



Doris Oltrogge

Zerstörungsfreie Farbanalyse mittels Vis-Spektroskopie

Möglichkeiten und Grenzen der Methode
bei Gemälden des 19. und frühen 20. Jahrhunderts

Zu den Ergebnissen der Untersuchungen an Gemälden
des Impressionismus und Postimpressionismus
in der Sammlung des Wallraf-Richartz-Museum & Fondation Corboud Köln



Vis-Spektroskopie

Methode und Geräteaufbau

Die Vis-Farbspektrometrie misst die Reflexion des sichtbaren (visible) Lichtes (380-730 nm). Die Oberfläche des Untersuchungsobjektes wird mit sichtbarem Licht beleuchtet und die remittierte Strahlung gemessen. In den Farbkurven werden die spektralen Anteile des remittierten Lichtes gegen die Wellenlänge dargestellt. Parallel dazu werden die Farbwerte der gemessenen Farbe im CIELAB-Farbenkreuz errechnet. Für die Identifizierung von Farbmitteln sind allerdings allein die Farbkurven relevant.

Für die Untersuchungen wurde ein Farbspektrometer SPM 100 der Firma Gretag, Regendorf (Schweiz) verwendet, das leicht (1300 g) und handlich ist. Bei der Messung wird ein Bereich von 3 mm Durchmesser durch einen ausfahrenden Messkopf analysiert. Dabei wird mit einer Wolframlampe (2 W) die zu untersuchende Stelle für ca. 0,5 sec beleuchtet und das reflektierte Licht gemessen. Dieses wird durch Interferenzfilter in das Spektrum zerlegt, wobei die Intensitäten in 4,5 nm-Abständen erfasst und mit einer internen Weißreferenz kalibriert werden. Die Auflösung wird auf 10 nm umgerechnet; daraus wird in einem weiteren Schritt die Kurve berechnet.

Eine externe Kalibrierung erfolgt über einen Weißstandard (Bariumsulfat; DIN 5033). Die Messgeometrie beträgt $45^\circ/0^\circ$, Glanz- und Reflexionseffekte z.B. von gefirnissten Oberflächen beeinträchtigen daher die Messung nicht.

Die Speicherung der Messdaten und der Ausdruck der Messkurven erfolgt über ein eigens für das Gerät geschriebenes Computerprogramm (Robert Fuchs, FH Köln). Mit diesem werden die Messdaten in einen Graphen umgewandelt; zusätzlich wird die erste Ableitung berechnet und im Graphen als gepunktete Linie dargestellt. Die erste Ableitung stellt die Wendepunkte einer Kurve als Hoch- oder Tiefpunkte dar, wodurch diese deutlicher erkennbar werden. Dies ist besonders bei Mischungen von Bedeutung, bei denen sich verschiedene Farbkurven überlagern. Für die Interpretation ist ferner wesentlich, dass die Graphen normalisiert werden. Daher werden alle Kurven gleichermaßen deutlich dargestellt und können unabhängig von Intensitätsunterschieden, z.B. zwischen kräftigen reinen Farben und hellen, mit Weiß ausgemischten Farbmitteln, mit den Referenzen verglichen werden.

Auswertung

Verfahren, Möglichkeiten und Grenzen

Eine Reihe von Farbmitteln weist ein charakteristisches Farbspektrum auf, das sich anhand von Referenzmessungen identifizieren lässt. Da es hierfür keine allgemein verfügbaren Datensammlungen gibt, ist eine eigene umfangreiche Referenzsammlung von entscheidender Bedeutung. Hierbei ist zu beachten, dass es zahlreiche historische Farbmittel gibt, die heute nicht mehr erhältlich sind und entsprechend nach historischen Quellen rekonstruiert werden müssen. Das Labor für zerstörungsfreie Prüfung (CICS, FH Köln; 1984-1989 als Forschungsstelle für Technik mittelalterlicher Buchmalerei an der Universität Göttingen) verfügt über eine umfangreiche Sammlung historischer Originalreferenzen (v.a. Musterbücher des 18.-20. Jahrhunderts) sowie

von Referenzen, die nach historischen Rezepten erstellt wurden. Farbmittel, die vor dem 19. Jahrhundert verwendet wurden, stehen in relativer Vollständigkeit zur Verfügung. Gleiches gilt für die geläufigen Farbmittel des 19. Jahrhunderts.

Im 19. Jahrhundert wurde die Produktion zahlreicher Farben auf großtechnische Verfahren umgestellt; hinzu kam eine Fülle von Abwandlungen der Herstellungsprozesse. Dabei konnten auch Varianten der jeweiligen Farbmittel entstehen, die sich in der Konstitution (z.B. Hydratationsgrad, Nebenprodukte, bei Farblacken Substrate), aber auch in Farbton und Spektrum voneinander unterscheiden können. Hinzukam die Entdeckung zahlreicher völlig neuer chemischer Verbindungen.

Viele dieser Farbmittel haben sich nur kurze Zeit auf dem Markt gehalten, um dann durch andere Produkte mit besserer Haltbarkeit, Verarbeitbarkeit oder auch von geringerem Preis abgelöst zu werden. Von diesen wenig bekannten, vergessenen Farbmitteln des 19. Jahrhunderts sind bisher nur einige erforscht und entsprechend weist auch die Referenzsammlung des CICS hier noch Lücken auf. Dies ist einer der Gründe, warum einige der Spektren der impressionistischen Gemälde vorerst ungeklärt oder zumindest fraglich bleiben.

Da es sich bei der Vis-Spektroskopie um eine Oberflächenmessung handelt, können tiefer liegende Malschichten nicht analysiert werden. Die Messgeometrie erlaubt die Messung auch von glänzenden Oberflächen. Firnisse stören daher nicht. Auch wird das Farbspektrum nur in sehr seltenen Fällen bei einigen Blaupigmenten durch das Bindemittel beeinflusst. Hier sind entsprechend für die Analyse Referenzen mit unterschiedlichen Bindemitteln heranzuziehen.

Die Eindeutigkeit der Spektren ist je nach Farbmittel unterschiedlich ausgeprägt. So weisen die anorganischen Blaupigmente (Ultramarin/Lapislazuli, Azurit, Kobaltblau, Coelinblau, Smalte, Preußisch Blau) jeweils sehr charakteristische Spektren auf, die sich eindeutig voneinander unterscheiden (Abb. 1-4). Die anorganischen Rotpigmente (Zinnober, Mennige, Eisenoxidrot, Cadmiumrot, Chromrot) dagegen zeigen recht ähnliche Kurven (Abb. 8-11). Hier ist nun für die Interpretation die oben genannte Ableitung von Bedeutung, da mit ihr präziser die Wendepunkte der Messkurve verdeutlicht werden. Bezieht man die Ableitung in die Auswertung der Messkurven ein, so lassen sich Eisenoxidrot, Mennige und Chromrot recht gut voneinander und von Zinnober und Cadmiumrot unterscheiden, die beiden letztgenannten Pigmente allerdings sind nicht voneinander zu differenzieren. Hier kann eine Entscheidung nur getroffen werden, wenn das fragliche Gemälde gesichert vor der Erfindung und Vermarktung von Cadmiumrot (um 1910) entstanden ist.

Die genannten Beispiele beziehen sich auf reine, unvermischte Farben. Liegen Mischungen vor, kann es zu Überdeckungen der Farbkurve eines Farbmittels durch das Spektrum des anderen Farbmittels kommen. Das gilt vor allem, wenn Materialien mit ähnlichen Farbwerten gemischt werden. Viele Farb-

mittel lassen sich jedoch auch in Mischungen identifizieren. Auch hierfür ist die Ableitung hilfreich, da die Charakteristika mancher Farbmittel deutlicher in der Ableitung als in der Hauptkurve sichtbar bleiben. So weisen etwa Kobaltblau oder Chromoxydhydratgrün einige typische, bei anderen Farbmitteln nicht anzutreffende Besonderheiten auf, die auch in Mischungen noch erkennbar sind (Abb. 3a). Da reine Farben jedoch eindeutiger Ergebnisse liefern, sollte grundsätzlich durch eine genaue makroskopische Voruntersuchung versucht werden, die Messpunkte so zu wählen, dass möglichst wenig Störung durch Mischung oder den Malschichtaufbau die Aussage beeinträchtigt. Wenn das nicht möglich ist, sollte in der Beschreibung der makroskopische Befund als Hilfestellung für die Interpretation notiert sein. Es ist allerdings bereits im 19. Jahrhundert mit industriellen Mischungen zu rechnen, die durch Verkollierung (extrem feinteiliges Vermahlen) erzeugt wurden; hier sind die Pigmentkörner erst bei höherer Vergrößerung erkennbar, dadurch wird auch die Bestimmung mehrerer Mischungsbestandteile mit dem Technoskop erschwert bis unmöglich. Dies gilt besonders bei den Grünmischungen aus Preußisch Blau und einem Gelbpigment.

Weiß- und schwarze Farbmittel, die das sichtbare Licht vollständig reflektieren bzw. absorbieren, können nur bedingt differenziert werden. Da das Programm eine normalisierte Kurve erzeugt, stören sie aber in Mischungen zumeist nicht, nur bei sehr hohen Weißanteilen kann es zu einer ungenügenden Darstellung der Reflexionsintensitäten kommen, die die Interpretation des Spektrums beeinträchtigen kann.

Als einziges Weißpigment des 19. Jahrhunderts weist Zinkweiß eine charakteristische Reflexion zwischen 380 und 400 nm auf, die es erlaubt, höhere Zinkweiß-Anteile in Gemälden des 19. und frühen 20. Jahrhunderts zu erkennen (Abb. 5). Da geringere Anteile von Zinkweiß jedoch vielfach durch die Reflexionskurven anderer Farbmittel überdeckt werden, ist aus dem Fehlen dieser typischen Zinkweißreflexion nicht zwingend zu schließen, dass Bleiweiß vorliegt. Das Reflexionsspektrum von Titanweiß unterscheidet sich nur geringfügig von dem des Zinkweiß, so dass Zinkweiß in Gemälden, die nach ca. 1920 entstanden sind oder deren Authentizität zweifelhaft ist, nicht mehr aufgrund der Vis-Spektroskopie analysiert werden kann.

Die Farbmittel

Blaue Farbmittel

Im 19. Jahrhundert, dem die meisten der untersuchten Gemälde noch angehören, standen als haltbare Farben für die Ölmalerei ausschließlich anorganische blaue Pigmente zur Verfügung, Indigo war wegen seiner geringen Lichtechtheit weniger geeignet, wurde auch in keinem Fall nachgewiesen. Für die Malerei brauchbare organische Blaupigmente wurden erst im 20. Jahrhundert entwickelt; sie müssen für die wenigen nach der Jahrhundertwende entstandenen Gemälde in Betracht gezogen

werden. Die im 19. Jahrhundert bekannten anorganischen Pigmente Azurit, Preußisch Blau, Cobaltblau, Coelinblau, Smalte und Ultramarin weisen untereinander sehr verschiedene Vis-Spektren auf. Als eigenes Farbmittel lassen sie sich daher sehr leicht voneinander differenzieren. Schwieriger bis unmöglich ist es dagegen, geringfügige Beimischungen eines Blaupigments zu einem anderen Blaupigment (z.B. zur farblichen Nuancierung) zu identifizieren.

Azurit

Azurit (basisches Kupfercarbonat) kommt als Mineral vor, wurde jedoch auch künstlich durch Fällung hergestellt. Das Spektrum ist recht charakteristisch, kann allerdings bei sehr hohen Weißanteilen stark „verschliffen“ werden. Nur in diesen Fällen kann eine Unterscheidung von Preußisch Blau

schwierig werden. In den vorliegenden Messungen konnte Azurit nicht identifiziert werden, auch Zweifelsfälle mit hohem Weißanteil gibt es nicht. Dieser Befund ist nicht überraschend, da in den bekannten Untersuchungen von Gemälden des 19. Jahrhunderts Azurit nur selten nachgewiesen ist.

Cobaltblau

Cobaltblau (Cobalt-Aluminiumoxid) wurde als Pigment zuerst durch Thénard 1802 hergestellt. Es war eine bedeutende Malerfarbe im 19. und 20. Jahrhundert; bei den untersuchten Gemälden ist es das mit Abstand wichtigste Blaupigment. Cobaltblau weist eine sehr charakteristische Farbkurve auf (Abb. 1), die sich eindeutig von den Spektren anderer Blaupigmente, auch der beiden weiteren cobalthaltigen Pigmente, Coelinblau (Coeruleum) (Abb. 2a) und Smalte, unterscheidet. Der Kurvenverlauf kann durch das Bindemittel beeinflusst werden, so zeigen die Spektren des frisch in Öl oder Öl-Harzgemischen vermahlen Cobaltblaus ein gegenüber den in Leim, Eitempera oder Gummi arabicum gebundenen Referenzen stark verbreitertes Minimum. In den untersuchten Gemälden entspricht die Kurve weitgehend den nicht-

ölgebundenen Referenzen, obwohl sicher immer ein Ölbindemittel vorliegt. Ob dies durch die Vorbereitung der Malfarben bedingt ist oder durch Alterung, muss noch untersucht werden.

Die charakteristischen Banden der Ableitung sind auch in Mischungen oft noch deutlich erkennbar (Abb. 3a), nur bei einem höheren Anteil an Ultramarin oder in Ausmischungen mit roten Farblacken können die Charakteristika des Cobaltblau-Spektrums so weit überdeckt sein, dass eine Identifizierung gar nicht oder zumindest nicht eindeutig möglich ist. Dagegen überdeckt die Kurve von Cobaltblau weitgehend die Charakteristika von Preußisch Blau; dieses kann daher in Mischung mit Cobaltblau nur dann sicher identifiziert werden, wenn der Anteil des Cobaltblaus sehr gering ist (Abb. 3a).

