

Aulis Verlag Deubner · Köln und Leipzig



- [33] J. Lipscher und R. Deuber, Dünnschichtchromatographie von Schmerzmitteln <<http://www.educeth.ch/chemie/labor/dc/>>, Zugriff am 16.1.2004
- [34] W. Bertsch; G. Holzer und C.S. Sellers, Chemical Analysis for the Arson Investigator and Attorney, Hüthig, Heidelberg 1993
- [35] A.J. Cafe, Analysis of Accelerants in Fire Debris by Capillary Gas Liquid Chromatography, Master Thesis, University of Technology, Sydney, Australia 1988 <<http://www.tforensic.com.au/docs/masters.html>>, Zugriff am 16.1.2004
- [36] D. M. Elder, N. K. Kildahl, and L. H. Berka. Experiments for Modern Introductory Chemistry: Identification of Arson Accelerants by Gas Chromatography J. Chem. Educ. 73 (1996) 675
- [37] D. Sodeman; S. und J. Lillard, Who Set the Fire? Determination of Arson Accelerants by GC-MS in an Instrumental Methods Course, J. Chem. Educ. 78 (2001) 1228
- [38] Forensic Chemistry, Trinity College Dublin, <<http://www.tcd.ie/Chemistry/UNDER/Forensic.pdf>>, Zugriff am 16.1.2004
- [39] J.R. Ehleringer et al., Tracing origins of cocaine with stable isotopes, Nature 408 (2000) 311–312.
- [40] What is Forensics? Mock Crime Scene Case File, University of Central Lancashire, <<http://www.uclan.ac.uk/facs/science/forensic/whatis/>>, Zugriff am 16.1.2004
- [41] A. Stacy, The Chemistry of Crime <<http://www.cchem.berkeley.edu/~chem1a/fall95/lab/crime/crime.html>>, Zugriff am 16.1.2004
- [42] J. Lipscher, unpublizierte Arbeit.
- [43] T. Kubic und N. Petraco, Forensic Science, Laboratory Experiment Manual and Workbook, CRC Press, Boca Raton 2003
- [44] D. Seinsche, Chemie und Kriminaltechnik. Forensische Materialspurenuntersuchungen, ChiuZ 36 (2002) 284–293
- [45] Science & Technology Review, April 2002 (UCRL-52000-02-04). <<http://www.llnl.gov/str/April02/Andresen.html>>, Zugriff am 16.1.2004. Credit must be given to the University of California, Lawrence Livermore National Laboratory, and the Department of Energy under whose auspices the work was performed, when this information or a reproduction of it is used.

- [46] A. Hagenmayer und E. Schlipf, Microbore-HPLC im Kriminallabor, ChiuZ 28 (1994) 25–26
- [47] R. Alexander, Fourier-Transform Infrared (FT-IR) Microscopy as a Forensic Analysis Tool, Perkin-Elmer News 1997/11
- [48] J. L. Cross et al. The Application of Site-Specific Natural Isotope Fractionation-Nuclear Magnetic Resonance (SNIF-NMR) to the Analysis of Alcoholic Beverages, Chemical Educator 3 (1998/5), <<http://chemeducator.org/sbibs/s0003005/spapers/35gal897.pdf>>, Zugriff am 16.1.2004
- [49] H.R.F. Keating, Hrsg., Whodunit?, A Guide to Crime, Suspense & Spy Fiction, Van Nostrand Reinhold, New York 1982
- [50] T. Przybilka, Die Alligatorpapiere: Sammlung von Sekundärliteratur zum Krimi, <<http://www.alligatorpapiere.de/krimtip1.html>>, Zugriff am 16.1.2004
- [51] a) K. Roth, Chemie im Kriminalroman: Dorothy L. Sayers „Die Akte Harrison“, ChiuZ 26 (1992) 76; b) K. Roth, Eine Mord(s)geschichte, PdN-Chemie 49 (2000) 30–33
- [52] R. E. Southward, W. G. Hollis und D. W. Thompson, Precipitation of a Murder, J. Chem. Ed., 69 (1992) 536–537
- [53] D.A. Labianca, A Classic Case of Thallium Poisoning and Scientific Serendipity, J. Chem. Ed., 67 (1990) 1019–1021
- [54] T. G. Waddell und T. R. J. Rybolt, The Chemical Adventures of Sherlock Holmes: The Blackwater Escape, J. Chem. Ed., 80 (2003) 401 und darin zitierte frühere Publikationen.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Juraj Lipscher, Kantonsschule Baden, Seminarstr. 3, CH-5400 Baden, Schweiz. E-mail: juraj@lipscher.ch

Echt falsch?

Naturwissenschaftliche Methoden überführen Kunstfälscher

J. Lipscher

„If the counterfeit were a good one, I should be delighted. I'd sit down straight away and sign it.“

Pablo Picasso (zitiert in [5])

1 Vorbemerkungen

Dieser Aufsatz soll ein Plädoyer für die besonders gute Eignung der Fälschungen im Bereich der bildenden Kunst als Lerninhalt im gymnasialen Chemieunterricht sein. Dafür spricht nicht nur die Faszination, welche das Verbrechen auf uns Menschen ausübt. Nicht minder motivierend sind die ästhetischen Dimensionen eines Gemäldes und die Beschäftigung mit historischen Umständen seiner Entstehung. Dabei muss mit Nachdruck erwähnt werden, dass die Chemie hierbei gar nicht zu kurz kommt – die in diesem Bereich angewendeten naturwissenschaftlichen Methoden gehören zu den anspruchsvollsten und interessantesten überhaupt.

