

MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN DER PIGMENT- UND BINDEMITTELANALYSE AUF GRAPHISCHEN OBJEKTEN MIT DER METHODE DER ULTRAMIKROANALYSE

Hans-Peter Schramm

Hochschule für Bildende Künste Dresden, Güntzstrasse 34, DDR-8019 Dresden

Der Einsatz naturwissenschaftlicher Analysenverfahren zur Identifizierung historischer Malmaterialien hat sich in den letzten 50 Jahren unseres Jahrhunderts verstärkt. Für den Nachweis von Pigmenten, Farbstoffen und Bindemitteln wurden schon immer Nachweisverfahren mit hoher absoluter Empfindlichkeit ausgewählt, da man den bemalten bzw. polychromierten Kunstwerken nur visuell kaum in Erscheinung tretende Substanzmengen entnehmen darf. Es besteht die allgemeine Forderung, mit μg - bis ng -Mengen Untersuchungssubstanzen auszukommen. Die Erfassungsgrenzen der Analysenmethoden müssen sich daher im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-9} g bewegen.

In den letzten Jahrzehnten hat dies zum verstärkten Einsatz sogenannter instrumenteller Analysenverfahren geführt. Über die erfolgreiche Anwendung solcher Verfahren wie der Spektroskopie, der Röntgenfeinstrukturanalyse oder Mikrosonde zur Identifizierung von Pigmenten bzw. Heranziehen gas- und dünnschichtchromatographischer oder IR-spektroskopischer Methoden zum Nachweis von Bindemittelsystemen ist in der letzten Zeit viel publiziert worden. Moderne Laboratorien verfügen über derartige (leider recht kostenaufwendige) Verfahren und das entsprechende Fachpersonal, das die Geräte bedient und die Ergebnisse für den Restaurator interpretiert.

Die Weiterentwicklung instrumenteller Analyseverfahren führte zu gewisser Stagnation in der Entwicklung und Verbreitung mikrochemischer Analyseverfahren, mit denen Naturwissenschaftler wie HETTERICH (1) und DE WILD (2) um 1930 aber auch MALISSA (3) um 1950 bereits umfangreiche Arbeiten über Farbuntersuchungen veröffentlichten.

Mit der wenig bekannten Methode der Ultramikroanalyse lassen sich auch auf dem Gebiet der Malmaterialienuntersuchung interessante Ergebnisse erzielen. Man erreicht Erfassungsgrenzen, die 2-3 Zehnerpotenzen unter der Mikroanalyse liegen. Dies bedeutet, dass man mit 1/100 bis 1/1000 des Probematerials der Mikroanalyse zu den gleichen Untersuchungsergebnissen kommen kann. Hierfür benötigt man eine eigene Arbeitstechnik und auch ein von der Mikroanalyse abweichendes, spezielles Instrumentarium.

Prinzip und Arbeitstechnik sollen im folgenden kurz dargestellt werden. Hauptanliegen dieses Vortrages ist die Vorstellung der Leistungsfähigkeit einer solchen Arbeitstechnik im Hinblick auf Pigment- und Bindemittelanalysen an historischen Malmaterialien.

Das Prinzip der Ultramikroanalyse:

Das 1937 von BENEDETTI-PICHLER und P.L. KIRK (4, 5) ausgearbeitete Verfahren beruht auf einer recht einfachen Überlegung: für jede analytische Nachweisreaktion existiert eine analytische Grenzkonzentration D ($\mu\text{g/ml}$), bei der ein Nachweis ohne chemische Voranreicherung gerade noch möglich ist. Sie ergibt sich bei feststehender Arbeitstechnik als Quotient aus der Erfassungsgrenze X (μg) eines Stoffes und dem Arbeitsvolumen Y (ml), in dem der Nachweis erfolgt.

$$D = \frac{\text{Erfassungsgrenze } (X \text{ } \mu\text{g})}{\text{Arbeitsvolumen } (Y \text{ ml}) \cdot 10^6} = \frac{X}{Y \cdot 10^6} \quad (\mu\text{g/ml})$$

Da die Erfassungsgrenze X einer Substanz dem Arbeitsvolumen proportional ist, ermöglicht jede Verringerung des Arbeitsvolumens einer Reaktion prinzipiell den Nachweis noch kleinerer Substanzmengen. Davon ausgehend arbeitet die Ultramikroanalyse in Volumina von 10^{-2} bis 10^{-5} ml und erreicht Erfassungsgrenzen zwischen 10^{-6} und 10^{-9} g bei Anwendung von Reagenzkonzentrationen in völlig konventionellen Größenordnungen (1-0,1 m). Die Ultramikroanalyse kann somit als miniaturisierte Makroanalyse bezeichnet werden. Damit ist gleichzeitig eine eindeutige Abgrenzung von den Methoden der Spurenanalyse gegeben.