Einige der bei den untersuchten Gemälden gemessenen Kurven weisen ein gegenüber den Referenzen etwas verschobenes Maximum auf, ob dies ein sicheres Indiz für die Beimischung von Preußisch

Blau oder Ultramarin ist, konnte noch nicht geklärt werden. Denkbar wäre auch, dass es sich hier um Varianten des Cobaltblaus handelt, für die keine Referenzen vorliegen.

Coelinblau (Coeruleum)

Das etwas grünstichige Coelinblau (Mischoxid aus Cobaltoxid und Zinnoxid), ebenfalls seit Anfang des 19. Jahrhunderts bekannt, war in den untersuchten Bildern weitaus seltener nachzuweisen als Cobaltblau (Abb. 2). Die Farbkurve ähnelt im Verlauf der von Cobaltblau, Maxima, Minima und Wendepunkte sind jedoch in charakteristischer Weise um jeweils 10-20 nm verschoben (Abb. 2a). Eine Unterscheidung beider Pigmente ist daher immer ein-

deutig möglich, auch in Mischungen mit anderen Farbmitteln. Von Smalte sowie anderen Blaupigmenten unterscheidet sich Coelinblau ebenfalls zweifelsfrei. Ähnlich wie Cobaltblau ist Coelinblau vor allem durch die charakteristischen Banden der Ableitung auch in Mischungen meist gut identifizierbar, sofern es in nicht zu geringem Anteil vorliegt.

Smalte

Als ältestes Cobaltpigment wurde in der europäischen Malerei seit dem 15. Jahrhundert Smalte (mit Cobalt gefärbtes Glas) verwendet. Das Farbspektrum unterscheidet sich charakteristisch von dem

der weiteren blauen Cobaltpigmente wie auch von anderen Blaupigmenten. In den untersuchten Gemälden konnte Smalte nicht festgestellt werden.

Preußisch Blau

Das um 1706 durch Diesbach erfundene Preußisch Blau (Eisenhexacyanoferrat) war seit dem mittleren 18. Jahrhundert eines der bedeutendsten Blaupigmente. In den untersuchten Gemälden wurde es mehrfach mit der Vis-Spektroskopie bestimmt.

Bei der Identifizierung ist zu beachten, dass je nach Herstellungsverfahren Varianten von Preußisch Blau entstehen, die sich in chemischer Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften und Farbton unterscheiden können [Berrie 1997]. Die verschiedenen Typen des Preußisch Blau differieren teilweise auch in ihren Vis-Spektren; diese sind zwar ähnlich im Kurvenverlauf, doch kann die Position des Maximums und des Wendepunktes verschoben sein. Grundsätzlich unterscheiden sich die Farbkurven

von reinen, unvermischten Preußisch Blau-Sorten eindeutig von denen der meisten anderen Blaupigmente (Abb. 3). In Weißausmischungen jedoch ist das Spektrum weniger deutlich, bei hohen Weißanteilen ist Preußisch Blau nicht mehr von Azurit unterscheidbar. Ähnlich werden in Mischung mit anderen Blaupigmenten, vor allem Cobaltblau und Ultramarin, die Charakteristika des Preußisch Blau-Spektrums weitgehend überdeckt, so dass das Pigment nur dann sicher identifiziert werden kann, wenn es die Ausmischung dominiert (Abb. 3a). Das erklärt die hohe Anzahl an fraglichen Befunden. Zudem ist nicht auszuschließen, dass Preußisch Blau noch auf weiteren der untersuchten Gemälden als Zusatz zu anderen Blaupigmenten vorkommt.

Ultramarin

Natürlicher Ultramarin (Lapislazuli) kommt als Mineral äußerst selten vor, in guter Pigmentqualität nur in Afghanistan. Verfahren für die Synthese von Ultramarin wurden 1828 von Guimet und Gmelin entwickelt, wenig später begann die industrielle Produktion. Künstlicher Ultramarin ist wie Lapislazuli ein schwefelhaltiges Natrium-Aluminiumsilikat, dessen Zusammensetzung je nach Proportionen der Zutaten und Herstellungsvarianten beträchtlich schwanken kann [Plesters 1993].

Auch die Farbkurven synthetischer Ultramarine weisen – vor allem in der Position des Maximums – eine gewisse Schwankungsbreite auf; in Ölbindemitteln kann es je nach Typ und Vorbereitung als Malfarbe zu einer deutlichen Verbreiterung des Minimums kommen. Letzteres gilt auch für das natürliche Pigment aus Lapislazuli, dessen Spektren ansonsten weniger variieren. Die für das mineralische Farbmittel typische Farbkurve ist identisch auch bei einigen der synthetischen Pigmente zu finden, eine eindeutige Bestimmung des natürlichen Lapislazuli ist daher mittels Vis-Spektroskopie nicht möglich. In den Analysen wurde daher der Begriff „Ultramarin“ als Oberbegriff für das natürliche wie das

synthetische Pigment verwendet, obwohl zu vermuten ist, dass man aus Preisgründen nur letzteres benutzt hat.

Trotz der genannten Varianten sind die Spektren für Ultramarin/Lapislazuli eindeutig von denen der anderen Blaupigmente des 19. Jahrhunderts zu unterscheiden (Abb. 4). Dagegen sind die Farbkurven von einigen synthetischen organischen Pigmenten des 20. Jahrhunderts denen des Ultramarins sehr ähnlich. Dazu zählt das bereits kurz nach 1900 produzierte Viktoriablau. Bei den nach der Jahrhundertwende entstandenen Gemälden ist daher auch reiner Ultramarin mit der Vis-Spektroskopie nicht mehr immer zweifelsfrei zu identifizieren, dies gilt in noch höherem Maße für Mischungen. Sofern aufgrund des Entstehungsdatums oder des makroskopischen Befundes (deutliche Pigmentierung) keine Verwechslungsgefahr mit organischen Farbmitteln besteht, ist Ultramarin in Mischungen mit Preußisch Blau meist sehr gut zu erkennen, in Mischungen mit Cobaltblau dagegen können Überlagerungen der Kurven die Identifizierung beeinträchtigen.

Violette Pigmente

In der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts waren drei violette Pigmente im Handel, Cobaltviolett, Ultramarinviolett und Manganviolett. Sie unterscheiden sich in ihren Farbspektren sehr deutlich; in den

untersuchten Gemälden konnte vor allem Cobaltviolett identifiziert werden. Für Ultramarinviolett gibt es nur einen unsicheren Befund, für Manganviolett keinen.

Ultramarinviolett

Erstmals wurden 1877 violette Ultramarinsorten hergestellt [Kühn 1984]. Das Farbspektrum von Ultramarinviolett unterscheidet sich deutlich von denen der Cobaltviolettpigmente und des Manganolettts. Als reines Pigment ist es somit gut zu identifizieren. In Mischungen mit Cobaltviolett,

Ultramarinblau oder Cobaltblau kommt es dagegen zu Überlagerungen, die eine eindeutige Bestimmung erschweren. Gegebenenfalls ist das Pigment dann gar nicht mehr von Ultramarinblau zu unterscheiden. Entsprechend gibt es nur einen fraglichen Befund bei Rysselberghe.

Cobaltviolett

Unter dem Namen Cobaltviolett werden verschiedene violette Cobaltverbindungen geführt, bei denen es sich je nach Herstellung um Cobaltarsenate oder um Cobaltphosphate handelt. Letztere kamen in drei Varianten, deren Farbton zwischen rosa und violett schwankte, in den Handel. Die Struktur verschiedener Cobaltviolettpigmente aus den 1920er, 1960er, 1970er und 1990er Jahren wurde jüngst von Corbeil et al. aufgeklärt. Unter den älteren Pigmenten war je ein Magnesium-Cobalt-Arsenat ($\text{Mg}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2$) und ein Cobalt-Phosphat ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$). Die jüngsten Proben waren teilweise Mischsalze aus Cobalt-Phosphat und Ammonium-Cobalt-Phosphat (NH_4CoPO_4) bzw. Lithium-Cobalt-Phosphat (LiCoPO_4). Farbunterschiede können ferner aus unterschiedlichen Hydratationszuständen besonders der Phosphate resultieren. Nach den älteren Herstellungsbeschreibungen, in denen kein Magnesiumlieferant genannt wird, ist zudem mit der Existenz von reinem Cobalt-Arsenat ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$) als Pigment sowie eventuell weiteren Mischsalzen zu rechnen. [Corbeil et al. 2002].

Cobalt-Arsenat wurde bereits seit 1855 als in England gebräuchliches Pigment genannt. Im späten 19. Jahrhundert wurde auch die Herstellung von Magnesium-Cobalt-Verbindungen beschrieben, die jedoch nicht zwingend Arsenate sind. Cobalt-Phosphat wurde 1859 von Salvétat entdeckt. Ammonium-Cobalt-Phosphat wurde 1864 erstmals beschrieben, als Farbmittel spätestens in den 1890er Jahren genannt. Das Lithium-Cobalt-Phosphat wird erst seit 1965 hergestellt. [Corbeil et al. 2002].

Die von Corbeil et al. publizierten Vis-Spektren weisen deutliche Differenzen zwischen den verschiedenen Cobaltviolett-Pigmenten auf.

Da sich aufgrund der unterschiedlichen Kurven-darstellung die Spektren nur bedingt mit den eige-

nen Messungen vergleichen lassen und zudem die Berechnung der 1. Ableitung als Interpretationshilfe fehlt, können die Referenzen des CICS – und die Messungen an den Gemälden des Wallraf-Richartz-Museums & Fondation Corboud nicht eindeutig den von Corbeil et al. genau charakterisierten Verbindungen zugewiesen werden. Für die Referenz aus Wagner 1928 wurden mit EDX Cobalt und Arsen bestimmt (Sandra Uckermann), es handelt sich also vermutlich um ein Cobalt-Arsenat (Abb. 5).

Die beiden anderen Referenzen (Schallfarben, Kobaltviolett hell (Abb. 6) und Kremer, Kobaltviolett hell (Abb. 7)) weisen gewisse Ähnlichkeiten mit von Corbeil et al. publizierten Spektren von Cobaltphosphaten auf. Das Kremerpigment wird als Cobaltammoniumphosphat beschrieben; eine genaue Charakterisierung der Schallreferenz steht allerdings noch aus.

In den untersuchten Gemälden wurden überwiegend Spektren vom Typ der Wagner-Referenz gemessen. Demnach könnte man vermuten, dass das häufigste violette Farbmittel ein Cobaltarsenat war. Die Spektren dieses Cobaltvioletts werden auch in Mischungen nur wenig überdeckt, nur rote Farblacke und Ultramarin bzw. Ultramarinviolett können die eindeutige Identifizierung des Pigmentes behindern.

Der Typ der Schallfarben ist nur zweimal (Morisot, *Kind zwischen Stockrosen*, 1881, WRM Dep FC 614 (Abb. 6) und Caillebotte, *Garten in Trouville*, ca. 1882, WRM Dep. FC 602), der Typ der Kremer-Referenzen nur einmal gesichert nachzuweisen (Luce, *Saint-Tropez*, 1892, WRM Dep FC 733 (Abb. 7)), jeweils als reine Farben. In Mischung mit Cobaltblau, Ultramarin und roten Farblacken kann es zu Überlagerungen der Spektren kommen, die eine Bestimmung dieser Cobaltviolettpigmente erschwert.

Rot- und Orangepigmente

Im 19. und frühen 20. Jahrhundert stand ein recht breites Spektrum an roten, rotbraunen und orangefarbenen Malerfarben zur Verfügung. Als orange bzw. orangefarbene Pigmente konnten Mennige sowie orangefarbenen Chrom- und Cadmiumgelbsorten verwendet werden, stärker rot waren Zinnober, Chrom- und Cadmiumrot, dunkelrot bis bräunlich rot verschiedene Eisenoxide. Die Farbspektren dieser Pigmente sind recht ähnlich, lassen sich jedoch durch die Position des Wendepunktes (als Maximum in der Ableitung deutlich erkennbar) zumindest als reine Farben teilweise recht gut unterscheiden (Abb. 8-11).

Cadmiumorange/Cadmiumrot

Cadmiumgelb (Cadmiumsulfid) kann in verschiedenen Farbtönen zwischen zitronengelb und hellorange hergestellt werden. Der Farbton ist dabei abhängig von der Partikelgröße und der Kristallstruktur. Cadmiumrotpigmente (Cadmiumsulfoselenid) sind orangefarben bis zinnoberrot; hier bestimmt der Selenanteil den Farbwert. [Fiedler, Bayard 1986]. Als Malerfarbe war Cadmiumgelb mindestens seit dem mittleren 19. Jahrhundert erhältlich. Cadmiumrot wurde vermutlich erst seit ca. 1910 als Pigment hergestellt. [Kühn 1984].

Anhand des Farbspektrums lässt sich das orangefarbene Cadmiumgelb eindeutig von Mennige, weniger deutlich von orangefarbigem Chromgelb unterscheiden. In Mischungen sind Cadmium- und

In Mischungen kann aber zwischen Mennige und orangefarbenem Chromgelb sowie vor allem zwischen Zinnober, Cadmiumrot und Chromrot eine Unterscheidung schwierig bis unmöglich werden. Zinnober und Cadmiumrot lassen sich auch als reine Pigmente kaum unterscheiden, die nach 1900 als Zinnoberersatz produzierten organischen roten Pigmente weisen ebenfalls teilweise identische Spektren auf. Nur bei einer Entstehung vor 1900 lässt sich daher mit der Vis-Spektroskopie Zinnober als reines Farbmittel eindeutig, in Mischungen recht gut bestimmen (Abb. 13a).

Chromgelb nicht mehr zu trennen.

