesen werden. Obwohl die r-UV/Vis-Spektren für eine Mischung sprechen, konnte keine weitere Komponente identifiziert werden. Im rotgrünen Farbbereich (MP 08) konnte nur *Arsensulfid* nachgewiesen werden, mit RFA detektiertes Kupfer und Chrom stammt möglicherweise von *braunem Kupferchromat*.<sup>12</sup>

Braune Pflanzenteile wurden höchstwahrscheinlich mit einem *braunen organischen Erdpigment (Kasseler Braun)* gemalt.

Bei der UV-Fluoreszenzaufnahme kann die Verteilung von Indischgelb sehr gut beobachtet werden, da an den entsprechenden Stellen (z.B. MP 03 und 06) starke gelbe Fluoreszenz auftritt.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung ist im Bereich der Staub- und Fruchtblätter links von Messpunkt 03 eine schwarzgraue Verfärbung von Bleiweiß zu beobachten (Abb. 31).



**Abb. 31:** Verschwärzung von Bleiweiß bei Objekt HZ 7682, markiert durch die rote Pfeilspitze (Vergrößerung: 16x).

<sup>12</sup> Tschelnitz S., Seite 52

3.16. **HZ 7709:** “*Papaver rhoeas* L.”, 1841-1849, Aquarell, 378 x 241 mm



Abb. 32: HZ 7709 “*Papaver rhoeas* L.” (Klatsch-Mohn).

**Tab. 16:** Ergebnisse der RFA, r-UV/Vis- und r-FTIR-Spektroskopie bei den angeführten Messpunkten auf **HZ 7709**.

Messpunkte	Anmerkungen	RFA	r-UV/Vis	r-FTIR	Interpretation
01_Papier	unterhalb von Blüte	(P), S, K, Ca, (Fe)	uncharakteristisch	Papier	Papier
02_rot	Blüte, rechts	S, K, Ca, (Fe)	Cochenille	Gummi arabicum	Gummi arabicum Cochenille
03_rot	Blüte, links	S, K, Ca, (Fe)	kein Datenbankfund roter Farblack	kein Datenbankfund	roter Farblack
04_schwarz	Schwarze Bereiche von Blütenblättern	S, K, Ca, (Fe)	Indigo roter Farblack (Cochenille?)	Gummi arabicum	Gummi arabicum Indigo roter Farblack
05_dunkelgrün	Kapsel Frucht oben rechts	S, K, Ca, (Fe), <b>Zn, As</b>	Zinkweiß gelbes Farbmittel? organisches Blau/Grün	wie Papier	Arsensulfid Zinkweiß organisches Blau/Grün
06_gelbgrün	Fruchtblätter der Blüte	K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Zn, Pb</b>	Zinkgelb? organisches Blau/Grün	Zinkgelb	Zinkgelb Bleiweiß organisches Blau/Grün
07_grün	Oberstes Blatt von Stengel mit Blüte	S, K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Zn, As</b>	Zinkgelb organisches Blau/Grün	Zinkgelb	Arsensulfid Zinkgelb organisches Blau/Grün
08_gelbgrün	Blatt bei zweitem Stengel von links, Verzweigung	K, Ca, <b>Cr</b> , (Fe), <b>Zn, (Pb) As</b>	Zinkgelb? organisches Blau/Grün	Zinkgelb?	Arsensulfid Zinkgelb organisches Blau/Grün
09_braun	Stengel unten	K, Ca, <b>Cr</b> , ( <b>Mn</b> ), <b>Fe</b> , Cu, <b>Zn, Pb</b>	Umbrä?	wie Papier	Umbrä Zinkgelb Bleiweiß
10_gelbgrün	zweite Blütenknospe von rechts	S, K, Ca, (Cr), <b>Fe</b> , (Cu), (Zn), (As)	gelbes Farbmittel? organisches Blau/Grün	wie Papier	gelber Ocker organisches Blau/Grün

11_grün	Kreuzungspunkt der Stengel, Mitte rechts	S, K, Ca, <b>Cr</b> , Fe, <b>Zn</b> , <b>As</b>	gelbes Farbmittel?  organisches Blau/Grün	wie Papier	Arsensulfid Zinkgelb organisches Blau/Grün
---------	--	--	---	------------	---

### Schlussfolgerung

Im Bereich der roten Blütenblätter bei Objekt HZ 7709 verwendete der Künstler *roten Farblack*. Neben *Cochennille* (MP 02) scheint auch noch ein weiterer *Farblack* vorzuliegen (MP 03); möglich wäre z.B. *Krapplack*, wobei jedoch keine exakte Übereinstimmung des r-UV/Vis-Spektrums mit einem entsprechenden Datenbankspektrum zu finden war. Die schwarzen Bereiche der Blütenblätter wurden durch Übermalen des *roten Farblackes* mit *Indigo* erzeugt (MP 04). Auch bei diesem Objekt verwendete Moritz Daffinger eine lasierende Schicht aus Gummi arabicum (MP 02 und 04), um die räumliche Wirkung zu verbessern.

Bei den gelbgrünen Fruchtblättern (MP 06) konnte *Zinkgelb* und *Bleiweiß* nachgewiesen werden, nicht jedoch die entsprechende Blau- bzw. Grünkomponente. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um das *organische Blau/Grün*, welches auch auf den meisten anderen Objekten anzutreffen ist.

Bei grünen Bildelementen liegt ebenfalls besagtes *organische Blau/Grün* vor, als Gelbkomponenten konnte *Arsensulfid* (MP 05, 07, 08, 10 und 11), *Zinkgelb* (MP 06, 07, 08 und 11) und *gelber Ocker* (MP 10) detektiert werden, sowie *Zinkweiß* (MP 05) und *Bleiweiß* (MP 06).

Der braune Teil des Stengels wurde mit *Umbrä* gemalt, aus der darunterliegenden grünen Malschicht konnten *Zinkgelb* und *Bleiweiß* identifiziert werden.

Bei der UV-Fluoreszenzaufnahme ist in weiten Bereichen der roten Blütenblätter eine starke gelbe Fluoreszenz zu sehen, deren Ursache in diesem Fall unklar ist. Obwohl *Indischgelb* eine ebensolche Fluoreszenz zeigt, erscheint dessen Anwesenheit unwahrscheinlich, da im Übergangsbereich zu den nicht fluoreszierenden Blatträndern keine Farbtonänderungen zu sehen sind. Weiters ergab auch die r-FTIR-Analyse keine Hinweise auf *Indischgelb*.