Zur allgemeinen Informationsbeschaffung in diesem Themenbereich sind zuerst die Werke von Riederer [1] und Fleming [2], die Linksammlung von Sazonoff [3] und mehrere Internetsites [4, 5, 6] zu empfehlen.

2 Naturwissenschaftliche Untersuchung von Gemälden

Fluoreszenz nach Bestrahlung mit UV- Licht

Langwellige UV-Strahlen (366 nm) können Reparaturstellen sichtbar machen, da viele Klebstoffe nach Anregung mit langwelligem UV intensiv fluoreszieren.

Infrarot-Reflektografie

Die sichtbaren Lichtstrahlen werden von den Pigmentteilchen reflektiert und gestreut, so dass sich nur die oberste Schicht eines Gemäldes unseren Augen offenbart. Die IR-Reflektografie nutzt die Tatsache aus, dass die längerwelligen IR-Strahlen weniger von den Pigmentpartikeln gestreut werden und so bis zu der Unterzeichnung durchdringen können, wo sie schließlich reflektiert werden. Die reflektierte IR-Strahlung wird mit einer IR-empfindlichen Kamera sichtbar gemacht. Die Untersuchung der meist mit schwarzer Kohle angefertigten Unterzeichnung kann Rückschlüsse auf die Arbeitsweise des Malers ermöglichen, oder die nachträglich angefügten Änderungen aufdecken.

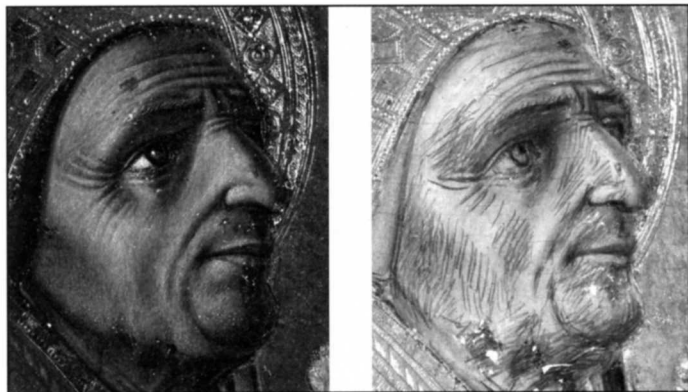


Abb. 1: Detail aus dem Altar „Die Jungfrau mit Kind und Heiligen“ von Matteo di Giovanni. Links eine Abbildung des Gemäldes im sichtbaren Licht, rechts die IR-Reflektografie. Man beachte die schraffiert vorgezeichnete Schattierungen im Gesicht. (© L'Istituto nazionale di ottica applicata, Florenz, Italien)

Es ist bekannt, dass sich in den Niederlanden zahlreiche Werkstätten auf das Kopieren bekannter Meisterwerke spezialisiert haben. Das Originalgemälde wurde mit einem durchsichtigen Tuch bedeckt und die Umrisse des Bildes durch Nadelstiche nachgezeichnet. Anschließend wurde das gelöcherte Tuch auf eine Leinwand gelegt und mit feingepulverter Holzkohle bestreut. Die Leinwand enthielt nun eine aus kleinen schwarzen Punkten bestehende Unterzeichnung des Gemäldes, die dann weiter ausgemalt werden konnte. Diese charakteristische Beschaffenheit der Unterzeichnung kann sehr gut durch die IR-Reflektografie sichtbar gemacht werden, was zu eindeutiger Identifikation einer Kopie führt.

So ist das heute verloren gegangene Originalgemälde „Porträt des Philippe de Bon“ des niederländischen Malers Rogier van der Weyden in der Gestalt seiner sechs auf diese Art und Weise angefertigten Kopien der Nachwelt erhalten geblieben [2, s. 58].

Kasten 1

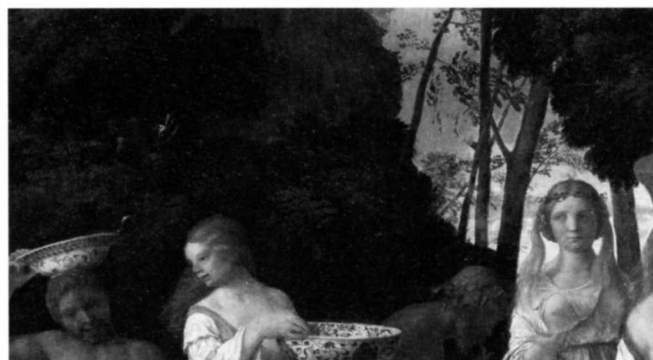
Röntgenanalyse

Die Durchdringungstiefe der Röntgenstrahlen hängt einerseits von der Schichtdicke des Materials und andererseits von der Ordnungszahl der enthaltenen Elemente ab. Der zweite Faktor ist bei der Untersuchung von Gemälden besonders hilfreich, da die meisten Künstler seit der Antike das besonders stark absorbierende Bleiweiß (basisches Bleikarbonat) zur Aufhellung der hellen Bildstellen verwendeten [1].

Neutronenaktivierungs-Autoradiografie (NARG)

Die NARG wurde seit ihrer Entwicklung in den sechziger Jahren zu einer der wichtigsten Untersuchungsmethoden für Kunstwerke [8, 9]. Hierbei werden durch eine Bestrahlung des Gemäldes mit Neutronen aus einem Kernreaktor die Atome in den verschiedenen Pigmenten in radioaktive Nuklide umgewandelt. Die Strahlung dieser Nuklide wird nach der Entnahme aus dem Reaktor auf einem Film registriert. Zuerst ist zu beachten, dass Nuklide unterschiedlicher Elemente unterschiedliche Strahlungsintensitäten aufweisen. So strahlt jede Farbfläche des Gemäldes unterschiedlich stark, da die Pigmente im Allgemeinen unterschiedliche Elemente enthalten. Der Film bildet also die Farbflächen des Bildes ab, wobei nicht nur die Pigmente auf der Oberfläche, sondern gleichermaßen auch die tiefer liegenden Malschichten sichtbar werden. Dies ist zusammen mit der Röntgendurchleuchtung die einzige Möglichkeit einen Blick in die Tiefe eines Gemäldes zu werfen.