Selenhaltiges Cadmiumorange weist ein recht charakteristisches Spektrum auf, ist allerdings nicht immer zweifelsfrei von Mischungen aus Chromgelb und Chromrot zu unterscheiden. Bei einem Entstehungsdatum vor der Jahrhundertwende ist die Verwendung selenhaltiger Cadmiumpigmente jedoch unwahrscheinlich.

Die Entstehungszeit eines Gemäldes ist auch ein wichtiges Kriterium für die Unterscheidung von Cadmiumrot und Zinnober, da die Farbspektren beider Pigmente nahezu identisch sind. Nur bei einer Datierung nach ca. 1910 (bzw. wenig früher) ist auch Cadmiumrot denkbar, aber mit der Vis-Spektroskopie nicht eindeutig nachweisbar.

Chromorange/Chromrot

Chromgelb, Chromorange und Chromrot sind Bleichromate wechselnder Zusammensetzung und Kristallform. Die Farbtöne variieren zwischen zitronengelb, orange und dunkelrot. Gelbe, orangefarbene und rote Chrompigmente wurden seit dem frühen 19. Jahrhundert hergestellt. [Kühn, Curran 1986].

Die farblich verschiedenen Bleichromate unterscheiden sich auch in ihren Farbspektren. Dabei sind die Spektren der gelben Chromgelbtypen sehr ähnlich denen von gelben Cadmiumgelbtypen

(Abb. 15) sowie von verschiedenen Varianten des Hansangelb. Mit der Vis-Spektroskopie lässt sich Chromgelb daher nicht eindeutig identifizieren; bei Gemälden des 19. Jahrhunderts ist immer auch Cadmiumgelb möglich, im 20. Jahrhundert auch Hansangelb.

Die orangefarbenen Chromgelbtypen unterscheiden sich etwas deutlicher von anderen Pigmenten gleicher Farbigkeit, also orangefarbenem Cadmiumgelb und Mennige.

Dies gilt allerdings nur bei reinen Farben, in Mischungen sind die hellen Varianten kaum von Cadmiumgelb, die kräftigeren kaum von Mennige zu unterscheiden.

Das Farbspektrum von Chromrot ähnelt zwar dem von Zinnober und Cadmiumrot, ist allerdings nicht

ganz identisch in Kurvenverlauf und Form der Ableitung (Abb. 8). Entsprechend lässt sich das reine Pigment mit einiger Wahrscheinlichkeit auch durch die Vis-Spektroskopie identifizieren. In Mischungen ist es dagegen von Zinnober, Eisenoxidrot und Cadmiumrot nicht mehr ausreichend unterschieden.

Eisenoxidrot/Eisenoxidbraun

Rote und braune Eisenoxide kommen in der Natur als rote und braune Ocker vielfach vor bzw. können durch Brennen von Gelbocker gewonnen werden. Seit dem frühen 19. Jahrhundert werden Eisenoxidpigmente oft auch künstlich hergestellt. Mit der Vis-Spektroskopie lassen sich die natürlichen und künstlichen Farbmittel nicht unterscheiden, da sie chemisch identisch sind und daher gleiche Kurven aufweisen. „Eisenoxidrot“/„Eisenoxidbraun“ ver-

steht sich daher hier immer als Oberbegriff für das künstliche wie das natürliche Pigment.

In Mischungen ist das reine wasserfreie Eisenoxidrot in den Farbkurven bisweilen nicht von dunklem Chromorange bzw. Chromrot zu trennen. Gelbe und braune (kristallwasserhaltige) Eisenoxide haben jedoch sehr typische Spektren, die sich deutlich von denen anderer gelber und brauner Pigmente unterscheiden (Abb. 9).

Mennige

Mennige (Bleitetraoxid) wurde bereits seit der Antike als orangerotes bzw. hellrotes Pigment vielfach verwendet. Das Farbspektrum unterscheidet sich charakteristisch von Zinnober, Chromrot, Cadmiumrot und dunklem Chromorange. Relativ ähnlich ist dagegen das Spektrum von hellem Chromorange (Chromgelb). Als reines Pigment lassen sich beide dennoch recht gut unterscheiden, da Kurvenverlauf und Ableitung nicht ganz identisch sind, in

Mischungen ist eine eindeutige Identifizierung von Mennige oft nicht mehr möglich. Im 20. Jahrhundert wurden organische Pigmente als Mennigeersatz hergestellt, deren Farbspektrum mit dem von Mennige identisch ist. Für die untersuchten Bilder ist dies jedoch unerheblich, da die wenigen Gemälde, in denen ein Mennige-Spektrum gemessen wurde, noch im 19. Jahrhundert bzw. 1900 entstanden (Abb. 10).

Zinnober

Das rote Quecksilbersulfid Zinnober kann aus dem Mineral gewonnen werden, wurde aber seit dem Mittelalter überwiegend künstlich hergestellt. Mit Hilfe der Vis-Spektroskopie kann man es eindeutig von Mennige und Eisenoxidrot unterscheiden, weitgehend auch von Chromrot, wenngleich hier die Parallelen in den Farbkurven eine Identifizierung in Mischungen erschweren können. Dagegen ist das Spektrum von Cadmiumrot sowie von einigen organischen Zinnoberersatzpigmenten (z.B. einigen Eosinlacken) identisch mit dem des Zinnobers.

Diese Farbmittel waren ab ca. 1900 / 1910 im Handel. Entsprechend muss die Interpretation der Messkurven auch das Entstehungsdatum des jeweiligen Gemäldes einbeziehen. Liegt dieses vor 1900, so kann Zinnober als reines Farbmittel relativ sicher mittels Vis-Spektroskopie identifiziert werden (Abb. 11), in höherem Anteil neben roten Farblacken auch in Mischungen (Abb. 13a). Bei späteren Gemälden ist allein mit dieser Methode kein Nachweis für Zinnober zu erbringen. Dies gilt auch für zweifelhafte oder unsicher datierte Werke.

Rote Farblacke

Die in den untersuchten Gemälden gemessenen Spektren von roten Farblacken gehören verschiedenen Gruppen an. Zwei dieser Typen lassen sich recht eindeutig den Krapplacken bzw. echtem Carmin aus Cochenille zuordnen. Natürliche Farbstoffe bzw. vorindustrielle Farblacke aus pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen weisen zumeist unabhängig von der genauen Herstellung und vom Farbton ein für das jeweilige Grundmaterial typisches Spektrum auf; Probleme bei der genauen Zuordnung ergeben sich hier nur bei Mischungen verschiedener Rotlacke. So war das „Schönen“ von Krapplack mit Cochenille bis ins 19. Jahrhundert sehr beliebt. Die industriellen Lacke aus Krapp weisen demgegenüber eine größere Varianz der Farbspektren auf, vor allem aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Substrate. Zudem konnte Krapp im späten 19. Jahrhundert durch reines (synthetisches) Alizarin ersetzt werden. Ab ca. 1900 wurden zudem zahlreiche synthetische rote Farblacke als Pigmente für die Malerei hergestellt. Ihre Spekt-

ren ähneln teilweise den natürlichen Rotlacken, so dass ab 1900 die Identifizierung von roten Farblacken mittels Vis-Spektroskopie zunehmend schwierig wird. Aufgrund der Entstehungszeit der meisten der untersuchten Gemälde sind jedoch mit Ausnahme von Alizarinlacken überwiegend natürliche Rotlacke zu erwarten.

Als Substrat oder auch als Beimischung für natürliche wie synthetische rote Farblacke wurden bisweilen auch Mennige oder Zinnober verwendet. Sie sind mit der Vis-Spektroskopie selten eindeutig zu erkennen, da ihre Kurven weitgehend von denen der Farblacke überdeckt werden, bisweilen auch umgekehrt deren Charakteristika verunklären. Mischungen mit Rotpigmenten, v.a. aber wohl Mischungen verschiedener roter Farblacke miteinander, erschweren häufig die Identifizierung der einzelnen Bestandteile, was ein Grund für die hohe Anzahl an nicht bzw. nur unsicher interpretierbaren Spektren ist.

Krapplacke/Alizarinlacke

Krapp wurde als Farbmittel bereits seit der Antike genutzt. Unabhängig vom Farbton sind die Spektren der älteren Aluminiumlacke weitgehend identisch. Sie ähneln zwar im Kurvenverlauf den Spektren von Schildlausfarbmitteln (Kermes, Armenische Cochenille, Polnischer Wurzelkermes, Cochenille, Lac Dye), doch differieren – deutlich vor allem in der Ableitung zu erkennen – Minima, Maxima und Wendepunkte in typischer Weise um jeweils 5-15 nm (Abb. 12, Abb. 13). Damit lassen sich reine Krapplacke recht sicher von reinem Carmin unterscheiden. Krapplack wurde aber auch gerne mit dem weniger lichtechten, aber farbintensiveren Carmin „geschönt“. In diesem Fall überdecken sich beide Spektren, so dass sich beide Bestandteile nur

bedingt identifizieren lassen. Im 19. Jahrhundert wurden weitere Substrate für die Herstellung von Krapplacken eingeführt. Während natürlicher Krapp verschiedene Farbstoffe enthält, neben Alizarin vor allem Purpurin, konnten seit 1868 auch reine Alizarinlacke aus synthetisch gewonnenem Alizarin hergestellt werden. Die Farbspektren einiger dieser Krapplacke des 19. und 20. Jahrhunderts unterscheiden sich teilweise von den älteren Typen. Andererseits können je nach Herstellung auch Alizarinlacke dasselbe Spektrum aufweisen wie natürliche Krapplacke. Die Bezeichnung „Krapplack“ bei der Interpretation der Messungen schließt daher nicht zwingend die Verwendung eines synthetischen Alizarinlackes aus.

Cochenille/Echter Carmin

Echter Carmin wurde aus Cochenille seit dem 16. Jahrhundert hergestellt. Die Farbspektren (Abb. 13) ähneln zwar im Kurvenverlauf denen von Krapplack (Abb. 12), sind aber nicht identisch. Daher lässt sich reiner Carmin recht sicher von Krapplack unterscheiden. Bei Mischungen beider roter Farbmittel miteinander oder mit Blaupigmenten, v.a. Cobaltblau, ist die Identifizierung dagegen schwierig (vgl. oben, Krapplack).

Im 20. Jahrhundert wurden einige synthetische organische Rotfarbmittel erfunden, deren Spektrum mit dem des echten Carmin nahezu oder vollständig identisch ist. Das gilt z.B. für das Anthrachinonderivat Helioechtrosa, das mindestens seit ca. 1928 auf dem Markt war [Wagner 1928]. Für die untersuchten Gemälde kommt dieses Farbmittel allerdings aus Zeitgründen nicht in Betracht.

Synthetische rote Farblacke

Seit dem mittleren 19. Jahrhundert wurden auch synthetische organische Rotfarbstoffe hergestellt (Anilinfarbstoffe), zunächst für die Textilfärbung. Die meisten dauerhaften synthetischen Farblacke kamen aber wohl erst seit dem frühen 20. Jahrhundert auf den Markt. [Kühn 1984]. Gerade auf dem

Gebiet der roten Farben existieren eine Vielzahl von Farbstoffen, Farblacken und Pigmentfarbstoffen. Diese Farbmittel lassen sich mit Hilfe der Vis-Spektrometrie nur bedingt identifizieren, da mehrfach verschiedene Verbindungen identische oder extrem ähnliche Spektren aufweisen.

Gelbpigmente

Für die Identifizierung von Gelbpigmenten des 19. und 20. Jahrhunderts ist die Vis-Spektroskopie nur sehr eingeschränkt geeignet. Eindeutige Spektren weist nur Eisenoxidgelb/Gelbocker auf. Relativ gut von anderen Gelbpigmenten zu unterscheiden sind ferner Bariumchromat (gelber Ultramarin) und Neapelgelb, sofern es sich um reine Pigmente handelt. Gelbpigmente wurden jedoch auch als industrielle

Mischungen vertrieben, was im Handelsnamen nicht immer deutlich wird. Chromgelb, Cadmiumgelb und Hansa gelb können in unterschiedlichen Farbtönen hergestellt werden. Die jeweiligen Spektren von zitronengelbem oder von dunkelgelbem Chromgelb, Cadmiumgelb bzw. Hansa gelb ähneln einander so sehr, dass eine eindeutige Unterscheidung nicht möglich ist.

Bariumchromat

Bariumchromat war als Barytgelb oder gelber Ultramarin seit dem mittleren 19. Jahrhundert im Handel [Kühn, Curran 1986]. Es unterscheidet sich durch sein Spektrum recht eindeutig von anderen Gelb-

pigmenten, so dass es als unvermisches Pigment relativ gut zu identifizieren ist. In den untersuchten Gemälden konnte es jedoch nur zweimal nachgewiesen werden (Abb. 14).

Cadmiumgelb

Cadmiumgelb (Cadmiumsulfid) kann in verschiedenen Farbtönen zwischen zitronengelb und hellorange hergestellt werden. Der Farbton ist dabei abhängig von der Partikelgröße und der Kristallstruktur. Auch die Spektren unterscheiden sich je nach Farbton. Allerdings entsprechen die Farbkur-

ven denen von farblich ähnlichen Typen des Chromgelb und des Hansangelb (Abb. 15). Daher ist eine sichere Identifizierung von Cadmiumgelb mittels Vis-Spektroskopie nicht möglich (vgl. auch oben Cadmiumorange/Cadmiumrot).

Chromgelb

Chromgelb, Chromorange und Chromrot sind Bleichromate wechselnder Zusammensetzung und Kristallform. Die Farbtöne variieren zwischen zitronengelb, orange und dunkelrot. Gelbe, orangefarbene und rote Chrompigmente wurden seit dem frühen 19. Jahrhundert hergestellt. [Kühn, Curran 1986].