Bei der stereomikroskopischen Untersuchung ist im Bereich des stark gebogenen Stengels links von Messpunkt 11 eine schwarzgraue Verfärbung weißer Höhlungen zu beobachten (Abb. 33). Da zum Malen der Stengel *Arsensulfid* verwendet wurde, könnte dies auf die Bildung von schwarzem *Bleisulfid* zurückzuführen sein.



**Abb. 33:** Schwärzung von Bleiweiß auf Objekt HZ 7709, markiert durch die rote Pfeilspitze (Vergrößerung: 16x).

## 4. Zusammenfassung

Durch den Einsatz der komplementären Analysemethoden RFA, r-UV/Vis und r-FTIR konnten folgende Materialien identifiziert werden (die Reihenfolge richtet sich nach der Häufigkeit des Vorkommens):

### Weißer Pigmente

- Bleiweiß*
- Zinkweiß*
- Bariumsulfat*

### Grüne Pigmente

- Chromoxidhydratgrün*
- Hookersgrün*

### Rote Pigmente

- Cochenille*
- Eisenoxidrot*
- Zinnober*
- Mennige*

### Nicht exakt identifizierte Farbmittel

- ?  *Blaues oder grünes organisches Farbmittel*
- ?  *Roter Farblack (Krapplack?, Karmin?)*

### Lasurmittel

- Gummi arabicum*

### Blaue Pigmente

- Preußischblau*
- Kobaltblau*
- Indigo*

### Gelbe Pigmente

- Gamboge*
- Chromgelb*
- Arsensulfid*
- Indischgelb*
- Zinckgelb*
- Bariumgelb*
- Cadmiumgelb*
- Gelber Ocker*

### Braune Pigmente

- Brauner Ocker*
- Kasseler Braun*
- Umbrä*
- Kupferchromat*

### Verschnittmittel

- Calcit (Kreide)*

Wie aus folgender Tabelle 17 ersichtlich ist, sind die meisten Materialien nicht nur auf einem, sondern auf mehreren Objekten nachgewiesen worden:

<b>Materialien</b>	<b>Objekte - Inventar Nr. HZ _____</b>	
<i>Gummi arabicum</i>	7578_7579_7581_7643_7682_7709	
<i>Bleiweiß</i>	Alle Objekte	
<i>Zinkweiß</i>	7470_7498_7552_7578_7579_7581_7622_7643_7709	
<i>Calcit (Kreide)</i>	7470_7498_7581_7651_7682	
<i>Bariumsulfat</i>	7578_7643	
<i>Preußischblau</i>	7410_7470_7472_7498_7552_7575_7578_7579_7581_7622_7643_7651_7673_7682	
<i>Kobaltblau</i>	7472_7496_7552_7575_7579_7581_7673	
<i>Indigo</i>	7552_7709	
<i>Chromoxidhydratgrün</i>	7579_7581	
<i>Hookersgrün</i>	Siehe <i>Preußischblau</i> und <i>Gamboge</i>	
<i>Gamboge</i>	7410_7470_7472_7498_7552_7575_7578_7579_7581_7622_7643_7682	
<i>Chromgelb</i>	7470_7472_7496_7498_7552_7575_7578_7579_7622_7651_7673_7682	
<i>Arsensulfid</i>	7472_7575_7578_7579_7622_7643_7673_7682_7709	
<i>Indischgelb</i>	7470_7472_7575_7578_7622_7673_7682	
<i>Zinckgelb</i>	7496_7643_7682_7709	
<i>Bariumgelb</i>	7410_7579_7622_7682	
<i>Cadmiumgelb</i>	7498_7579	
<i>Gelber Ocker</i>	7496_7709	
<i>Cochenille</i>	7472_7496_7575_7579_7643_7651_7673_7682_7709	
<i>Eisenoxidrot</i>	7498_7578_7622_7651_7673	
<i>Zinnober</i>	7472_7578_7643_7651	
<i>Mennige</i>	7578	
<i>Brauner Ocker</i>	7410_7472_7498_7552_7575_7622_7643_7673	
<i>Braunes organisches Erdpigment – Kasseler Braun</i>	7496_7579_7581_7673_7682	
<i>Umbra</i>	7498_7575_7622_7709	
<i>Kupferchromat</i>	7472_7578_7682	
<i>Roter Farblack</i>	7470_7498_7552_7578_7581_7651_7709	?
<i>Blaues oder grünes organisches Farbmittel</i>	7470_7472_7496_7498_7552_7575_7578_7579_7622_7643_7673_7682_7709	?

**Tab. 17:** Häufigkeit von Materialien auf 16 Blumenquarellen von Moritz M. Daffinger. Materialien, die nicht exakt identifiziert werden konnten, sind grau unterlegt.

#### 4.1. Allgemeines zur Maltechnik Moritz Daffingers

Die durchgeführten Untersuchungen an insgesamt 200 Messpunkten lassen den Schluss zu, dass Moritz M. Daffinger großen Wert auf eine sehr detaillierte Ausführung und möglichst natur- und farbgetreue Darstellung der Bildmotive legte. Dies ist vor allem daraus ersichtlich, dass der Künstler eine relativ große Anzahl von Farbmitteln (zumindest 25) in unterschiedlichen Kombinationen und oftmals in mehreren Schichten aufgetragen verwendet hat. So konnten nicht selten vier bis fünf, mancherorts (z.B. MP 12 auf Objekt HZ 7575) sogar nicht weniger als sechs unterschiedliche Farbmittel detektiert werden. Die angewendeten zerstörungsfreien analytischen Methoden weisen einerseits eine hohe Empfindlichkeit auf, andererseits sind aber nur begrenzte Aussagen zur Quantifizierung der vorliegenden Materialien möglich. Dadurch konnte leider in einigen Fällen nicht zweifelsfrei festgestellt werden, ob manche Komponenten nur als maltechnisch bedingte Verunreinigungen (Reinigung des Malpinsels), oder als bewusst eingesetzt anzusehen sind. Besonders im Bereich der Blüten hat Daffinger sehr feine Strukturen (< 1 mm) wie z. B. Staubblätter und Cilien gemalt, die oft nur bei Betrachtung (unter moderater Vergrößerung) mit einem Stereomikroskop deutlich werden. Da die Ortsauflösung der verwendeten Instrumente eine differenzierte Analyse derart feiner Strukturen nicht zugelassen hat, kann oftmals nur die Summe der in diesem Bereich verwendeten Pigmente angegeben werden. Obschon zu Daffingers Zeit die Risiken beim Umgang mit bestimmten Farbmitteln bekannt waren, verwendete der Künstler eine Reihe gesundheitsgefährdender Pigmente wie *Bleiweiß*, *Arsensulfid*, *Gamboge*, *Chromgelb*, *Zinkchromat* und *Mennige* (giftig), sowie *Bariumchromat* (gesundheitsschädlich).