Laborausstattung und Arbeitstechnik

Die Ultramikroanalyse erfordert eine Reihe von Gerätschaften, die sich heute z.T. kommerziell beziehen, aber auch mit Hilfe einer mechanischen Werkstatt ohne weiteres bauen lassen.

Die Reaktionsgefäße: Farb- und Fällungsreaktionen erfolgen meist in sogenannten Mikronen. Sie bestehen aus hydrophobiertem Glas und besitzen ein Fassungsvermögen von 0,2 bis 2 μ g. Der massive Stiel dient zur Befestigung in der Feuchteammer und gestattet gleichzeitig das Zentrifugieren zur Anreicherung von Niederschlägen in der Konusspitze (Ersatz der Filtration durch Zentrifugieren des Reaktionsgefäßes).

Neben Mikronen finden auch Glaskapillaren mit Durchmesser zwischen 0,2 und 0,5 mm vielfach Anwendung.

Für die Ausführung kristallchemischer Nachweise benutzt man sogenannte Kondensorstäbchen. Es handelt sich dabei um in 2 Abschnitten ausgezogene Vollglasstäbe, die in einem Glasfaden von 0,2 bis 0,5 mm Durchmesser enden. Dieser Abschnitt wird rechtwinkelig abgebogen und nach dem Paraffinieren oder Hydrophobieren so unter dem Mikroskop angeordnet, dass die möglichst senkrecht abgeschnittene Oberfläche des Glasfadens im Gesichtsfeld erscheint und als Arbeitsfläche für die Ausführung kristallchemischer Nachweise dienen kann. Die einschneidendste Reduzierung der Arbeitsvolumina gelang durch die Ausführung von Farbreaktionen in den Hohlräumen kleiner Kieselgelpartikel (Durchmesser 0,5 - 1 mm).

Die Feuchteammer: Kleine Arbeitsvolumina besitzen ein hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis. Um die sich daraus ergebenden Verdampfungsverluste zu vermeiden, werden die Reaktionsgefäße in Feuchteammern untergebracht, die mit feuchter Watte ausgelegt sind.

Büretten: Zur Dosierung von nl-Mengen an Reagenzlösung haben sich Kolbenbüretten nach dem Mikrometerprinzip gut bewährt. Bei den benutzten Typen lässt sich ein Edelstahl oder Teflonkolben mit einer Präzision von 1/100 mm in einem Teflonzylinder bewegen.

Er verdrängt dabei äquivalente Mengen destilliertes Wasser, das sich im Zylinderraum und im Inneren einer, durch eine Stopfbuchse eingeführten hydrophobierten Glaskapillare befindet. Die eigentlichen Reagenzlösungen werden durch Rückdrehen des Kolbens so in die vordere Kapillarspitze eingesaugt, dass sich zwischen ihr und dem Sperrwasser ein etwas 20 mm langer Luftpolster ausbildet. Es lassen sich so mit hoher Präzision nl-Mengen Flüssigkeiten übertragen.

Manipulatoren: Für die mechanische Übertragung von Substanzen in Kapillaren, Mikrokonen oder auf die Oberfläche von Kondensorstäbchen sind Manipulatoren erforderlich, mit denen sich die Dosiergeräte sicher führen lassen. Die benutzten Typen besitzen 2 voneinander unabhängig kipp- und in Höhe und Längsachse verschiebbare Tischhälften, die verschiedene Gerätschaften aufnehmen können. Durch einen angeschraubten Vibrator lassen sich die in die Reaktionsgefäße eingeführten Glaskapillaren in Vibration versetzen und die kleinen Arbeitsvolumina im Bedarfsfall homogenisieren.

Optische Hilfsmittel:

Eine präzise Arbeitsweise mit den beschriebenen Gerätschaften ist nur unter optischer Kontrolle möglich. Deshalb werden die Reaktionsgefäße mit den Feuchtekkammern auf dem Kreuztisch von Stereomikroskopen untergebracht und diese zur ständigen Kontrolle aller Vorgänge benutzt. Das Standardzubehör zum mikroskopischen Messen bzw. Fotografieren ergänzt die Ausstattung.