Das Bild „Götterfest“ von Giovanni Bellini (1427–1516) gehörte dem italienischen Grafen Alfonso d'Este. Eine umfangreiche Pigmentanalyse und die Röntgenuntersuchung brachte die bemerkenswerte Geschichte dieses Gemäldes ans Licht. Unter anderem wurde die Vermutung bestätigt, dass Alfonso d'Este den Hintergrund des Bildes von Tizian (1490–1576) übermalen ließ. [7a]. Der geschichtliche Hintergrund, Pigmentanalysen, Röntgen- und IR-Untersuchungen sind in einer außerordentlich ansprechenden Weise bei [7b] aufgearbeitet.



Detail aus dem Gemälde „Götterfest“ von G. Bellini. Die Bäume im Hintergrund wurden von Tizian gemalt.



Röntgenaufnahme des obigen Bildes. Die ursprünglich von G. Bellini gemalten Bäume werden sichtbar. (Beide Bilder mit Genehmigung von M. Douma, WebExhibits)

Kasten 2

Das Werk „Der heilige Antonius Eremita“, zugeschrieben dem deutschen Renaissance Maler Bernhard Strigel (1460–1528), wurde mit Röntgenstrahlen durchleuchtet und als eine Fälschung entlarvt. Unter der Oberfläche wurde nämlich ein anderes Gemälde aus dem Jahre 1713 entdeckt. Ein ähnliches Schicksal ereilte das angeblich aus Picassos blauer Periode stammende Bild „Der Absinthtrinker“. Das darunter liegende abstrakte Gemälde war ebenfalls eine historische Unmöglichkeit [2, s. 49].

Kasten 3

Der zweite große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die unterschiedlichen Radionuklide nicht nur unterschiedliche Strahlungsintensitäten, sondern auch unterschiedliche Halbwertszeiten aufweisen. Dies ermöglicht die getrennte Abbildung verschiedener Malschichten. Der erste aufgelegte Film registriert vor allem die Strahlung schnell zerfallenden Nuklide, wie beispielsweise ^{56}Mn (Bestandteil von Umbra) und ^{24}Na (Bestandteil von Ultramarin). Nach etwa 15 Stunden klingt die Strahlung dieser Nuklide so weit ab, dass ein zweiter Film aufgelegt werden kann, welcher nunmehr die wesentlich schwächere aber länger andauernde Strahlung des radioaktiven Quecksilberisotops ^{203}Hg (Bestandteil von Zinn-ober) abbildet. Auf dieser Weise können auf den einzelnen Filmen verschiedene Malschichten sichtbar gemacht werden.

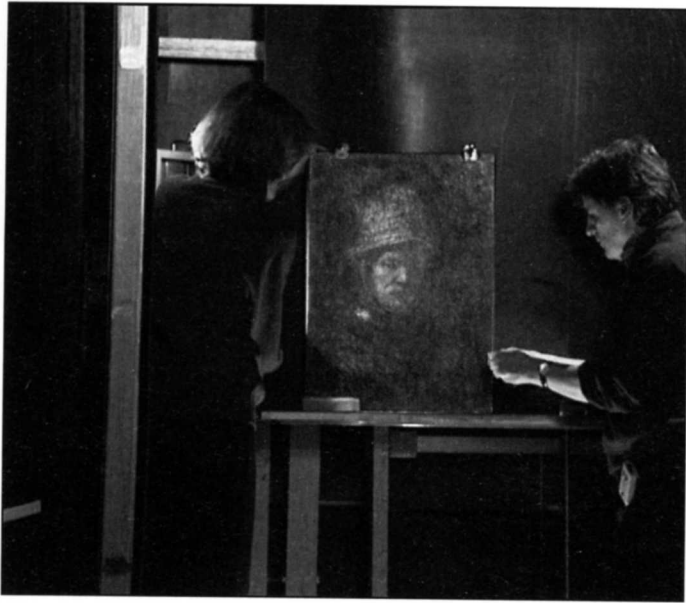


Abb. 2: Das Bild „Mann mit dem Goldhelm“ wird im Hahn-Meitner-Institut in Berlin für die Bestrahlung im Reaktor bereit gemacht. (© Hahn-Meitner-Institut, Berlin.)

Der dritte wesentliche Vorteil der NARG besteht in der Möglichkeit, mit einem hochauflösenden Detektor die spektrale Verteilung der emittierten Gammastrahlen zu messen und dadurch die Elemente in den Pigmenten zu identifizieren.

3 Pigmentanalyse bei Gemälden

Ein Schulprojekt über die Verwendung, Herstellung und Eigenschaften der Pigmente mit Pigmentanalysen wichtiger Gemälde aus allen Epochen findet man bei [11], sehr lehrreich ist auch der Pigmentlexikon von T. Seilnacht [12].

