

Mobile UV-VIS-Absorptionsspektroskopie
Einsatzmöglichkeiten zur zerstörungsfreien Materialanalytik
in der Konservierung und Restaurierung von Kunst- und
Kulturgut

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Lehrgebiet Kunsttechnologie, Konservierung und Restaurierung von Kunst-
und Kulturgut der
Hochschule für Bildende Künste Dresden

vorgelegt von

Heinrich Piening

geb. am 18. April 1960 in Rheda-Wiedenbrück

Betreuer: Prof. Dr. Hans-Peter Schramm, Hochschule für Bildende Künste,
Dresden
Prof. Dr. Robert Fuchs, Fachhochschule Köln

Gutachter: 1. Prof. Dr. Hans-Peter Schramm
2. Prof. Dr. Robert Fuchs
3. Prof. Dr. Christoph Herm

Die Dissertation wurde am 18. 06. 2006 bei der Hochschule für Bildende Künste
Dresden eingereicht und durch die Promotionskommission für
Kunsttechnologie, Konservierung und Restaurierung von Kunst- und Kulturgut
am 9.11.2007 angenommen.

Für Roswitha, Antonia und Clemens

Vorwort

Zur Erstellung qualifizierter Restaurierungskonzepte ist es notwendig, materialspezifische Daten zu erheben. Dieses sollte zur Schonung des Objektes möglichst zerstörungsfrei und vor Ort erfolgen. Zur Erkennung von Farbmitteln werden seit vielen Jahren mit guten Ergebnissen farbmetrische Systeme eingesetzt. Diese Methoden haben jedoch - wie jede Methode – Schwachstellen und sind in der Anwendung eingeschränkt.

Auf der Suche nach geeigneten Messverfahren wurde ich auf ein mobiles Spektrometer-System aufmerksam. Es bot die Möglichkeit, ein hoch auflösendes VIS-Spektrometer, welches für die Flüssigkeitschromatographie konzipiert war, durch Glasfaser-Lichtleiter mit beliebigen Applikationseinheiten zu verbinden. Mittels eines simplen Adapters ließen sich so Reflexions- und Absorptionsspektren in diffuser Reflexion auf beliebigen Flächen aufnehmen. Die unternommenen Versuche waren sehr viel versprechend. Die Auswertungen der Spektren analog zu Absorptionsspektren der Infrarot-Spektroskopie z. B. durch Vergleichsdatenbanken erwiesen sich als zielführend.

Anwendungen der UV-VIS-Spektroskopie in diffuser Reflexion unter dem Einsatz entsprechender mathematischer Aufbereitung sind für den Bereich der Materialuntersuchung an Kunstobjekten neu und verlassen den gesicherten Pfad der genormten Farbmetrik. Die überaus positiven Ergebnisse meiner Anwendungspraxis haben mich veranlasst, mich mit den physikalisch-technischen Grundlagen des Verfahrens im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit detailliert auseinander zu setzen und die Ergebnisse an einem Beispiel aus der Praxis vorzustellen.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Peter Schramm für die freundliche Bereitschaft, diese Arbeit im Rahmen eines kooperativen Promotionsverfahrens an der Hochschule für Bildende Künste Dresden anzunehmen und zu betreuen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Robert Fuchs von der FH Köln, die als

Kooperationspartner in das Verfahren eingebunden war, für seine beratende und technische Unterstützung.

Der Firma J & M Analytische Mess- und Regeltechnik, Aalen, namentlich Manfred Mannert, Dr. Dag Kubin und Manfred Bauer danke ich für die zeitweise Überlassung diverser Technikbausteine und ihre stets geduldige Beratung bei Softwareproblemen.

Des weiteren danke ich Roswitha Schwarz für die Anregung zu dieser Arbeit sowie Bernhard Mintrop, Dr. Raimund Samhammer und Eckehard von Schierstadt sowie Dr. Peter Heigl für ihre konstruktiven und kritischen Durchsichten, Dr. Achim Unger, Rathgenlabor Berlin, gilt mein Dank für seine unkomplizierte Unterstützung bei der Analyse einer Vergleichsprobe. Thomas Wöhler von der Bayerischen Verwaltung der staatlichen Schlösser, Gärten und Seen überließ mir freundlicherweise diverse Spektren für wissenschaftliche Zwecke. Die Kolleginnen und Kollegen der Möbelrestaurierung der Bayerischen Schlösserverwaltung unterstützten das Projekt wohlwollend und in vielfältiger Weise. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Eberhard Riedl, Ludwig-Maximilian-Universität München, für die Betreuung der vorbereitenden Studien und Leistungsnachweise. Sollte ich jemanden bei dieser Aufzählung unwissentlich vergessen haben, bitte ich um Nachsicht.

Kurzzusammenfassung

Zerstörungsfreie Verfahren zur Materialanalyse von Kunstobjekten sind als vorbereitende Untersuchung vor einer Restaurierungsmaßnahme unverzichtbar. Die je nach analytischer Fragestellung einzusetzende technische Ausrüstung sollte hierzu möglichst vor Ort einsetzbar sein, um Gefahren für die Objekte zu vermeiden.

Zur Identifizierung von Farbmitteln wird das Verfahren der UV-VIS-Spektroskopie in diffuser Reflexion eingesetzt. Die Messergebnisse werden farbmetrisch ausgewertet. Bautechnisch und verfahrensbedingt führt diese Vorgehensweise zu Ungenauigkeiten, welche die Zuverlässigkeit der Materialidentifikation einschränken.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist ein neuer messtechnischer Ansatz, die UV-VIS-Absorptionsspektroskopie in diffuser Reflexion. Diese ermöglicht die Adaption mathematischer Verfahren zur Spektrenaufbereitung und – abgleichung, wie sie in der IR-Spektroskopie eingesetzt werden. Die Kombination des neuen messtechnischen Ansatzes mit der mathematischen Spektrenaufbereitung eröffnet neue, leistungsfähige Möglichkeiten der Farbmittelidentifizierung.

Um diese Neukonzeption mit dem Anspruch der mobilen Einsatzfähigkeit des Verfahrens zu realisieren, müssen neu entwickelte Baukomponenten wie Beugungsgitter, Diodenarrays und Glasfaserlichtleiter eingesetzt werden. Die Leistungsfähigkeit dieser neu zusammengestellten Bauelemente wird evaluiert. Dies geschieht vor dem Hintergrund der Wechselwirkung von Licht mit Farbmitteln sowie der Einflüsse von Oberflächengegebenheiten wie Rauigkeit, Messwinkel, Einfluss von Bindemitteln und Überzügen oder von Temperaturveränderungen.

An einem Praxisbeispiel – der Identifizierung verschiedener Farbmittel einer bemalten chinesischen Seidentapete - wird die Leistungsfähigkeit der Methode belegt und mit anderen, etablierten Methoden verglichen.

Abstract

The use of non-destructive methods for the analysis of materials is indispensable for the development of conservation measures for work of arts. The technical equipment, chosen depending on the analytical questions, should be employed *in situ* in order to avoid unnecessary risks concerning the project.

For the identification of colourants UV-VIS-spectrometry in diffuse reflection is employed and the results are evaluated in colorimetric systems. Depending on the components of the analytical equipment and the interpretation procedures, inaccuracies may occur when identifying materials.

The subject of this thesis is a new approach in measurement technique, UV-VIS-absorption-spectrometry in diffuse reflection. This technique allows the adaptation of mathematical operations for the evaluation of the spectra, which are commonly employed in IR-spectroscopy. The combination of this new technical approach and the mathematical treatment creates a new, more efficient method for colourant analysis.

To realize this new concept – especially with regard to mobility – it is necessary to use newly developed components such as like gratings, diode arrays and fibre-optic cables. The analytical capacity of the new instruments is assessed. This is carried out on the basis of the interaction of light with colourants as well as influences of surface effects such as roughness, geometrical function, binding media and coatings and different temperatures.

The efficiency of the new method compared to other established techniques of material analysis is shown in a case study where different colourants on a painted Chinese silk wall tapestry are identified.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	3
Kurzzusammenfassung.....	5
Abstract.....	6
Inhaltsverzeichnis.....	7
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	10
1 Einführung.....	11
2 Farbmessungen an Kunstobjekten – ein historischer Überblick.....	15
3 Physikalische Grundlagen.....	20
3.1 Optik.....	27
3.2 Licht.....	28
3.3 Wechselwirkung von Licht und Materie.....	33
3.4 Farbe und ihre Ursachen	45
3.5 Farbmessungen.....	47
3.6 Reflexionsspektroskopie	57
3.7 Allgemeine Betrachtung und Auswertung von Spektren.....	61
4 Neues Konzept zur Anwendung der UV-VIS-Spektroskopie in der Farbmittelerkennung.....	74
5 Versuche	78
5.1 Auswirkungen der Lichtquellen auf das gemessene Spektrum	82
5.2 Oberflächenrauigkeit.....	84
5.3 Messwinkel.....	86

5.4 Korngrößen und ihre Auswirkungen auf die Spektren.....	92
5.5 Bindemittel und transparente Überzüge.....	96
5.6 Unbunte Farbmittel.....	100
5.7 Pigmentmischungen.....	103
5.8 Temperaturabhängigkeit der Spektren.....	106
6. Übertragung auf den Mikrobereich.....	113
6.1 Anwendung am Stereomikroskop/Technoskop.....	114
6.2 Mikroskopspektrometer.....	118
7. Übertragung der Versuchsergebnisse auf ein Praxisbeispiel.....	127
7.1 Objektbeschreibung Chinesische Malerei.....	128
7.2 Technologischer Befund.....	129
7.3 Durchführung der Messungen.....	130
7.4. Auswertung der Messergebnisse.....	130
7.4.1 Gruppe I: grüne Farbmittel.....	132
7.4.2 Gruppe II: blaue Farbmittel.....	134
7.4.3 Gruppe III: rote Farbmittel.....	139
7.4.4 Gruppe IV: braune Farbmittel.....	142
7.4.5 Gruppe V: orangefarbene Farbmittel.....	144
7.4.6 Gruppe VI: weiße Farbmittel.....	146
7.4.7 Gruppe VII: schwarze Farbmittel.....	148
7.4.8 Inkarnat.....	149
7.4.9 Zusammenfassung der Auswertung der Messergebnisse...	153

8. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick.....	155
9. Literatur.....	167
10. Abbildungsverzeichnis.....	175
11. Anhang.....	189

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
D	Difference
DD	Difference of the first Derivative
DRIFT	Diffuse Reflexion Infrarot
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
EU	Euklidische Differenz
FIR	Fernes Infrarot
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie
IR	Infrarot
NIR	Nahes Infrarot
MIR	Mittleres Infrarot
PIXE	Protoneninduzierte Röntgenemmission
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenz-Analytik
SD	Square of Difference
SDD	Sqaure of Difference of the first Derivaive
SGA	Savitzky-Golay-Algorithmus
UV	Ultraviolett
VIS	Visibel
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz
XRD	Röntgenbeugung/Röntgendiffration

1. Einführung

Jedes Kunstobjekt ist einmalig und Zeugnis unserer Geschichte. Diese Dokumente zu erhalten und zugänglich zu machen ist vorrangige Aufgabe einer verantwortungsvollen Restaurierung und Konservierung. Dieser Aufgabe gerecht zu werden setzt eine intensive Beschäftigung mit den zu erhaltenden Werken voraus. Neben den Fragen der Herkunft, der Geschichte und den Zielen einer Konservierung und Restaurierung ist die materialtechnische Auseinandersetzung mit den Kunstobjekten unerlässlich. Nur wer die Beschaffenheit des Gegenstandes genau kennt, kann Fehler, die unter Umständen zum Verlust oder zur Veränderung der Originalsubstanz führen können, vermeiden. Je präziser diese Kenntnisse sind, desto kleiner lassen sich die notwendigen Eingriffe zum Erhalt gestalten. Zudem leisten materialtechnische Untersuchungen einen unverzichtbaren Beitrag zur kulturgeschichtlichen Forschung.

Die üblichen Verfahren der Materialanalytik wie Mikrochemie, Dünnschichtchromatographie, diverse Mikroskopieverfahren oder IR-Spektroskopie sind auf Probenentnahme und somit auf den Verlust an Originalsubstanz angewiesen. Häufig ist es nicht möglich, zur Beantwortung wichtiger konservatorischer Fragestellungen Proben aus einem intakten Objektgefüge zu entnehmen. Es ist daher von großem Interesse, zerstörungsfreie Untersuchungsverfahren für den Einsatz an Kunst- und Kulturgut zu adaptieren. Einige nicht invasive Verfahren wie verschiedene Varianten der Röntgenfluoreszenz-Analytik (RFA) oder der Röntgendiffraktometrie sind zwar zerstörungsfrei, setzen jedoch mit Ausnahme der Mikro-RFA, einen Transport des Kunstobjektes zur Analyse-Apparatur voraus. Dieses stellt eine zusätzliche Belastung und Gefährdung der Objektes dar und ist häufig nicht vertretbar. Mit den röntgendiagnostischen Verfahren lassen sich nur anorganische Materialien identifizieren. Die Möglichkeiten der diffusen IR-Spektroskopie entwickeln sich derzeit schnell. Breit gefächerte Anwendungen in der Archäometrie werden jedoch durch physikalische Grenzen eingeschränkt.

Das Verfahren der UV-VIS-Reflexions-Spektroskopie ist ein in der Forensik etabliertes Verfahren zur Erkennung auch kleinster Partikel unterschiedlicher Herkunft. Im Bereich der kunsttechnologischen Forschung wird es von Prof. Dr. Fuchs für die Untersuchung von Malmaterialien in der Buchmalerei und Graphik eingeführt. Eigene Versuche haben gezeigt, dass die Anwendung zur Erkennung von Farbbeizen an Holzmarketerien geeignet ist.

Wesentlich verbesserte Spektrometer und Lichtleiter sowie anpassungsfähige Software ermöglichen heute den Einsatz in fast allen Bereichen der zerstörungsfreien Materialuntersuchung. Dies konnten die bisherigen Gerätegenerationen nicht leisten. Die Werkstatt für Möbelrestaurierung der Bayerischen Schlösserverwaltung in Schloss Nymphenburg verfügt über ein leistungsstarkes UV-VIS-Spektrometer – einen HPLC-Detektor - und setzt dieses bereits in mehreren Bereichen der Materialuntersuchung erfolgreich ein. Eine Besonderheit des Gerätes liegt darin, dass es in situ am Kunstwerk eingesetzt werden kann. Die Technik ist individuell an beliebigem Orte anwendbar.

Die Anwendung der mobilen UV-VIS-Spektroskopie setzt voraus, die etablierten Verfahren der Farbmatrik zu verlassen. Betrachtet wird nun die Absorption des eingestrahnten Lichts statt seiner Remission und die Anwendung von mathematischen Operationen zur Informationserweiterung

Die vorliegende Studie zeigt die sich ergebenden Auswirkungen der Normabweichung auf die Qualität der Spektren und somit auf die Aussagefähigkeit der Methode. Dabei soll aufgezeigt werden, welche physikalischen, messtechnischen oder mathematischen Grenzen die Anwendung der UV-VIS-Spektroskopie einschränken.

Nach einem kurzen Überblick über die ersten Versuche, farbvergleichende Systeme zur Objektivierung des Sinneseindrucks Farbe im Bereich der Kunstwissenschaften einzusetzen, werden einige wichtige Schritte, die zur Entwicklung der hier vorgestellten Technologie geführt haben, vorgestellt (Kapitel 2). Dabei wird auf die Details der Farbmatrik bewusst verzichtet, da sie nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.

Die UV-VIS-Spektroskopie nutzt Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung und Materie zur Materialidentifizierung und Charakterisierung. Zum besseren Verständnis der einzelnen Vorgänge werden die physikalischen Grundlagen vorgestellt (Kapitel 3). Einige Bereiche werden hierzu vereinfacht dargestellt, um nicht durch vertiefende Komplexität zu Unübersichtlichkeit zu führen. Der Bereich der physikalischen Grundlagen wird in allgemeine Betrachtung, Optik, Wechselwirkung von Licht und Materie, Farbe und ihre Ursachen sowie der Funktion einzelner Baukomponenten eines mobilen Spektrometers aufgeteilt. Die Ausführungen beziehen sich nach einer jeweiligen allgemein gehaltenen Einführung auf die speziellen Anwendungen. Ein größerer Bereich der Grundlagendarstellung ist der Spektrenbetrachtung und Auswertung von Absorptionsspektren gewidmet. Hier werden Auswirkungen der Theorien von Kubelka und Munk, das Lambert-Beer-Gesetz sowie unterschiedliche mathematische Systeme der Spektrenaufbereitung und Auswertung vorgestellt.

Im Kapitel „Neues Konzept“ (Kapitel 4) werden die Probleme bei der bisherigen Farbmittelerkennung mittels Farbmetrie erörtert und das neue Konzept vorgestellt, das Gegenstand dieser Arbeit ist.