Die farblich verschiedenen Bleichromate unterscheiden sich auch in ihren Farbspektren. Dabei sind die Spektren der gelben Chromgelbtypen sehr ähnlich denen von gelben Cadmiumgelbtypen sowie von

verschiedenen Varianten des Hansangelb. Mit der Vis-Spektroskopie lässt sich Chromgelb daher nicht eindeutig identifizieren; bei Gemälden des 19. Jahrhunderts ist immer auch Cadmiumgelb möglich (Abb. 15), im 20. Jahrhundert auch Hansangelb. Bei Grünmischungen aus Preußisch Blau und einem Gelbpigment ist vermutlich immer das preiswertere Chromgelb dem Cadmiumgelb vorgezogen worden. Als industrielle Mischung war dieses Grün u.a. unter dem Namen „Chromgrün“ im Handel.

Eisenoxidgelb

Gelbe und braungelbe Eisenoxide kommen in der Natur als Gelbocker vielfach vor. Seit dem frühen 19. Jahrhundert werden Eisenoxidpigmente auch künstlich hergestellt. Mit der Vis-Spektroskopie lassen sich die natürlichen und künstlichen Farbmittel nicht unterscheiden, da sie chemisch identisch sind und daher gleiche Kurven aufweisen. „Eisenoxidgelb“ versteht sich daher hier immer als Oberbegriff

für das künstliche wie das natürliche Pigment. Die Spektren von Eisenoxidgelb variieren je nach Farbton (gelb oder bräunlich), unterscheiden jedoch in jedem Fall eindeutig von denen anderer gelber und brauner Pigmente (Abb. 16). Auch in Mischungen lässt sich Eisenoxidgelb meist noch recht eindeutig identifizieren.

Hansangelb

Der unter dem Namen Hansangelb vertriebene Azofarbstoff war seit ca. 1909 im Handel. Er konnte in verschiedenen Farbtönen zwischen zitronengelb und ockergelb hergestellt werden [Fritsch 2006]. Die farblich verschiedenen Hansangelblacke unterscheiden sich auch in ihren Farbspektren, sind allerdings sehr ähnlich den jeweils farblich

entsprechenden Typen von Chrom- und Cadmiumgelb. Daher lassen sie sich nicht eindeutig mit der Vis-Spektroskopie identifizieren. Bei den meisten der untersuchten Gemälde kommt Hansangelb allerdings ohnehin nicht in Frage, da sie vor der Erfindung des Farbstoffes entstanden.

Neapelgelb

Neapelgelb (Bleiantimonoxid) wurde seit dem 16. Jahrhundert als Pigment verwendet. Das Farbspektrum unterscheidet sich durch seinen flachen Anstieg und die Position des Wendepunktes deutlich von anderen Gelbpigmenten. Unvermischt kann das Pigment daher mittels Vis-Spektrometrie

recht eindeutig identifiziert werden. In Mischungen – vor allem mit anderen Gelbpigmenten, aber auch mit Blau oder Grün – jedoch werden diese Charakteristika leicht von den übrigen Kurven überlagert, so dass eine Unterscheidung von anderen Gelbpigmenten schwierig bis unmöglich wird.

Zinkgelb

Zinkgelb (Doppelsalz aus Zink- und Kaliumchromat) war seit dem mittleren 19. Jahrhundert als Pigment im Handel [Kühn, Curran 1986]. Das Farbspektrum unterscheidet sich von dem der hellen Chromgelb- und Cadmiumgelbsorten und weiterer Gelbpigmente. Daher ist Zinkgelb als reine Farbe mit einiger Wahrscheinlichkeit in der Vis-Spektroskopie erkennbar. Deutlich schwieriger wird es bei Mischungen. Zinkgelb wurde hauptsächlich in

Mischung mit Preußisch Blau als Zinkgrün verwendet. Hier ist es aber nur noch bedingt von anderen Gelbpigmenten zu unterscheiden, z.B. von Barytgelb, Neapelgelb oder vor allem von Chromgelb, das ebenso mit Preußisch Blau zu „Chromgrün“ verkollet wurde. Ähnlich ist Zinkgelb auch als gelbe Abtönung von Chromoxidhydratgrün nur sehr unsicher zu identifizieren.

Grünpigmente

Auch für die Identifizierung von Grünpigmenten ist die Vis-Spektroskopie nur eingeschränkt geeignet. Einzig die Spektren von Chromoxidhydratgrün und Chromoxidgrün sind so signifikant, dass sie immer – weitgehend auch in Mischungen – eindeutig zu identifizieren sind. Weit verbreitet waren jedoch in der Malerei auch Mischpigmente aus Blau und Gelb mit Preußisch Blau als Blaupigment und v.a.

Chrom- und Zinkgelb als Gelbpigmenten. Diese beiden Mischungen sind mittels Vis-Spektroskopie nur bedingt zu unterscheiden. Problematisch ist auch die Unterscheidung dieser Blau-Gelb-Mischungen von mit viel Weiß oder mit Gelb ausgemischten Kupfergrünpigmenten. Die grünen Kupferpigmente schließlich können untereinander mit der Vis-Spektroskopie nicht differenziert werden.

Chromoxidhydratgrün/Chromoxidgrün

Chromoxidgrün (Cr_2O_3) und Chromoxidhydratgrün ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) waren seit dem 2. Viertel des 19. Jahrhunderts bzw. seit ca. 1860 als Pigmente im Handel. (Kühn 1984). Beide weisen überaus charakteristische Farbspektren auf, die nicht nur eine eindeutige Unterscheidung von anderen Grünpigmenten erlaubt, sondern auch der beiden Chromoxidpigmente untereinander. Besonders in der Ableitung sind einige typische Banden von Chromoxidhydrat auch in Mischungen noch sehr gut sichtbar, so dass selbst relativ geringe Anteile des Pigmentes noch erkennbar bleiben (Abb. 17). Dagegen überlagert das Spektrum die Kurven anderer Farbmittel sehr stark, so dass diese oft nicht mehr identifizierbar sind. Dies gilt vor allem für Gelbpigmente, die den

Quellen zufolge häufig dem Chromoxidhydrat beigemischt wurden [z.B. Wagner 1928], in den Spektren aber oft nicht oder nur schlecht erkennbar sind. Davon zu unterscheiden ist Chromgrün, das als Handelsname zumeist industriell vorgefertigte Mischfarben aus Chromgelb und Preußisch Blau bezeichnet. In den Farbspektren lassen sich zwar die Einzelanteile unterscheiden, ob der Maler jedoch ein Fertigprodukt verwendet hat oder selbst auf der Palette Blau und Gelb gemischt hat, lässt sich allein aufgrund des Spektrums nicht entscheiden (Abb. 18). Bei der Auflistung der Farbmittel in den Bilddokumenten findet sich entsprechend nicht der Begriff Chromgrün, die Befunde für grüne Mischungen sind auf die jeweiligen Einzelpigmente verteilt.

Kupfergrünpigmente

Auch im 19. und 20. Jahrhundert wurden Kupfergrünpigmente noch viel verwendet. Vor allem das seit 1814 in Fabrikmaßstab produzierte Schweinfurter Grün (Kupferacetoarsenat) wird in der Literatur und auch in den Quellen immer wieder genannt. Daneben waren jedoch auch noch weitere Kupferverbindungen auf dem Markt, z.B. andere Kupferarsenate, basisches Kupferchlorid oder Kupfersulfate. Die Farbspektren der verschiedenen grünen Kupfer-

verbindungen unterscheiden sich nicht signifikant genug, um sie mit dieser Methode zu identifizieren. Die Spektren von Kupfergrünpigmenten, denen gar kein oder nur wenig Gelbpigment beigemischt wurde, weichen allerdings von denen der Mischgrüne aus Preußisch Blau und Gelbpigmenten recht deutlich ab, so dass die Kupfergrünpigmente in diesem Fall zumindest als Materialgruppe farbspektrometrisch erkennbar sind.

Mischgrüne

Neben echten Grünpigmenten wurden im 19. und 20. Jahrhundert vielfach grüne Mischfarben aus Preußisch Blau und einem Gelbpigment verwendet, vor allem mit Chromgelb (Chromgrün) oder Zinkgelb (Zinkgrün). Die Spektren der Mischgrüne unterscheiden sich im allgemeinen recht gut von denen der Kupfergrünpigmente, bei höheren Weißanteilen oder wenn das Kupfergrünpigment mit einem Gelbpigment ausgemischt ist, sind beide Materialgruppen jedoch nicht mehr immer eindeutig zu differenzieren.

Die in den Mischgrünfarben verwendeten Gelbpigmente sind farbspektrometrisch nur sehr bedingt zu identifizieren. Am besten ist bei recht hohem Gelbanteil das Zinkgelb erkennbar, Chromgelb kann oft vermutet werden (Abb. 18), da Cadmiumgelb – das ein ähnliches Spektrum aufweist – den Quellen zufolge zu teuer war, um in derartigen Mischungen verarbeitet zu werden. Ein positiver Beweis ist dies natürlich nicht. Auch lassen sich weitere Gelbpigmente nicht mit hinreichender Sicherheit ausschließen.

Resumé

Die Vis-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode, mit der relativ zügig alle Farben eines Gemäldes gemessen werden können. Damit eignet sie sich hervorragend für Voruntersuchungen, auf deren Basis über weitere, gegebenenfalls invasive Methoden entschieden werden kann. Einige Farbmittel können bereits mit der Vis-Spektroskopie sicher bzw. mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit bestimmt werden. Dies sind (bezüglich der Farbmittel des 19. Jahrhunderts) Kobaltblau, Coelinblau (Coeruleum), Smalte, Ultramarin, Kobaltviolett (verschiedene Typen), Eisenoxidgelb, Chromoxidgrün und Chromoxidhydratgrün. Mit einiger Wahrscheinlichkeit können zudem als reine, unvermischte Farben Ultramarinviolett, Preußisch Blau, Mennige,

Zinnober, Eisenoxidrot, Krapplack und echter Carmin identifiziert werden. Durch die Entwicklung neuer, vor allem organischer synthetischer Farbmittel sind in Gemälden des 20. Jahrhunderts Zinnober, Mennige, Krapplack und Carmin, teilweise auch Ultramarin nicht mehr sicher identifizierbar. Demgegenüber sind gerade die organischen Farbmittel in älterer Malerei (vor dem 19. Jahrhundert) mit der Vis-Spektroskopie oft eindeutiger zu bestimmen als mit invasiven Methoden. Für Gelbpigmente sowie – mit Ausnahme der Chromoxide – auch für Grünpigmente ist die Vis-Spektroskopie nur für eine erste, grobe Klassifizierung geeignet.

Literatur

Zur Methode:

- Robert Fuchs: Zerstörungsfreie Untersuchungen an mittelalterlicher Buchmalerei – eine wissenschaftliche Herausforderung. In: Tagungsband zum Symposium für Zerstörungsfreie Prüfung von Kunstwerken, 19./20. November 1987 (Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e.V., Berichtsband 13). Berlin 1988, S. 120-127
- Robert Fuchs, Doris Oltrogge: Das Auge des Restaurators und das Auge des Naturwissenschaftlers. Untersuchungen an einer Stuttgarter Handschrift. In: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 4.1, Worms 1990, S. 90-106

Zu einzelnen Farbmitteln:

- **Berrie 1997**
Barbara Berrie: Prussian Blue. In: Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Bd. 3. Hrsg. von Elisabeth West FitzHugh. Washington – New York – Oxford 1997, S. 191-217
- **Corbeil et al. 2002**
Marie-Claude Corbeil, Jean-Pierre Charland, Elizabeth A. Moffatt: The Characterization of Cobalt Violet Pigments. In: Studies in Conservation 47, 2002, S. 237-249
- **Fiedler, Bayard 1986**
Inge Fiedler, Michael A. Bayard: Cadmium Yellows, Oranges and Reds. In: Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Bd. 1. Hrsg. von Robert Feller. Washington 1986, S. 65-108
- **Fritsch 2006**
Annette Fritsch: Hansapigmente. Werkstoffgeschichte, Werkstofftechnologie und Analytik. Diplomarb. Hochschule der Künste Bern 2006
- **Kühn 1984**
Hermann Kühn: Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel. In: Hermann Kühn, Heinz Roosen-Runge, Rolf E. Straub, Manfred Koller: Farbmittel, Buchmalerei, Tafel- und Leinwandmalerei. (Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Bd. 1). Stuttgart 1984, S. 7-54
- **Kühn, Curran 1986**
Hermann Kühn, Mary Curran: Chrome Yellow and Other Chromate Pigments. In: Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Bd. 1. Hrsg. von Robert Feller. Washington 1986, S. 187-217
- **Plesters 1993**
Joyce Plesters: Ultramarine Blue, Natural and Artificial. In: Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Bd. 2. Hrsg. von Ashok Roy. 2. Aufl. Washington – New York – Oxford 1993, S. 37-65

Quellen / Referenzen

- **Wagner 1928**
Hans Wagner: Die Körperfarben. (Chemie in Einzeldarstellungen. Hrsg. von J. Schmidt. Bd. 13). Stuttgart 1928
- **Schallfarben**
Lothar Schall (1924-73), produzierte Farbmittel für Künstler. Muster in der Sammlung des CICS
- **Kremerpigmente**
Kremerpigmente, Aichstetten