Die Analyse der im Bild verwendeten Malerfarben ermöglicht in erster Linie die Eingrenzung des Zeitpunktes seiner Entstehung. Dies setzt natürlich die Kenntnis der Verfügbarkeit der Pigmente im Verlauf der Geschichte voraus [11, 13]. Hier kann das Studium der Chemiegeschichte beispielsweise aufzeigen, dass viele der kräftigen Pigmente der Impressionisten erst nach der Entdeckung der Elemente Chrom (1797), Cadmium (1817) und Kobalt (1735) haben hergestellt werden können. Sollte also ein Fälscher solche Pigmente oder sogar das erst im 20. Jahrhundert entdeckte Titanweiß (TiO_2) für ein Bild aus dem 17. Jahrhundert verwendet haben, wäre es ein Leichtes, diese Fälschung zu entlarven.

Eine etwas anspruchsvollere Beweisführung verlangen Fälle, in denen eine industriell hergestellte Version eines in der Vergangenheit verwendeten natürlichen Pigments für eine Fälschung verwendet wurde. Ein typisches Beispiel ist das seit der Antike verwendete natürliche Ultramarin. Dieses sehr wertvolle Pigment wird aus dem Mineral Lapislazuli gewonnen und enthält somit charakteristische Verunreinigungen. Die synthetische Herstellung gelang erst im Jahre 1828, worauf dann eine industrielle Massenproduktion folgte. Mit geeigneten analytischen Methoden können die beiden Arten des gleichen Pigments unterschieden werden.

Altersbestimmung der Pigmente

Sogar bei synthetisch hergestellten Pigmenten kann ein Fälschungsnachweis gelingen, wenn sich die Gewinnung

Die Zuschreibung des Gemäldes „Mann mit dem Goldhelm“ an Rembrandt war seit einiger Zeit aus stilistischen Gründen unsicher. Diese Zweifel wurden durch die naturwissenschaftliche Untersuchung des Gemäldes weiter erhärtet. Die durch eine Neutronen-Radiografie sichtbar gemachten unteren Pigmentschichten wie auch die in Kohle (Beinschwarz) angefertigte Unterzeichnung machen deutlich, dass das Bild nur an der Oberfläche Züge von rembrandtscher Genialität trägt. Die Unterzeichnung lässt klar den hohen Grad an Bildvollendung vermissen, welche den authentischen Rembrandtgemälden eigen ist. Dennoch ist das Bild keine Kopie eines echten Rembrandts. Dies machen die in den Neutronen-Radiografieaufnahmen zu Tage getreten zahlreichen Veränderungen, die der Künstler während der Bildentstehung vorgenommen hatte, deutlich. Diese so genannten *Pentimenti* schließen mit hoher Sicherheit eine Kopie aus, da beim Kopieren eines bestehenden Bildes keine Veränderungen während der Bildentstehung notwendig wären. Die Zuordnung des „Mann mit dem Goldhelm“ zu einem der zahlreichen Schüler Rembrandts ist noch nicht gelungen. [10]



Neutronen-Autoradiografie: Einer der belichteten Filme vom „Mann mit dem Goldhelm“. © Hahn-Meitner-Institut, Berlin.

Kasten 4

Hier ein Beispiel aus der Fülle der aufgrund der Pigmentanalyse entlarvten Fälschungen. Das vermeintlich von Frans Hals (1580–1666) gemalte Bild „Der lustige Kavalier“ enthält das erst seit 1828 erhältliche synthetische Ultramarin im Mantel des Kavaliers, das erst seit 1835 erhältliche Zinkweiß in seinem weißen breiten Kragen und das erst seit etwa 1804 erhältliche Kobaltblau im Hintergrund des Bildes [2, s. 31].

Kasten 5

der Rohstoffe und/oder die Herstellungsmethode im Laufe der Geschichte änderten. Das seit Altertum im Gebrauch stehende Pigment Bleiweiß wurde in den meisten älteren Gemälden eingesetzt. Für die kriminalistischen Fragestellungen interessant ist die Tatsache, dass sich der

Anteil an Spurenverunreinigungen durch Silber und Zink seit dem 16. Jahrhundert charakteristisch verändert hat [2, s. 36, 14].

Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts wurde Bleiweiß in Tongefäßen durch Einwirkung von Essig und Kohlenstoffdioxid auf metallisches Blei zubereitet. Nach 1800 verwendete man hierzu Messinggefäße, was zu nachweisbaren Spuren von Zink (etwa 10 ppm) führte. Ab 1830 wurde in der Malerei das Zinkweiß (ZnO) verwendet. Da man gewöhnlich die beiden Weißpigmente in den gleichen Apparaturen herstellte, findet man im Bleiweiß nach ca. 1830 etwa 70 ppm Zinkverunreinigungen. Nach 1870 fügte man dem Bleiweiß absichtlich Zinkweiß zu, sodass der Gehalt bis zu 3 % betragen konnte. Eine ähnliche zeitliche Veränderung beobachtete man auch bei Silberverunreinigungen. Vor 1860 gewann man Blei aus Erzen mit relativ hohem Silbergehalt. Ab Mitte des 19. Jahrhunderts hat man den Aufbereitungsprozess derart verbessert, dass der Silbergehalt von 18 bis 30 ppm auf unterhalb 7 ppm fiel. Die genaue Gehaltsbestimmung dieser beiden Verunreinigungen ermöglicht also eine relativ genaue Datierung des Gemäldes.