Im Folgenden sind die sich hinsichtlich der Verwendung der nachgewiesenen Materialien ergebenden Aspekte angeführt, wobei nicht die einzelnen Materialgruppen als Ordnungskriterium dienen, sondern deren Verwendung bei der Gestaltung von grünen Blättern, Blüten und Früchten, sowie Sprossachsen und Wurzeln.

Allgemein ist zu sagen, dass bei vielen Objekten bestimmte Motivbereiche eine transparente, lasierende Schicht aufweisen, die der Verstärkung der räumlichen Wirkung dienen. Bei den Objekten HZ 7578, 7579, 7581, 7643, 7682 und 7709 konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um eine Schicht aus *Gummi arabicum* handelt.

#### 4.2. Gestaltung grüner Blätter

*Preußischblau*, *Gamboge* und *Chromgelb* wurden sehr häufig in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen verwendet, um die grünen Farbnuancen der Pflanzenblätter zu gestalten (HZ 7410, 7470, 7472, 7498, 7552, 7575, 7578, 7579, 7581, 7622, 7651 und 7682). An dieser Stelle wäre anzumerken, dass eine Mischung von *Preußischblau* und *Gamboge* im 19. Jahrhundert unter dem Namen *Hookersgrün* erhältlich war (und immer noch ist). Inwieweit Daffinger diese Mischung benützte, oder die grünen Farbtöne selber durch die Kombination der einzelnen Pigmente bereitete, kann aus unseren Analysenergebnissen nicht abgeleitet werden.

Ebenfalls sehr häufig wurde als blaue Komponente bei grünen Farbtönen ein mit den von uns angewendeten zerstörungsfreien Methoden nicht näher identifizierbares *blaues oder grünes organisches Farbmittel*, welches sich durch eine charakteristische Schulter im UV/Vis-Spektrum bei ca. 730 nm auszeichnet. Ein möglicher Kandidat dafür wäre *Indigo*, jedoch zeigen alle uns verfügbaren Indigo-Referenzen eine ähnliche Schulter bei ca. 760 nm. Anorganische Pigmente können aufgrund der RFA-Ergebnisse ausgeschlossen werden. Somit käme als weitere Möglichkeit eventuell ein *grüner Farbstoff* in Frage. Besagtes *Blau/Grün*

war meist als zusätzliche Mischungskomponente in oben erwähntem Grün zu finden (ausgenommen HZ 7410 und 7651) und als einzige Blau/Grün-Komponente bei Objekt HZ 7709 gemeinsam mit *Arsensulfid* und *Zinkgelb*, oder *gelbem Ocker*.

Als weitere Komponenten in grünen Farbpartien konnten (mit abnehmender Häufigkeit) *Arsensulfid*, *Indischgelb*, *Zinkgelb* und *Bariumgelb* identifiziert werden.

Eher selten wurde eine Mischung von *Kobaltblau* mit *Chromgelb* in grünen Farbbereichen detektiert (HZ 7496 und 7622).

Im Braungrün konnte *Eisenoxidrot* (HZ 7673), ein *braunes organisches Erdpigment* (HZ 7581), sowie *brauner Ocker* nachgewiesen werden. Weiters war bei einem rötlichen Blatt bei Objekt HZ 7622 Eisenoxidrot zu finden, und bei Objekt HZ 7682 konnte bei roten Blattstielen *Cochenille* identifiziert werden.

Der Künstler benützte *Chromoxidhydratgrün* ebenfalls im Bereich grüner Blätter, bei Objekt HZ 7579 ausgemischt mit *Preußischblau*, *Gamboge* und *Arsensulfid*. Bei Objekt HZ 7581 wurde entweder *Chromoxidhydratgrün* oder *Chromgrün* zusammen mit *Preußischblau*, *Kobaltblau* und *Bleiweiß* verwendet.

Zur Erzielung hellerer Farbtöne wurde relativ oft *Bleiweiß* zugemischt, seltener *Zinkweiß* (HZ 7552 und 7709), weiters wurde *Bleiweiß* für Höhungen im Bereich der grünen Blätter eingesetzt.

Bei den Objekten HZ 7472 und HZ 7682 deuten bei braunen Farbpartien die RFA-Ergebnisse auf *braunes Kupferchromat* hin.

### 4.3. Gestaltung von Blüten und Früchten

Bei weißen Blütenblättern konnte immer *Bleiweiß* identifiziert werden (HZ 7410, 7472, 7496, 7578, 7643, 7673 und 7682), bei HZ 7578 zusätzlich noch *Zinkweiß* und bei 7643 *Bariumsulfat* (*Permanentweiß* oder *Schwerspat*).

Die Gestaltung gelber Blütenblätter deutet ebenfalls auf das Bestreben des Künstlers hin, eine naturgetreue Darstellung zu erreichen, da bei allen entsprechenden Objekten farblich stark differenzierende Mittel eingesetzt wurden. Während bei Objekt HZ 7470 *Chromgelb*, *Gamboge* und *Zinkweiß* nachgewiesen wurden, finden sich bei HZ 7498 *Cadmiumgelb* und *Zinkweiß*, bei HZ 7622 *Bariumgelb*, *Indischgelb* und *Zinkweiß*, sowie bei HZ 7651 *Chromgelb* und *Calcit*. Bei Objekt HZ 7579 fällt besonders auf, dass für gleichartige Blüten bei Blütenständen in verschiedenen Entwicklungsstadien unterschiedliche Materialien verwendet wurden. So liegt in einem Fall im Bereich der gelben Staubblätter *Cadmiumgelb*, *Chromgelb* und *Zinkweiß* vor, im anderen *Bariumgelb*. Da Daffinger auch für die violetten Kronblätter in den zwei Bereichen unterschiedliche Materialien verwendete (*Cochenille* und *Kobaltblau* bzw. einen *violetten Farblack*), könnte dies darauf hindeuten, dass er die entsprechenden Bildelemente zeitlich (und örtlich?) verschoben gemalt hat.