Kurzvita Doris Oltrogge

Studium der Kunstgeschichte und Archäologie in Göttingen und Bonn

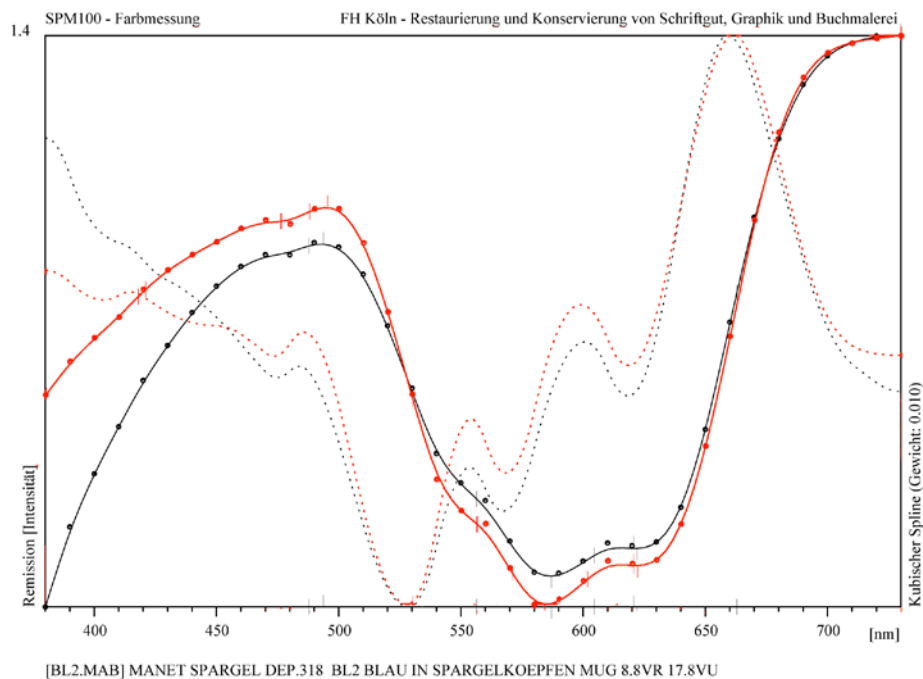
Promotion über die „Illustrationszyklen der Histoire ancienne, 1250-1400“

1987 bis 1992 wissenschaftliche Mitarbeiterin der Forschungsstelle für Technik mittelalterlicher Buchmalerei, Göttingen

seit 1992 tätig im Labor für zerstörungsfreie Prüfung / Restaurierung und Konservierung von Schriftgut, Graphik und Buchmalerei im CICS (Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft, FH Köln)

Forschungen zur Technik mittelalterlicher Buchmalerei, zu Geschichte, Herstellung und zerstörungsfreier Untersuchung von Farbmitteln, Aufbau einer Internet-Datenbank kunsttechnologischer Quellen des Mittelalters und der frühen Neuzeit

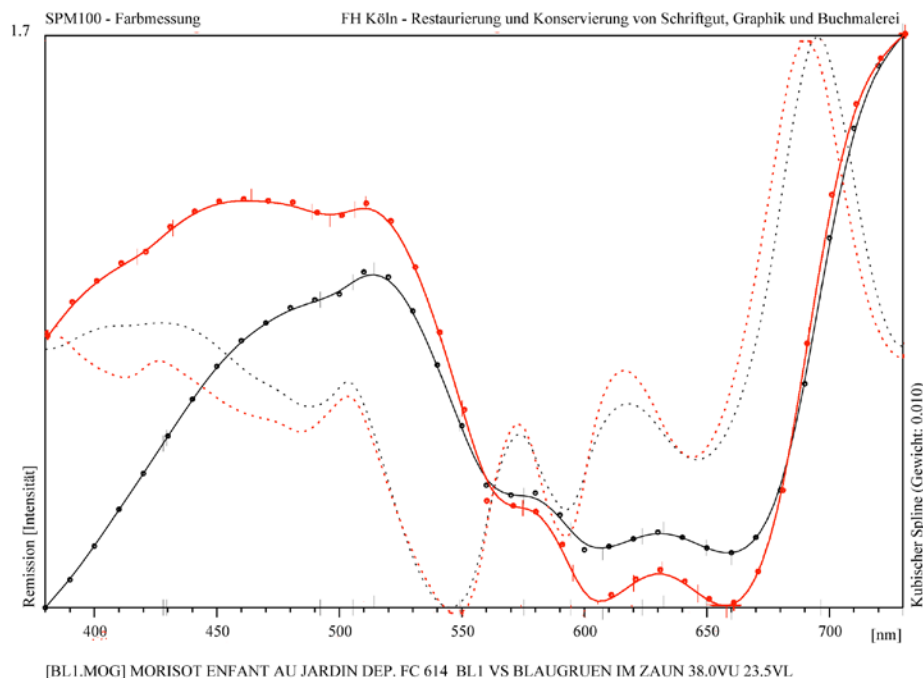
Dr. Doris Oltrogge, Restaurierung und Konservierung von Schriftgut, Graphik und Buchmalerei, Ubierring 40, D-50678 Köln, Tel: 0049-221-8275-3186, Fax: 0049-221-8275-7-3186, email: doris.oltrogge@fh-koeln.de



Lab-Werte (gemessen am: 14.6.2006)
 L = 31.272, a = -4.155, b = -11.680

Abb. 1
 Manet
Spargel-Stilleben
 1880, WRM Dep. 318

Blau in den Spargelköpfen. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht nahezu exakt dem Referenzspektrum (rot) von Cobaltblau (Cobaltaluminat).



Lab-Werte (gemessen am: 17.7.2006)
 L = 22.674, a = -11.832, b = -3.690

Abb. 2
 Morisot
Kind zwischen Stockrosen
 1881, WRM Dep. FC 614

Blaugrün im Zaun. Die gemessene Kurve (schwarz) unterscheidet sich nur durch den etwas steileren Anstieg von dem Referenzspektrum (rot) von Coeruleum (Coeruleum). Dies könnte durch eine geringfügig abweichende Zusammensetzung des Mischoxids aus Cobalt- und Zinnoxid bedingt sein.

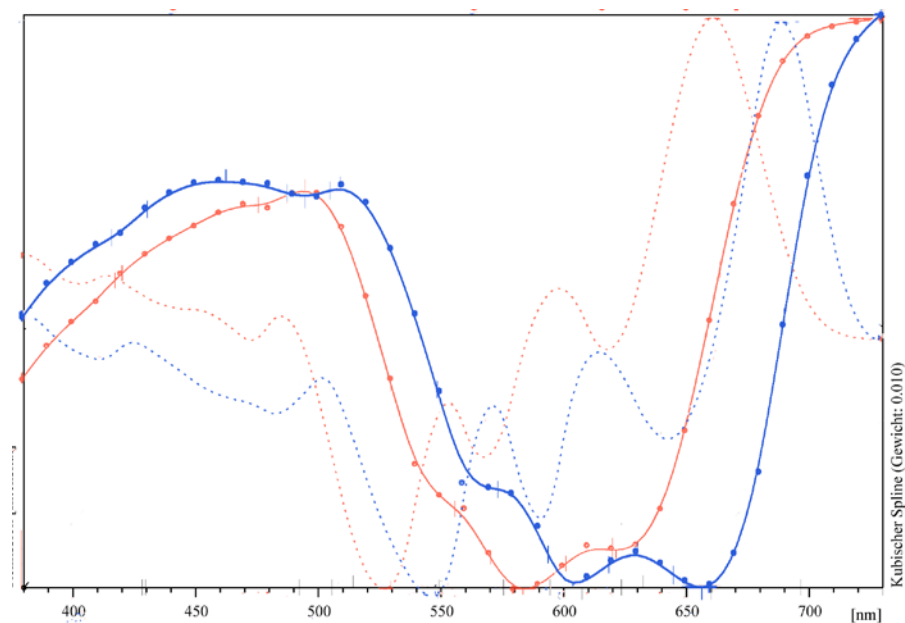


Abb. 2a

Das Spektrum von Coelinblau (Coreuleum) (blau) ähnelt zwar dem von Cobaltblau (rot), die Minima und Maxima der Messkurve (durchgezogene Linie) und der Ableitung (gestrichelte Linie) sind jedoch charakteristisch um ca. 10-20 nm verschoben.

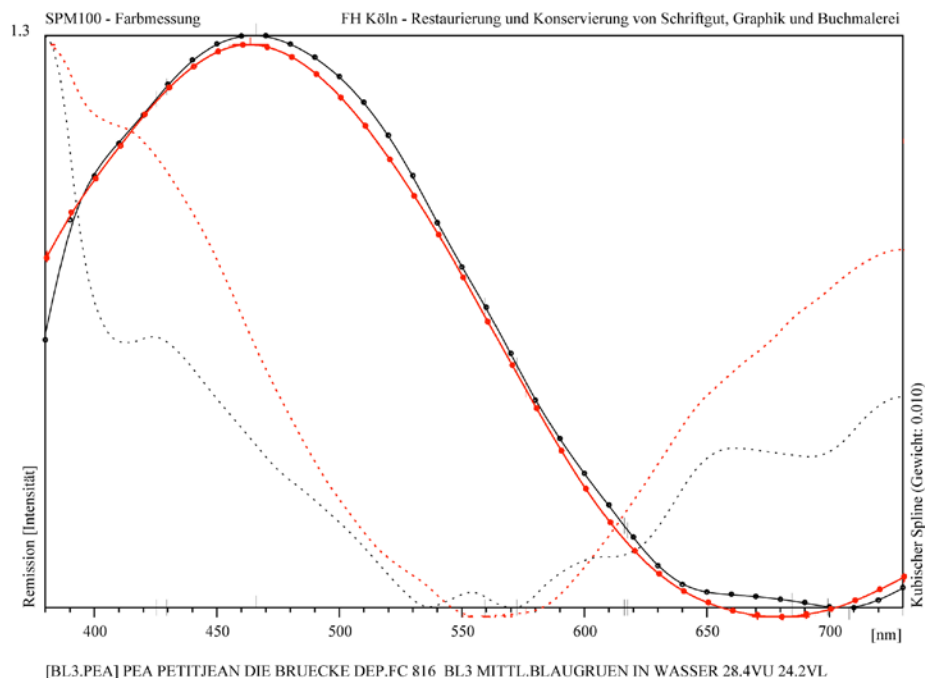
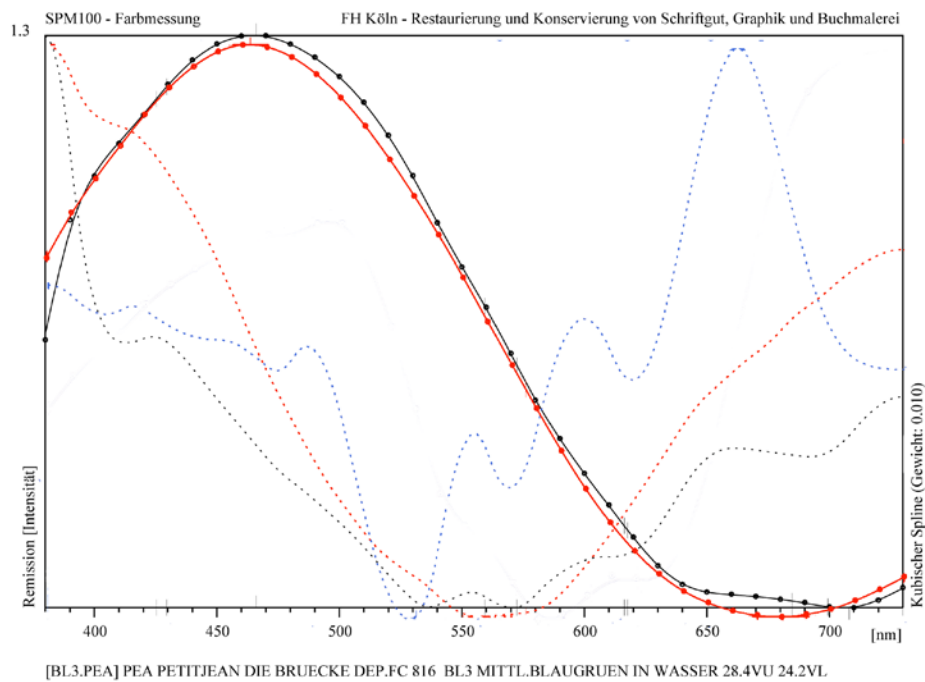


Abb. 3

Petitjean
Die Brücke
ca. 1890, WRM Dep. 816

Blau in der Spiegelung des Hauses links. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht sehr gut dem Referenzspektrum (rot) von Preußisch Blau. Die Ableitung (gestrichelte Kurve) weist dagegen deutlich mehr Banden auf. Diese entsprechen weitgehend den charakteristischen Ableitungsbanden von Cobaltblau (Abb. 3a, blaue gestrichelte Linie). Dem Preußisch Blau ist also etwas Cobaltblau zugemischt worden.