Der Arbeitsplan: Die gesamte Ausrüstung lässt sich auf einem normalen Labortisch unterbringen. Es sollte für die Aufstellung ein kleiner, ruhiger Arbeitsraum gewählt werden, der frei von Vibrationen ist.

Pigmentnachweise im Ultramikromass-stab:

Die Erprobung der Leistungsfähigkeit ultramikrochemischer Pigmentnachweise erfolgte an einer Auswahl repräsentativer Pigmente, die

in der Malerei und Polychromie des 15. - 19. Jh. üblich waren. Hierbei kamen für den Nachweis von 15 charakteristischen Elementen und 4 typischen Anionengruppierungen Farbreaktionen, Fällungsreaktionen, kristallchemische Nachweise, katalytische Reaktionen und gasanalytische Umsetzungen zur Anwendung. Als Reaktionsgefäße für die vorliegende Aufgabe dienten Mikrokonen, Kapillaren, Kondensorstäbchen und Kieselpartikelchen. Die Arbeitsvolumina bewegten sich im Bereich von 10 bis 0,002 μ l. Die Erfassungsgrenzen, die für die nachzuweisenden Elemente und die entsprechenden Pigmentmaterialien ermittelt wurden, bewegten sich zwischen 100 und 0,01 ng. Diese Empfindlichkeit ermöglicht prinzipiell Pigmentanalysen mit Substanzaufwendungen an Malschichten zwischen 10^{-6} und 10^{-9} g.

Die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Um die Übersichtlichkeit der Tabellen zu erhöhen, wurden sowohl für den Typ der angewandten Nachweisreaktion, als auch für die Art der benutzten Reaktionsgefäße Abkürzungen benutzt, die in der folgenden Legende genannt sind:

<u>Typ der Nachweisreaktion</u>		<u>Reaktionsgefäß</u>	
Fa	- Farbreaktion	(MK)	- Mikrokonus
F	- Fällungsreaktion	(K)	- Kapillare
K	- Kristallfällung	(KK)	- koloriskop.Kap.
G	- Gasreaktion	(KSt)	- Kondensorstäbchen
Th	- thermische Reaktion	(MT)	- Mikrotüpfeltechnik
Kat	- katalyt. Reaktion	(KG)	- Kieselgelsplitter
Typ	- Papiertüpfelverfahren		

Tabelle 1: Zusammenstellung der Erfassungsgrenzen von Pigmenten auf der Basis der Elementnachweise im Ultramikromaßstab

Pigmentbezeichnung	Erfassungsgrenze nachzuweisender Elemente			
	Element	Nachweismethode	Erf.-Grenze X [ng]	Arb.-Volumen Y [μ l]
Permanentweiß	Ba ⁺⁺	Tpp (MT)	50	0,05
Bleiweiß	Pb ⁺⁺	K (KSt) "Trip."	15	0,08
	Pb ⁺⁺	K (KSt) Thioh.	5	0,05
Zinkweiß	CO ₃ ⁻⁻	G (K) CO ₂	200	8
	Zn ⁺⁺	K (KSt)	0,7	0,06
	Zn ⁺⁺	F (MK)	4	0,4
Lithopone	Zn ⁺⁺	K (KSt)	0,7	0,06
	Zn ⁺⁺	F (MK)	4	0,4
Kreide	Ba ⁺⁺	Tpp (MT)	50	0,05
	S ⁻⁻	G (K) H ₂ S	10	6
	S ⁻⁻	G (M) Jodazid	10	1
	Ca ⁺⁺	K (KSt)	5	0,05
	CO ₃ ⁻⁻	G (K) CO ₂	200	8
Ocker	Fe ³⁺	FA (KG) Rhod.	0,2	0,002
	Fe ²⁺	FA (KK) Dipyr.	0,04	0,1
	Fe ²⁺	FA (KG) "	0,02	0,02
Auripigment	As ³⁻	G (K) AsH ₃		12
	As	F (K)	2	2
	S ⁻⁻	G (MK) Jodazid	10	1
Bleigelb	Pb ⁺⁺	K (KSt) "Trip."	15	0,08
	Pb ⁺⁺	K (KSt) Thioh.	5	0,05
Neapelgelb	Pb ⁺⁺	K (KSt) "Trip."	15	0,08
	Sb ⁵⁺	Tpp (MT) Rhod.	6	0,1
Chromgelb	Sb ³⁻	G (K) SbH ₃	100	0,2
	Pb ²⁺	K (KSt) "Trip."	15	0,08
	Pb ²⁺	K " Thioh.	5	0,05
	CrO ₄ ²⁻	K (KSt)		