Weiters konnten im Bereich der fein strukturierten Staubblätter *Chromgelb* und *Gamboge* (HZ 7470, 7552 und 7578), *Zinkgelb* (HZ 7496, 7682 und 7709), *Indischgelb* (HZ 7575, 7673 und 7682) sowie *brauner Ocker* (HZ 7498) festgestellt werden. In vielen Fällen wurde in diesen Bereichen zusätzlich *Bleiweiß* detektiert.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass *Zinkgelb* und *Bariumgelb* zwar schon Anfang des 19. Jahrhunderts entdeckt, jedoch kommerziell vor Mitte des 19. Jahrhunderts kaum genutzt wurden, bzw. davor nicht einmal in der chemischen Fachliteratur angeführt waren.<sup>13</sup> Die Verwendung durch Moritz Daffinger zeigt, dass er offensichtlich weniger gebräuchlichen oder vermeintlich neuen Farbmitteln offen gegenüberstand und die Möglichkeit nutzte, einen erweiterten Farbraum zur Verfügung zu haben.

<sup>13</sup> Eastaugh N. et al., Seite 42; Doerner M., Seite 66

Rote Blütenblätter wurden entweder mit *Cochenille* (HZ 7643, 7651 und 7709) oder mit nicht näher identifizierbaren *roten Farblacken*, ausgemischt mit *Eisenoxidrot* gemalt (HZ 7470, 7498, 7651 und 7709); zur Erzielung violetter Farbtöne wurden *Cochenille* und *Kobaltblau* gemischt (HZ 7575, 7579 und 7673).

Bei blauen Blütenblättern konnte *Kobaltblau* identifiziert werden (HZ 7552, 7575 und 7581), bzw. zusätzlich mit *Bleiweiß* (hellblau, HZ 7575), weiters noch *Indigo* an einem Messpunkt bei Objekt HZ 7552. *Indigo* konnte auch noch im Objekt HZ 7709 im Bereich der schwarzen Bereiche auf den roten Blättern nachgewiesen werden, wobei eine für diesen Farbton notwendige Rotkomponente nicht detektiert werden konnte. Die Analysenresultate sprechen aber sehr dafür, dass ein *roter Farblack* vorliegt.

Bei grünen Früchten konnten sehr inhomogene Mischungen detektiert werden, wobei in allen Fällen das nicht näher bestimmbare *organische Blau/Grün* vorlag. Zugemischt waren *Preußischblau*, *Arsensulfid*, *Indischgelb* und *Chromgelb* (HZ 7578), *Chromoxidhydratgrün*, *Gamboge* und *Bleiweiß* (HZ 7579), sowie *Arsensulfid* und *Zinkweiß* (HZ 7709).

Gelbe bzw. orangefarbene Früchte wurden vom Künstler ebenfalls mit unterschiedlichen Farbmitteln gemalt – *Arsensulfid* und *Indischgelb* (gelb, HZ 7578), *Chromgelb* und *Zinnober* (orange, HZ 7578), sowie *Gamboge*, wenig *Cochenille* und *Bleiweiß* (HZ 7643).

Im Bereich roter Früchte konnte *Cochenille* und *Zinnober* (HZ 7472), *Zinnober* und *Mennige* (HZ 7578, mit transparentem Überzug aus *Gummi arabicum*), *Cochenille* und *Bleiweiß* (HZ 7579, ebenfalls *Gummi arabicum*) und *Zinnober*, *Cochenille* und *Bleiweiß* (HZ 7643) identifiziert werden.

Höhungen wurden wie schon beim Blattwerk unter Verwendung von *Bleiweiß* ausgeführt.

#### 4.4. Gestaltung von Sproßachsen und Wurzeln

Die vielfältigen braunen Farbschattierungen in diesem Bereich waren analytisch gesehen die größte Herausforderung bei den durchgeführten Untersuchungen, da solche Pigmente, womöglich in geringer Konzentration vorliegend, bei den verwendeten Methoden meist nur schwache oder wenig charakteristische Messsignale bewirken. Im Falle des häufig gebrauchten Lampenruß ist ein Nachweis sogar auf keinen Fall möglich.

Bei den Sprossachsen sind sowohl grünbraune, braune und rötliche Bereiche zu sehen. Die grünbraunen Bereiche unterscheiden sich hinsichtlich der verwendeten Pigmente meist nur gering von den grünen Blattfarben. So war bei allen entsprechenden Messpunkten das nicht näher bestimmbare *organische Blau/Grün* anzutreffen, gemischt mit *Arsensulfid* (HZ 7709), zusätzlich mit *Gamboge*, *Chromgelb* und *Bleiweiß* (HZ 7472), sowie *Gamboge*, *Chromgelb* und *Kobaltblau* (HZ 7575).

Als Braun verwendete Daffinger *braunen Ocker* (HZ 7410, 7643), bei HZ 7498 gemeinsam mit *Bleiweiß*, *Kasseler Braun* (HZ 7579, 7581 und 7682) sowie *Umbra* gemischt mit *Bleiweiß* und *Zinkgelb* (HZ 7709). Eine besonders interessante Kombination ist bei Objekt HZ 7651 zu finden, wo der Künstler das Braun aus den drei Grundfarben Blau (*Preußischblau*), Rot (*Zinnober/Cochenille*) und Gelb (*Chromgelb*) gemischt hat.

Bei rotbraunen Messpunkten auf den Sprossachsen konnten keine braunen Pigmente nachgewiesen werden, jedoch *rote Farblacke* bei HZ 7552 und 7682, sowie bei HZ 7578 zusätzlich noch *Eisenoxidrot*. Bei der Analyse einer weiteren rotbraunen Farbpartie im Objekt HZ 7472 konnte lediglich *Schweinfurter Grün* identifiziert werden.