Altersbestimmung der Pigmente mittels Isotopenanalyse

Das zur Herstellung von Bleiweiß benötigte metallische Blei wurde aus Bleiglanz (PbS) gewonnen. Bleiglanz enthält kleine Mengen von ^{238}U , welches den Anfang einer radioaktiven Zerfallsreihe bildet. Zwei wichtige Glieder dieser Reihe sind das Nuklid ^{226}Ra mit einer Halbwertszeit von 1600 Jahren und sein Zerfallsprodukt ^{210}Pb mit einer Halbwertszeit von 22 Jahren. Liegt das Erz in seinem natürlichen Zustand vor, so bleibt das Mengenverhältnis der beiden Nuklide konstant, da beide mit der gleichen Geschwindigkeit gebildet werden, wie sie wieder zerfallen. Beim Verhütten von Bleiglanz zu Blei wird dieses Gleichgewicht jedoch gestört, da ^{210}Pb im Bleimetall bleibt, das ^{226}Ra jedoch mehrheitlich mit der Schlacke abgetrennt wird. Somit wird bei der Bleiverhüttung die „atomare Uhr“ gestartet, da die Menge an ^{210}Pb mit der Halbwertszeit von 22 Jahren abnimmt (und kein neues ^{210}Pb aus ^{226}Ra entstehen kann) [2, s. 45].

Methoden der Pigmentanalyse

Die oben erwähnten nicht zerstörerischen Untersuchungsmethoden erlauben nicht in jedem Fall eine vollständige Zuordnung aller Pigmente in einem Gemälde. Deshalb greift man oft zu einer mikroskopischen Probennahme [15]. Zuerst werden unter Zuhilfenahme der Emissionsspektroskopie, oder mikrochemischer Methoden die enthaltenen Elemente identifiziert. Die elementare Zusammensetzung ermöglicht bereits die ersten Vermutungen auf die Zuordnung der Pigmente. Viele der anorganischen Pigmente lassen sich anschließend mittels Röntgenstrukturanalyse des Feststoffes identifizieren.

Tab. 1: Altersbestimmung des Pigments Bleiweiß durch Untersuchung der Verunreinigungen

Zeit	Zinkgehalt [ppm]	Silbergehalt [ppm]
Vor 1800	0	18–30
1800–1830	> 10	18–30
1830–1870	70	
Ab 1870	>> 70 (bis 3 %)	
Ab etwa 1850		< 7

Mikrochemische Analysemethoden

Eine vollständige Beschreibung der Eigenschaften, Verwendung, Herstellung und des Nachweises praktisch aller Malerpigmente findet sich im dreibändigen Standardwerk „Artists' Pigments“ [17]. Anleitungen mit mikroskopischen Aufnahmen der Reaktionsprodukte und ein fertig ausgearbeitetes Praktikum für nasschemische Mikroanalyse der Pigmente stehen bei [18] zur Verfügung.

Im Folgenden seien einige Beispiele mikrochemischer Pigmentanalysen aufgeführt, die für Unterrichtseinheiten im Bereich Kunstfälschungen verwendet werden können [17].

Blaue Pigmente

Ultramarin (Ein komplexes schwefelhaltiges Natrium-Aluminiumsilikat: $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$)

Ultramarin kann durch einen Hitzetest von den anderen Blaupigmenten Azurit und Berliner Blau unterschieden werden. Man erhitzt ein Pigmentkörnchen auf einem Magnesiastäbchen bis zu Rotglut und betrachtet es anschließend unter einem Mikroskop oder einer Lupe. Die blaue Farbe des Ultramarins bleibt hierbei unverändert, Azurit, hingegen, wird zu schwarzem CuO umgewandelt und Berliner Blau wandelt sich in orange-braunes Eisen(III)-oxid um.

Nachweis von H_2S bei der Zersetzung des Ultramarins durch Einwirkung von Säuren

Ein Pigmentkörnchen wird in die Vertiefung einer Tüpfelplatte gelegt und mit einem Tropfen 3 M Salzsäure übergeben. Die Vertiefung wird sofort mit einem Objektträger verschlossen an dessen Unterseite sich ein mit einer Blei(II)-acetat-Lösung angefeuchteter Filterpapierstreifen befindet. Entweichendes H_2S bildet auf dem Filterpapier einen schwarz-braunen Fleck aus Bleisulfid.

Die natürlichen und synthetisch hergestellten Formen dieses Pigmentes können allerdings durch chemische Methoden nicht unterschieden werden.

Kasten 6

Das Bild „Emmausjünger“ wird im Jahre 1937 vom namhaften Kunstexperten, Prof. A. Bredius, als das reifste Werk des holländischen Malers Johannes Vermeer (1632–1675) eingestuft und ein Jahr später auf seine Empfehlung von Museum Boymans in Rotterdam erworben. Nach dem Ende des zweiten Weltkriegs finden die Alliierten in der Kunstsammlung des Reichsmarschalls Göring das Vermeerbild „Die Ehebrecherin“, wobei die Spuren nach Holland zu einem gewissen Han van Meegeren führen. Der Verkauf eines Vermeers an die Nazis bringt dem Holländer eine Anklage als Kollaborateur ein und er landet im Gefängnis. Nach 14 Tagen legt er in der richtigen Annahme, dass Kunstfälschung ein kleineres Verbrechen als die Kollaboration mit den Nazis darstellt, ein Geständnis ab und gibt zu, mehrere Bilder im Stile Vermeers und anderer alten Meister gefälscht zu haben. Besonders überraschend und peinlich ist die Tatsache, dass das Gemälde „Emmausjünger“ auf seiner Liste zu finden ist.