Ein wesentlicher Teil der Studie liegt in der Ausarbeitung, Durchführung und Auswertung von Versuchen zur Auswirkung unterschiedlicher Oberflächen- und Anwendungssituationen, wie sie an Kunstobjekten auftreten können. Die Frage nach der Aussagefähigkeit der gewonnenen Spektren ist hier von wesentlicher Bedeutung (Kapitel 5). Dabei stehen sowohl geometrische Probleme wie Oberflächenrauigkeit, Messwinkel, Korngrößen aber auch der Einfluss von Temperaturen auf dem Prüfstand. Von besonderem Interesse sind die Identifizierungsmöglichkeiten unbunter Farbmittel wie Schwarz oder Weiß, Pigmentmischungen oder der Einfluss von transparenten Bindemitteln und Überzügen.

Anwendungen an optischen Systemen (Kapitel 6) wie Technoskopen oder Mikroskopen bieten eine erhebliche Erweiterung der Anwendungspalette z.B. zur Interpretation von Schliffproben, stellen jedoch eine besondere Herausforderung an die UV-VIS-Spektroskopie dar. Jedes optische System nimmt zwangsläufig selbst an den Messungen teil, da jedes optische

Bauelement selbst Wechselwirkungen mit der elektromagnetischen Strahlung ausübt und somit das Messergebnis beeinflusst. Hier sind die konkreten Auswirkungen von Achromatismus und Absorption einzelner Bauteile auf die Spektrenqualität von Interesse. Werden Messphänomene im Makro-Bereich vorwiegend auf Teilcheneigenschaften des Lichtes zurückgeführt, stehen bei optischen Systemen die Welleneigenschaften des Lichtes im Vordergrund. Ob und in welchem Umfang diese unterschiedlichen Phänomene in die Messergebnisse eingehen, soll untersucht werden.

An einem konkreten Anwendungsbeispiel von polychrom bemalten Seidenfragmenten aus China, die vor 1800 entstanden sind, wird die Anwendbarkeit des Verfahrens vorgestellt (Kapitel 7). Hier werden sowohl Pigmente als auch Farbstoffe untersucht. Die Ergebnisse der UV-VIS-Spektroskopie werden mit Hilfe anderer, etablierter Analyseverfahren überprüft und bewertet.

Einen Überblick über weitere zerstörungsfreie Untersuchungsverfahren (Kapitel 8) sowie der Vergleich dieser Verfahren mit der vorgestellten Methode zeigen den möglichen Stellenwert der UV-VIS-Spektroskopie in der Materialanalytik für die Konservierung und Restaurierung von Kunstgut auf. In der abschließenden Zusammenfassung (Kapitel 9) werden die Ergebnisse der Versuche abschließend zusammengefasst und zusammenhängend bewertet.

Das Literaturverzeichnis (Kapitel 10) gliedert sich in die Bereiche Physik, Farbmetrik, Reflexionsspektroskopie und Anwendungen im Bereich der Kunst. Aufgeführt sind nur Werke, die direkt für diese Arbeit verwendet werden oder wichtige, weiterführende Informationen enthalten. Auf eine umfassende Bibliographie zum Thema Farbmetrik wurde bewusst verzichtet.

Der folgende Anhang enthält Abbildungen, Verzeichnisse usw., auf die im Text eingegangen wird, auf die jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit und Lesbarkeit der Arbeit im Text verzichtet werden muss (Kapitel 11).

2. Farbmessungen – ein historischer Überblick

Eine Welt ohne Farben ist für uns kaum vorstellbar. Wir sind von Farben umgeben, in der Natur wie in künstlich geschaffenen Welten. Farben bestimmen unseren Alltag. Sie wirken auf unsere Sinne und beeinflussen direkt oder indirekt unser Handeln. Unterbewusst reagieren wir auf Farben mit Stimmungen oder verbinden Positives oder Warnendes mit ihnen. Diese Mechanismen werden bewusst in der Kunst und in der Objektgestaltung eingesetzt.

Es gibt viele Möglichkeiten, sich mit Farbe auseinander zu setzen. Je nach Ansatz erhält man unterschiedliche Antworten. Ein Maler wird die psychologische Wirkung beschreiben, der Chemiker hebt den Farbstoff hervor, der Physiker definiert die Wellenlänge. Die Frage nach der Farbe einer Wiese kann ebenso unterschiedlich beantwortet werden: Eine Möglichkeit bietet ein schlichtes „Gras-grün“. Eine weitere Möglichkeit wäre: „Aus dem einfallenden Licht absorbiert Gras alle anderen Farben und lässt es grün erscheinen“. Die dritte Antwort könnte lauten: „Das Gehirn interpretiert die vom Auge aufgenommene und vom Gras aus dem weißen Licht selektiv reflektierte Strahlung als grün“. Es wäre vermessen, eine dieser Aussagen abqualifizieren zu wollen. „Farben sind Taten des Lichts“ und „Farben sind Taten des Ichs“¹. Die Fähigkeit Farben zu sehen führt bei einer „normalsichtigen“ Person (mit durchschnittlicher Farbwahrnehmung) dazu, theoretisch bis zu sieben Millionen Farben wahrnehmen zu können².

Die Versuche, Farben zu ordnen und einer gewissen Systematik zuzuführen gehen auf Pythagoras, Aristoteles und Platon zurück. Viele Künstler und Wissenschaftler wie Leonardo da Vinci, Isaac Newton, Heinrich Lambert, Johann Wolfgang von Goethe, James Clerk Maxwell, Hermann von Helmholtz oder Wilhelm Ostwald und Otto Runge haben unterschiedliche Ordnungssysteme entwickelt. Diese dienten vorrangig der Strukturierung der Farben.

¹ Zitat nach Goethe bei STROMER 1998, S. 10

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts sahen sich Naturwissenschaftler wie Kunstforscher zunehmend der Problematik einer eindeutigen Farbbenennung gegenüber. In der Kunstforschung dieser Zeit wird erstmalig versucht, neben den Elementen Inhalt, Form und malerischen Stilunterschieden auch Farbe mit aufzunehmen. Da jedoch die vergleichende Kunstgeschichte jener Zeit auf Grafiken oder Schwarz-Weiß-Photos angewiesen war und selten die Gelegenheit bestand mehrere Originale vor Augen zu haben, sah man bei der Darlegung von künstlerischen Problemen von der Farbe meist ganz ab, da die Sprache den Eindruck des Forschers nicht unzweideutig wiedergeben konnte. Statt klarer Begriffe wurden Redewendungen über das liebliche oder sanfte Kolorit einer Darstellung benutzt.

Walter Gräff³, Konservator an der Alten Pinakothek in München, beschreibt die Probleme und Lösungsansätze 1922 recht deutlich. Erste gelungene Farbbeschreibungen liefert demnach 1909-11 Hans Posse in einem Katalog aller Gemälde des Kaiser-Friedrich-Museums in Berlin⁴. Heinrich Zimmermann⁵ nutzt zur Beschreibung vorkarolingischer Buchmalereien die Farbtafeln der Firma Schönfeld, Düsseldorf, und fügt zum besseren Verständnis seiner Beschreibung jedem Werk ein Exemplar der Farbkarte bei. Die unsystematische Vorgehensweise und die fehlende Reproduzierbarkeit werden heftig kritisiert. Sie führen zur Aufstellung eines Forderungskataloges an ein verwertbares System. Dieses soll wissenschaftlich begründet sein, die Ergebnisse unveränderbar und überall reproduzierbar, reichhaltig, eindeutig und international verständlich. Die Bezeichnungen haben einer inneren Logik zu folgen. Das zur Anwendung notwendige Instrument muss zum unmittelbaren Vergleich von Vorlage und Bildfarbe geeignet sein. Diese Forderungen werden durch die Ostwaldsche Farbenlehre abgedeckt. Grundlage hierzu ist die Zusammensetzung aller Farben aus 8 Volltonfarben sowie Anteilen von Schwarz und Weiß. Die Abstufungen sind symmetrisch und die Farbabstände ausreichend gering, um eine genaue Farbbeschreibung zu ermöglichen. Durch die systematische Benennung ergibt sich eine logische Verknüpfung von

² NASSAU 1998, S.9

³ GRÄFF 1922

⁴ GRÄFF 1922, S.382

⁵ Angaben nach GRÄFF 1922, Original liegt nicht vor

Farbschlüssel und Farbton. Das Verfahren erlaubt 17100 Farbtöne zu benennen. Ostwald entwickelt verschiedene Apparaturen um Abmusterungen für eine Vielzahl von Anwendungen zu ermöglichen.

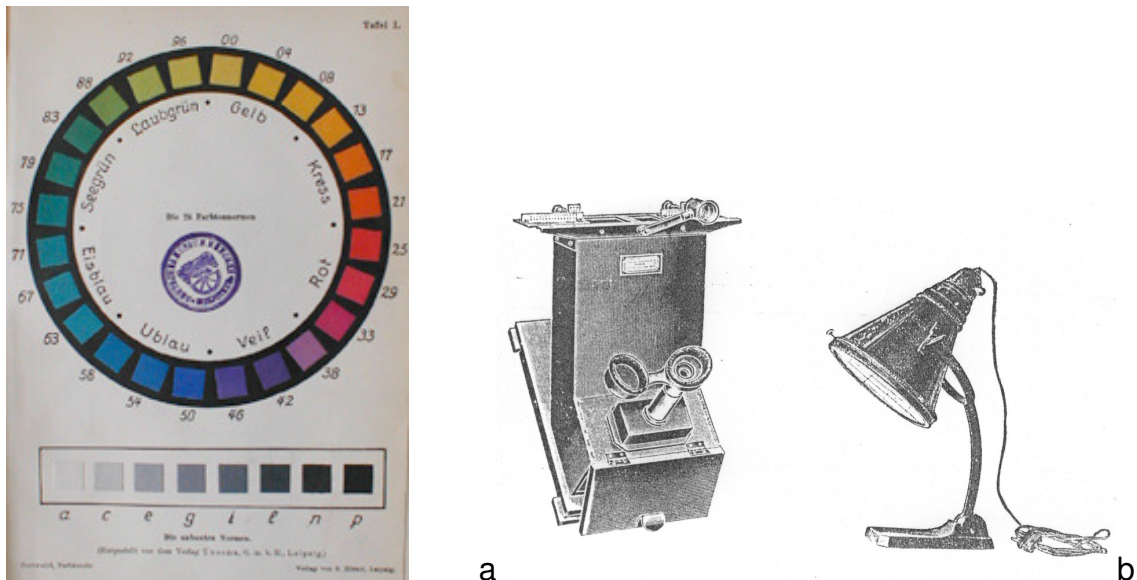


Abb. 2.1: Farbkreis nach Ostwald (a) und Halbschattenphotometer nach Ostwald (b). © OSTWAD 1921, Archiv der Ostwald-Stiftung, Großbothen⁶

Das Ostwaldsche Verfahren findet unter den Kunstwissenschaftlern jener Zeit ein geteiltes Echo. Viele Stimmen sind begeistert, endlich ein brauchbares Instrument zur Objektivierung von Farben zu haben. Die Kritiker lehnen jegliche Untersuchung von Farben als „Entmystifizierung“ der Kunst kategorisch ab. Kritische, nicht sehr objektive Äußerungen von v. Helmholtz und Planck⁷, renommierte Wissenschaftler jener Zeit, sind ehr dazu angetan, eine Kluft zwischen Geistes- und Naturwissenschaften zu treiben.

Das Ostwaldsche Farbmessverfahren findet Anwendung in der Alten Pinakothek in München unter Walter Gräff und in Dresden unter Professor Krüger⁸. In München werden seit 1920 systematisch Gemälde vermessen und die Messergebnisse auf Fotos oder transparenten Auflagepieren durch Punktion dokumentiert und die Farbwerte zugefügt. Man erhofft sich so objektive Quellen für Alterungsstudien zu schaffen. Ebenso werden detaillierte

⁶ Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Ostwald-Stiftung zu Großbothen sei für die freundliche Unterstützung gedankt.

⁷ siehe hierzu SLOANE 1991

⁸ HETTERICH 1931, S. 83

Vergleichsmessungen zur Echtheitsbestimmung von Bildwerken angefertigt⁹. Im Restaurierungsatelier wird das Verfahren für die Dokumentation von Abnahmen unpassender Retuschen und Firnisse eingesetzt¹⁰ und hilft bei der Auswahl geeigneter Farbtöne in der Retusche. Das Verfahren wird als Hilfsmittel bei der Erstellung von Meisterkopien in der Schack-Galerie, München, erwähnt¹¹. Die Probleme, Farbwerte durch vergilbte Firnisse zu messen, werden unterschiedlich gelöst. Durch Vergleich von Messungen mit und ohne Firnis lässt sich ein Farbwert für die Vergilbung finden, der – da es sich um ein mathematisch begründetes Verfahren handelt - abgezogen werden kann. Auch ist die Maskierung der Referenzfarben mit gefärbten Gelatine-Filmen möglich, um einen entsprechenden Farbeindruck zu erzielen.

Ob das Verfahren zur Farbmittelidentifizierung eingesetzt wurde, ließ sich bisher nicht belegen¹². Die Notwendigkeit der Malmaterialidentifizierung war in den 30er Jahren bereits erkannt. Der durchaus beachtliche Stand der mikrochemischen Analytik auf diesem Gebiet zu jener Zeit wird von Hetterich¹³ eindrücklich belegt.

Die Ostwaldschen Messverfahren finden schnell ihre Anwendung in der Textilfärberei und in der Keramik-Industrie und sind die ersten Normungen auf diesem Gebiet¹⁴. Die Arbeiten von Munsell¹⁵ führen zur ersten internationalen Farbnormung der CIE¹⁶ 1931. Dort werden die Bedingungen zur Farbabmusterung festgelegt. Die Abmusterung erfolgt bis zur Entwicklung geeigneter Spektrometer visuell. Eine Reihe unterschiedlicher Farbraum-Systeme wie CIE Lab, CIE Luv, Hunter usw. werden in der Folgezeit entwickelt und genormt. Einen ausführlichen Überblick über derzeit verwendete Standards gibt Nassau¹⁷.

⁹ GRÄFF 1922, S. 390

¹⁰ GRÄFF 1922, S. 388

¹¹ GRÄFF 1922, S. 395

¹² Das von der Alten Pinakothek München benutzte Ostwaldsche Farbmessgerät wurde in den 50er Jahren dem Deutschen Museum übergeben, jedoch zu einem späteren Zeitpunkt dort wieder entliehen und ist seitdem nicht auffindbar. Es waren bisher keine Informationen über den Verbleib der Farbmessungen zu erhalten.

¹³ HETTERICH 1931, S. 3-8

¹⁴ SCHWARZ 2003

¹⁵ MUNSELL 1905 und MUNSELL 1915

¹⁶ CIE Commission International de l'Eclairage

¹⁷ NASSAU 1998, S. 34-96

Spektroskopische Verfahren zur Farbmittelerkennung finden bereits um 1900 Einzug in die industrielle Anwendung. Hier werden zur Analyse von Textilfarbstoffen erfolgreich Absorptionsspektrometer eingesetzt. Die Farbmittelerkennung erfolgt sowohl in Lösung als auch auf der Faser¹⁸. Eine interessante Anwendung liefert nach Heermann¹⁹ ein Verfahren von D. Paterson, das dort als „Photoskopie“ bezeichnet wird. Hier werden unterschiedliche Lichtquellen wie Tageslicht (Nordlicht), Gasglühlicht oder elektrisches Glühlicht zur Beleuchtung der Proben bei der Spektroskopie verwendet um eine bessere Unterscheidbarkeit von Materialien zu erreichen, die im Tageslicht schwer differenzierbare Spektren aufweisen.

Das Interesse an der UV-VIS-Spektroskopie in diffuser Reflexion ist außerhalb der Farbmessung gering. Der technische Aufwand zur Erlangung der Spektren ist vergleichsweise groß, die gewonnenen Remissionskurven enthalten für den Analytiker wenig konkrete Messpunkte. Andere Verfahren wie die IR-Spektroskopie sind für die Identifizierung von Materialien vorrangig. Technologische Entwicklungen in den 80er und 90er Jahren ermöglichen eine benutzerfreundliche Anwendung, vor allem in der Farben- und Druckindustrie. Erst der Einsatz von Computern und die Weiterentwicklung von numerischen Farbabstands- und Rezepturberechnungen führt zu einer weiteren Verbreitung des Verfahrens. Messungen in Transmission für colorimetrische Anwendungen sowie kompakt gebaute Fotometer tragen zu einer raschen Verbreitung der UV-VIS-Spektroskopie bei. Messungen in diffuser Reflexion werden jedoch fast ausschließlich für farbmetrische Anwendungen konzipiert, jedoch erlauben kompakte Gerätebauweisen den mobilen Einsatz der Geräte. Obwohl sich die Messfeldgröße nun deutlich verkleinert hat, sind die Geräte baubedingt nur für den Einsatz auf planen Flächen geeignet, die zudem weitgehend die Forderungen der genormten Farbmessung erfüllen. Die gewonnenen Farbraumdaten sind in der Regel nicht oder nur schwer analytisch aufzubereiten.

¹⁸ HEERMANN 1903, S. 68 ff.