Erfassungsgrenze des Pigmentes [µg]	Löse- und Aufschlußbedingungen
0,5	Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$
0,02	2 n HNO_3
0,01	2 n HCl
2	2 n HCl
0,001	konz. HNO_3
0,006	konz. HNO_3
0,004	2 n HCl
0,02	2 n HCl
0,6	Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$
0,2	2 n HCl
0,2	Jodazidlösung
0,013	2 n Essigsäure
0,5	2 n H_2SO_4
0,002	konz. HCl
0,0004	konz. HCl
0,0002	konz. HCl
0,16	Zn + HCl
0,003	konz. HNO_3
0,1	Jodazidlösung
0,02	verd. HNO_3
0,01	verd. HNO_3
0,05	konz. HNO_3
0,015	konz. HNO_3
0,2	Zn + HCl
0,03	verd. HNO_3
0,01	verd. HNO_3
0,1	2 n $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$ fest

Pigmentbezeichnung	Erfassungsgrenze nachzuweisender Elemente			
	Element	Nachweismethode	Erf.-Grenze X [ng]	Arb.-Volumen Y [μ l]
Kadmiumgelb	Cd	Th (K)		10
	Cd ²⁺	F (MK)	0,8	0,8
	Cd ²⁺	Tpp (MT)	15	0,15
	S ²⁻	G (K) H ₂ S	10	6
	S ²⁻	G (M) Jodazid	10	1
Blei-Zinn-Gelb	Pb ²⁺	K (KSt) "Trip."	15	0,08
	Pb ²⁺	K (KSt) Thioh.	5	0,05
	Sn ⁴⁺	K (KSt)		
Mennige	Pb ²⁺	K (KSt) "Trip."	15	0,08
	Pb ²⁺	K (KSt) Thioh.	5	0,05
Zinnober	Hg	Th (K)		20
	Hg ²⁺	Tpp (MT)	1	0,05
	Hg	Al-Aktiv.	5	0,05
	S ²⁻	K (KSt)	5	0,05
Ultramarin	Al ³⁺	Tpp (MT)	0,8	0,08
	Al ³⁺	F (MK)	30	0,7
	S ²⁻	G (K) H ₂ S	10	6
Azurit	Cu ²⁺	Kat (K)	1	3
	Cu ²⁺	Tpp (MT)	5	0,05
	Cu ²⁺	FA (KG)	0,5	0,5
	Cu ²⁺	K (KSt)	4	0,08
	CO ₃ ²⁻	G (K) CO ₂	200	8
Kobaltblau	Co ²⁺	Tpp (MT)	1	0,1
	Co ²⁺	K (KSt)	1	0,1
	Al ³⁺	Tpp (MT)	0,8	0,08
	Al ³⁺	F (MK)	30	0,7
Smalte	Co ²⁺	Tpp (MT)	1	0,1
	Co ²⁺	K (KSt)	1	0,1
Preußischblau	Fe ³⁺	FA (KG)	0,2	0,002
	Fe ²⁺	FA (KK)	0,04	0,1
	Fe ²⁺	FA (KG)	0,02	0,02

Erfassungsgrenze des Elementes [μg]	Löse- und Aufschlußbedingungen
0,5	Glühbehandl. mit Ferrum red.
0,002	2 n HCl
0,02	2 n HCl
0,05	2 n HCl
0,05	Jodazidlösung
0,1	Königswasser
0,03	Königswasser
0,2	Königswasser
<hr/>	
0,02	konz. HNO_3 , danach HCl (PbO_2)
0,01	" " " " "
0,001	Glühbehandl. mit Ferrum red.
0,006	Königswasser
0,036	CaCl_2 + Bromdämpfe
<hr/>	
0,005	konz. HCl
0,2	konz. HCl
0,2	2 n HCl
0,004	2 n HCl
0,02	2 n HCl
0,002	2 n HCl
0,016	2 n HCl
0,8	2 n HCl
0,003	konz. HCl
0,003	konz. HCl
0,003	konz. HCl
0,1	konz. HCl
<hr/>	
0,05	Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
0,05	" " " "
0,0005	Glühen zu Fe_2O_3 ; Lösen in 2 n HCl
0,0001	" " " " " "
0,00005	" " " " " "