Im Bereich der Wurzeln verwendete der Künstler bei Objekt HZ 7496 *Kasseler Braun* und bei HZ 7673 zusätzlich *braunen Ocker*; bei Objekt HZ 7575 konnte *Umbra* identifiziert werden. Bei Objekt HZ 7578 wurden mit RFA Kupfer und Chrom detektiert, was dafür spricht, dass *braunes Kupferchromat* vorhanden ist.

## 5. Literaturnachweis

Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R.: *Pigment Compendium, A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2008.

V. Desnica, M. Schreiner: *A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects*. X-Ray Spectrometry 35 (2006) 280-286

Tschelnitz S.: *Farben-Chemie insbesondere der Oel- und Wasserfarben nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, ihrer Darstellung und Verwendung, so wie ihren gewöhnlichen Verfälschungen*. Carl Gerold's Sohn, Wien, 1857.

Schramm H.P., Hering B.: *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung*. Enke Verlag, Stuttgart, 2000.

Doerner M.: *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde*. Hrsg. T. Hoppe, Urania Verlag, Stuttgart, 2006.

## **Anhang 1**

### **Infrarot- und UV-Fluoreszenzaufnahmen der Objekte**



**Abb. A1:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7410 "Convallaria mayalis" (Gewöhnliches Maiglöckchen).



**Abb. A2:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7410 "Convallaria majalis" (Gewöhnliches Maiglöckchen).



**Abb. A3:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7470 „Cypripedium Calceolus“ (Europäischer Frauenschuh).



Abb. A4: Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7470 „Cypripedium Calceolus“ (Europäischer Frauenschuh).



**Abb. A5:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7472 “*Calla palustris* L.” (Sumpf-Drachenwurz).



**Abb. A6:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7472 “Calla palustris L.” (Sumpf-Drachenwurz).



**Abb. A7:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7496 “*Gnaphalium leontopodium* (Scop.)” (Alpen-Edelweiß).



Abb. A8: Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7496 "Gnaphalium leontopodium (Scop.)" (Alpen-Edelweiß).



Abb. A9: UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7498 “Arnica montana L.” (Berg-Arnika).



**Abb. A10:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7498 “Arnica montana L.” (Berg-Arnika).



**Abb. A11:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7552 “*Gentiana acaulis* L.” (Kalk-Glockenenzian).



**Abb. A12:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7552 “Gentiana acaulis L.” (Kalk-Glockenenzian).



**Abb. A13:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7575 “Myosotis palustris” (Sumpf-Vergissmeinnicht).



Abb. A14: Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7575 "Myosotis palustris" (Sumpf-Vergissmeinnicht).



**Abb. A15:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7578 “*Physalis alkekengi* L.” (Judenkirsche).



Abb. A16: Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7578 "*Physalis alkekengi* L." (Judenkirsche).



**Abb. A17:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7579 “*Solanum dulcamara* L.” (Bittersüßer Nachtschatten).



**Abb. A18:** Infrarotaufnahme von Objekt von Objekt HZ 7579 "Solanum dulcamara L." (Bittersüßer Nachtschatten).



Abb. A19: UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7581 “Gentiana ciliata L.” (Gefranster Enzian).



**Abb. A20:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7581 "Gentiana ciliata L." (Gefranster Enzian).



Abb. A21: UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7622 "Primula veris acaulis L." (Gemeine Primel).



**Abb. A22:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7622 “Primula veris acaulis L.” (Gemeine Primel).



**Abb. A23:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7643 "Vaccinium vitis idea L." (Preiselbeere).



**Abb. A24:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7643 "Vaccinium vitis-idea L." (Preiselbeere).



**Abb. A25:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7651 “*Sempervivum arachnoideum* L.” (Spinnwebartige Hauswurz).



**Abb. A26:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7651 “*Sempervivum arachnoideum* L.” (Spinnwebartige Hauswurz).



**Abb. A27:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7673 „var. *Hepatica triloba* D. C.“ (Gewöhnliches Leberblümchen).



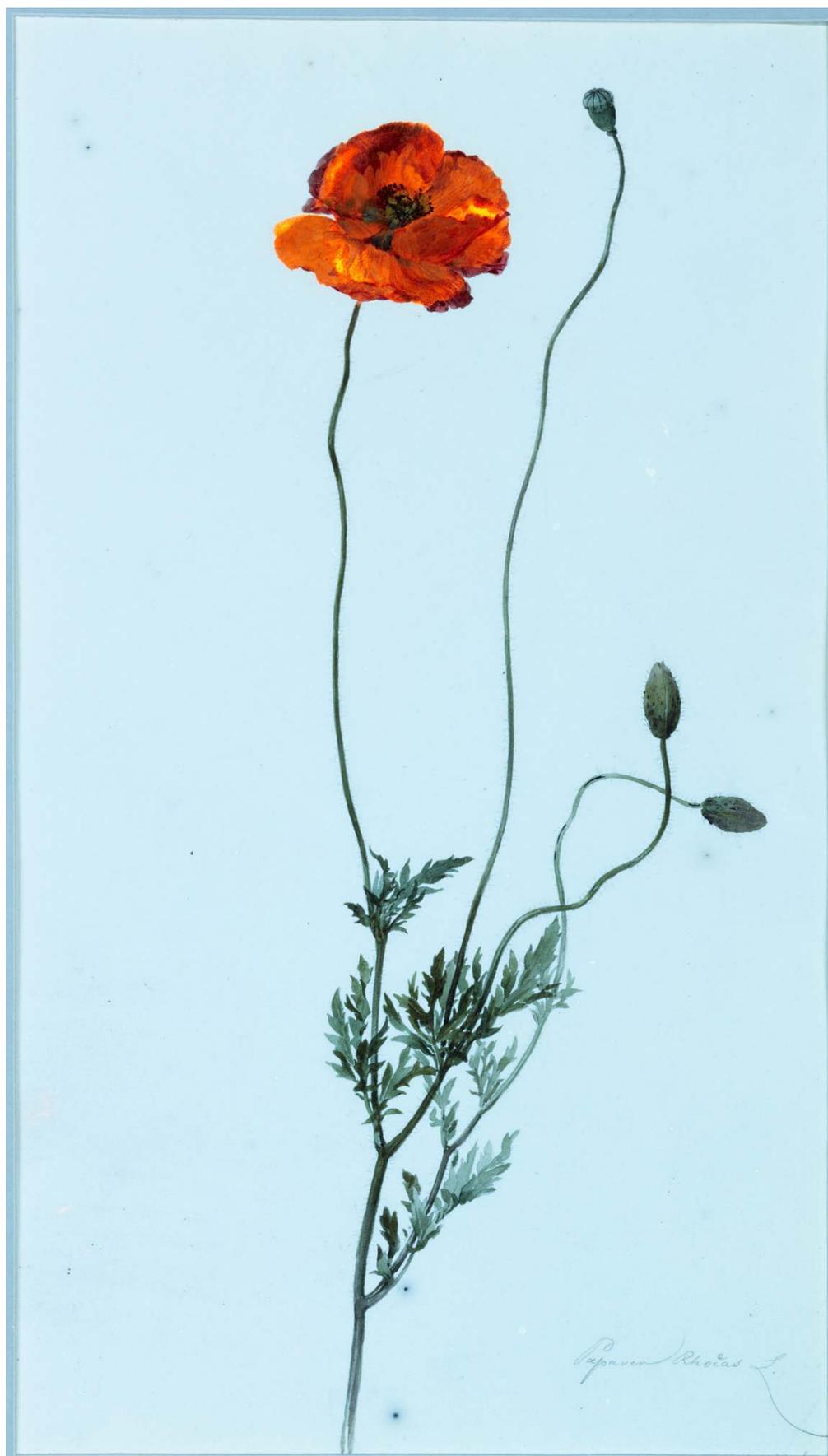
**Abb. A28:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7673 „var. *Hepatica triloba* D. C.“ (Gewöhnliches Leberblümchen).