¹⁹ HEERMANN 1903, S. 83 ff

Ab Mitte der 90er Jahre finden sich erste Versuche der Farbmittelidentifizierung im Bereich der Untersuchung von Kunstwerken. Robert Fuchs²⁰ gelingt es, eine Vielzahl von Pigmenten und Farbstoffen in historischen Buchmalereien mittels farbmeterischer Untersuchung und Auswertung der Remissionsspektren zu identifizieren. An solchen besonders sensiblen Objekten sind Probenentnahmen für analytische Zwecke ausgeschlossen. Das angewendete Verfahren liefert erstmals zerstörungsfrei eindeutige Ergebnisse. Dem Autor gelingt es 1996, Farbstoffbeizen an Möbeln zu identifizieren und so eine kunsthistorische Einordnung von Kunstwerken zu ermöglichen. Die Entwicklung von hoch auflösenden Diodenarray-Spektrometern und die Entwicklung von Glasfaser-Lichtleitern zur Auskopplung von Messkopf und Messeinheit ermöglichen einen faktisch mobilen Einsatz der UV-VIS-Spektroskopie. Erste Versuche zur Anwendung und zur Nutzung einer erweiterten Spektrenauswertung finden sich bei Winkelbach²¹. Dort wird versucht, die Identifizierungsmöglichkeiten von Farbstoffbeizen mittels selbst erstellter Datenbanken aufzuzeigen und mit den Möglichkeiten der Cluster-Analyse zu vergleichen. Ausgewertet werden Absorptionsspektren.

Die Arbeiten von Johnston-Feller²² zeigen die Möglichkeiten und Grenzen der Farbmittelerkennung an Kunstobjekten mittels Remissionsspektroskopie und Farbmeterik recht deutlich.

3. Physikalische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt sollen die für das Verständnis der Anwendung des Verfahrens notwendigen physikalischen Grundlagen kurz umrissen werden. Diese lassen sich in allgemeine Bereiche der Atomphysik und der Optik unterteilen. Auf weiterführende, vertiefende Ausführungen wird entsprechend verwiesen. Nach einer allgemeinen Einführung wird auf die speziellen Bedingungen bei der Anwendung der UV-VIS-Spektroskopie eingegangen.

²⁰ FUCHS/OLTROGGE 1990, dort weiterführende Informationen

²¹ WINKELBACH 2000

²² JOHNSTON-FELLER 2001

Allgemeine Betrachtung

Atome befinden sich allgemein in einem Grundzustand, in dem seine Elektronen in einer bestimmten Konfiguration auf niedrigstem Gesamtenergieniveau angeordnet sind. Sie verharren unendlich lange in diesem Zustand, wenn keine Energie zu- oder abgeführt wird. Die Energiezufuhr kann durch Zusammenstoß mit anderen Atomen, Elektronen oder Photonen erfolgen. Dieses führt zu einer Anhebung des Atoms in einen höher gelegenen Energiezustand. Das Atom ist in einem angeregten Zustand, wobei die Elektronen nur bestimmte Konfigurationen einnehmen können, die jeweils bestimmten Gesamtenergien entsprechen. Dieser Zustand ist instabil. Auf Grund des Energie-Erhaltungsprinzips geht Energie nicht verloren, sie wird lediglich umgesetzt. Jedem Zustand eines Elementarteilchens wird ein „Energie-Topf“ zugewiesen. Diese „Töpfe“ sind unterschiedlich hoch gefüllt und können weiter aufgefüllt oder geleert werden bzw. überlaufen. Jeder Körper ist bestrebt, den für ihn günstigsten Energiezustand einzunehmen.

Atom-Modell

Atome besitzen einen Kern aus Protonen mit positiver Ladung und Neutronen ohne Ladung. Dieser Kern wird von Elektronen mit negativer Ladung wolkenähnlich umkreist, wobei jeweils in Abhängigkeit von der Art des Elements unterschiedlich viele Elektronen den entsprechend besetzten Kern umkreisen. Diese Elektronen bewegen sich in Abhängigkeit ihrer Zahl und ihres Energiezustandes in einem definierbaren Wahrscheinlichkeitsraum und Abstand zum Kern. Entsprechend ihrer Elektronenbesetzung bildet dieser Wahrscheinlichkeitsraum Orbitale unterschiedlicher Konfigurationen aus. Elektronen sind als Teilchen mit endlicher Ruhemasse anzusehen. Sie folgen den Gesetzen der Quantenmechanik und es lassen sich ihnen Frequenzen (ω), Wellenlängen (λ) und Wellenvektoren ($\vec{k}$) zuordnen. Auf Grund dieser Zuweisungen lässt sich der Abstand der Elektronen zum Kern durch die De Broglie²³ Wellenlänge beschreiben. Da sich die Schwingungsvorgänge nach semi-klassischer Beschreibung auf einer Bahn um den Kern „bewegen“ und Anfang und Ende der Schwingung in einem Punkt liegen, sind nur ganze

²³ Louis de Broglie hat 1924 die nach ihm benannte Relation von Gesamtenergie, Frequenz, Wellenvektor und Wellenlänge postuliert. Siehe auch : ZINTH/KÖRNER 1998, S.208, S.258; GRAEWE 1975, S. 68

Wellenzahlen möglich, woraus sich die Quantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ ergibt. Es ergeben sich nicht beliebige Abstände zum Kern. Die Abstände sind „gequantelt“, der Energiezustand auf einer Kreisbahn ist ein Quantenzustand. Mit zunehmender Zahl der Elektronen vergrößert sich der Abstand zum Kern, ebenso die Radien der Bahnen. Die äußeren Elektronen werden langsamer, die De Broglie-Wellenlänge wird langwelliger.

Elektronen bewegen sich nicht nur um den Kern herum. Sie haben eine Eigenrotation um ihre Achse, woraus sich eine axiale Vorzugsrichtung, der Elektronen-Spin (Drehimpuls einer Eigenrotation) ergibt. Auch dieser Impuls ist gequantelt.

Quantenzahl	Wertebereich	Bedeutung
Hauptquantenzahl, n	1, 2, 3,	Bestimmt die Energie sowie die Größe des Orbitals
Bahndrehimpuls-quantenzahl, l	$(n-1), (n-2), \dots, 0$	Legt die Orbitalform sowie den Bahndrehimpuls fest
Magnetische Quantenzahl	$\pm l, \pm(l-1), \dots, 0$	Legt die Raumrichtung des Orbitals fest und bestimmt das Verhalten des Elektrons im Magnetfeld
Spinquantenzahl, s	$\pm 1/2$	Maß für den Eigendrehimpuls des Elektrons
Magnetische Spinquantenzahl, m_s	$\pm 1/2, -1/2$	Projektion des Eigendrehimpulses auf eine Raumrichtung

Abb. 3.1: Die Quantenzahlen eines Atoms

Durch die Bewegung unterschiedlich geladener Teilchen mit differierender Bewegungsrichtung ergeben sich elektromagnetische Impulse.

Fast alle Elemente, mit Ausnahme der Edelgase, sind auf ihren äußeren Bahnen energetisch nicht ausgeglichen. Sie haben ein Elektronendefizit bzw. einen Elektronenüberschuss, der ausgeglichen werden muss, um eine energetisch günstigere Gesamtsituation (Edelgaskonfiguration) zu erreichen. Diese reaktiven Elektronen werden als Valenzelektronen bezeichnet. Reagieren zwei Substanzen miteinander, bilden diese Valenzelektronen gemeinsam

genutzte Bahnen (Orbitale). In Abhängigkeit vom Kernabstand und dem Füllzustand der Elektronen niedriger Orbitale sind diese Bindungen unterschiedlich stark ausgeprägt und für die räumliche Struktur des Moleküls verantwortlich. Diese Elektronenkonfigurationen schwingen. Ihre Schwingungsenergie ist in ähnlicher Weise gequantelt. Durch die geringere Eigenfrequenz sind jedoch ihre Energiebeträge geringer als bei Elektronenzuständen in Atomen.

Durch die Raumstrukturen wirken zwischen den Molekülen unterschiedlich stark ausgeprägte paramagnetische Kräfte, die zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Diese sind vorwiegend elektrischer Natur und unterschiedlich stark ausgeprägt. Van der Waals-Kräfte, Dipol-Dipol- und Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden sich durch ihre Feldstärke voneinander.

Masse – Energie – Konversion

Masse und Energie sind verschiedene Erscheinungsformen derselben Materie und ineinander überführbar. Masse kann in Energie und Energie in Masse umgesetzt werden. Hierbei gilt die Einstein-Formel $E = m \cdot c^2$, wobei E = Energie, m = Masse, c = Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Mit geänderter Geschwindigkeit verändert sich die Masse.

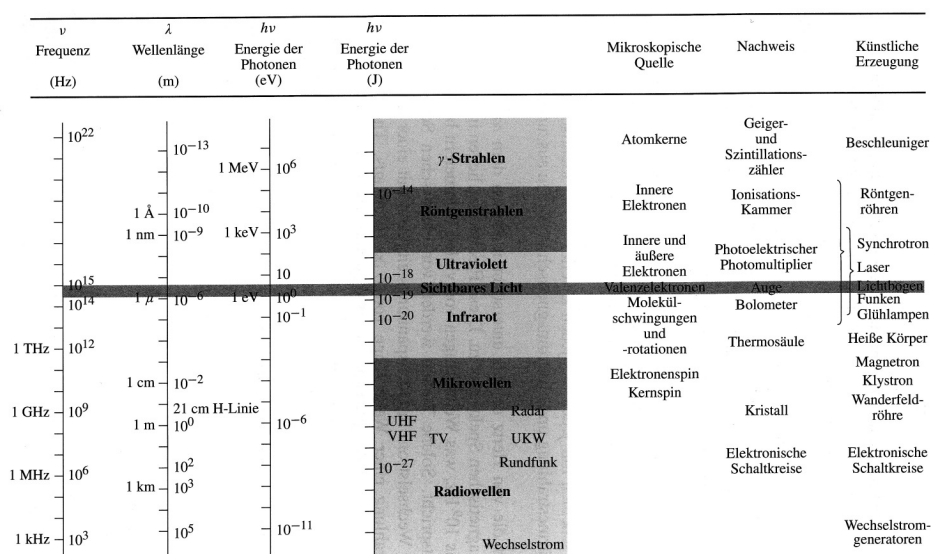


Abb. 3.2: Das elektromagnetische Spektrum der Photonen. HECHT 2005, S. 129

Elektromagnetische Strahlung

Elektromagnetische Strahlung ist eine Energieform. Sie breitet sich im Vakuum mit einer Geschwindigkeit von ca. 300.000 Km/s geradlinig von ihrer Quelle aus²⁴. Teile dieser Strahlung sind für den Menschen wahrnehmbar, zum Beispiel in Form von sichtbarem Licht (VIS), UV-Licht, oder Wärmestrahlung (IR). Sichtbar für das menschliche Auge ist der Bereich zwischen ca. 390 nm und 780 nm (siehe Abb. 3.2). Die Zusammenhänge von elektrischen und magnetischen Feldern werden durch die Maxwellgleichungen²⁵ beschrieben. Die Gleichungen ermöglichen durch Anwendung der Fouriertransformation eine zeitliche und räumliche Beschreibung von Wellenpaketen²⁶, was sowohl für die Beschreibung von Beugungsphänomenen als auch in der Ultrakurzzeit-Spektroskopie bedeutsam ist.

Die elektrische (E) und magnetische (M) Komponente der elektromagnetischen Strahlen haben gleiche Auslenkungen der Amplituden und gleiche Wellenlängen. Sie stehen axial um 90° gedreht zueinander.

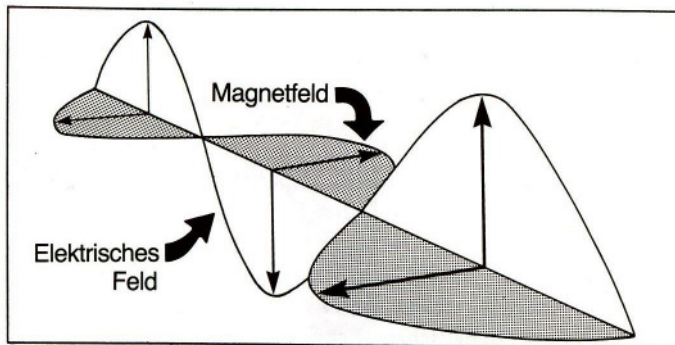


Abb. 3.3: Elektromagnetische Welle. KAHAN 1994, S. 20

Wellen sind durch folgende charakteristische Größen zu beschreiben:

- Frequenz ν : Zahl der aufeinander folgenden Schwingungen bezogen auf die in einer Zeit t zurückgelegte Strecke c . Die SI- Einheit ist Hertz (Hz).
- Wellenlänge λ : die Strecke, die während einer vollständigen Schwingungsperiode zurückgelegte Strecke. Die SI-Einheit ist Meter. Die

²⁴ der exakte Wert beträgt im Vakuum: $c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. Lichtgeschwindigkeit ist eine Naturkonstante.

²⁵ ZINTH/KÖRNER 1998, S. 6 ff.

²⁶ ZINTH/KÖRNER. 1998.S. 9 - 11

Verknüpfung von Wellenlänge, Frequenz und Lichtgeschwindigkeit lässt sich wie folgt darstellen

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Unter Einbeziehung des Energiebetrages des Photons E (in Js) und der Proportionalitätskonstante h ²⁷ ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$E = h \cdot \nu$$

Das bedeutet, dass mit zunehmender Wellenlänge die Frequenz und die Energie abnehmen.

²⁷ Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Welle-Teilchen-Dualismus

Elektromagnetische Wellen zeigen sowohl Wellen- als auch Teilchenphänomene²⁸. Betrachtet man elektromagnetische Wellen als Quanten der Energie, zeigen sie in Wechselwirkung mit Materie Eigenschaften von Teilchen. Diese Teilchen werden Photonen genannt. Sie haben keine Ruhemasse und zeichnen sich durch Energie (E), Impuls (p) und Drehimpuls ($\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$) aus (Abb. 3.4).

		Teilchen $m_0 \neq 0$	Photon
Teilchen- eigenschaften	Ruhemasse	m_0	0
	Geschwindigkeit	v_{Teilchen}	c_{Vakuum}
	Masse	m	$m = E/c^2$
	Impuls	$p = m v_{\text{Teilchen}}$	E/c
	Energie	$E = mc^2 = \sqrt{p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2}$	E
	Drehimpuls	$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$	$\pm h$
Wellen- eigenschaften	Frequenz	$\nu = E/h$	ν
	Wellenlänge	$\lambda = h/p$	λ
	Phasengeschwindigkeit	$v_{\text{Phase}} = c^2/v_{\text{Teilchen}}$	c
	Gruppengeschwindigkeit	$v_{\text{Gruppe}} = v_{\text{Teilchen}}$	c
	Energie	$h\nu$	$h\nu$

Abb. 3.4: Teilchen- und Welleneigenschaften von Photonen und Teilchen. ZINTH/KÖRNER 1998, S. 265

Teilchen mit endlicher Ruhemasse zeigen in Wechselwirkung mit Systemen in mikroskopischen Bereichen typische Welleneigenschaften wie Interferenz und Beugung. Sie besitzen dann eine Gesamtenergie (E), eine Frequenz (ν), einen Impulsvektor ($\vec{p}$) und einen Wellenvektor ($\vec{k}$)²⁹.

Emission von Licht

Wird Atomen (in der Regel den Valenzelektronen) oder Molekülen, die sich in ihrem Grundzustand befinden, Energie z.B. durch einem Zusammenstoß mit einem anderen Atom oder Elektron oder durch Photonen zugeführt, können diese in einen anderen, höher gelegenen, angeregten Energiezustand

²⁸ hierzu siehe: WALTHER/ WALTHER 1999

²⁹ ZINTH/KÖRNER 1998, S. 208

angehoben werden. Die zugeführte Energie wird absorbiert. Dabei können die Elektronen nur bestimmte, gequantelte Energieniveaus einnehmen. Dieser Übergang der Energieaufnahme wird Quantensprung genannt. Der angeregte Zustand ist nur für einen Zeitraum von etwa 10^{-9} bis 10^{-8} Sekunden stabil. Das Atom oder Molekül fällt nach dieser Zeit meist in den Grundzustand zurück, wobei es die zuvor aufgenommene Energie wieder abgibt. Dieses kann in Form von Licht oder Wärme geschehen. Ist der Elektronenübergang von Lichtemissionen begleitet, so ist der Energiebetrag des Photons gleich der Energie, die vom Atom abgegeben wurde.

Nach der Gleichung $E = h \cdot \nu$ ist mit dem Photon und den Übergängen von Grundzustand und Anregungszustand eine bestimmte Frequenz, die Resonanzfrequenz verbunden. Jedes Atom hat eine Vielzahl, jedoch nicht unendlich viele Resonanzfrequenzen mit unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten, bei denen die Energie absorbiert und emittiert wird. Jeder resonante Energieübergang an der Feinstruktur (Gesamtdrehimpuls, Spin) der Atome führt zu einer Absorption und Emission von Photonen. Wird aufgenommene Energie in Wärme umgesetzt, wird dieser Vorgang als dissipative Absorption bezeichnet³⁰.

Atome oder Gase unter niedrigem Druck emittieren für die jeweiligen Atome charakteristische Frequenzen, die Aussagen über die Energieniveaus ermöglichen (Leuchtstoffröhren). Durch Wechselwirkungen der Atome untereinander sind diese jedoch niemals streng monochromatisch.

3.1 Optik

Optik ist die Lehre vom Licht. Sie beschreibt nicht nur das menschliche Sehen, sondern beschäftigt sich mit einer Vielzahl von Phänomenen, die sich aus der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie sowie dem Dualismus von Wellen- und Teilchencharakter dieser Strahlung ergeben. Auch hier soll nur das für die Arbeit notwendige Gedankengebäude aufgezeigt werden.