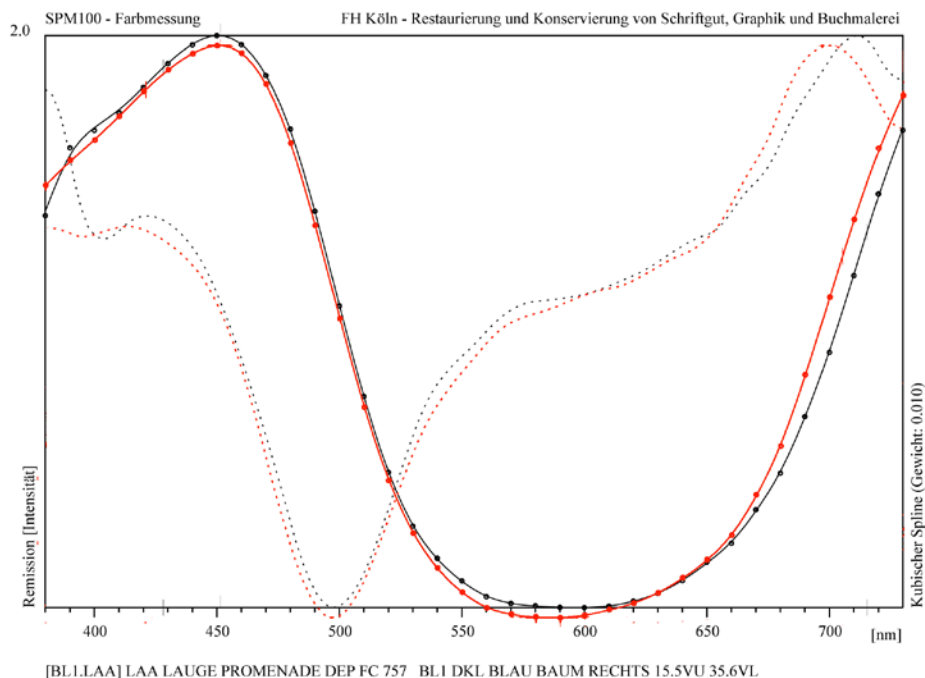
Lab-Werte (gemessen am: 24.10.2006)
L = 42.087, a = -11.489, b = -21.426



Lab-Werte (gemessen am: 24.10.2006)
 L = 42.087, a = -11.489, b = -21.426

Abb. 3a
 Petitjean
Die Brücke
 ca. 1890, WRM Dep. 816

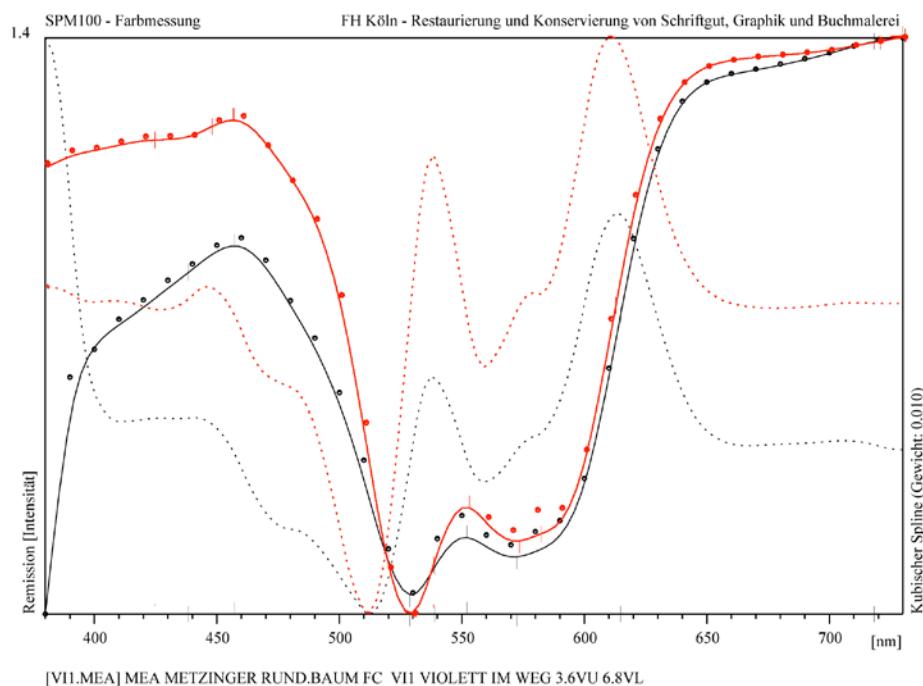
Blau in der Spiegelung des Hauses links. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht sehr gut dem Referenzspektrum (rot) von Preußisch Blau. Die Ableitung (gestrichelte Kurve) weist dagegen deutlich mehr Banden auf. Diese entsprechen weitgehend den charakteristischen Ableitungsbanden von Kobaltblau (blaue gestrichelte Linie). Dem Preußisch Blau ist also etwas Kobaltblau zugemischt worden.



Lab-Werte (gemessen am: 23.6.2006)
 L = 12.768, a = 21.292, b = -37.680

Abb. 4
 Laugé
Promenade am Flussufer
 1888, WRM Dep. FC 757

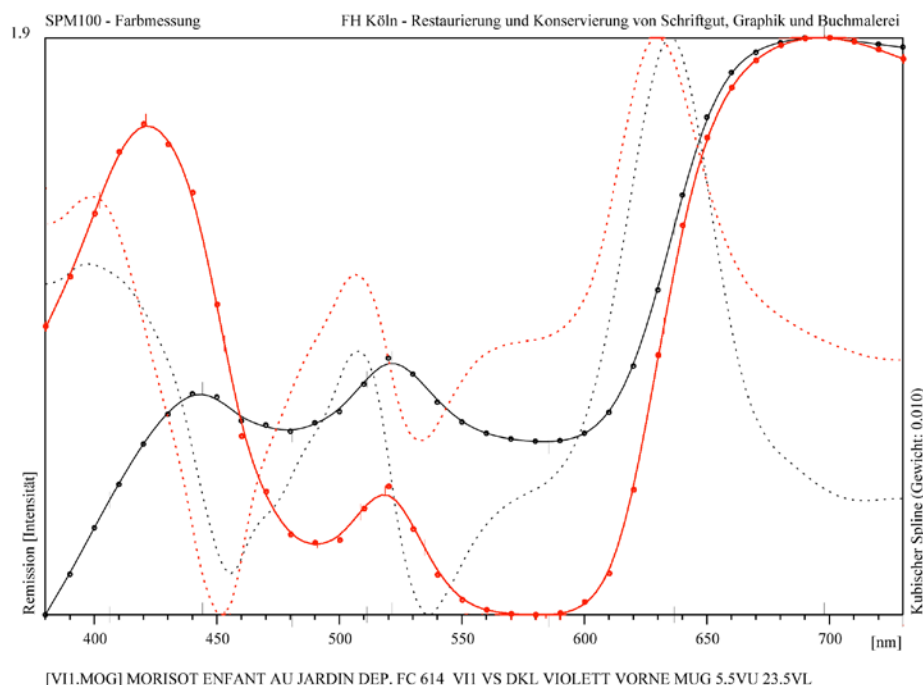
Dunkles Blau im rechten Baum. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht sehr gut dem Referenzspektrum von ölgebundenem Ultramarin (rot).



Lab-Werte (gemessen am: 12.10.2006)
 L = 32.335, a = 26.475, b = -17.497

Abb. 5
 Metzinger
Landschaft mit rundem Baum
 ca. 1906 WRM Dep. 847

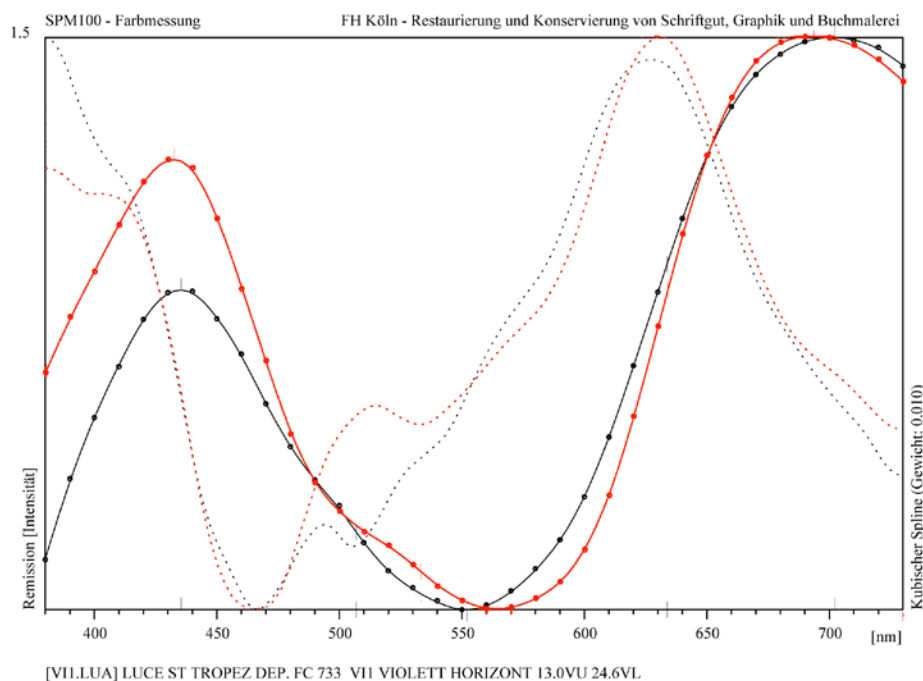
Violett im Weg. Die gemessene Kurve (schwarz) und die Ableitung (gestrichelt schwarz) entsprechen fast exakt dem Referenzspektrum des Cobaltvioletts (Cobaltarsenat) aus den Mustern von Wagner 1928, Taf. nach S. 128 (rot). Der gegenüber der Referenz steilere Anstieg der Kurve dürfte durch die Beimischung von Zinkweiß bedingt sein.



Lab-Werte (gemessen am: 17.7.2006)
 L = 20.872, a = 5.220, b = 1.801

Abb. 6
 Morisot
Kind zwischen Stockrosen
 1881, WRM Dep. FC 614

Violett im Vordergrund. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht weitgehend dem Referenzspektrum eines Cobaltvioletts aus der Produktion von Schallfarben (rot). Vermutlich handelt es sich um ein Cobaltphosphat, die Referenz wurde jedoch noch nicht genau chemisch charakterisiert.

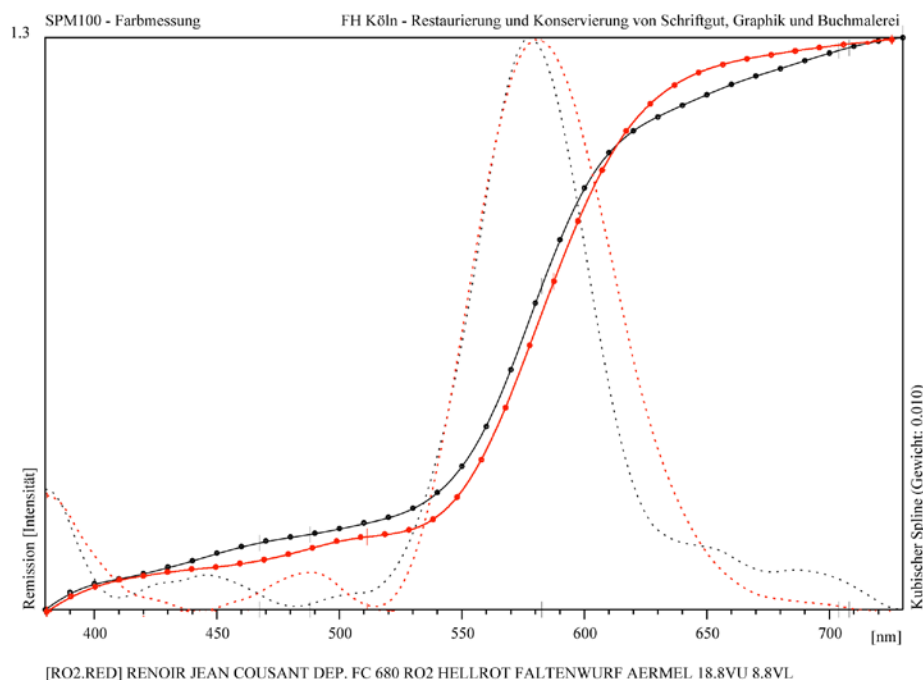


Lab-Werte (gemessen am: 18.7.2006)
 L = 23.598, a = 14.071, b = -9.648

Abb. 7

Luce
Saint-Tropez
 1892, WRM Dep. FC 733

Violett an der Horizontlinie. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht fast vollständig einem Referenzspektrum von Cobaltviolett (rot), das in einem Farbkasten des 19. Jahrhunderts gemessen wurde. Es handelt sich vermutlich um ein Cobaltphosphat, die Referenz wurde jedoch noch nicht genau chemisch charakterisiert. Geringfügige Unterschiede von der Referenz, v.a. die Ableitungsbande zwischen 480 und 510 nm sind durch mitgemessenes Cobaltblau bedingt.

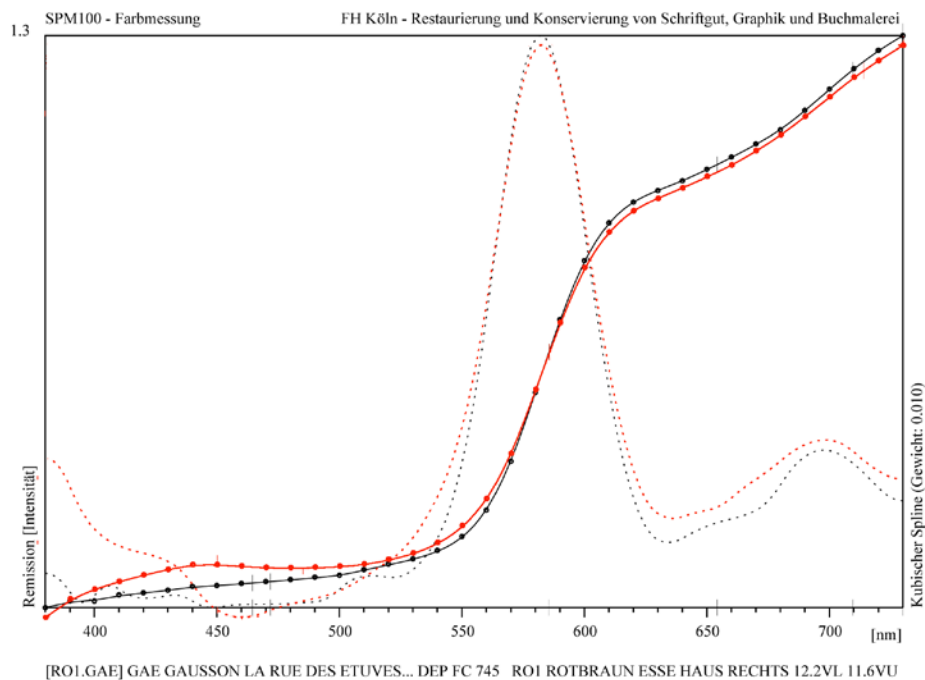


Lab-Werte (gemessen am: 10.7.2006)
 L = 43.248, a = 30.679, b = 24.781

Abb. 8

Renoir
Jean Renoir nährend
 1900, WRM Dep. FC 680

Rote Falte im Ärmel. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht recht genau der von Chromrot (rot). Der Kurvenverlauf dieses Pigmentes ähnelt dem von Mennige (Abb. 10) und Zinnober (Abb. 11), allerdings ist der Wendepunkt der drei Pigmente (gestrichelte Linie) jeweils an verschiedener Stelle. Der Wendepunkt von Chromrot entspricht dem von Eisenoxidrot (Abb. 9), ist aber üblicherweise breiter ausgeprägt.