Pigmentbezeichnung	Erfassungsgrenze nachzuweisender Elemente			
	Element	Nachweismethode	Erf.-Grenze X [ng]	Arb.-Volumen Y [μ l]
Indigo				16
Grüne Erden		s. Ocker		
Malchit		s. Azurit		
Grünspan		s. Azurit		
Schweinfurter Grün	Cu ²⁺	s. Azurit		
	As ³⁻	G (K) AsH ₃		12
	As	F (K)	2	2
Kobaltgrün	Co ²⁺	Tpp (MT)	1	0,1
	Co ²⁺	K (KSt)	1	0,1
	Zn ²⁺	K (KSt)	0,7	0,06
	Zn ²⁺	F (MK)	4	0,4
Chromoxydgrün	CrO ₄ ²⁻	K (KSt)		
Chromox.-Hydr.-Gr.		s.o.		
Elfenbeinschwarz	PO ₄ ³⁻	Tpp (MT)	0,03	
Silber	Ag ⁺	K (KSt)	20	0,06
	Ag ⁺	F (MK)	5	0,25
Gold	Au ³⁺	Tpp (MT)	24	0,05

fassungsgrenze des gmentes [µg]	Löse- und Aufschlußbedingungen
0,5	Chloroform und Red.-Lösung konz. HCl 2 n HCl 2 n HCl verd. HCl
0,23	Zn + HCl
0,005	konz. HCl
0,008	konz. HCl
0,008	konz. HCl
0,001	konz. HCl
0,006	konz. HCl
0,1	Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$
0,1	Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$
-----	-----
0,0001	Glührückstand herstellen
-----	-----
0,02	konz. HNO_3
0,005	konz. HNO_3
0,025	Königswasser

Bindemittelanalysen:

Während die Methoden der Mikrochemischen Pigmentanalyse relativ einfach sind und zu eindeutigen Aussagen führen, treten bei ultramikrochemischen Bindemittelgruppentests eine Reihe Schwierigkeiten auf:

- Alle als Bindemittel eingesetzten Naturstoffe sind keine einheitlichen Stoffe oder Stoffgemische definierter Zusammensetzung. Sie sind komplizierte Mischungen mit schwankenden Anteilen der einzelnen Komponenten, so dass einfache Nachweisreaktionen, wie sie bei den Pigmenten üblich sind, nur auf einen für die Bindemittelgruppe oder das Einzelbindemittel typischen Bestandteil bezogen werden können.
- An einem maltechnischen Aufbau sind oft verschiedene Bindemittel beteiligt, die schon im Stadium der Verarbeitung miteinander vermischt worden sein können oder selbst bei einem erkennbaren Schichtenaufbau sich in diesem durchdringen.
- Die Untersuchung der frischen und reinen Stoffe ist bereits schwierig und aufwendig. Sie wird durch chemische Veränderungen im Trocken- und Alterungsprozess als Folge von Umwelteinflüssen oder Reaktionen mit Pigmenten erschwert.
- Restauratorische Massnahmen können Aussagen nahezu unmöglich machen, wenn z.B. in eine morbide Farbschicht andersartige Bindemittelsysteme als Festigungsmittel eingebracht wurden.
- Der Bindemittelanteil einer Malfarbe ist in der Regel weit geringer als der Pigmentanteil. Ein sicherer Bindemittelnachweis bei minimaler Probenentnahme erfordert hochempfindliche und selektive Nachweisverfahren.

Die instrumentellen Nachweisverfahren für derartige Materialgruppen wie Gaschromatografie, Dünnschichtchromatografie, IR-Spektroskopie u.a. sind dem Restaurator nur über Kooperation mit Facheinrichtungen zugänglich. Auch für diese Analysemethode sind die o.g. Fakten als erschwerende Umstände voll zutreffend.