3.2 Licht

Der Begriff Licht umschreibt in der klassischen Definition den für das menschliche Auge sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums und seine angrenzenden Wellenlängenbereiche im nahen UV und in nahen Infrarot. „Weißes Licht“ - im Gegensatz zu monochromatischem Licht - ist nicht homogen. Es setzt sich aus einer Folge von Photonenpulsen verschiedener Wellenlängen zusammen. Dabei werden ca. 10^8 Photonen pro Sekunde abgegeben, vorausgesetzt, es wird kontinuierlich die für die Anregung notwendige Energie zugeführt³¹. Eine „Weißlichtquelle“ emittiert über einen breiten Wellenlängenbereich eine Vielzahl verschiedener Frequenzen mit unterschiedlicher Zahl an Photonen. Durch die sehr kurze Folge der Photonenpulse kann das menschliche Auge die Einzelpulse nicht wahrnehmen und deutet die Ereignisse als Wellenbündel mit der „Farbe“ weiß. Licht erscheint farbig, wenn es unterschiedliche Anteile einzelner Spektralbereiche enthält. Für selbstleuchtende Körper ist ihre Farbe durch die Verteilung des emittierten Lichts bestimmt³² („Farbe“ einer Glühbirne). Die Lichtstärke einer Lichtquelle besagt, wie viele Photonen je Zeiteinheit emittiert werden, nicht jedoch wie hoch deren Energie ist.

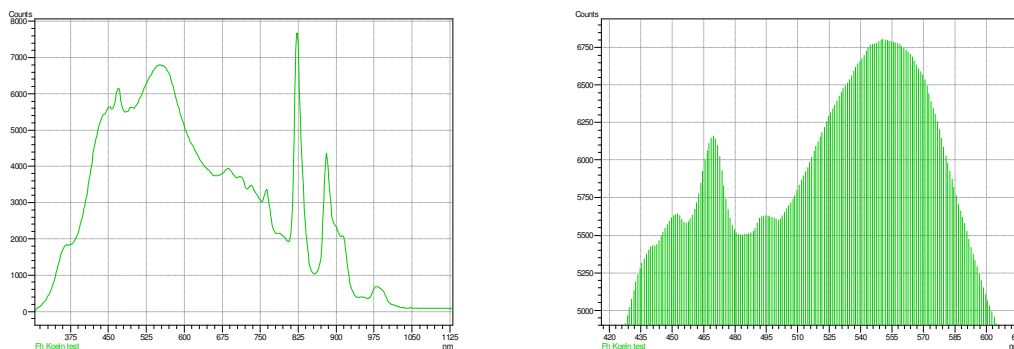


Abb. 3.5: Emissionsspektrum einer Xenon-Lichtquelle als integrierter Graph (Glättung über die Datenpunkte) und als Darstellung der Einzelimpuls-Linie. X-Achse = Wellenlänge; y-Achse = Counts

³⁰ HECHT 2001, S. 107

³¹ HECHT 2001, S. 108

³² ZINTH/KÖRNER 1998, S.43

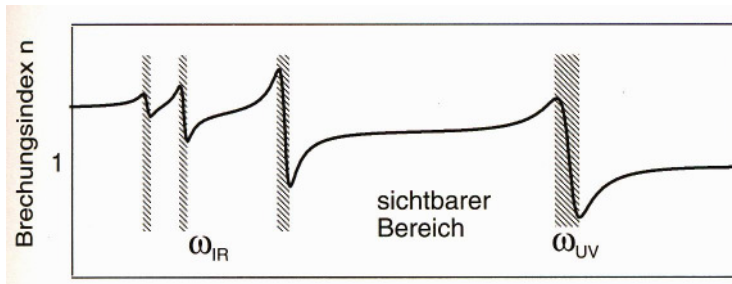


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Frequenzverlaufs (ω) des Brechungsindexes. Die schraffierten Bereiche zeigen anormale Dispersion in der Nähe der Resonanzfrequenz. In diesen Bereichen tritt gleichzeitig Absorption auf. ZINTH/KÖRNER 1998, S. 23

Brechungsindex

Die Ausbreitung von Licht z. B. in Gasen wie Luft oder in Materie wird wesentlich vom Brechungsindex n des durch- oder beleuchteten Mediums bestimmt. Der Brechungsindex beeinflusst die Geschwindigkeit des Lichtes, die Ablenkung und Reflexion von Licht beim Übergang von einem Medium in ein anderes. Die Größe des Brechungsindex ist vergleichbar mit einem Widerstand, den das Medium dem Licht entgegenstellt. Licht im Vakuum hat eine Geschwindigkeit (c_0). Diese ist höher als Licht innerhalb eines Mediums (c_M). Es gibt eine direkte Verknüpfung zwischen Brechungsindex und den Eigenschaften der Atome, aus denen sich das Medium zusammensetzt. Bedingt durch ihren Aufbau aus unterschiedlich geladenen Teilchen erzeugen diese durch ihre Bewegungen elektrische (E) und magnetische (B) Felder bestimmter Frequenzen. Die sich hieraus ergebene Dielektrizitätskonstante ist somit frequenzabhängig. Unter Einbeziehung der Dielektrizitätskonstanten und der relativen Permeabilität in die komplexe Betrachtung der Maxwell-Gleichung³³ ergibt sich ein Brechungsindex mit einem Realteil n_R und einem Imaginärteil n_I . Diese sind als eine Funktion aus Frequenz und Wellenlänge anzusehen³⁴. Für Medien, die für Licht im sichtbaren Bereich transparent sind, ist der Real- und der Imaginärteil etwa gleich groß ($n_R \approx n_I$). Der Imaginärteil

³³ ZINTH/KÖRNER 1998, S. 19 ff, Hecht 2005, S. 117

³⁴ HEBBECKER. Skript zu Physik III WS2002/203 [www.physik.rhtw-aachen.de/~hebbecker/lectures/ph3/q323/01.htm] 10.04.04

bewirkt eine Absorption des Lichtes³⁵. Nähert sich der Realanteil der Resonanzfrequenz eines transparenten Mediums, steigt der Imaginärteil stark an und das Medium wird für diesen Frequenzbereich undurchlässig. Das bedeutet, im visuellen Bereich transparente Medien haben Frequenzbereiche, in denen die Energieaufnahme nahezu maximal ist und sie diese fast vollständig absorbieren (siehe Abbildung 3.6). Sie werden in diesem Fall undurchsichtig. Für nicht (bzw. wenig) absorbierende Materialien im sichtbaren Bereich nimmt der Realteil des Brechungsindex mit zunehmender Frequenz bis zur Resonanzfrequenz zu. Die Resonanzfrequenz für transparente Medien liegt in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten im UV-Bereich des Spektrums. Durch die Vielzahl der möglichen Quantenzustände ist zu erwarten, dass es für ein Medium mehrere Resonanzfrequenzen gibt³⁶. Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Frequenz und somit von der Wellenlänge λ wird als Dispersion bezeichnet und ist zusätzlich abhängig von der Temperatur (siehe Abb. 3.7 a und b).

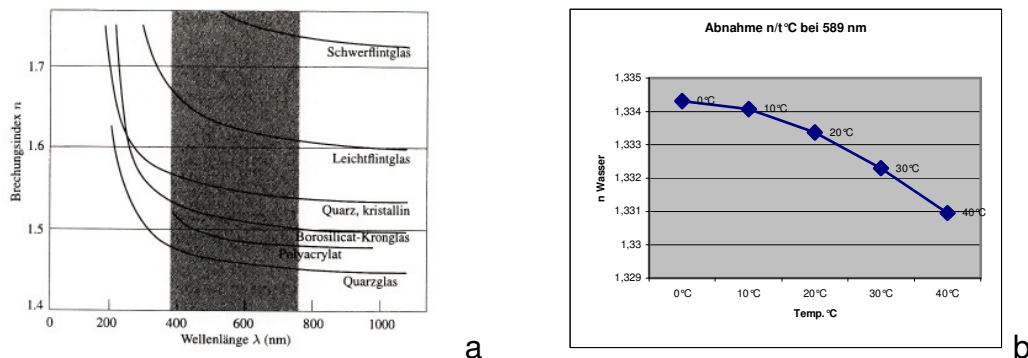


Abb. 3.7: Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Wellenlänge λ (a) am Beispiel unterschiedlicher Glasmedien und der Temperatur (b) bei vorgegebener Wellenlänge von 589 nm und Wasser als Medium. a HECHT 2005, S. 127.

Auswirkungen des Brechungsindex

Trifft eine Welle auf die Fläche eines Mediums (Einfallswinkel $\theta_e \neq 0$), so tritt ein Teil der Welle früher in das Medium und wird verlangsamt ($c_M < c_0$). Der Rest der Welle läuft bis zu seinem Eintritt in das Medium mit der ursprünglichen

³⁵ Für Dielektrika ist $n_I = 0$, für absorbierende Materialien ist $n_I > 0$

Geschwindigkeit weiter. Dieses führt zu einem Abknicken der Wellenfront (siehe Abb. 3.8).

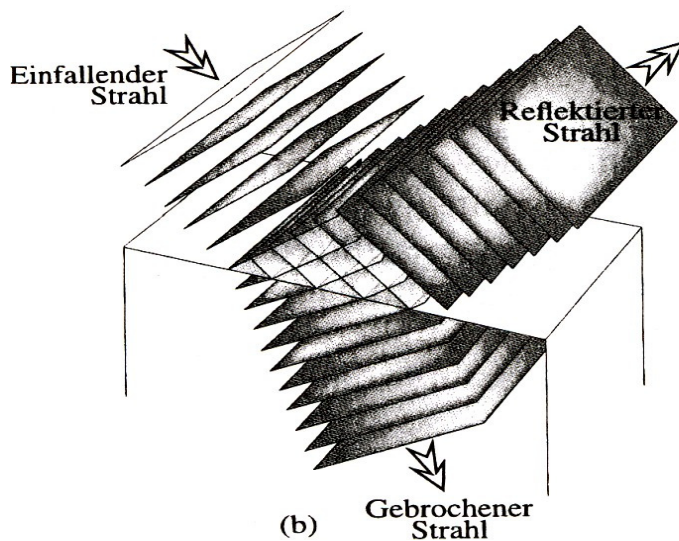


Abb. 3.8: Ebene Wellen treffen auf ein transparentes Medium. Das einfallende Licht wird teils reflektiert, teils gebrochen. HECHT 2001, S. 153

Der Brechungswinkel θ_r steht in Abhängigkeit zum Brechungsindex. Das Snelliussche Gesetz beschreibt die sich hieraus ergebenden Verhältnisse. Beim Eintritt des Strahles³⁷ in ein Medium mit höherem Brechungsindex ($n_1 > n_2$) wird dieser in Richtung zur Normalen ($\vec{U}_n$) abgelenkt. Diese Betrachtung ist auch in umgekehrter Richtung möglich ($n_1 < n_2$), wobei der Strahl von der Normalen weg abgelenkt. In der Einfallsebene gilt das Reflexionsgesetz³⁸, wonach der Ausfallswinkel θ_r gleich dem Einfallswinkel θ_e ist. Der relative Brechungsindex ergibt sich aus der Relation von n_1 zu n_2 und ermöglicht eine Aussage über den Reflexionsgrad an der Grenzschicht zwischen zwei Medien. Für eine Luft-Glas-Grenzschicht ($n_1 = 1$, $n_2 \text{ Glas} = 1,5$) ergibt sich ein Reflexionsgrad von 4%, für ein Luft-Diamant-System ergibt sich ein Wert von 17% ($n_2 \text{ Diamant} = 2,41$). Liegen die Brechungsindizes nah beieinander, ist die Reflexion sehr gering und nicht wahrnehmbar.

³⁶ HECHT 2001, S. 113

³⁷ Da aus der elektromagnetischen Wellen-Theorie Poynting-Vektor und Wellenvektor in Richtung des Energieflusses weisen, ist es möglich, für die Betrachtung von Reflexions- und Brechungsgesetz in der geometrischen Optik den allgemeinen Begriff des (Licht)-Strahles zu verwenden. Der Poynting-Vektor beschreibt die Energiestromdichte einer elektromagnetischen Welle. Aus einer zeitlichen Mittlung lässt sich die Lichtintensität I ableiten.

³⁸ Ableitungen siehe ZINTH/KÖRNER 1998, S. 27 ff.

Die Anwendung der Brechungsgesetze finden sich in der Praxis im Einsatz von Linsen und Linsensystemen z.B. Objektiven und werden in der geometrischen Optik näher beschrieben³⁹.

Trifft ein Strahl mit der Intensität I in einem beliebigen Winkel θ_e auf eine Fläche, verteilt sich die Intensität in Abhängigkeit vom Brechungsindex, dem Einfallswinkel sowie der Polarisationssebenen S und P. Da die elektrische und die magnetische Komponente des Lichtes senkrecht (orthogonal) zueinander stehen, treffen diese in Abhängigkeit vom Einfallswinkel mit unterschiedlichen Phasenverschiebungen auf der Fläche auf und werden entsprechend des Brechungs- und Reflexionsgesetzes unterschiedlich behandelt. Es ergeben sich zudem unter Betrachtung der Fresnelschen Formeln⁴⁰ unterschiedliche Reflexionskoeffizienten für die jeweiligen Komponenten.

Streuung/Beugung

Fällt Licht auf ein inhomogenes Medium aus kleinen dielektrischen Teilchen, tritt eine intensive Streuung des Lichtes auf (z.B. Fetttröpfchen in Wasser, Nebel). Ist der Durchmesser d der Teilchengröße sehr viel größer als die Wellenlängen des Lichtes ($d \gg \lambda$) entspricht in Abhängigkeit von der Geometrie der Teilchen die Streuung der Anwendung von Reflexions- und Brechungsgesetz. Liegt die Teilchengröße im Bereich der Wellenlänge ($d \approx \lambda$) gelten spezielle Randbedingungen der Maxwell-Gleichungen, die die optischen Eigenschaften wesentlich verändern können⁴¹. Bei kugelförmigen Teilchen ($d \approx \lambda$) ändern sich die Streueigenschaften sehr stark mit der Wellenlänge. Mit kleiner werdender Wellenlänge steigt der Anteil der rückgestreuten Komponenten.

Interferenz und Beugung von Licht

Beugung ist ein Phänomen, das durch Überlagerung von Wellen entsteht. Es zeigt den Wellencharakter des Lichtes. Beugung ist die Abweichung einer Wellenausbreitung von der Geradlinigkeit, die nicht auf Reflexion oder Brechung beruht. Sie entsteht durch räumliche Begrenzung einer Lichtwelle z.B. durch eine Blende oder einen Spalt. Trifft eine elektromagnetische Welle

³⁹ Hierzu siehe ZINTH/KÖRNER 1998; HECHT, 2001; PÉREZ, 1996

⁴⁰ ZINTH/KÖRNER 1998 S. 31

⁴¹ Mie-Streuung, hierzu HECHT 2005, S. 159

auf einen Spalt, wird der senkrecht auf den Spalt auftreffende Teil der Wellenfront durchgelassen. An der Begrenzung des Spaltes entstehen Sekundärwellen. Diese können durch Interferenz verstärkt oder gelöscht werden. Es entstehen Beugungsmaxima verschiedener Ordnung. Es besteht eine Beziehung zwischen der Wellenlänge der Strahlung, seinem Beugungswinkel und dem Beugungsbild.⁴²

3.3 Wechselwirkungen von Licht und Materie

Um die Wechselwirkungen von Licht mit Materie besser verstehen zu können, ist es notwendig, sich die Vielzahl unterschiedlicher Vorgänge im einzelnen genauer zu betrachten. Es ist sinnvoll, hier zwischen äußeren – Vorgänge auf der Fläche - und inneren Effekten – Vorgänge im Mediengefüge- zu unterscheiden.

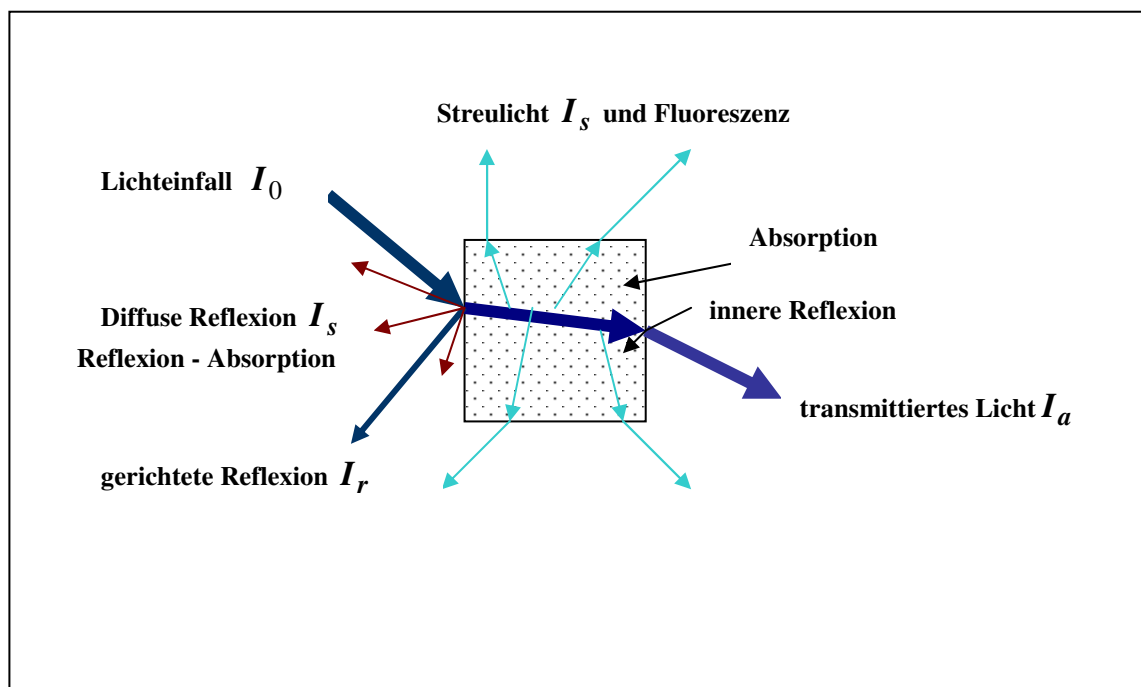


Abb. 3.9: Innere und äußere Effekte eines Lichtstrahles beim Durchgang durch ein transparentes Medium.