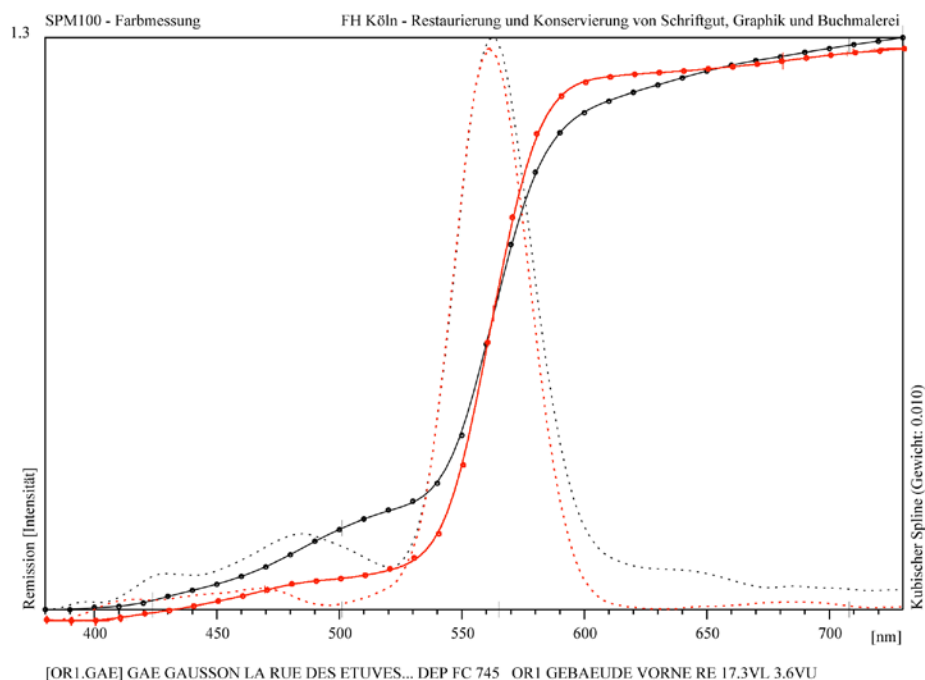
Lab-Werte (gemessen am: 4.4.2007)

L = 33.266, a = 17.663, b = 11.730

Abb. 9

Gausson
Die Rue des Étuves
 in Lagny- Sur-Marne
 ca. 1885, WRM Dep. FC 745

Esse im ersten Haus auf der linken Seite, Rot. Das Spektrum (schwarz) entspricht exakt dem von rotbraunen Eisenoxiden (rot).



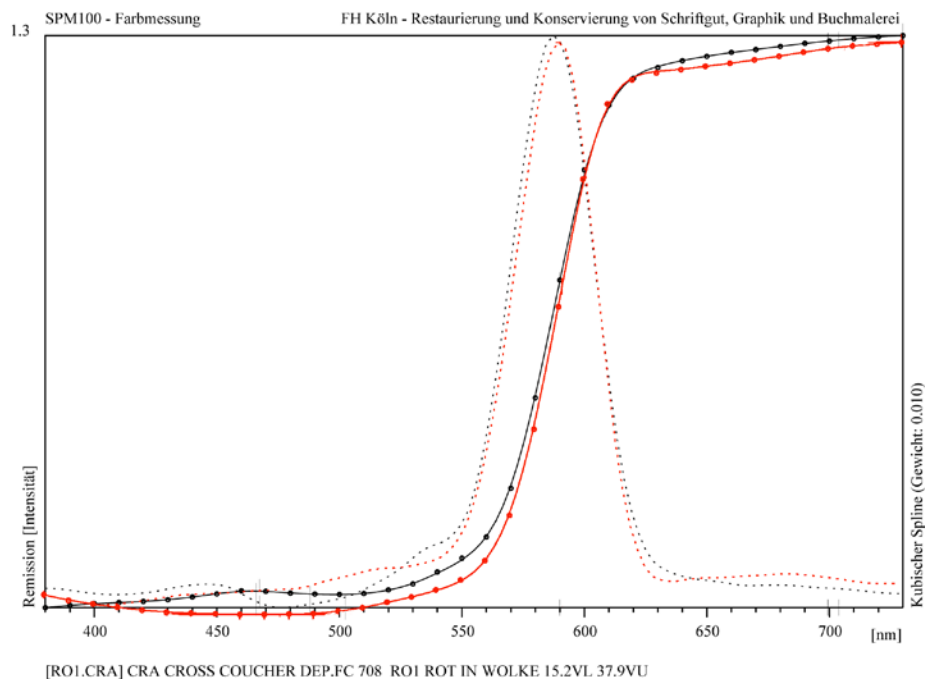
Lab-Werte (gemessen am: 4.4.2007)

L = 48.865, a = 32.431, b = 37.092

Abb. 10

Gausson
Die Rue des Étuves
 in Lagny- Sur-Marne
 ca. 1885, WRM Dep. FC 745

Kräftiges Orange in der Gebäudekante vorne rechts. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht fast exakt dem Spektrum von Mennige (rot). Der von der Referenz etwas abweichende Anstieg der Kurve zwischen 460 und 500 nm ist durch mitgemessene Gelbanteile bedingt.

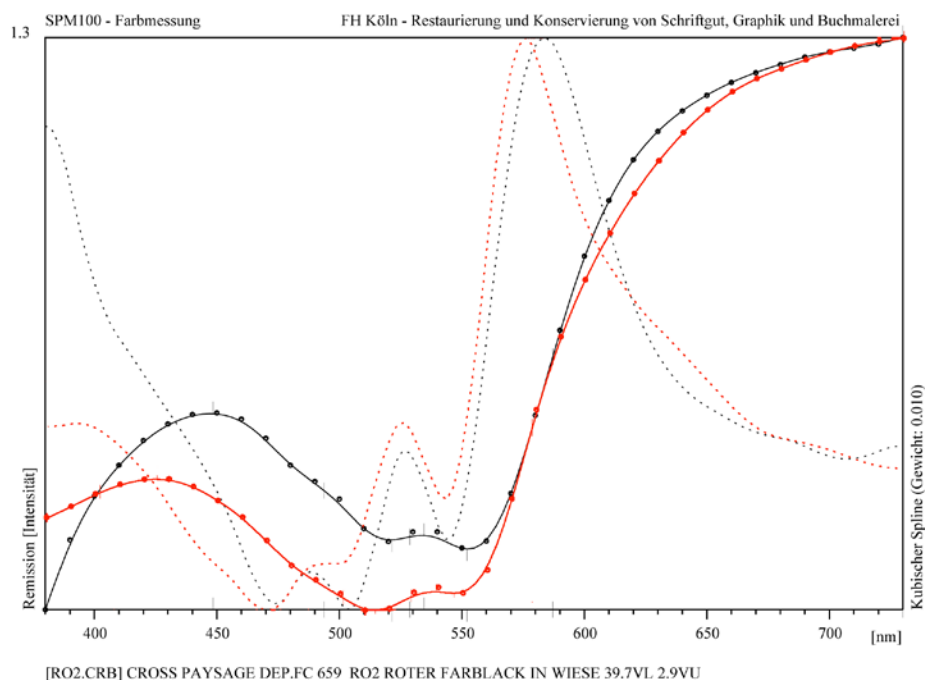


Lab-Werte (gemessen am: 9.1.2007)
 L = 43.121, a = 43.810, b = 27.086

Abb. 11

Cross
Sonnenuntergang über dem Meer
 1896, WRM Dep. FC 708

Rot im violetten Wolkenband. Die gemessene Kurve (schwarz) ist identisch mit dem Referenzspektrum von Zinnober (rot).

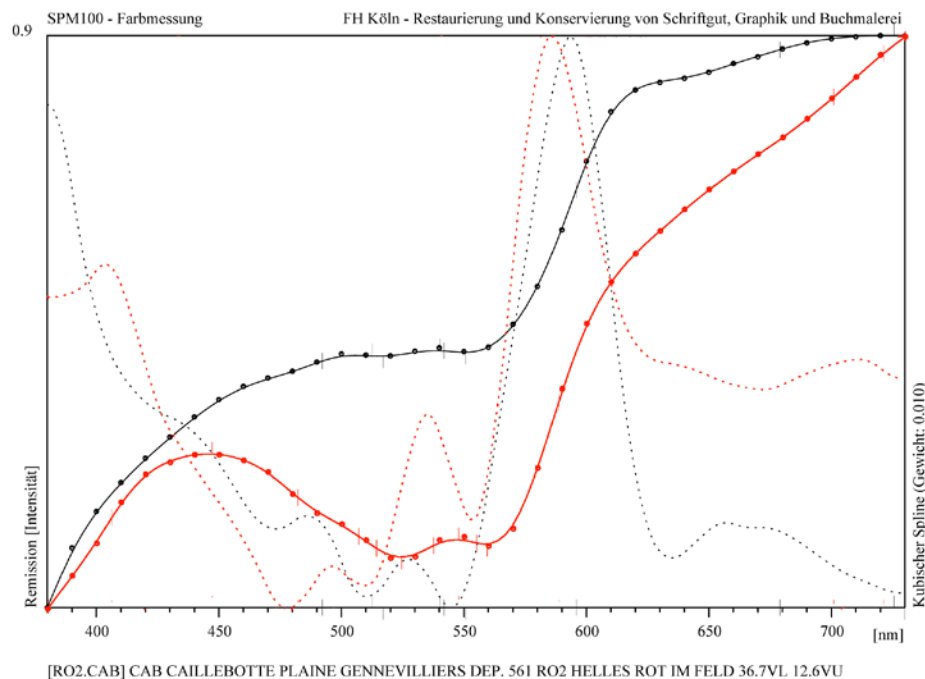


Lab-Werte (gemessen am: 16.1.2007)
 L = 44.533, a = 40.969, b = 5.965

Abb. 12:

Cross
Landschaft in der Provence
 1898, WRM Dep. FC 659

Roter Farblack in der Wiese an der Bildunterkante. Das gemessene Spektrum (schwarz) entspricht weitgehend dem von Krapplack (rot). Der breite Buckel bei 450 nm könnte durch eine Herstellungsvariante des Farblacks bedingt sein. Ob es sich um einen synthetischen Alizarinlack handelt oder einen aus der Pflanze gewonnenen Krapplack, lässt sich mit der Vis-Spektroskopie nicht entscheiden.

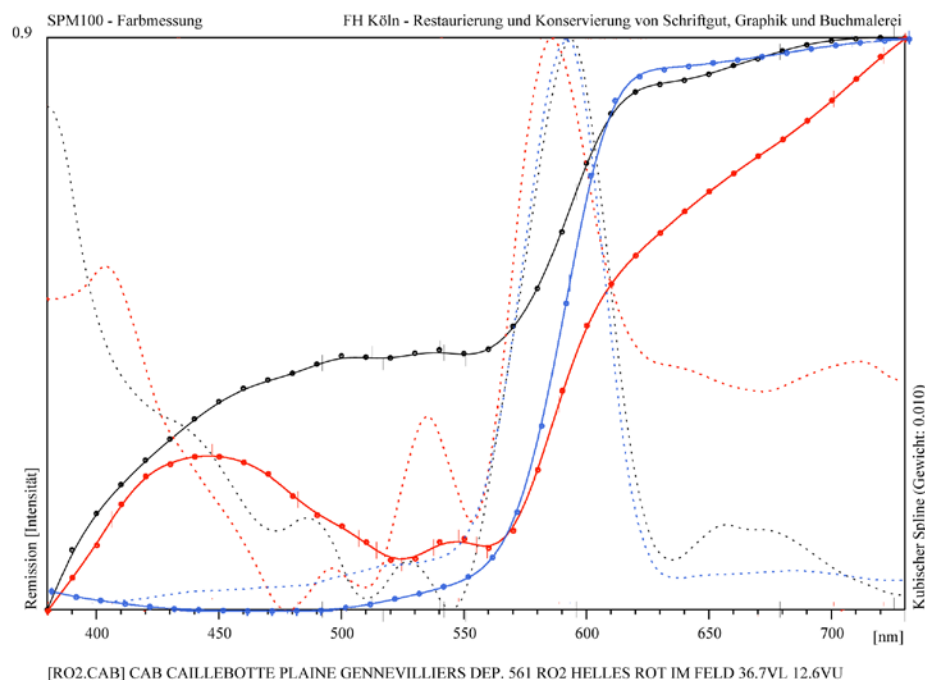


Lab-Werte (gemessen am: 23.4.2007)
L = 60.474, a = 14.317, b = 10.998

Abb. 13

Caillebotte
*Die Ebene von Gennevilliers,
gelbe Felder*
1884, WRM Dep. FC 561

Rot im Blumenfeld. Vor allem die Ableitung (gestrichelte Linie) zeigt die enge Übereinstimmung der gemessenen Kurve (schwarz) mit dem Referenzspektrum von Cochenillelack (rot). Die Abweichungen, der deutlich flachere Anstieg der Kurve ab 600 nm und der etwas verschobene Wendepunkt, sind durch die Beimischung von Zinnober bedingt (Abb. 13a: blaue Kurve).