**Abb. A29:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7682 “*Anemone sylvestris* L.” (Steppen-Windröschen).



**Abb. A30:** Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7682 “Anemone sylvestris L.” (Steppen-Windröschen).



**Abb. A31:** UV-Fluoreszenzaufnahme von Objekt HZ 7709 "Papaver rhoeas L." (Klatsch-Mohn).



Abb. A32: Infrarotaufnahme von Objekt HZ 7709 "Papaver rhoeas L." (Klatsch-Mohn).



# Wilfried A. Vetter

## Curriculum vitae



- Geburtsdatum:** 24.08.1968
- Geburtsort:** Lustenau (Vorarlberg, Österreich)
- Eltern:** Maria Vetter, Hausfrau  
Hermann Vetter, Lagerist, Handwerker, (verstorben)
- Berufserfahrung:**
- Seit 1.12.2013 Stellvertreter des Leiters des Instituts für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der bildenden Künste Wien.
- Seit 30.9.2010 Senior Scientist am Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der bildenden Künste Wien.
- 1.10.2006 – 30.9.2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (§100 UG2002) am Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der bildenden Künste Wien.
- 12.9.2005 – 30.9.2006 Technischer Mitarbeiter am Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der bildenden Künste Wien.
- 28.8.2005 – 28.8.2006 Unterrichtspraktikum im Fach Chemie am BGRg 8, Albertgasse und im Fach Haushaltsökonomie und Ernährung am GRg 17, Parhamerplatz.
- Beurteilung: „Der Praktikant hat den zu erwartenden Arbeitserfolg durch besondere Leistungen erheblich überschritten“.
- 1.3.2005 – 30.6.2008 Lehrbeauftragter für Textiltechnologie (VO+UE), Akademie der bildenden Künste Wien.
- 2001 – 2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Ludwig Boltzmann Instituts für cardiovasculäre Biologie und klinische Qualitätskontrolle, Krankenhaus Lainz, 1. Chirurgische Abteilung, Wien.
- 1999 – 2005 Nachhilfeunterricht – Chemie für Ernährungswissenschafts-, Biologie- und Medizinstudent/innen.

- 1997, 1998 Planung und Inbetriebnahme eines Betriebslabors, Hubert Häusle GmbH & Co KG Abfallwirtschaftszentrum, Lustenau.
- 10.2.1992 – 30.9.1993 Assistent des Produktionsleiters Färberei, Schoeller Textil, Hard.
- 15.1.1990 – 31.12.1991 Färbereilaborleiter, J.M.Fussenegger, Dornbirn.
- 15.2.1989 – 15.12.1989 Laborant im Färbereilabor, F.M. Hämmerle, Dornbirn.

### **Akademische Bildung:**

- Seit 1.10.2007 Doktoratsstudium der Naturwissenschaften, Technische Universität Wien.
- 2004 Diplomarbeit: „The Perfusion Model – Design and Implementation of a Dynamic Bioreactor System for Advanced in vitro Tissue Reconstruction“.
- 1995-2005 Studium Lehramt Chemie / Haushalts- und Ernährungswissenschaften, Universität Wien.  
Studienabschluss: Mag. rer. nat.
- 1993-1995 Studium der Chemie, Universität Wien.

### **Schulbildung:**

- 6.7.1988 Reifeprüfung.
- 1982-1988 Bundeslehr- und Versuchsanstalt für Textilindustrie Dornbirn – Fachschule Textilchemie, Höhere Lehranstalt für Textilbetriebstechnik.
- 1974-1982 Volks- und Hauptschule Lustenau Kirchdorf.

### **Weitere Erfahrungen:**

- SS 2003, SS2008, SS 2010 Vortragender und Demonstrator bei Lehrveranstaltungen der Medizinischen Universität Wien – „Grundlagen des Tissue Engineerings und dessen klinische Anwendung“ (2003, 2008) sowie „Klinische Anwendungen biologisch relevanter Techniken in der Chirurgie“ (2010).
- 2007, 2008 Mitarbeit bei den interdisziplinären Opernvermittlungsprojekten „Giulio Cesare“ von G. F. Händel und „The Rakes Progress“ von I. Strawinski. Beide Projekte wurden mit Preisen ausgezeichnet („junge ohren preis“ 2007 und IRIDA 2009).

**Sprachen:**

Deutsch	Muttersprache
Englisch	Gute Kenntnisse in Wort und Schrift

**EDV-Kenntnisse:**

Gute Kenntnisse in MS Office Anwendungen, Adobe Photoshop.