⁴² näheres siehe ZINTH/KÖRNER 1998 S. 101 ff, PÈREZ 1996 S. 327 ff

Vorgänge auf der Fläche

Trifft ein Lichtstrahl mit der Intensität I_0 auf die Fläche eines Körpers, wird ein Teil der Strahlung gerichtet reflektiert (I_r), ein weiterer Teil wird diffus gestreut (I_s) und ein dritter Teil wird absorbiert (I_a). Demnach ist I_0 als Summe von $I_r + I_s + I_a$ anzusehen (besser $I_a = I_0 - I_s - I_r$).

I_r ist abhängig vom Einfallswinkel, da die koaxiale Stellung der elektrischen und magnetischen Komponente zwangsläufig zu unterschiedlich reflektierten Anteilen führt. Im Bereich der geometrischen Optik liegt der maximal mögliche Reflexionsgrad bei 98%. Werte nahe 100% sind winkelabhängig an dielektrischen Spiegeln erreichbar.

I_s ist Abhängig von der Oberflächenrauigkeit und vom Verhältnis von der Wellenlänge des Lichtes zu Teilchengröße und Form. Hier gelten die Reflexions- und Brechungsgesetze an jedem Punkt der streuenden Teilchen. Fällt Licht auf eine kleinteilige Substanz, die von einem Medium mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten umgeben ist, (z.B. Fetttröpfchen in Wasser) findet eine intensive Streuung statt. Da alle Wellenlängen über einen größeren Flächenquerschnitt nahezu gleich gestreut werden, erscheint die Substanz bei Einstrahlung von weißem Licht weiß. In Abhängigkeit von der Teilchengröße und der Wellenlänge werden unterschiedliche Streuungen wie Tyndall- oder Rayleigh-Streuung definiert.

Die äußeren Vorgänge I_r und I_s sind energetisch nicht gequantelt. Der restliche Energiebetrag I_a steht für energetische Vorgänge im Medium zur Verfügung. Ein Reststrahl mit der Intensität I_a unterscheidet sich hinsichtlich seiner Einzelkomponenten vom ursprünglichen Strahl I_0 z.B. durch Dispersion und Phasenverschiebung.

Änderung der Spinorientierung		Änderung der Orientierung	Änderung der Konfiguration	Änderung der Elektronenverteilung		Änderung der Kernkonfiguration
NMR	ESR	Mikrowellen	Infrarot	Sichtbar und Ultraviolett	Röntgen	γ -Strahlen
10^{-2}	1	100	10^4	10^6	10^8	10^9
10 m	100 cm	1 cm	$100\text{ }\mu\text{m}$	$1\text{ }\mu\text{m}$	10 nm	100 pm
3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	3×10^{18}
10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	10^9
				cm^{-1}	Wellenzahl	
				Hz	Frequenz	
				Joule/Mol	Energie	

Abb. 3. 10: Auswirkungen unterschiedlicher Energiebereiche des elektromagnetischen Spektrums auf Materie. BANWELL/MCCASH 1999, S. 7

Vorgänge im Mediengefüge

Trifft das Licht auf ein im sichtbaren Spektralbereich transparentes Medium, wird nur ein geringer Teil der Energie absorbiert. Dieser ist abhängig von der Dielektrizitätskonstanten des Mediums und steht für weitere Wechselwirkungen nicht mehr zur Verfügung. Unabhängig davon gelten die Snelliuschen Gesetze der Brechung für die einfallende bzw. für die emittierte Strahlung.

In Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten des Mediums, der Wellenlänge der Strahlung und der Polarisierung dringt diese entsprechend tief in das Medium ein und kann dort mit den Atomen / Molekülen in Wechselwirkung treten. Die Eindringtiefe ist berechenbar, da sie über die Brechungsindizes, die Intensität und den Absorptionskoeffizienten miteinander verknüpft sind⁴³. Ein Beispiel für den Sonderfall der Metalle liefert Zinth/Körner⁴⁴. Die Eindringtiefe beträgt ca. eine Wellenlänge⁴⁵. Mit steigender Wellenlänge nimmt die Eindringtiefe zu, jedoch die Energie und somit auch die möglichen daraus resultierenden Wechselwirkungen deutlich ab⁴⁶. Die Abbildung 3.10 zeigt, welche Wellenlängenbereiche welche Art von Wechselwirkungen mit der Materie ausführen können. Für die Aufgabenstellung dieser Arbeit sollen jedoch

⁴³ HEROLD 2001, S. 5

⁴⁴ ZINTH/KÖRNER 1998, S. 40

⁴⁵ WALTHER/WALTHER 1999 S. 36

nur die Bereiche des sichtbaren Lichtes und der nahe angrenzenden Bereiche betrachtet werden (siehe Abb. 3.11).

Anregungsbedingungen

Wie in Kapitel 3 gezeigt, führt die periodische Änderung von Richtung und/oder Größe elektrischer Dipolschwingungen im Raum zur Emission elektromagnetischer Strahlung. Umgekehrt ist es möglich, dass ein im Grund- oder Ruhezustand befindliches Atom oder Molekül durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung zu periodischen Bewegungen angeregt wird. Voraussetzung für diese Absorption ist jedoch, dass das anzuregende Medium einen permanenten Dipol besitzen⁴⁷. Wirkt ein elektromagnetische Wechselfeld (Photon) auf ein dielektrisches Medium, verschieben sich die Ladungsschwerpunkte der Elektronenwolke des Dipols und regen diese zu entsprechenden Bewegungen an. Eine Absorption tritt nur ein, wenn die Energie des einstrahlenden Photons mit einer Dipolfrequenz übereinstimmt und das System aus dem Grund- in einen angeregten Zustand gelangen kann.. Hieraus ergibt sich, dass aus einer kontinuierlichen Lichtquelle z.B. Weißlicht, nur selektive Absorptionen möglich sind. Die Änderung des Dipolmomentes erfolgt im wesentlichen durch Rotationen, Schwingungen und durch Änderungen der Elektronenverteilungen im Molekül. Die Absorptionsfrequenzen sind durch die möglichen Frequenzen des Dipols festgelegt. Je größer die Dipoländerung ist, desto mehr Energie wurde absorbiert. Für die Anregung von Rotations- und Schwingungsbewegungen sind zumeist Frequenzen $> 800 \text{ nm}$ ausreichend. Elektronenanregungen benötigen höherfrequente Lichtquanten $< 800 \text{ bis } 180 \text{ nm}$.

⁴⁶ Der Atomradius beträgt zwischen 10^{-10} und $4 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ bis } 40 \text{ nm}$

⁴⁷ Elemente wie H_2, N_2, Cl_2 oder Metalle besitzen keinen permanenten Dipol.

Farbe	λ / nm	ν / THz	E / eV
violett	450 - 390	659 - 759	2.73 – 3.18
blau	492 - 455	610 - 659	2.52 – 2.73
grün	577 - 492	520 - 610	2.15 – 2.53
gelb	597 - 577	503 - 520	2.08 – 2.15
orange	622 - 597	482 - 503	1.99 – 2.08
rot	780 - 622	384 - 482	1.59 – 1.99

Abb. 3.11: Wellenlängen, Frequenzen und Energiebeträge des sichtbaren Bereiches des elektromagnetischen Spektrums. Nach HEBBECKER 2003, S. 1

Bei der Absorption⁴⁸ von Strahlung im UV-VIS-Bereich werden die Valenzelektronen von Atomen oder Molekülen aus ihrem energetischen Grundzustand ψ_1 angeregt und in einen Anregungszustand ψ_2 überführt. Durch spontane Emission oder durch eine elektronische Anregung z.B. ein elektrisches Feld, kann die aufgenommene Energie wieder abgegeben werden und das System kehrt in den Grundzustand zurück. Erfolgt die Abstrahlung des zuvor aufgenommenen Energiebetrages in einem Schritt, ($E_{abs} = E_{emi}$) spricht man von innerer Konversion oder Autofluoreszenz. Erfolgt die Relaxation in mehreren, gequantelten Stufen, so handelt es sich um Fluoreszenz. Die abgestrahlten Energie-Teilbeträge der Stufen sind jeweils langwelliger als die absorbierte Strahlung.

⁴⁸ Als Absorption soll der Prozess der Energieaufnahme angesehen werden, ungeachtet der folgenden Energieumwandlungen. Wird die aufgenommene Energie direkt in Wärme umgesetzt, wird dieses als dissipative Absorption bezeichnet (HECHT 2001, S. 107).

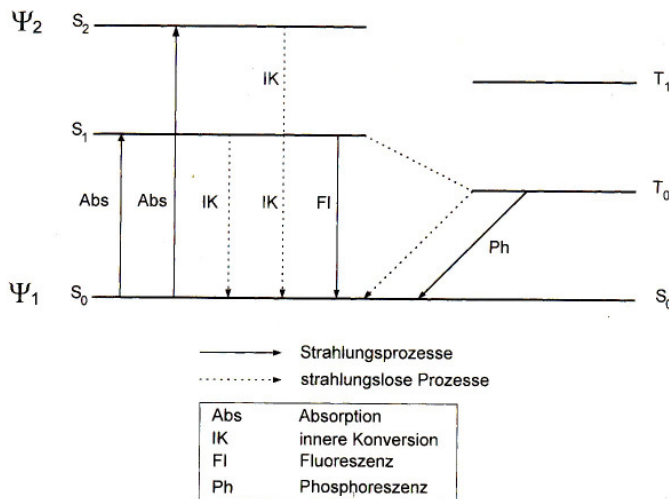


Abb. 3.12: Energieaufnahme und Abgabe.
GOTTWALT/HEINRICH 1998, S. 28

Zum besseren Verständnis der Absorptionsvorgänge im Molekül ist es sinnvoll, die Besetzungssystematiken der Elektronen im Orbital⁴⁹ zu betrachten:

Jedes Orbital kann maximal zwei Elektronen aufnehmen. Bei der Befüllung der Schalen wird mit der ersten Hauptschale K begonnen, die nur maximal zwei Elektronen aufnehmen kann und 1s genannt wird (1 = Nummer der Schale). Die weiteren Schalen werden entsprechend der Gleichung $2n^2$ (n = Nummer der Hauptschale z.B. $L = 2$) besetzt. Somit sind für die L – Schale 4 Orbitale mit einer Gesamtelektronenzahl von 8 möglich. Die dritte Hauptschale ermöglicht maximal 18 Elektronen auf 9 Orbitale zu verteilen. Jede Schale hat jedoch nur ein s- Orbital, die weiteren Orbitale werden mit p- und d- Orbitalen gefüllt⁵⁰. Für die Besetzung gelten folgende Regeln:

- Jedes Orbital kann mit maximal zwei Elektronen gefüllt sein
- Im Pauli-Verbot ist postuliert, dass nicht zwei Elektronen eines Atoms die gleichen Eigenschaften haben können. Sind zwei Elektronen in einem Orbital, müssen sie sich durch ihren Spin (up, down) unterscheiden

⁴⁹ Ein Orbital folgt einem Elektron zugeordnete mathematische Funktion (Wahrscheinlichkeitsverteilung) und ergibt einen Wahrscheinlichkeitsraum für den Aufenthalt des Elektrons ($P=90\%$). Da es nach Heisenberg (Unschärfe-Relation) nicht möglich ist, Ort und Geschwindigkeit eines Elektrons zu beschreiben, ermöglicht eine der Schrödinger-Gleichungen, ein Elektron als Ladungswolke mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu beschreiben.

⁵⁰ Zur Unterscheidung werden sie entsprechend ihrer räumlichen Zuordnung mit x, y, z bzw. für die d- Orbitale mit den Unterkoordinaten x^2-y^2 , x^2 , xy , xz , yz bezeichnet

- Entsprechend der Hundschen Regel müssen zuerst alle möglichen Orbitale einer Schale ungepaart besetzt sein (ein Elektron im Orbital), bevor Doppelbesetzungen möglich werden.
- Die Orbitale werden zum Zustand der niedrigsten Energie aufgefüllt.

Übersichtlich lassen sich die Besetzungen der Orbitale in der Pauli-Schreibweise darstellen⁵¹.

Werden Atome aus einfach besetzten Orbitalen miteinander verknüpft, bilden sie eine kovalente Bindung mit symmetrisch verteilter Ladung. Bei der Verknüpfung von ungleichen Atomen liegt durch die unterschiedliche Elektronegativität keine reine kovalente Bindung vor. Hier wird das Valenzelektronenpaar zum Partner mit der größten Elektronegativität gezogen und besitzt somit eine polare kovalente Bindung. Die Verknüpfung von Valenzelektronen lässt sich als gemeinsames Molekülorbital, dem MO, bezeichnen. Wichtig ist hier, dass die Gesamtzahl der Orbitale aus den Atomen eines Moleküls erhalten bleiben muss. Es bilden sich jeweils bindende und antibindende MO's. Aus den s-, p- und d-Orbitalen ergeben sich in einem MO σ -, π -, und n- Elektronen für bindende MO's bzw. σ^* -, π^* - und n^* - für antibindende MO's⁵². Im Molekül sind das energetisch am höchsten besetzte Orbital HOMO (highest occupied MO) und das energietiefste, unbesetzte Orbital LUMO (lowest unoccupied MO) von Interesse, da hier bereits geringe Energiebeträge zu einem Elektronenübergang führen können. In einem Molekül führt die Energie aus elektromagnetischer Strahlung zur Anhebung eines Elektrons von einem besetzten in ein unbesetztes Orbital, wenn die Energie der Strahlung gleich der Energiedifferenz zwischen dem besetzten und dem unbesetzten Orbital ist (siehe Abb. 3.13).

⁵¹ GOTTWALD/ HEINRICH 1998, S. 31

⁵² Bei einem bindenden MO wird die Gesamtenergie des MO's herabgesetzt, bei einem antibindenden MO wird die Gesamtenergie erhöht.

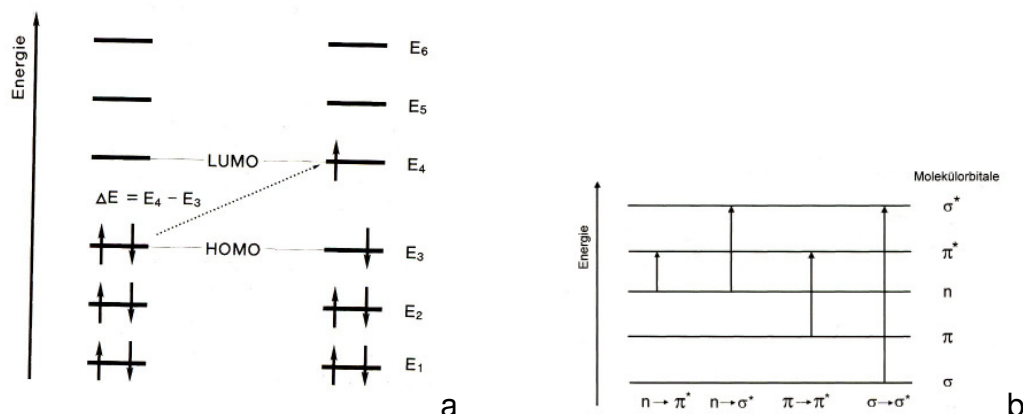


Abb. 3.13: Übergang von Elektronen durch elektromagnetische Strahlung (a) und Absorptionsbereiche der Strahlung (b). GOTTWALD/HEINRICH 1998, S. 40 (a), 41 (b).

Die Energiewerte der HOMO's sind abgestuft ($E_\sigma < E_\pi < E_n$). Entsprechend dieser Reihenfolge ist der Energieaufwand, der zu Elektronenübergängen führt, abnehmend. Die benötigten Wellenlängen nehmen zu. Die Übergänge von $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ liegen verstärkt bei Doppel- oder Mehrfachbindungen vor und sind somit für die UV-VIS-Spektroskopie von Farbstoffen von Bedeutung. Konjugierte Mehrfachbindungen bilden chromophore⁵³ Gruppen, die elektromagnetische Energie sowohl nach $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergang absorbieren können. Die Kombination verschiedener funktioneller Gruppen führt zur Absorptionsfähigkeit im längerwelligen Bereich und wird durch Konjunktion und Symmetrien verstärkt. Mit zunehmender Komplexität eines Systems nimmt die zur Absorption benötigte Anregungswellenlänge ab. Chromophore Systeme haben durch die Vielzahl der Orbitalübergänge breite Bereiche der Absorptionen.