Lab-Werte (gemessen am: 23.4.2007)
L = 60.474, a = 14.317, b = 10.998

Abb. 13a

Caillebotte
*Die Ebene von Gennevilliers,
gelbe Felder*
1884, WRM Dep. FC 561

Rot im Blumenfeld. Vor allem die Ableitung (gestrichelte Linie) zeigt die enge Übereinstimmung der gemessenen Kurve (schwarz) mit dem Referenzspektrum von Cochenillelack (rot). Die Abweichungen, der deutlich flachere Anstieg der Kurve ab 600 nm und der etwas verschobene Wendepunkt, sind durch die Beimischung von Zinnober bedingt (blaue Kurve).

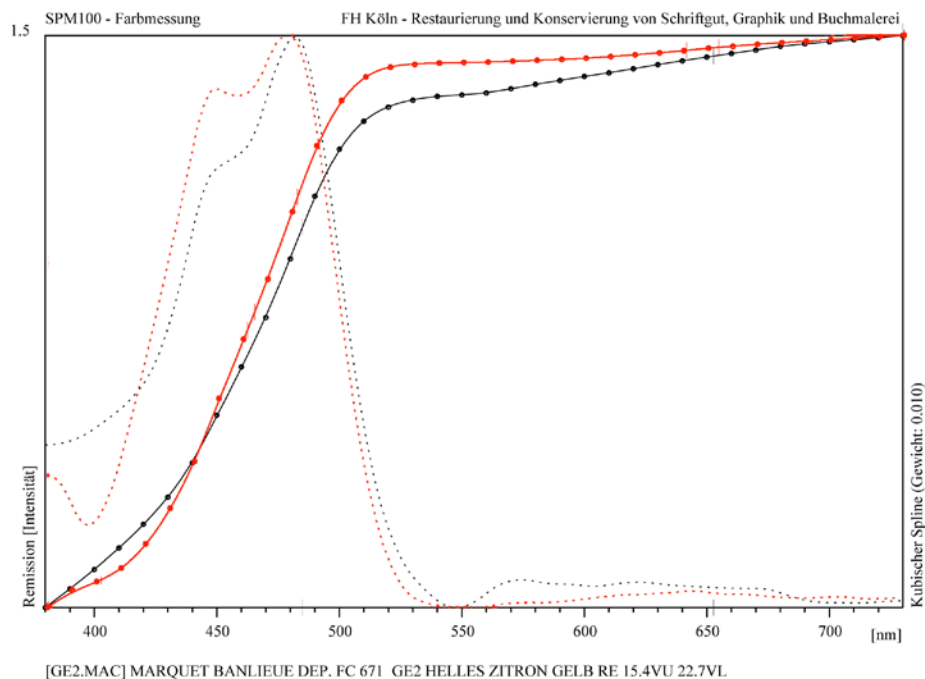


Abb. 14

Marquet
Vorort von Paris
1899, WRM Dep. FC 671

Zitronengelb in der Mitte. Das Spektrum (schwarz) ist nahezu identisch mit dem von Bariumchromat (rot).

Lab-Werte (gemessen am: 18.6.2006)
L = 72.618, a = -7.535, b = 53.330

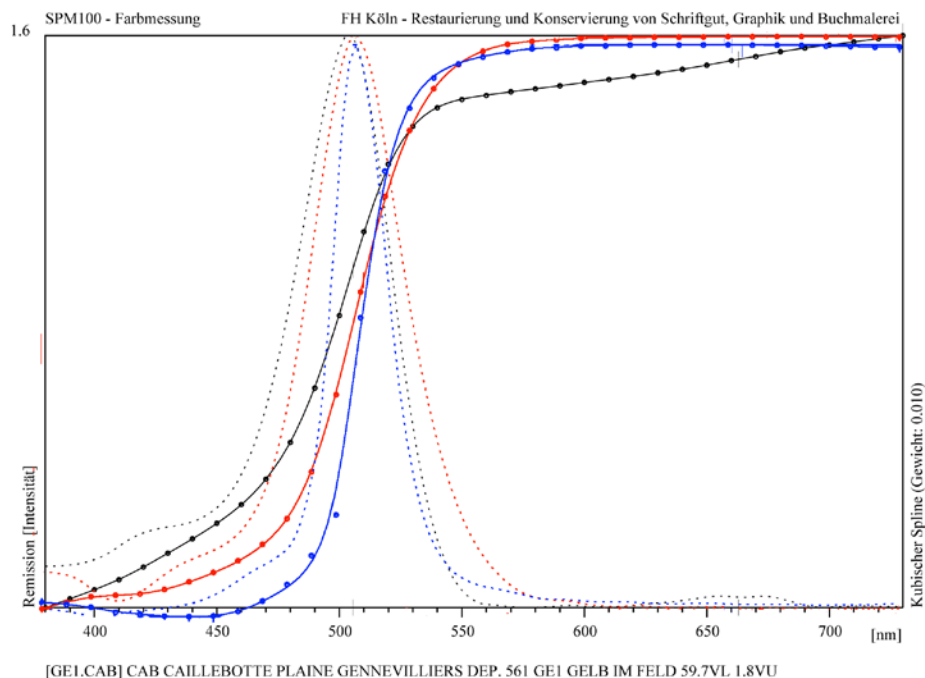


Abb. 15

Caillebotte
Die Ebene von Gennevilliers,
gelbe Felder
1884, WRM Dep. FC 561

Kräftiges Gelb am unteren Bildrand. Die gemessene Kurve (schwarz) weist bei 505 nm einen Wendepunkt auf, erkennbar nur in der Ableitung (gestrichelte Linie). Diese Charakteristika finden sich auch in den Spektren von kräftig gelben Typen von Chromgelb (rot) als auch von Cadmiumgelb (blau).

Lab-Werte (gemessen am: 23.4.2007)
L = 67.412, a = -0.557, b = 68.423

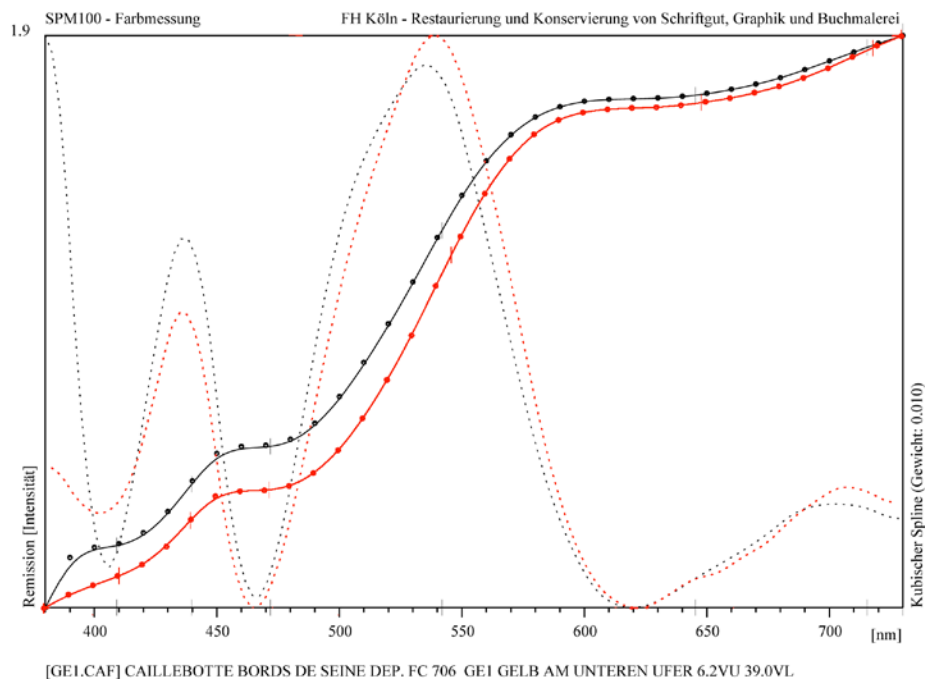


Abb. 16
Caillebotte
Ufer der Seine
1891, WRM Dep. FC 706

Warmes Gelb am vorderen Ufer. Das Spektrum (schwarz) entspricht exakt dem von gelben Eisenoxiden (rot).

Lab-Werte (gemessen am: 10.7.2006)
L = 45.120, a = 15.326, b = 43.044

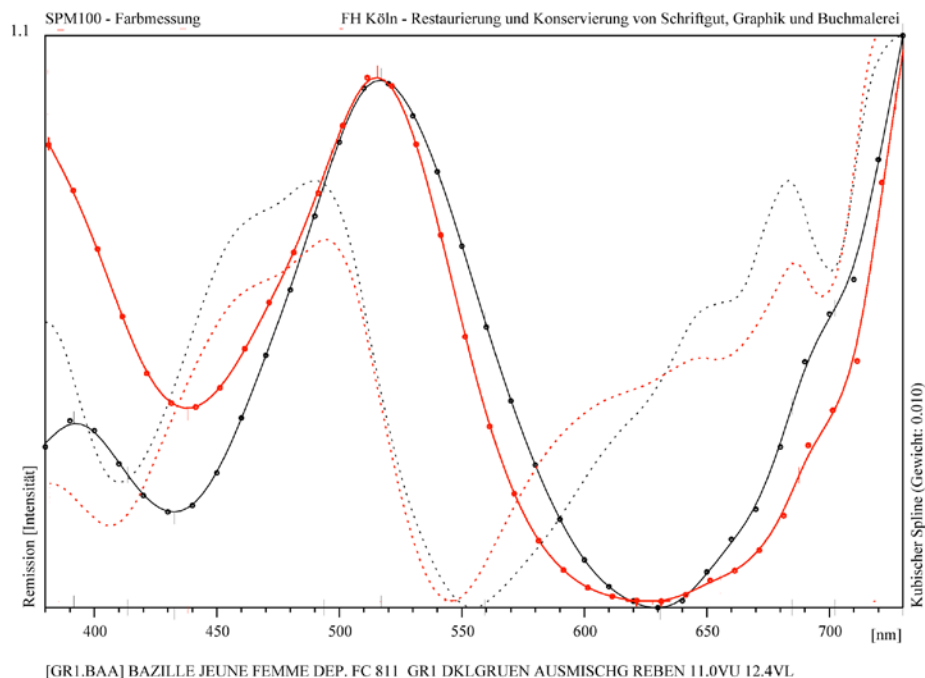
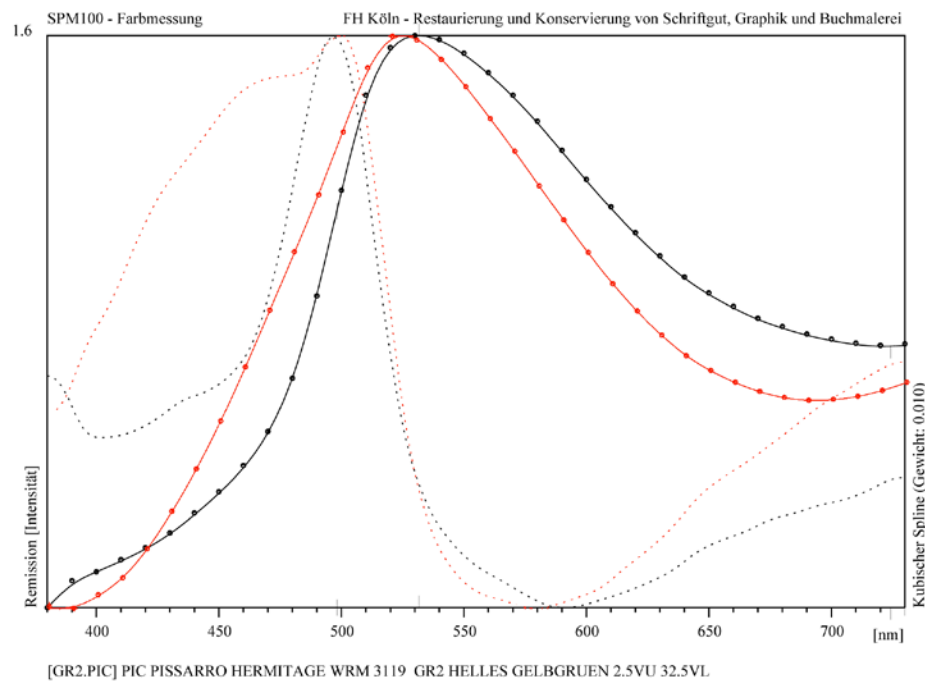


Abb. 17
Bazille
Junge Frau zwischen Weinstöcken
1869, WRM Dep. FC 811

Grün in den Rebenn. Die gemessene Kurve (schwarz) entspricht fast exakt dem Referenzspektrum von Chromoxidhydratgrün (rot). Geringe Unterschiede lassen sich durch mitgemessenes Cobaltblau erklären.

Lab-Werte (gemessen am: 10.7.2006)
L = 45.240, a = -25.234, b = 6.815



Lab-Werte (gemessen am: 15.6.2006)
 L = 36.345, a = -17.176, b = 23.606

Abb. 18
 Pissarro
L'Hermitage bei Pontoise
 1867, WRM 3119

Gelbgrün im Vordergrund.
 Das gemessene Spektrum
 (schwarz) ähnelt sehr stark
 einem Referenzspektrum von
 Chromgrün (rot). Die Ableitung
 (gestrichelte Linie) zeigt als
 Maximum den Wendepunkt
 des Chromgelbs auf.