Nach der Verurteilung Van Meegerens blieb eine ganze Reihe Kunstverständiger überzeugt, „Emmausjünger“ sei ein echtes Vermeer, welchen der Fälscher als Inspiration für seine Arbeit brauchte. Die endgültige Entscheidung brachte die neu entwickelte Isotopenanalyse im Jahre 1968. Die Zeitspanne zwischen der Schaffenszeit Vermeers und van Meegerens beträgt etwa 280 Jahre, was 13 Halbwertszeiten von ^{210}Pb entspricht. Die Untersuchung des Bleiweiß in diesem Gemälde brachte jedoch einen für diese Zeitspanne viel zu hohen Gehalt an ^{210}Pb zu Tage [2, s. 45, 16].

Azurit (Basisches wasserhaltiges Kupfercarbonat, $2 \text{ CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)

Ein Tropfen einer 5 % Lösung von $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ wird auf das Pigmentkörnchen getropft. Danach gibt man noch ein Tropfen 3 M Salzsäure hinzu. Unmittelbar nach der Salzsäurezugabe werden Cu^{2+} -Ionen freigesetzt, die mit den Hexacyanoferrat-Ionen einen gelatinartigen lachsfarbenen Niederschlag von Kupferhexacyanoferrat(II) ($\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$) bilden.

Berliner Blau (Eisen(III)-hexacyanoferrat(II), $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$)

Die einfachste Möglichkeit der Unterscheidung des Berliner Blau von allen anderen blauen Pigmenten ist die Empfindlichkeit gegenüber verdünnten Laugen. Zugabe von 4 M NaOH-Lösung zu einem Körnchen dieses Pigmentes führt zur Bildung einer braunen Verbindung. Die anwesenden Fe^{3+} -Ionen können nachträglich mit einer Thiocyanat-Lösung nachgewiesen werden in dem sie eine tiefrote Färbung ergeben.

Gelbe Pigmente

Cadmiumgelb (Cadmiumsulfid oder Cadmiumselenid, CdS oder CdSe)

Ein Pigmentkörnchen wird auf einem Objektträger in eine 1 % Lösung von Calciumchlorid gelegt und über die Öffnung einer Flasche mit Bromwasser gehalten. Dabei werden die anwesenden Sulfid-Ionen zu Sulfat-Ionen oxidiert, welche dann mit Ca^{2+} -Ionen Calciumsulfatkristalle bilden. Diese können unter einem Mikroskop beobachtet werden.

Chromgelb (Blei(II)-chromat, PbCrO_4)

Ein Pigmentkörnchen wird in einem Tropfen Kaliumhydroxidlösung aufgelöst und mit Salpetersäure angesäuert. Anschließend gibt man einen Tropfen Silber(I)-nitratlösung hinzu, was in Anwesenheit von Chromat-Ionen zur Bildung von dunkelrotem Niederschlag von Silber(I)-chromat führt.

Blei-Zinn-Gelb (Blei(II)-stannat, Pb_2SnO_4)

Eine kleine Pigmentprobe wird mit Salpetersäure aufgewärmt und bis zur Trockene eingedampft. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt und der Feststoff schließlich unter leichter Erwärmung mit verdünnter Essigsäure aufgenommen. Danach gibt man ein Körnchen KI hinzu. In Anwesenheit von Blei-Ionen bildet sich ein leuchtend gelber Niederschlag von PbI_2 .

Weiß Pigmente

Bleiweiß (Basisches Blei(II)-karbonat, $2 \text{ Pb(CO}_3)_2 \cdot \text{Pb(OH)}_2$)

Der Nachweis von Blei wird auf die gleiche Art wie beim Blei-Zinn-Gelb durchgeführt (siehe oben).

Titanweiß (Titandioxid, TiO_2)

Eine kleine Menge von KHSO_4 wird in eine Öse des Platindrahts eingeschmolzen. Mit dieser Perle wird etwas von

der Pigmentprobe aufgenommen und in der Flamme erhitzt, bis man eine milchige Masse erhält. Dies kann mehrere Durchgänge durch die Flamme erfordern. Danach löst man die Perle in einem Reagenzglas in verdünnter Schwefelsäure (1:10) unter milder Erwärmung auf und gibt ein Tropfen dieser Lösung auf eine Tüpfelplatte. Nun gibt man einen Tropfen 3 % H_2O_2 -Lösung hinzu. In Anwesenheit von Titan verfärbt sich die Probe gelb oder orange.

Spektroskopische Untersuchungsmethoden

Ramanspektroskopie und Ramanmikroskopie

Die Methode beruht auf der inelastischen Streuung eines intensiven Laserstrahls durch die Elektronenhülle der Moleküle oder Ionen. Die Streuung wird durch die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle während eines Schwingungsvorgangs beeinflusst und liefert somit Informationen über die Struktur des untersuchten Teilchens. In Verbindung mit einem Mikroskop ermöglicht diese Methode eine zerstörungsfreie Untersuchung einzelner Pigmentkörnchen direkt auf einem Gemälde [20]. Zwei Ramanspektren-Bibliotheken häufig verwendeter Pigmente sind im Internet zugänglich [21, 22].

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Die Probe wird mit einem sehr intensiven Laserpuls bestrahlt, was zu einer Ionisierung der Moleküle und zu einer Plasmabildung führt. Beim Abkühlen des Plasmas sendet die Probe Fluoreszenzstrahlung aus, welche für die enthaltenen Elemente charakteristisch ist. Die Methode bezeichnet man als mikrodestruktiv, da ein mikroskopisch kleiner Teil der Probe bei dem Laserbeschuss zerstört wird. Richtet man eine ganze Serie von Pulsen an den gleichen Ort der Probe, so kriegt man ein Tiefenprofil der Malschicht, weil der Laser bei jedem Puls eine Schicht zerstört und die tiefer liegende Schicht für den nachfolgenden Schuss freilegt.