⁵³ Chromophore = griechisch für „Farbträger“

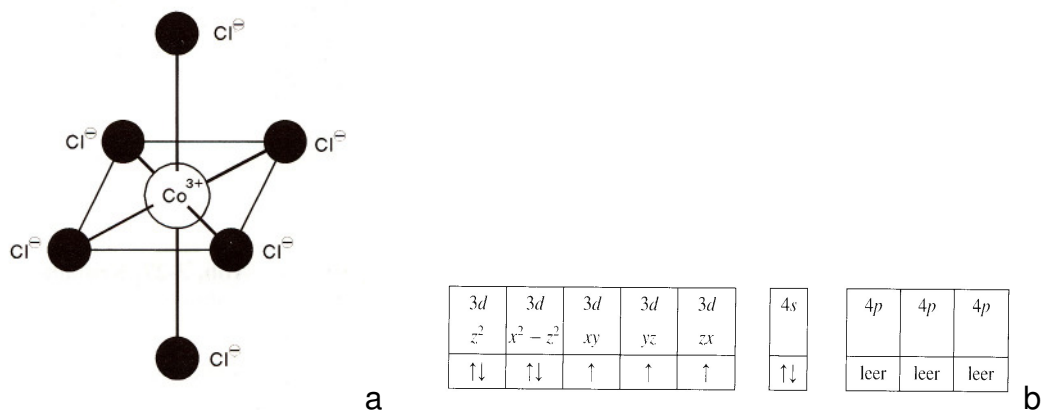


Abb. 3.14: Modell eines Kobalthexachlorids (a) und der Darstellung der Elektronenverteilung in der Pauli-Schreibweise. GOTTWALD/HEINRICH 1998, S: 46 (a) und S. 47 (b).

Farbig erscheinende, anorganischen Verbindungen sind zumeist aus Elementen der Nebengruppen⁵⁴ der IV. Hauptgruppe des Periodensystems gebildet. Sie beziehen die s- und p- und d-Orbitale in ihre chemischen Bindungen ein, wobei die d- und p-Orbitale unterschiedlich gefüllt sein können (Abb. 3.14). In Abhängigkeit von der Art und Zahl der Liganden um das Zentralatom und der Ausrichtung der Orbitale entlang ihrer x-, y- und z-Achse sind unterschiedliche Energieübergänge und somit Energieabsorptionen möglich. Die Farbigkeit der Verbindungen ermöglicht eine Aussage über die Energieabsorptionen und somit über die Struktur der Verbindungen. Zur Erklärung der Energieverschiebungen innerhalb der Verbindungen werden im wesentlichen zwei Theorien herangezogen, die Kristallfeld-Theorie und die Ligandenfeld-Theorie.

Kristallfeld-Theorie

Die Kristallfeld-Theorie beschreibt rein ionische Bindungen. Das Zentralatom wird von einem elektrostatischen Feld umgeben. Durch elektrostatische oder elektromagnetische Einflüsse kommt es zu Ladungsverschiebungen innerhalb der Molekülgeometrie. Diese Verschiebung bedeutet gleichzeitig eine geänderte Energiedichte-Verteilung, was wiederum zu einer Verschiebung von Elektronen in höher oder tiefer liegende Orbitale führen kann. Die Verschiebung

⁵⁴ Übergangsmetalle sind z.B. Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer

führt zu einer Aufspaltung der Kristallfeldenergie. Der hierzu nötige Energiebetrag heißt Kristallfeldaufspaltungsenergie ΔE . Ist ΔE klein, werden die Elektronen gleichmäßig auf die Orbitale verteilt. Bei großem ΔE erfolgt die Elektronenverteilung auf die tiefer liegenden Orbitale. Die Kristallfeldaufspaltung erfolgt nur an den Verbindungen der Übergangsmetallen.

Ligandenfeld-Theorie

Die Ligandenfeld-Theorie kombiniert die Kristallfeld-Theorie mit der Molekül-Orbital-Theorie⁵⁵. Hierdurch lassen sich die Effekte der Ligandenreihe besser erklären, da bestimmte Orbitale der Metalle Ligandorbitale mit einer π -Symmetrie ausbilden können. Die Gesamtgröße von ΔE ist abhängig von folgenden Faktoren:

- Art des Metallions mit steigender Tendenz von 3d-, 4d- zu 5d- Elementen⁵⁶
- Oxidationszahl
- Geometrie
- Zahl der Liganden
- Ligandenreihe

Die spektrochemische Reihe der Liganden ergibt sich mit steigendem ΔE , wird von seinem Zentralatom beeinflusst und nimmt folgende Reihenfolge ein:



⁵⁵ SCHWEDER; HÖHNE, RACKE 1998 S.4

⁵⁶ Ti, V; Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

Anion	Divalent Cr^{II}	Trivalent Cr^{III}
Bromid	Weiß	Olivgrün
Chlorid	Weiß	Violett
Fluorid	Grün	Grün
Iodid	Grau	Schwarz
Oxalat-Hydrat	Gelb	Rot
Sulfat-Hydrat	Blau	Violett

Abb. 3.15: Ligandenfeld-Farben einiger Chrom- Komponenten.
NASSAU 2001, S. 99

Sind Molekülorbitale am Zentralatom und an den Liganden vorhanden, besitzen sie „Charge-Transfer-Übergänge“⁵⁷. Diese sind nicht durch chemische Bindung fixiert und bilden einen lockeren Zusammenschluss von Molekülen verschiedener Art, bei dem ein Elektronenakzeptor und ein Elektronendonator vorhanden sein müssen. Diese absorbieren sehr intensiv im VIS-Bereich des Spektrums und sind in ihrer Wirkung vergleichbar mit chromophoren Systemen organischer Verbindungen.

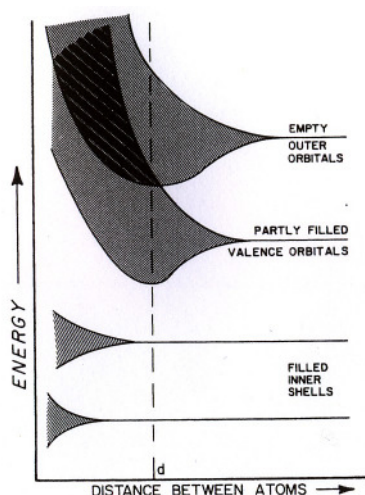


Abb. 3.16: Ausbildung von Energiebänden bei Metallen. NASSAU 2001, S: 160.

⁵⁷ ATKINS 1990, S. 480, GOTTWALD / HEINRICH 1998, S. 49.

Farbe von Metallen

In Metallen sind die Ionenrümpfe der Atome entsprechend ihres elektrischen Potentials in einem räumlichen Gitter angeordnet. Die Elektronen bewegen sich als Elektronengas (Plasma⁵⁸) wolkenähnlich zwischen diesen Kernen und sind weitgehend frei beweglich. Durch die Besetzungsregeln vorgegeben, bilden sie auf Grund ihres Potentials Energiebänder aus (Abb. 3.16). Diese Energiebänder können in unterschiedlichen Abständen zueinander angeordnet und besetzt sein und Lücken aufweisen. Die Abstände der Bänder und ihr Schwingungsverhalten sind sehr stark temperaturabhängig. Für die elektrische Leitfähigkeit und die Wechselwirkungen mit Licht sind im wesentlichen die Bänder der Valenzelektronen bzw. die Bandlücken verantwortlich⁵⁹.

Die Wechselwirkungen von Metallen und Licht sind vielschichtig und in ihrem Gesamtumfang nicht vollständig geklärt. Einige Phänomene sollen hier beschrieben werden:

Metalle sind entsprechend ihrer Bandbesetzungen in unterschiedlichem Maße elektrisch leitend. Trifft eine elektromagnetische Welle auf eine Metalloberfläche, erzeugt sie an der Oberfläche sowohl ein elektrisches als auch magnetisches Feld, wodurch ein Strom fließt. Da die Leitungselektronen nicht an einen Kern fixiert sind, haben sie keine Rückstellkraft (Dämpfung). Das eingestrahlte elektromagnetische Feld wird aus der Fläche in hoher Intensität wieder abgestrahlt⁶⁰, was den hohen Glanz der Metalle erzeugt. Die Brechungsindizes n_R und n_I verhalten sich dabei wie folgt: Entsprechend der Plasmafrequenz der Metalloberfläche steigt die Absorption ($n_I \approx 1$), n_R nähert sich 0. Das Reflexionsvermögen steigt mit der Zunahme des n_I . Dieses äußert sich in der Zunahme des Glanzes und ist winkelabhängig⁶¹.

Zinth /Körner⁶² führen die Farbigkeit von Metallen auf die Abnahme des Reflexionsvermögens in den entsprechenden Wellenlängenbereichen zurück.

⁵⁸ Ein Plasma ist ein Medium mit gleicher Konzentration von positiv und negativ geladenen Ladungsträgern, wovon ein Ladungsträgertyp beweglich sein muss.

⁵⁹ Siehe hierzu NASSAU 2001 S. 157 ff, ATKINS 1990, S 407-409

⁶⁰ NASSAU 2001, S. 165

⁶¹ ZINTH/KÖRNER 1998, S. 25

⁶² ZINTH/KÖRNER 1998, S. 41-43

Die Brechungsindizes sind wellenlängenabhängig und stehen somit in Abhängigkeit zum Verhalten gegenüber der Plasmafrequenz.

Nassau⁶³ führt die Farbigkeit von Metallen auf Energieabsorptionen an Bandlücken zurück. Da der Farbton von der Position und der Größe der Bandlücken abhängt und Metalle durch die Leitfähigkeit in starker Wechselwirkung zueinander stehen, wird eine Erkennung einzelner Komponenten einer Legierung für nicht möglich gehalten.

Johnston-Feller⁶⁴ zeigt, dass es möglich ist, Einzelkomponenten einer Legierung quantitativ zu erfassen. Voraussetzung ist jedoch, dass die Messgeometrien den besonderen Bedingungen der metallischen Reflexion angepasst werden. Diese sind abhängig von der Art des Metalls und liegen außerhalb der üblichen Messwinkel nach CIE, DIN und ASTM. Da in Legierungen die Einzelkomponenten fein verteilt nebeneinander vorliegen, wird in Abhängigkeit von der Messfeldgröße ein Gesamtergebnis der Einzelkomponenten beurteilt. Da die Wechselwirkung der elektromagnetischen Wellen an den Grenzflächen der Einzelkomponenten stattfinden und in der Relation zur beobachteten Fläche gering ist, zeigen sich diese zwar im Spektrum, wirken sich jedoch in Abhängigkeit von der Korn-Messfeld-Relation unterschiedlich stark aus.

3.4 Farben und ihre Ursachen

Wie in der Einleitung ausgeführt, ist Farbe ein vielschichtig genutzter Begriff. Er kann sowohl hermeneutisch als auch technisch definiert werden. Für die folgenden Ausführungen soll hier die technisch – wissenschaftliche Definition verwendet werden.

Farbe ist ein subjektiver Sinneseindruck. Im Gegensatz zu anderen Sinneswahrnehmungen wie z.B. dem Hören, bei dem die Aufnahme von Schallwellen direkt umgesetzt werden, handelt es sich beim Sehen um einen indirekten Vorgang. Durch drei unterschiedliche Farbrezeptoren auf der Netzhaut des Auges werden Nervenreize an das Sehzentrum im Hirn

⁶³ NASSAU 2001, S. 157 ff

⁶⁴ JOHNSTON-FELLER 2001, S. 159 ff

weitergeleitet und dort zu einem Gesamteindruck „Bild“ und „Farbe“ zusammengebaut und interpretiert⁶⁵. Das Gehirn interpretiert die von einem Körper aus dem weißen Licht absorbierten und vom Auge detektierten Wellenlängen als Farbeindruck z.B. rot. Da die Farbrezeptoren in ihrer Aufnahmekapazität und im Aufnahmebereich bei jeder Person unterschiedlich ausgeprägt sind, ist die Farbwahrnehmung ebenso individuell und nicht objektiv bewertbar. Als Farbe wahrgenommen werden können die Bereiche zwischen ca. 380 und 700nm. Farbe ist somit die Eigenschaft eines Materials, aus dem weißen Licht als Summe aller Wellenlängen bestimmte Bereiche zu absorbieren oder zu reflektieren.

Farben können durch unterschiedliche Vorgänge ausgelöst werden⁶⁶:

Emissionen und Schwingungen

1. Schwarzkörperstrahlung, Plancksche Strahler wie heiße Objekte, die Sonne , Glühstrümpfe, Glühlampen
2. Gasentladungen wie Leuchtstoffröhren, Dioden-Laser
3. Schwingungen und Rotationen z.B. blaue Gasflamme

Wechselwirkungen mit Liganden-Systemen

4. Kristallfeldeffekte z.B. bei Malachit, Smalte, Fluoreszenzen, Phosphoreszenzen
5. Ligandenfeldefekte z.B. Eisenoxid-rot
6. Chromophore Systeme an organischen Verbindungen wie Pflanzenfarben
7. Charge-Transfer-Effekte z.B. bei Lapislazuli, Ultramarin, Preußischblau

⁶⁵ siehe auch: ZINTH/KÖRNER 1998, S.83; NASSAU 2001, S. 337 ff.

⁶⁶ ausführliche Beschreibungen bei NASSAU 2001

Wechselwirkungen mit Energiebändern

- 8 Metalle und Legierungen wie Gold, Silber, Kupfer, Messing, Rubin
- 9 Reine Halbleiterverbindungen wie Zinnober, Cadmiumgelb,
- 10 „Gepumpte“ Halbleitersysteme wie Lichtdioden, Laser, Fluoreszenzen, Phosphoreszenzen, farbige Diamanten
- 11 Farbgebende Zentren durch Energielücken z.B. bei Amethysten und verschiedenen Quarzen

Opto-physikalische Erscheinungen

- 12 Dispersion, Polarisation wie Aufspaltung am Prisma, Regenbogen
- 13 Streuung z.B. blauer Himmel, roter Sonnenuntergang, blaue Augen, Farben von Schmetterlingsflügeln oder Federn
- 14 Interferenzen z.B. an Seifenblasen, Ölfilmen, Linsenvergütungen
- 15 Diffraktion wie Aufspaltung an Gittern, CD's

3.5 Farbmessung

Die Farbmessung dient zum einen der Objektivierung des Sinneseindrucks Farbe und zum anderen der Entschlüsselung der zur Farbgebung geführten physikalischen Vorgänge. Für beide Ansätze werden vergleichbare Messverfahren eingesetzt. Die Ergebnisse werden jedoch grundlegend unterschiedlich bewertet.

Zur Objektivierung des Sinneseindrucks Farbe steht der Anteil des rückgestreuten Lichtes - der Remission - im Vordergrund der Betrachtung. Die Zusammenhänge der additiven und subtraktiven Farbmischung sowie der Farbenlehre und der Farbmetrik spielen hier eine wesentliche Rolle. Die Remission dient zur Betrachtung der Farbe. Remissionskurven lassen somit

eine direkte Interpretation der Farbe zu. Sie zeigen eine Relation von weißem Licht zu farbiger Erscheinung.

Für die Interpretation der physikalischen Vorgänge, die zur Entstehung eines Farbeindrucks geführt haben, ist es notwendig diese näher zu betrachten. Hier hat das Absorptionsspektrum wesentliche Bedeutung, da dieses Informationen über die Wechselwirkungen und den Energietransport der Lichtquanten mit der Struktur eines Stoffes enthält. Die Absorptionsspektren lassen sich jedoch nur mit viel Übung direkt zur Bewertung eines Farbeindrucks verwenden.

Aufbau der Messung

Bei der Farbmessung wird je nach Aufgabenstellung eine geeignete Gerätezusammenstellung benötigt. Diese setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Lichtquelle
- Applikationseinheit
- Monochromator
- Detektor

Lichtquellen

Die Lichtquellen sind die „Energielieferanten“ für den Bereich der UV-VIS-Spektroskopie. Sie erzeugen die zur Spektralmessung genutzte elektromagnetische Strahlung. Da nur eingebrachte Energie zu Wechselwirkungen mit den zu untersuchenden Substanzen führen kann, sind hier einige Bedingungen zu erfüllen.:

- Die Emission der Lichtquelle soll über einen möglichst breiten Spektralbereich weitgehend gleichmäßig erfolgen und sowohl in der spektralen Zusammensetzung und Intensität kontinuierlich sein. Schwankungen führen zu erheblichen Messungenauigkeiten.
- Entscheidend für die Verwertbarkeit einer Lichtquelle ist neben der Stabilität der Leistung die für die Messung zur Verfügung stehende Energie. Die Lichtintensität ist die mittlere Lichtenergie pro Sekunde und

Flächeneinheit⁶⁷ und gleichzeitig die zur Verfügung stehende „Lichtstärke“. Von einer Lichtquelle geht ein Lichtstrom aus. Seine Strahlungsmenge wird vom Auge als Strahlungsleistung wahrgenommen und als Lichtleistung bewertet. Durch die Physiognomie des Auges wird jedoch nur ein Teil der tatsächlichen Strahlungsmenge beurteilt. Der Lichtstrom ist identisch mit dem Energiestrom und ein Maß für die Photonen pro Zeiteinheit, die von der Lichtquelle ausgehen.