Instrumentensteuerungs- und Auswertungssoftwarepakete:

Spektrum 2000 / Spectrum Search (Perkin Elmer), OPUS (Bruker), Panorama (Lab Cognition), TIDAS (J&M), KeyWizard (Gretag Macbeth), NIS-Elements (Nikon).

**Publikationen:**

W. Vetter, M. Schreiner. „A Fiber Optic Reflection-UV/Vis/NIR-System for Non-Destructive Analysis of Art Objects”. Advances in Chemical Science Volume 3 Issue 1 (2014): 7-14.

M. Schreiner, D. Jembrih-Simbürger, W. Vetter. „Die konservatorische Bearbeitung der Triumphzugminiaturen von Albrecht Altdorfer und seiner Werkstatt: Mal- und Zeichenmaterialien“. Kaiser Maximilian I. und die Kunst der Dürerzeit, Hrsg. Eva Michel und Maria Luise Sternath, Prestel Verlag München (2012) 77-79.

W. Vetter, E. Hammerschmid, M. Schreiner. „Naturwissenschaftliche Untersuchungen an 16 Aquarellbildern des österreichischen Malers Moritz M. Daffinger (1790-1849) aus dem Kupferstichkabinett der Akademie der bildenden Künste in Wien“. Untersuchungsbericht, INTK, Januar 2012, Wien/Österreich.

W. Vetter, M. Schreiner. „Characterization of Pigment-Binding Media Systems - Comparison of Non-Invasive In-Situ Reflection FTIR with Transmission FTIR Microscopy“. ePS, 2011. Vol 8: 10-22.

W. Vetter, E. Hammerschmid, M. Schreiner. „Möglichkeiten der zerstörungs- und berührungsfreien Farbmessung bei Kunstwerken mit Hilfe der Reflexions-UV/Vis/NIR-Spektroskopie“. Beiträge zur 22. Tagung des Österreichischen Restauratorenverbandes - Farbe, 12.-13. November 2010. ÖRV, Wien, Österreich, 2011.

H. Holle, W. Vetter, M. Schreiner, L. Puchinger, R. Eichinger. „Cellulosefasern: Identifizierungsmöglichkeiten und Bestimmung des Abbaugrades von Papierobjekten, Teil 4: Photometrie und Pyrolyse-Kapillargaschromatographie“. Journal of Paper Conservation, 2010. Vol. 11 - No. 4: 33-37.

H. Holle, W. Vetter, M. Schreiner, L. Puchinger, R. Eichinger. „Cellulosefasern: Identifizierungsmöglichkeiten und Bestimmung des Abbaugrades von Papierobjekten, Teil 3: Instrumentelle Methoden“. Journal of Paper Conservation, 2010. Vol. 11 - No. 3: 7-13.

H. Holle, W. Vetter, M. Schreiner, L. Puchinger, R. Eichinger. „Cellulosefasern: Identifizierungsmöglichkeiten und Bestimmung des Abbaugrades von Papierobjekten, Teil 2: Identifizierung mittels Mikroskopie“. *Journal of Paper Conservation*, 2010. Vol. 11 - No. 2: 12-18.

H. Holle, W. Vetter, M. Schreiner, L. Puchinger, R. Eichinger. „Cellulosefasern: Identifizierungsmöglichkeiten und Bestimmung des Abbaugrades von Papierobjekten, Teil 1: Versuchspapiere und Alterung“. *Journal of Paper Conservation*, Vol. 11 - No. 1, 2010, 9-13.

W. Vetter, I. Petroviciu, C. Chelaru, L. Miu, M. Schreiner. „Characterisation of Leather by UV-VIS Spectroscopy and MHT Method“. 3<sup>rd</sup> International Conference on Advanced Materials and Systems, Luminitia Albu, Victoria Deselnicu (Editors): ISSN: 2068 - 0783, Proceedings, 2010. 463-468.

D. Jembrih-Simbürger, W. Vetter, M. Schreiner, E. Thobois. „Die Triumphzugminiaturen für Kaiser Maximilian I. von Albrecht Altdorfer: Zerstörungsfreie Materialanalysen mit Hilfe portabler RFA,  $\mu$ -RFA und Reflexions-FTIR“. In: O. Hahn, A. Hauptmann, D. Modarressi-Tehrani und M. Prange (Hg.): *Archäometrie und Denkmalpflege - Kurzberichte*, 2010. 152-154.

M. Schreiner, W. Vetter. „Naturwissenschaftliche Untersuchung an 14 Gemälden von Alfons Walde (1891-1951)“. *Untersuchungsbericht*, INTK, Jänner 2010, Wien, Österreich.

J. Chang, M.V. Cañamares, M. Aydin, W. Vetter, M. Schreiner, W. Xu, J. R. Lombardi. „Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Indanthrone and Flavanthrone“. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009. Vol. 40: 1557-1563.

M. Schreiner, W. Vetter. „Naturwissenschaftliche Untersuchungen an graphischen Objekten (Papierobjekte) von Franz West und Objekten mit unklarer Urheberschaft“. *Untersuchungsbericht*, INTK, Juni 2009, Wien, Österreich.

W. Vetter, E. Hammerschmid, D. Jembrih-Simbürger, Schreiner. „Naturwissenschaftliche Untersuchungen an 10 Aquarellbildern des österreichischen Malers Rudolf von Alt (1812-1905)“. *Untersuchungsbericht*, INTK, Dezember 2009, Wien, Österreich.

### **Vorträge:**

M. Schreiner, W. Vetter. „The Characterization of Parchment and Inks by Non-Invasive Analysis“. 2<sup>nd</sup> International Seminar and Workshop on Emerging Technology and Innovation for Cultural Heritage: Parchment, Leather and Textiles Collections and Their Environment, Bucharest, Romania. 1.-7. September 2013.

W. Vetter. „Parchment/leather - contactless analysis using portable FTIR ALPHA“. 2<sup>nd</sup> International Seminar and Workshop on Emerging Technology and Innovation for Cultural Heritage: Parchment, Leather and Textiles Collections and Their Environment, Bucharest, Romania. 1.-7. September 2013.

W. Vetter. "Charakterisierung von Pigment/Bindemittel-Systemen im Bereich der Kunst mittels FTIR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie unter besonderer Berücksichtigung zerstörungsfreier Methoden". Graduiertenkonferenz 2012, Akademie der bildenden Künste Wien.