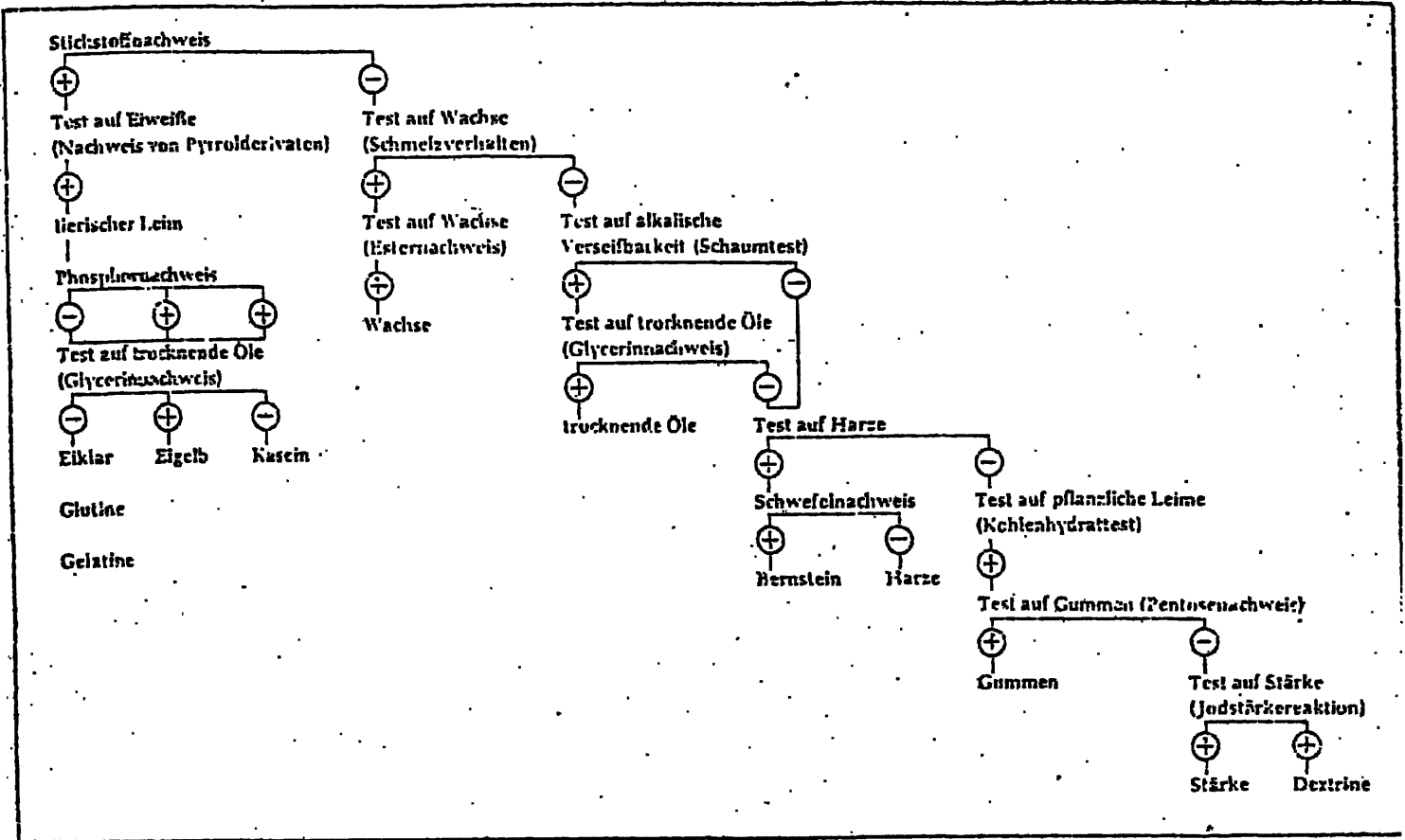
Die gebräuchlichsten Bindemittel kann man nach den in ihnen enthaltenen Hauptbestandteilen in verschiedene chemische Stoffklassen einteilen:

Tabelle 2: Einteilung der Bindemittel

Natürliche organische Bindemittel				
Wachse	trocknende Öle	Harze	tierische Leime Proteine	pflanzliche Leime Kohlenhydrate
Bienenwachs	Leinöl	Bernstein	Kasein	Stärke
Caraubawachs	Mohnöl	Kopale		Dextrine
Montanwachs	Walnußöl	Dammar	Hühnerei	
	Sonnenblumenöl	Mastix		Gummen
		Sandarak	Glutine	Gummiarabicum
		Kulophonium	Knochenleim	Tragant
		Schellack	Hautleim	Kirschgummi
			Lederleim	
		Drachenblut	Fischleim	
		Gummigutt	Gelatine	
		Balsame		
		Terpentine		
		Elemi		
		Copaivabalsam		