Kasten 7

W. Brainerd, ein amerikanischer Kunstsammler, kaufte ein Ölgemälde in Amsterdam und erkannte darin eine Kopie des Bildes „Die Infantin Margarita“ des spanischen Malers *Diego Velázquez* (1599–1660). Brainerd erfuhr später, dass der französische Impressionist *Eduard Manet* ein großer Bewunderer von *Velázquez* war und um 1859 auch eine Kopie der „Infantin Margarita“ gemalt hatte. Das Schicksal dieser Kopie blieb jedoch im Dunkeln und das Bild wurde als der „Verlorene Manet“ bezeichnet. Brainerd brachte das Bild dem Chemiker und Kunstverständigen W. McCrone, welcher an mehreren Stellen Pigmentproben entnahm und diese einer Untersuchung unterzog. Er fand für die Zeit um 1860 durchaus typische Pigmentpalette, drei der verwendeten Pigmente wiesen jedoch unerwartete Eigenschaften auf. Die Kobaltblaukristalle hatten einen außerordentlich tiefen Brechungsindex, Bleiweiß kam in der seltenen Form hexagonaler Stäbe und nicht in der üblichen Form hexagonaler Plättchen vor und der rote Zinnober wies eine ungewöhnliche Reinheit auf. McCrone reiste daraufhin nach Washington und nach Kopenhagen, wo er Pigmentproben aus zwei Manetbildern aus der gleichen Zeit entnahm. Die mit Spannung erwartete Analyse erbrachte die gleichen Anomalien in den Eigenschaften der Pigmente, wie im untersuchten Gemälde, so dass McCrone folgern konnte, dass die Pigmente in allen drei Bildern aus der gleichen Produktion, wenn nicht sogar aus der gleichen Tube stammten. Der „Verlorene Manet“, eine „echte“ Kopie, ist gefunden worden [19].

Die Ramanspektroskopie spielt eine entscheidende Rolle in der bis heute nicht geklärten Kontroverse um die Echtheit der angeblich aus dem Jahre 1440 stammenden „Karte von Vinland“ (Vinland map). Die Karte zeigt Europa, Grönland und Teile Nordamerikas, die den Vikinger unter dem Namen Vinland bekannt waren und wäre ein weiterer historischer Beweis für die Tatsache, dass die Entdeckung des amerikanischen Kontinents den Vikingern und nicht dem *Christopher Columbus* zugeschrieben werden sollte.

Eine ^{14}C -Datierung des Pergaments [24] grenzte die Herstellungszeit auf etwa 1430–50 ein und zeigte, dass es sich beim Pergament nicht um eine Fälschung handelt. Eine Ramanuntersuchung der gelben Linien auf der Karte wies jedoch das erst seit 1923 verfügbare Anatas (TiO_2) nach, woraus die Autoren folgerten, dass es sich um eine moderne Fälschung auf einem alten Pergament handeln müsse [25]. Die neueste Untersuchung mittelalterlicher Verfahren zur Herstellung von Tinten zeigt jedoch, dass natürliche Quellen für Titandioxid, beispielsweise das Mineral Ilmenit (FeTiO_3), für den Titangehalt der Tinte verantwortlich sein könnten [26]. Eine sehr ansprechende Aufarbeitung der ganzen Kontroverse mit historischem Hintergrund, allen Originalartikeln und einer interaktiven Möglichkeit eigener „Forschung“ findet sich bei [27].

Kasten 8

4 Methodische Überlegungen

Der Nachweis von Fälschungen im Bereich der bildenden Kunst eignet sich zuerst als ein Teil einer Unterrichtseinheit mit kriminalistischer Thematik. Die methodischen Möglichkeiten sind im größeren Detail im Basisartikel dieser Nummer beschrieben.

Sollten moderne und modernste naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden im Mittelpunkt einer Unterrichtseinheit stehen, können sie durch Anwendungsbeispiele aus diesem Bereich illustriert werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre ein eigenständiges fächerübergreifendes Projekt mit dem Fachkreis Kunstunterricht. Hier können die Studierenden die künstlerischen und kunsthistorischen Aspekte der Fälschungen mit der Lehrkraft für Kunstunterricht bearbeiten und parallel dazu die naturwissenschaftlichen Methoden zur Kunstuntersuchung kennen lernen. Denkbar ist auch das folgende Projektzenario: Eine Gruppe fertigt ein gefälschtes Gemälde, wobei die falschen Pigmente für die vorgegebene Entstehungszeit zur Anwendung gelangen. Die Gruppe stellt auch spektroskopisches Material (aus den Internet-Spektrendatenbanken) zur Verfügung und fertigt verschiedene wissenschaftliche Untersuchungsberichte an, welche es der anderen Schülergruppe zusammen mit den mikrochemischen Pigmentanalysen ermöglichen sollten, die Fälschung zu entlarven. Ein „Barockgemälde“ kann beispielsweise vorgegeben werden, mit Chromgelb, Titanweiß und Berliner Blau gemalt. Die Detektivgruppe führt nasschemische Beweisführung und diskutiert moderne Untersuchungsmethoden, die ebenfalls zur Entlarvung der Fälschung hätten eingesetzt werden können. Ein schönes Beispiel eines Schulprojektes um ein angebliches Bild von *Cézanne* ist bei [23] zu finden.

Die Beschäftigung mit der materiellen Grundlage der bildenden Kunst ermöglicht den Studierenden nicht nur einen Einblick in die Anwendung der vom Chemieunterricht bekannten naturwissenschaftlichen Zusammenhänge, sie eröffnet ihnen eine neue Sicht auf die Kunstgeschichte und auf die Kunst überhaupt und führt unter anderem zur Erkenntnis, dass die Entwicklung der Malerei nicht ohne Verständnis der Chemiegeschichte erklärt und begriffen werden kann. Diese Betrachtungsweise schmälert den Graben zwischen der naturwissenschaftlichen und künstlerischen Sicht der Welt.