Da eine Lichtquelle den Lichtstrom in einen kugelförmigem Raum um diese Quelle abstrahlt, steht entsprechend des genutzten Raumwinkels nur ein geringer Teil der Gesamtleistung für Anwendungen zur Verfügung. Die Beleuchtungsstärke ergibt sich aus dem Gesamtlichtstrom und seinem Ausschnitt aus der gedachten Kugeloberfläche und nimmt Bezug auf die zu beleuchtende Fläche⁶⁸.

Für die Anwendungen von farbmétrischen Systemen sind die Lichtquellen standardisiert. Hier wird entsprechend der Farbtemperatur⁶⁹ und der Wellenlängenverteilungen in die Normlichtarten A, C, D 50, D55, D 65, D75, F 1-F12, XE unterschieden. Diese sind in den einschlägigen Normen der DIN 5033, der CIE⁷⁰ und der ASTM⁷¹ ausführlich beschrieben⁷². Für die Nutzung als Energielieferanten bei der Absorptionsmessung im VIS-Bereich des Spektrums ist eine Zertifizierung der Lichtquelle sekundär, da hier häufig nur bestimmte Wellenlängenbereiche für die Anregung von Interesse sind. Die Kontinuität der Energieleistung ist als vorrangig einzustufen.

Applikationseinheit

Unter der Applikationseinheit ist der Aufbau zu verstehen, der zur Messung der zu untersuchenden Proben verwendet wird. Herkömmliche Messverfahren nutzen hierzu fest justierte Geräte, die in der Regel für eine - oder ähnlich geartete - Aufgabenstellungen geeignet sind und in hohem

⁶⁷ ZINTH/KÖRNER 1998, S.12

⁶⁸ siehe hierzu GOTTWALD/HEINRICH 1998, S. 70 ff.

⁶⁹ Temperaturabhängige spektrale Wiedergabe elektromagnetischer Wellen aus einem schwarzen Strahler nach Planck. Die spektrale Verteilung wird analog zur Temperatur des schwarzen Strahlers bewertet.

Hierzu siehe BERGER-SCHUNN, 1994 S. 17, ZINTH/KÖRNER 1998, S.232 ff

⁷⁰ CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) 1986, S. 10

⁷¹ ASTM (American Society for Testing and Material) 1991

⁷² siehe auch: BERGER-SCHUNN 1994, S. 180

Maße reproduzierbare Ergebnisse liefern. Unterschieden wird zwischen Geräten, die in Transmission z.B. durch Küvetten oder in diffuser Reflexion auf Probeflächen messen. Für die hier beschriebenen Anwendungen sind jedoch nur diejenigen von Interesse, die in diffuser Reflexion messen. Unterschieden werden die Geräte zudem in der Anordnung des Monochromators. Durchstrahlende Geräte verwenden häufig die Anordnung Lichtquelle → Monochromator → Probe → Detektoreinheit. Für Messungen in diffuser Reflexion wird der Aufbau Lichtquelle → Probe → Monochromator → Detektoreinheit eingesetzt.

Photometerkugeln

Wesentlich für die Messungen in diffuser Reflexion und die weitere Bewertung der Messergebnisse in farbmtrischen Systemen ist die geometrische Anordnung von Beleuchtung, Probe und Detektor. Hierzu werden unterschiedliche, genormte Geometrien verwendet. Photometerkugeln nach Tayler⁷³ oder Ulbricht ermöglichen eine nahezu diffuse Beleuchtung der zu untersuchenden Fläche, wobei die Vielfachstreuung an der Kugelfläche eine gleichmäßige Beleuchtung der Messfläche ergibt. Ebenso erfährt die remittierte Strahlung eine Vielfachstreuung, was zu einer Eliminierung des Streulichtes führt, bevor sie zum Detektor gelangt. Zudem ist die messbare Strahlungsleistung durch die Vielfachreflexion erheblich größer als bei einer gerichteten Messung und lässt sich nahezu als absolute Größe nachweisen⁷⁴.

⁷³ KORTÜM 1969 S. 142

⁷⁴ BUCHBINDER 1931, S.164-166

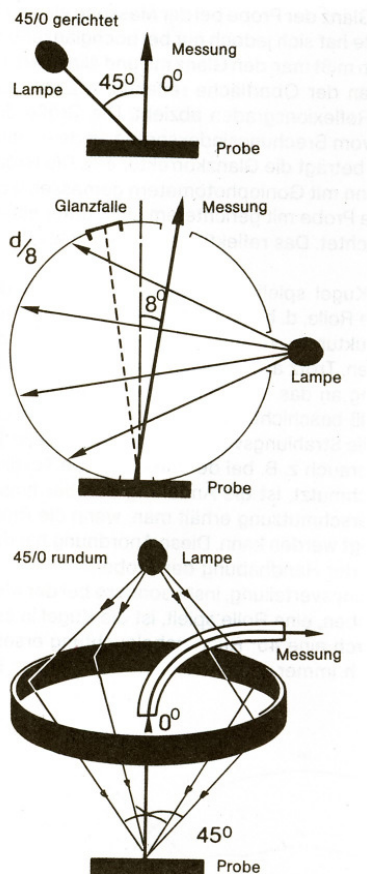


Abb. 3.17: Schematische Darstellung unterschiedlicher Messgeometrien.
 Oben: Gerichtet unter 45/0°; Mitte: Kugelgeometrie unter 8° Neigungswinkel,
 unten: 45° Rundum-Beleuchtung mit 0° Messleiter.
 BERGER-SCHUNN 1994, S. 98.

Die Oberflächenstruktur spielt bei Messungen mit der Photometerkugel durch die Vielfachstreuung nur eine untergeordnete Rolle. Die Beschichtung der Kugelinnenwand absorbiert jedoch selbst Teile der eingestrahnten Wellenlängen und verändert somit das der Messung zur Verfügung stehende Spektrum⁷⁵. Sie sind häufig für den Einsatz im UV-Bereich ungeeignet, da in diesen Bereichen die Hauptanteile ihre Eigenabsorptionen liegen. Durch die Homogenisierung der remittierten Strahlung in der Kugel erhält man einen Gesamteindruck der Messfläche als Messergebnis. Spätere Analysen zur Ursache des Farbeindrucks sind gerade bei Mehrkomponentensystemen wie Pigmentmischungen oder Farberscheinungen, die nicht auf Absorptionen beruhen, nahezu unmöglich.

⁷⁵ KORTÜM 1969 S. 152

Entsprechend der Normen der DIN, CIE und ASTM sind Photometerkugeln mit Beobachtergeometrien von 0° , 8° und 10° gebräuchlich.

Gerichtete Geometrie unter $45/0^\circ$ - $0/45^\circ$

Bei Messungen mit einer $45/0^\circ$ Geometrie (Einstrahlung unter 45° , Messung 0° = senkrecht zur Fläche) wird die zu messende Fläche unter weitgehender Ausschaltung des Glanzes beleuchtet, sodass sich diese Messanordnung im besonderen für hochglänzende Flächen oder Flächen mit glänzenden Überzügen eignet. Bedingt durch Unregelmäßigkeiten in den Probenflächen ist die quantitative Verwertung der Messergebnisse eingeschränkt und zur Aufbereitung in farbmetrischen Systemen nur unter Vorbehalten nutzbar. Wie Kortüm⁷⁶ zeigt, ergibt sich bei nahezu allen Probensituationen in makroskopischer Größe durch die Verteilerfunktion der Oberflächenrauigkeit eine diffuse Streuung auf der Oberfläche bzw. im Objektgefüge, die den Anforderungen der Kubelka-Munk-Theorie genügt, obwohl es sich hier streng genommen um eine gerichtete Reflexion handelt. Die Messgeometrie erlaubt jedoch eine phänomenologische Auswertung der Messergebnisse sowie den Einsatz von Polarisatoren, die für einige Anwendungen unverzichtbar sind. Durch den Einsatz geeigneter Optiken lässt sich das Messfeld minimieren, wobei die Effekte der Optiken z.B. der Dispersion nicht außer Acht gelassen werden dürfen. Es ist möglich, erweiterte Spektralbereiche im UV und im nahen IR in die Messungen mit einzubeziehen.

Goniometer

Goniometer ermöglichen eine winkelabhängige Messung von Einstrahlung und reflektierter bzw. absorbierter Strahlung. Sie sind für die Messung bestimmter Farbphänomene z.B. an Perlglanzpigmenten oder Streumetallen unerlässlich, gehören jedoch nicht in das Standardprogramm üblicher Messgeometrien und werden nur von wenigen Herstellern angeboten.

Monochromatoren

Um Absorptions- und Reflexionsvorgänge spektroskopisch auswerten zu können, muss die zu detektierende Strahlung entsprechend ihrer Wellenlängen aufgespalten werden. Hierzu werden Prismen oder optische Beugungsgitter verwendet.

In Prismen wird der einfallende Lichtstrahl entsprechend der Wellenlänge und des Brechungsindexes gebeugt, was zu einer Aufspaltung entsprechend der Wellenlänge führt. Das Auflösungsvermögen eines Prismas ist nur von den Basislängen des Prismas und vom Brechungsindex des Glases, also von der Dispersion abhängig. Das Auflösungsvermögen ist um so größer, je besser die Fähigkeit des Lichtzerlegers ist, einen einfallenden Lichtpuls zu verlängern. Prismen haben aufgrund der Eigenschaften des Glaskörpers, selbst bestimmte Wellenlängenbereiche zu absorbieren, Einschränkungen in der spektralen Verwertbarkeit. Am Prisma wird blaues Licht stärker abgelenkt als rotes.

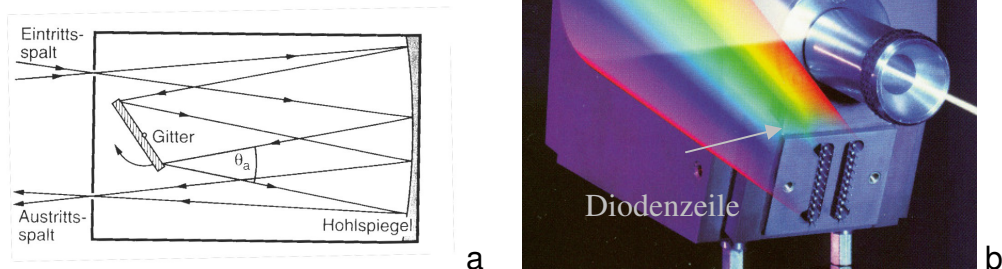


Abb. 3.18: Aufbau eines Gitterspektrometers mit Hohlspiegel und beweglichem Gitter (a). Animierte Darstellung eines Dioden-Array-Spektrometers. Das Gitter und die Diodenzeile sind monolithisch fixiert. ZINTH/KÖRNER 1998, S. 124 (a), J & M GMBH, AAHLEN, 1997 (b).

Gitterspektrometer

In modernen Gitterspektrometern werden statt der klassischen Spaltgitter Reflexionsgitter verwendet. Bei diesem Bautyp werden die Spalten durch zahnartige, geritzte Linien auf einem reflektierenden Medium ersetzt. Die Gitterkonstante wird durch die Abstände in der Ritzung vorgegeben. Wichtig

⁷⁶ KORTÜM 1969, S. 68 ff

für die spektrale Auflösung des Gitters ist neben der Gitterkonstanten der Neigungswinkel der Gitterebene. Dieser entscheidet über die Baueometrie und den Bereich des Spektrums, der durch das Gitter aufgespalten werden kann. Die Ritzungen müssen so präzise sein, dass jeweils über den gesamten zu trennenden Spektralbereich die gewünschte Beugungsordnung beibehalten wird⁷⁷. Da bereits kleine Abweichungen vom Idealwinkel große Auswirkungen auf die Qualität der Ergebnisse haben, ist das Gitter stark temperaturempfindlich. Reflexionsbeugungsgitter zeichnen sich durch ihr hohes Auflösungsvermögen bei sehr hohem Lichtdurchsatz (ca. 90%) aus. Unterschieden wird in planare Gitter, die üblicherweise mechanisch geritzt werden und holographisch hergestellte Konkavgitter. Letztere haben eine geringere optische Auflösung, sind jedoch bei Streulicht weniger anfällig.

Das gesamte Gitterelement kann zur Verbesserung der selektiven Reflexion eine dielektrische Beschichtung aufweisen, die als Bandpassfilter wirkt.

Ein typischer Aufbau eines Reflexionsgitterspektrometers besteht aus einem Eintrittspalt, einem Hohlspiegel, dem Beugungsgitter und einem Austrittsspalt. Je nach Art des nachgeschalteten Detektors ist das Reflexionsgitter starr oder beweglich montiert (siehe Abb. 3.18).

Detektor

Als Detektoren dienen entweder Fotomultiplier oder Fotodiodenzeilen. Diese unterscheiden sich grundlegend in ihrer Funktion und in den Einsatzmöglichkeiten.

Fotomultiplier

Fotomultiplier sind Sekundärelektronenvervielfacher. Auf einer Vakuumphotozelle wird durch ein auftreffendes Photon ein Elektron ausgelöst und durch nachgelagerte Dynoden kaskadisch verstärkt⁷⁸. Die freigesetzten Elektronen sind proportional zur Anzahl der Photonen und somit entsprechend quantitativ verwertbar. Sie sind für den Einsatz im Wellenlängenbereich vom Vakuum-UV bis in den Infrarot-Bereich geeignet.

⁷⁷ PÉREZ 1996, S. 444, ZINTH/KÖRNER 1998, S. 124

Da jeweils nur eine Wellenlänge gemessen werden kann, ist es notwendig, die im Monochromator getrennten Wellenlängenbereiche separat zum Detektor auszublenden. Dieses erfordert eine mechanische Komponente, die entweder den Detektor oder das Reflexionsgitter bewegt. Der Vorteil des Fotomultiplier liegt in seiner hohen Auflösung gerade bei sehr geringen Intensitäten über einen großen Wellenlängenbereich. Zudem hat er ein geringes Eigenrauschen. Da jedoch die Wellenlängen einzeln gemessen werden müssen, ist die Messzeit relativ hoch. Durch die Verwendung von mechanischen Komponenten ist eine Risikoquelle durch Dejustierung gegeben. Da das Kathodenmaterial auf unterschiedliche Wellenlängenbereiche verschieden stark reagiert, (vergleichbar dem menschlichen Auge) müssen die Spektren entsprechend korrigiert werden.

Fotodiodenzeilen

Fotodioden sind Halbleiterbauteile, die aus zwei Schichten unterschiedlicher Leitfähigkeit bestehen. Durch gezieltes Anlegen einer Spannung entsteht eine isolierte Raumladungszone. Treffen Photonen in diese Zone, verändert sich dort die Zahl der Ladungsträger, wodurch es zu einem Stromfluss – dem Fotostrom - kommt. Dieser Strom ist proportional zur Anzahl der eintreffenden Photonen. Der Spannungsfluss lässt sich direkt pro Diode verstärken und aufzeichnen. Die Fotodioden (Pixel) lassen sich sehr klein dimensioniert herstellen und zu einer Baueinheit (Array) z.B. zu Zeilen zusammenfassen. Durch diese Bauweise ist es möglich, die durch das Reflexionsgitter zerlegten Spektren direkt auf die Diodenzeile zu projizieren und gleichzeitig zu messen. Dies erlaubt sehr kurze Messzeiten im Bereich von Millisekunden. Diodenarrays werden mit 256 – 1024 Dioden angeboten. Jede Diode nimmt einen eigenen Spektralbereich auf. Je besser die Auflösung durch das Gitter und je höher die Zahl der Dioden ist, um so größer ist das Auflösungsvermögen bei einer Messung. Das Gitter und die Diodenzeile müssen sehr genau aufeinander abgestimmt und positioniert sein. Die Wellenlängengenauigkeit hängt nicht von der Zahl der Pixel je Wellenlänge $\Delta\lambda / \text{Pixel}$ ab, sondern von der Präzision von Spalt und Gitter.

⁷⁸ BÖCKER 1997, S. 76

Die spektrale Auflösung eines Diodenzeilenspektrometers wird durch vier Kriterien beschrieben⁷⁹:

- Rayleigh-Kriterium $\Delta\lambda_{\text{Rayleigh}}$. Dieses ist gegeben, wenn die spektralen Breiten zweier Linien L1 und L2 deutlich geringer sind als ihr Abstand zueinander (mind. 19%).
- Das Rayleigh-Kriterium ist erfüllt, wenn der Eingangsspalt auf ca. 3 Pixel abgebildet wird [$\Delta\lambda_{\text{Rayleigh}} \approx 3 \times \Delta\lambda / \text{Pixel}$].
- Sub-Pixel-Auflösung (Software-Auflösung). Die Ermittlung der Peak-Wellenlänge erfordert eine Abbildung der zu vermessenden Spektrallinie auf mindestens 3 Pixel. Mit drei Wertepaaren (Intensität pro Pixel) sowie der Zentralwellenlänge ist eine Integration über die Parabelgleichung möglich. Diese Methode hängt in ihrer Genauigkeit von der möglichst präzisen Bestimmung der Zentralwellenlänge ab. Da jedoch jede Diode kalibrierbar ist, kann diese entsprechend genau sein. Auch eine Berechnung durch Anwendung der Gauß- oder Lorenz-Kurven ist möglich und verbessert die Aussagefähigkeit der Spektren deutlich.