W. Vetter, M. Schreiner. „Usability of r-FTIR, r-UV/Vis and XRF Spectroscopy for Non-Destructive Characterization of Materials on Watercolor Paintings, Graphic Objects and Oil Paintings“. 2<sup>nd</sup> International Congress - Chemistry for Cultural Heritage, Istanbul, Turkey, 9.-12. July 2012.

W. Vetter, M. Schreiner. „Non-Destructive Identification of 19<sup>th</sup> Century Watercolor Pigments by Use of Complementary r-FTIR, r-UV/Vis and XRF Spectroscopy“. IRUG 10, Barcelona, Spain, 28.-31. March 2012.

W. Vetter, M. Schreiner. „Non-Invasive Material Analysis in Art and Archaeology by XRF, FTIR and UV-Vis Spectrometry - Trends and Perspectives“. Matter and Materials in/for Cultural Heritage (MATCONS 2011), Craiova, Romania, 24.-28. August 2011.

W. Vetter, M. Schreiner. „Workshop: Identification of Pigments by Non-Destructive Reflection Techniques: FTIR and UV-Vis“. Matter and Materials in/for Cultural Heritage (MATCONS 2011), Craiova, Romania, 24.-28. August 2011.

W. Vetter, E. Hammerschmid, M. Knofler, M. Schreiner. „Möglichkeiten der zerstörungs- und berührungsfreien Farbmessung bei Kunstwerken mit Hilfe der Reflexions-UV/Vis/NIR-Spektroskopie“. 22. ÖRV-Tagung (Österreichischer Restauratorenverband), Wien, Österreich, 12.-13. November 2010.

W. Vetter, M. Schreiner. „Möglichkeiten der zerstörungsfreien Identifizierung von Pigmenten auf farbigen Kunstobjekten – Reflexions-UV/VIS/NIR-Spektrometrie mit Glasfaseroptiken“. Tagung Archäometrie und Denkmalpflege 2010 der GDCH (Gesellschaft Deutscher Chemiker), Bochum, Deutschland, 15.-18. September 2010.

W. Vetter, M. Schreiner. „Characterization of Pigment-Binding Media Systems: Comparison of Non-Destructive In-Situ Diffuse Reflectance FTIR with FTIR-Microscopy“. IRUG 9, Buenos Aires/Argentina, 3. – 6. March 2010.

W. Vetter. „Licht- und Farbmessungen mit UV/Vis/NIR-Spektrometern“. Diplomlehrgang Licht-Farbberater/in Modul 1, Österreichisches Institut für Licht und Farbe, Wien/Österreich, 22.-25. April 2010.

W. Vetter. „Alte Hasen im Sonnenlicht - Alterungsprozesse bei Kunstwerken“. Technical Meeting der Österreichischen Gesellschaft für Umweltsimulation, Fa. Rembrandtin, Wien/Österreich, 12. November 2009.

W. Vetter, J. Meinhart, M. Gorlitzer, M. Brenner, K. Gross, N. Fiegl, M. Mickel, M. Deutsch. „In Vitro Reconstruction of Cardiovascular Tissues: Preliminary Results“. 21. International Cardiovascular Symposium, Zürs/Austria, 24.-28. February 2003.

## Posters:

W. Vetter, M. Schreiner. "FTIR and UV/Vis reference spectra from historic watercolor materials (~1849) – microsampling vs non-invasive techniques". TECHNART 2013, Analytical Spectroscopy in Art and Archaeology, Amsterdam, 23-26. September 2013.

W. Vetter, C. Reiter, M. Schreiner. "Portrait art meets botanical illustration – technical aspects of the unique flower watercolor paintings by Moritz M. Daffinger (1790-1849)". Painting Techniques 2013. International Symposium on Painting Techniques, Amsterdam, Netherlands, 18-20. September 2013.

W. Vetter, M. Schreiner. „Revealing the Color Palette of Austrian 19<sup>th</sup> Century Watercolor Painters – a Non-Destructive Approach by Use of Complementary FTIR-, UV/VIS/NIR- and XRF-spectroscopy“. 14<sup>th</sup> Austrian Chemistry Days, Linz, Austria, 26.-29. September 2011.

Winner of a poster price.

W. Vetter, M. Schreiner. „Development of a Fiber Optic System for Non-Destructive r-UV/Vis/NIR-Spectroscopic Analysis of Artifacts“. TECHNART 2011, Berlin, Germany, 26.-29. March 2011.

W. Vetter, I. Petroviciu, C. Chelaru, L. Miu, R. Wiesinger, M. Schreiner. „Characterization of Light Aged Leather by FTIR/ATR, UV-VIS Spectroscopy and Shrinkage Temperature Measurements“. The 3<sup>rd</sup> International Conference on Advanced Materials and Systems, ICAMS 2010, Bucharest, Romania, 16.-18. September 2010.

I. Petroviciu, L. Miu, C. Chelaru, W. Vetter, M. Schreiner: "Evaluation of the Physical and Chemical Characteristics of Parchments (and Leather Samples) by ATR-FTIR, UV-VIS Spectroscopy and Microscopic Techniques". IRUG 9, Buenos Aires/Argentina, 3.-6. March, 2010.

W. Vetter, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner, M. Knofler, A. Gnann, H. Singer. „In-Situ Analysis of Watercolor Paintings of Rudolf von Alt (1812-1905) Applying  $\mu$ -XRF, FTIR and UV-VIS Spectroscopy“. 13. Österreichische Chemietage, Wien, Österreich, 24.-27. August 2009.

W. Vetter, D. Jembrih-Simbürger, M. Mäder, A. Gnann, H. Singer, M. Schreiner. „FTIR Microscopy and  $\mu$ -XRF Analysis of Watercolor Buttons used by the Austrian Painter Rudolf von Alt (1812-1905)“. IRUG 8, Vienna, Austria, March 26.-29. 2008.

J. Meinhart, W. Vetter, M. Grolitzer, M. Vesely, N. Fiegl, M. Mickel, S. Viragos, M. Deutsch. „Versuche zur Rekonstruktion von Herzmuskelgewebe mittels Tissue Engineering“. Jahrestagung der Österreichischen Kardiologischen Gesellschaft, Salzburg, Österreich 2.6.-5.6. 2004.