Diese Einteilung ist für eine systematische Analyse notwendig und auch für Restauratoren interessant, da sich die Hauptgebrauchseigenschaften der Stoffgruppen aus den chemischen Eigenschaften ableiten lassen. Es hat sich gezeigt, dass in vielen Fällen bereits die Gruppenzugehörigkeit, die sich schon mit einfachen, mikrochemischen Methoden bestimmen lässt, dem Restaurator oder Kunstwissenschaftler wichtige Hinweise für seine Arbeit geben kann. Hierfür eignen sich klassische mikrochemische Testreaktionen, die häufig als thermische Zersetzungsreaktion in Kapillaren ausgeführt, eine beachtliche Empfindlichkeit erreichen. Der Substanzbedarf der einzelnen Tests, die in bestimmter Reihenfolge nach dem folgendem Schema ausgeführt werden, liegt im μg -Bereich. Diese Nachweise können von einem fachkundigen Restaurator nach einigen Übungen selbst ausgeführt und ausgewertet werden. Die Hinzuziehung histochemischer Färbemethoden am Kompakt- oder Dünnschliff erhöht die Aussagekraft insbesondere beim Auftreten verschiedener Bindemittelsysteme innerhalb einer Malschicht.

Tabelle 3: Arbeitsschema für Bindemittelgruppentests im Ultramikromass-stab.



In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die erreichbaren Erfassungsgrenzen von Bindemitteln im Ergebnis ultramikroanalytischer Testreaktionen zusammengestellt:

Tabelle 4: Zusammenstellung der Erfassungsgrenzen bei Testreaktion auf Bindemittelgruppen im Ultramikromassstab.

Nachweisreaktion	Erfassungsgrenze	
	Arbeitsvolumen Y (µl)	X (µg) Bindemittel
Stickstofftest (NH ₃ -Nachweis beim Substanzaufschl. mit CaO)	6-10	0,05 Proteinleime
Eiweisstest (Tryptophanreakt.-nachweis durch thermische Freisetzung von Pyrrolderivaten)	10	0,5 Kasein 2 Eiklar 3
alkalischer Verseifungstest (Reakt. mit NH ₄ OH + H ₂ O ₂)	10	3 Ole (s.Arbeitschema)
Glycerintest (Acroleinmethode)	10	1 Ole
Harztest (Liebermann-Storch-Test)	2	0,5 Kolophonium übr. Harze
Kohlehydrattest (Furfuraltest)	10	0,1 Stärke 0,3 Agar-Agar 0,5 Gummi arab. 0,8 Kirschgummi 1 Tragant
Wachstest (modifizierter Hydroxamsäuretest)	50	15 Bienenwachs 10 Carnaubawachs
Phosphortest (Molybdat-Benzidinmethode nach Aufschluss mit CaO)	0,2	0,05 Kasein 0,03 Eigelb

Schlussbetrachtung:

Die ausgearbeiteten und auf ihre Leistungsfähigkeit untersuchten ultramikrochemischen Testverfahren bewährten sich in den letzten Jahren auf verschiedenen Gebieten. Es wurden überzeugende Anwendungen aus den Bereichen der Tafelbildmalerei, der Farbgrafik, der Aquarell- und Gouachetechnik, der Wandmalerei und farbigen Bauwerkfassung, gefasster und polychromierter Plastiken, bemalter Musikinstrumente sowie Objekten des Kunsthandwerkes vorgenommen, die auf Grund des geringen Probematerials für Farbuntersuchungen den Einsatz derart empfindlicher Methoden erforderten.

Die Einarbeitung in die Ultramikroarbeitstechnik bereitet keine besonderen Schwierigkeiten. Selbst Studenten der Restaurierung führten im Praktikum schon derartige Untersuchungen aus.

Durch diese Darstellung soll in keiner Weise die Bedeutung moderner, leistungsfähiger instrumenteller Arbeitsverfahren geschmälert werden. Ihre Empfindlichkeit und Informationsbreite, die ja in den meisten Fällen Haupt- und charakteristische Nebenbestandteile, Bindungs- oder Kristallisationsverhältnisse eines Malmaterialbestandteils zu ermitteln gestattet, ist bekannt.