Literatur

- [1] J. Riederer, *Echt und falsch: Schätze der Vergangenheit im Museums-labor*, Springer, Berlin 1994
- [2] S. J. Fleming, *Authenticity in Art: The Scientific Detection of Forgery*, The Institute of Physics, London & Bristol, 1975
- [3] J. Sazonoff, *Sources of Information on Art Forgery*, <<http://www.museum-security.org/forgery1.htm>>, Zugriff am 29.1.2004
- [4] K. Hempel, K. Michalsky und C. Greiser, *Kunstfälschungen – Profit des einen, Ruin des anderen* <<http://www-user.tu-chemnitz.de/~clag/>>, Zugriff am 29.1.2004
- [5] MyStudios, *History of Art Forgery*, <<http://www.mystudios.com/gallery/forgery/history/index.html>>, Zugriff am 29.1.2004
- [6] P. Landesman, *A 20th-Century Master Scam*, *The New York Times Magazine*, <<http://www.nytimes.com/library/magazine/home/19990718mag-art-forger.html>>, Zugriff am 29.1.2004
- [7] a) D. Bull und J. Plesters, *The Feast of the Gods: Conservation, Examination and Interpretation, Studies in the History of Art 40. Monograph Series II.*, D.C. National Gallery of Art, Washington 1990. b) *Investigating Bellini's Feast of Gods*, WebExhibits, <<http://webexhibits.org/feast/>>, Zugriff am 29.1.2004
- [8] M. J. Cotter, *Neutron Activation Analysis of Paintings*, *American Scientist*, 1981/1–2, 17–27
- [9] J. Kelch, *Ein Blick über die Schultern des Malers*, *Museum J.* 5 (1989) 52–56
- [10] J. Kelch et al., *Bilder im Blickpunkt: Der Mann mit dem Goldhelm*, Dokumentation der Gemäldegalerie Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz, Berlin 1986
- [11] J. Lipscher, *Chemie und Kunst*, <<http://www.educeth.ch/chemie/pigmente/>>, Zugriff am 29.1.2004
- [12] T. Seilnacht, *Pigmentlexikon*, <<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/Flexikon.htm>>, Zugriff am 29.1.2004
- [13] H. Kühn, *Die Pigmente in den Gemälden der Schack-Galerie*, in: *Bayrische Staatsgemäldesammlungen (Hrsg.) Schack-Galerie (Gemäldekataloge Bd. II)*, München (1969)
- [14] H. H. Vogt, *Chemie überführt Fälscher*, *Chemie im Labor und Betrieb* 35/4 (1984) 185
- [15] H. Kühn, *Die analytische Bestimmung der Pigmente auf Gemälden*, *ChiuZ* 3 (1969) 50–57
- [16] P. B. Coremans, *Van Meegeren's faked Vermeers and de Hooghs*, J. M. Meulenhoff, Amsterdam 1949; b) T. Nunn, *The Art Forgeries of Han Van Meegeren*, <<http://www.tnunn.f2s.com/vm-main.htm>>, Zugriff am 29.1.2004
- [17] *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Band 1: R. L. Feller (Hrsg.) Cambridge University Press 1986; Band 2: A. Roy (Hrsg.) Oxford University Press 1993; Band 3: E. W. Fitzhugh (Hrsg.) Oxford University Press 1997
- [18] *Archeometrielabor*, a) *Mikrochemie*; b) *Download → Skript zur Mikrochemie (Blockpraktikum)*, <<http://www.archaeometrielabor.com/>>, Zugriff am 29.1.2004
- [19] W. C. McCrone, *Artfull Dodgers*, *The Sciences*, Jan. 2001, <http://www.findarticles.com/cf_dls/m2379/1_41/70451686/p1/article.jhtml?term=>>, Zugriff am 29.1.2004
- [20] P. Vandenabeele und L. Moens, *The application of Raman Spectroscopy for the Non-destructive Analysis of Art Objects*, <<http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn163/idn163.htm>>, Zugriff am 29.1.2004
- [21] Clark et al., *Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments*, <<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/speclib.html>>, Zugriff am 29.1.2004
- [22] *Università di Firenze, Raman Spectra of Pigments*, <http://www.chim.unifi.it/raman/lista_pigmen.html>, Zugriff am 29.1.2004
- [23] E. Del Federico et al., *As Light Meets Matter: Art under Scrutiny*, <http://www.sciencecases.org/art_under_scrutiny/art_under_scrutiny.asp>, Zugriff am 29.1.2004
- [24] D. J. Donahue et al., *Determination of the Radiocarbon Age of Parchment of the Vinland Map*, *Radiocarbon* 44 (2002) 45–52.
- [25] K. L. Brown und R. J. H. Clark, *Analysis of Pigmentary Materials on the Vinland Map and Tartar Relation by Raman Microprobe Spectroscopy*, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3658–3661.
- [26] J. S. Olin, *Evidence That the Vinland Map Is Medieval*, *Anal. Chem.* 75 (2003) 6745–6747.
- [27] *WebExhibits, The Vinland Map*, <<http://webexhibits.org/vinland/>>, Zugriff am 29.1.2004

Anschrift des Verfassers:

Dr. Juraj Lipscher, Kantonsschule Baden, Seminarstr. 3, CH-5400 Baden, Schweiz, E-mail: juraj@lipscher.ch