Trotzdem erscheint es nützlich nachzuweisen, dass mit einer bescheidenen Mikroskopeinrichtung und etwas zugeschnittenem Zubehör (mit Mitteln und Fertigkeiten also, über die ein Restaurator meist selbst verfügt), beachtliche Nachweisempfindlichkeiten bei Pigment- und Bindemittelanalysen erreichbar sind.

Literaturzusammenstellung:

- (1) Hetterich, H.: Zum Stand und zur künftigen Entwicklung der mikrochemischen Bilduntersuchung, Dissertation TH München (1931)
- (2) De Wild, A.M.: Naturwissenschaftliche Gemäldeuntersuchung, München Verl. B. Heller (1931)
Dissertation TH München
- (3) Malissa, H.: Mikromethoden zur Gemäldeuntersuchung, Mikrochemie 35, (1950) 34 - 55
- (4) Benedetti-Pichler, A.A.: Introduction to the Microtechnics of Inorganic Analysis, New York Wiley (1942)
- (5) Kirk, P.L.: Qualitative Ultramicroanalysis New York, Wiley (1950)
- (6) Schramm, H.P.: Zum Einsatz ultramikroanalytischer Analyseverfahren und instrumenteller Untersuchungsmethoden bei der Identifizierung historischer Malereiwerkstoffe auf Kunstwerken, Dissertation B TU Dresden (1978)
- (7) Schramm, H.P., Hering, B.: Historische Malmaterialien und Möglichkeiten ihrer Identifizierung, Monografie HfBK Dresden, 1980, 241 S.
- (8) Hering, B.: Probleme und Methoden der Bindemittelanalyse an Objekten der bildenden und angewandten Kunst, beides Neue Museumskunde 24, (1981) 4, 278-283

NATURLICHE ORGANISCHE BINDEMIMITTEL

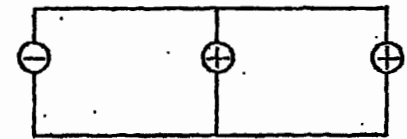
WACHSE	TROCKENE ÖLE	HARZE	TIERISCHE LEIME PROTEINE	PFLANZLICHE LEIME KOHLEHYDRATE
Bienenwachs Carnaubawachs Montanwachs	Leinöl Mohnöl Walnußöl Sonnenblumenöl	Bernstein Kopale Dammar Mastix Sandarak Kolophonium Schellack Drachenblut Gummigutt Balsame Terpentine Elemi Copaivabalsam	Kasein Hühnerei Glutine Knochenleim Hautleim Lederleim Fischleim Gelantine	Stärke Dextrine Gummen Gummiarabicum Traganth Kirschgummi

STICKSTOFFNACHWEIS

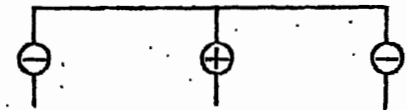
⊕
TEST AUF EIWESSE
(NACHWEIS VON PYRROLDERIVATEN)

⊕
TIERISCHE LEIME

PHOSPHORNACHWEIS



TEST AUF TROCKNENDE ÖLE
(GLYCERINNACHWEIS)



EIKLAR EIGELB KASEIN

GLUTINE

GELANTINE

⊖
TEST AUF WACHSE
(SCHMELZVERHALTEN)

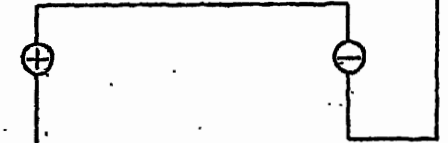
⊕
TEST AUF WACHSE
(ESTERNACHWEIS)

⊕
WACHSE

⊖
TEST AUF ALKALISCHE
VERSEIFBARKEIT (SCHAUMTEST)



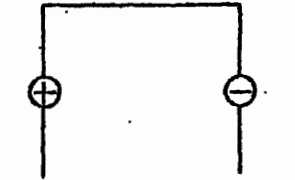
TEST AUF TROCKENE ÖLE
(GLYCERINNACHWEIS)



TROCKNENDE ÖLE

TEST AUF HARZE

⊕
SCHWEFELNACHWEIS



BERNSTEIN

HARZE

⊖
TEST AUF PFLANZLICHE LEIME
(KOHLEHYDRATTEST)

⊕

TEST AUF GUMMEN (PENTOSENACHWEIS)

⊕
GUMMEN

⊖
TEST AUF STÄRKE
(JODSTÄRKEREAKTION)

⊕
STÄRKE

⊕
DEXTRINE