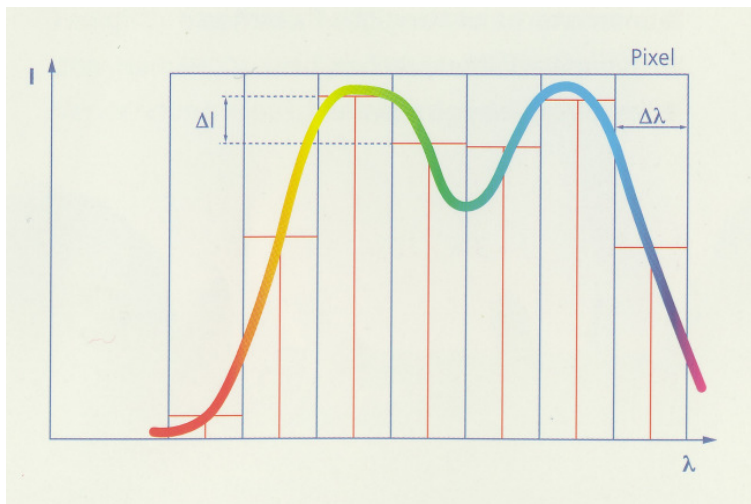


Abb. 3.19: Darstellung der Halbwertsbreite einer aufgelösten Spektrallinie. CARL ZEISS JENA, Spezi alsensorik 2004

- Die Linienbreite (Halbwertsbreite) beschreibt das Verhältnis von voller Linienbreite bei halbem Maximum (Full Width at Half Maximum $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$).

⁷⁹Carl Zeiss Jena GmbH: MMS – Monolithische Miniatur-Spektrometer – Spekt alsensorik von Carl Zeiss, Produktinformationsblatt der Fa. Carl Zeiss Jena GmbH Jena 2004

Da diese mit dem Rayleigh-Kriterium verknüpft ist, ergibt sich nach DIN

$$\Delta\lambda_{FWHM} \approx 0,8 \times \Delta\lambda_{Rayleigh}.$$

- Pixeldispersion $\Delta\lambda / Pixel$

Da bewegliche Teile im Spektrometer entfallen, ist die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bei einfacher Handhabung groß.

Diodenarrays haben jedoch ein „Eigenrauschen“, den Dunkelstrom, der bei Messungen zu berücksichtigen ist.

3.6 Reflexionsspektroskopie

Die Reflexionsspektroskopie beschäftigt sich mit der Spektroskopie der Strahlung, die von diffus streuenden Stoffen reflektiert wird. Während sich die Reflexion an ebenen Phasengrenzen mit den Methoden der geometrischen Optik beschreiben lassen, ergibt sich durch nicht oder nur schwer von einander trennbare Phänomene wie Reflexion, Brechung und Beugung ein „Gesamtphänomen“, der Streuung der Wellen an den Teilchen. Die Teilchen können in idealer Weise Kugelform haben oder sich zu Polyedern aus Kristallflächen zusammensetzen. Da die Kristallflächen in allen möglichen Richtungen orientiert sind, wird die Strahlung in alle Raumwinkelemente des Halbraumes oberhalb des Messbereiches reflektiert, aus dem die Strahlung einfällt. In diesem Fall spricht man von diffuser Reflexion. Die diffuse Reflexion ist als ideal anzusehen, wenn die Winkelverteilung der reflektierten Strahlung unabhängig vom Einfallswinkel ist⁸⁰. Die Gesetze der geometrischen Optik gelten jedoch für jeden Einzelfall der Wechselwirkung von Wellen im Übergang zu einem anderen Medium (z. B. Luft – Pigment). Sie können jedoch in Abhängigkeit von der Teilchenform und Größe gegenüber der Wellenlänge unterschiedlich stark ausgeprägte Effekte haben.

Nach dem Lambertschen Cosinus-Gesetz⁸¹ müssen die Bestrahlungsstärke einer Fläche und die remittierte Abstrahlungsstärke unter Berücksichtigung des

⁸⁰ KORTÜM 1969, S.25

⁸¹ LAMBERT 1760

Cosinus des Einfallswinkels und des Cosinus des Beobachtungswinkels einander proportional sein. Diese Aussage gilt für ideal diffuse Reflektoren, die es jedoch in der Praxis nicht gibt. Die Abweichungen von diesem Gesetz sind auf Korngrößen, Packungsdichte, Kristallform und Brechungsindex zurückzuführen. Letztlich ist das Reflexionsvermögen eines Stoffes von seinem Brechungsindex abhängig, was sich durch die Anwendung der Snelliuschen Brechungsgesetze und der Fresnellschen Formeln zeigen lässt.

Die zuvor beschriebenen Vorgänge beziehen sich auf nicht- bzw. sehr schwach absorbierende Stoffe. Wird vom reflektierenden Medium ein Teil der einfallenden Strahlung selektiv absorbiert, ergibt sich eine geänderte Zusammensetzung der Strahlung gegenüber des Primärstrahles. Selektive Absorption und die Ergebnisse der Fresnellschen Gesetze bestimmen die Zusammensetzung der remittierten Strahlung. Es wird angenommen, dass die aus dem Innern der zu untersuchenden Proben remittierte Strahlung als diffus anzusehen ist. Die winkelabhängige Strahlungsdichte dieser remittierten Strahlung lässt sich wiederum durch die Anwendung der Fresnellschen Gesetze erklären, da diese mit der Verteilungsfunktion der Neigungswinkel an makroskopischen, spiegelnden Flächen⁸² (Elementarspiegel) in direkter Abhängigkeit steht⁸³.

Kubelka-Munk-Theorie

Die Kubelka-Munk-Theorie⁸⁴ beschreibt die Zusammenhänge von Absorption und Streuung einer diffus reflektierenden Fläche. Die Relation K/S (Absorptionskoeffizienten K und dem Streukoeffizienten S) ist direkt proportional zum Anteil einer absorbierenden Substanz (z. B. in einer Mischung aus zwei Komponenten). Es ergeben sich theoretisch absolute Größen. Diese lassen sich bei durchstrahlten Proben absolut messen. Bei diffuser Reflexion

wird ein Vergleichsstandard als relative Größe gemessen. $R' = \frac{R_{Probe}}{R_{Standard}}$

⁸² BOUGUER 1760

⁸³ KORTÜM 1969

⁸⁴ KUBELKA /MUNK 1931

Da K und S von der Wellenlänge λ in unterschiedlicher Weise abhängig sind⁸⁵, ist die Kubelka-Munk-Funktion ebenfalls eine Funktion der Wellenlänge

$R = \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}$. Unter der Annahme, dass die zu untersuchende Schicht eine quasi

unendliche Schichtdicke hat und R somit als R_∞ anzusehen ist, ergibt sich, dass der Absorptionskoeffizient K der Konzentration des absorbierenden Stoffes proportional ist, wenn man R_∞ als Funktion der Wellenlänge betrachtet⁸⁶. Wie Kortüm zeigt, ist diese Betrachtung mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz⁸⁷, das streng nur für transmittierende Vorgänge ohne Streuung gilt, kongruent, jedoch in Grenzfällen nur bedingt anwendbar⁸⁸.

Hieraus ergibt sich :

$$\log(I / I_0) = -d \cdot K$$

wobei I = Intensität der transmittierten Strahlung, I_0 = Intensität der einfallenden Strahlung, d = Schichtstärke des Absorbers und K = Absorptionskoeffizient ist. Entsprechend der DIN 1349 TI 1(6/1972) lautet der Ausdruck $\phi_{ex} = \phi_{in} \cdot e^{K_n \cdot c \cdot d}$; hier ist ϕ = Strahlfluss, ex = austretend, in = eintretend, K_n = molarer Absorptionskoeffizient, c = Konzentration, d = Schichtdicke

Die Anwendung der Kubelka-Munk-Theorien sind nur unter folgenden Idealbedingungen möglich:

- Das Matrix/Einbettmedium der streuenden Teilchen muss gleich dem Medium aus dem der Lichtstrahl kommt sein, um Reflexionsverluste durch unterschiedliche Brechungsindizes zu vermeiden. Dieses ist gegeben bei Pulvern, Papier und Textilien. Bindemittel erfordern eine zusätzliche Korrektur, was einen bekannten Brechungsindex n voraussetzt.

⁸⁵ Für K sind die Kirchhoffschen Absorptionsgesetze von wesentlicher Bedeutung, für S die Fresnelschen Gesetze der Reflexion und der Beugung.

⁸⁶ KORTÜM 1969, S.186

⁸⁷ GOTTWALD/HEINRICH 1998, S. 81: „Die in eine Schicht eindringende und dort absorbierte Strahlungsleistung ist proportional zu der Dicke der absorbierenden Schicht“.

⁸⁸ JOHNSTON-FELLER 2001 S.65

- Größere Teilchen müssen eine Verteilungsfunktion haben, die eine isotrope (ideal-diffuse) Reflexion ermöglicht. Plättchenförmige Materialien wie Glimmerpigmente haben starke Abweichungen von der ideal-diffusen Reflexion.
- Die streuenden Teilchen müssen gleichmäßig über die zu messenden Flächen in gleich bleibender Schichtstärke verteilt sein.
- Die Schichtstärke muss ausreichend dick sein und vollständig reflektieren.

Die Kubelka–Munk-Theorie hat ihre Gültigkeit unter der Voraussetzung, dass eine diffuse Reflexion gegeben ist. Bei gerichteter Einstrahlung erfolgt eine Mehrfachstreuung im Innern der Probe, was zur isotropen Winkelverteilung bei ausreichender Schichtdicke führt. Die innere Streuung ist von der Wellenlänge abhängig. In der Praxis sind die Korngrößen jedoch nicht immer statistisch geordnet verteilt. Sind die zu messenden Teilchen sehr klein gegenüber der Wellenlänge ($\lambda > \text{Teilchen}$), wird die Winkelverteilung der Streuung symmetrisch⁸⁹. Bei polyedrischen Kornformen steigt die Reflexion mit abnehmender Korngröße stark an, die Substanz wirkt heller. Bei kugelförmigen Teilchen nimmt bei konstanter Konzentration mit abnehmender Teilchengröße die Absorption zu, da der Absorptionskoeffizient vom Streukoeffizienten abhängt.

Reflexion an Phasengrenzflächen

Sind streuende Teilchen von einem transparenten Bindemittel umgeben, dessen $n > 1$ ist, zeigt sich eine Abhängigkeit der gemessenen Reflexion und Durchlässigkeit vom n dieses Mediums, da Reflexionen an allen Phasengrenzen (zur Luft, zu den Teilchen, innerhalb der transparenten Schicht) auftreten. Ist die zu messende Fläche ausreichend groß, kann die Summe der reflektierten und gestreuten Strahlen als ideal-diffus angesehen werden⁹⁰. Dies ist nicht zutreffend für geringe Konzentrationen der Streuzentren, statistisch ungleichmäßige Verteilung oder für dünne Schichten (hier ist die Kubelka–Munk-Gleichung nur Näherungsweise lösbar⁹¹).

⁸⁹ KORTÜM 1969, S.133

⁹⁰ GIOVANELLI 1955, S. 153

⁹¹ KORTÜM 1969, S. 167

3.7 Allgemeine Betrachtung und Auswertung von Spektren

Die grafische Darstellung von spektralen Messergebnissen erfolgt als Spektrogramm. Hierzu werden die Rohdaten als Wertepaar von Energie und Wellenlänge erfasst. Photomultiplier liefern Messergebnisse als elektrische Stromstärke, Photodiodenarrays als Impulszahl. Diese analogen Werte werden digitalisiert und als Größe einer Wellenlänge zugeordnet. Die Darstellung erfolgt üblicherweise als Wellenlänge λ auf der Abszisse und der Energieeinheit auf der Ordinate. Die Datenpunkte können mittels interpolierter Linien zu einem Graphen zusammengezogen werden. Je nach Messanforderung sind verschiedene Arten von Scans möglich:

Counts

In diesem Aufnahmemodus werden die tatsächlichen Impulsereignisse pro Sekunde und Wellenlänge dargestellt (Cts). Dieser Modus ist für die Aufzeichnung von Fluoreszenz- und Linienspektren sowie zur Vermessung von Lichtquellen geeignet.

Emission

In diesem Modus werden die tatsächlichen Impulsereignisse zu den maximal möglichen Ereignissen pro Sekunde und Wellenlänge dargestellt. Das Maximum ist somit auf den Wert 1 normalisiert. Emissionsspektren dienen zur Darstellung von Linienspektren sowie zur Vermessung von Lichtquellen.

$$E = \frac{Cts_{\text{gemessen}}}{Cts_{\text{max}(65535)}}$$

Transmission, Remission

Bei Transmissions- und Remissionsmessungen (T / REM) wird die Durchlässigkeit bzw. das Reflexionsvermögen einer Substanz in Relation zur Lichtquelle oder – bei Remissionsmessungen - zu einem Weißstandard bewertet dargestellt. Die Intensität der Lichtquelle bzw. die Remission des Standards I_0 werden in Bezug zur Intensität der Transmission/Remission I gesetzt. Das Eigenspektrum des Detektors wird hier mit berücksichtigt. Als Bezugsgröße wird der Grad der Intensitätsschwächung in % angegeben. Dieser Typus der Darstellung ist für die Fotometrie und die Farbmeterik geeignet, da

hier der absorptionslose Teil des Spektrums bewertet wird. Dieser kommt dem Sinneseindruck Farbe durch subtraktive Farbmischung entgegen.

$$T[\%] = \frac{I - \text{Background}}{I_0 - \text{Background}} \cdot 100\%$$

Absorption

Absorptionsspektren sind energiebilanzielle Darstellungen physikalischer Ereignisse. Sie stehen in direktem Bezug zu Wechselwirkungen der Lichtquanten mit der Molekülstruktur. Dargestellt wird als Logarithmus das Verhältnis von einfallendem zu absorbiertem Licht. Die Absorptionsgröße A ist dimensionslos. Ein Absorptionswert von 1 bedeutet, dass nur noch 10% der einfallenden Strahlung zur Messung zur Verfügung steht. Absorption wird überwiegend in der Spektroskopie unterschiedlicher Wellenlängenbereiche und in der Chromatographie eingesetzt.

$$A = -\lg \frac{I - \text{Background}}{I_0 - \text{Background}}$$

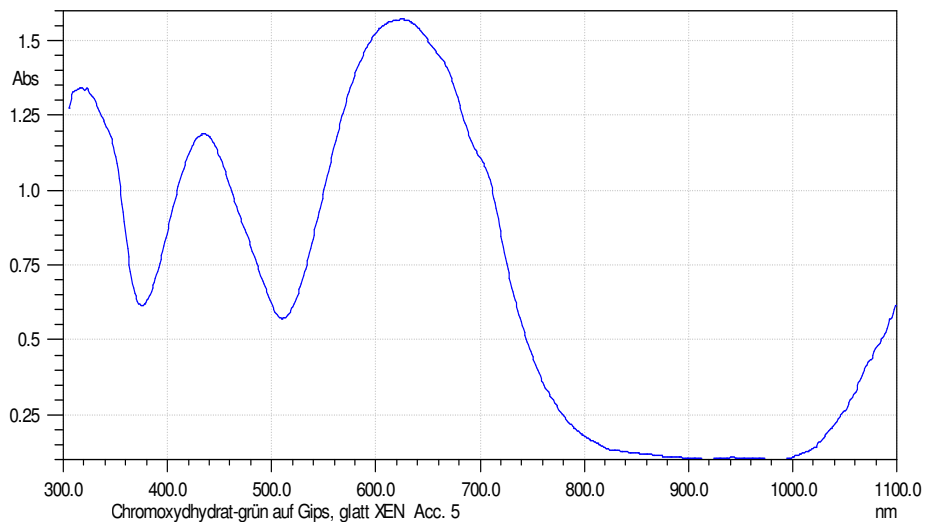


Abb. 3.18: Absorptionsspektrum von Chromoxydhydrat auf einem glatten Gipsträger. Als Lichtquelle dient eine Xenon-Lampe. Die Darstellung des Graphen ist nicht normiert.

UV-VIS-Spektren

UV-VIS-Spektren sind zumeist breitbandige Spektren. Die Ursachen für diese Breitbandigkeit sind vielschichtig (Abb. 3.18). Zum einen greift die

Heisenbergsche Unschärferelation⁹² bei allen Absorptionsmessungen, da Ort und Zeit eines Ereignisses nicht gleichzeitig erfassbar sind, was zu einer Verbreiterung der einzelnen Spektrallinien führt. Je schneller ein angeregtes Molekül in seinen Grundzustand zurück geht (deaktiviert wird), desto größer ist die Energieunschärfe des Energieniveaus und somit auch die Linienbreite⁹³. Zum anderen sind bei Molekülen - im Gegensatz zu Atomspektren - neben den Elektronenübergängen eine Vielzahl verschiedener Schwingungs- und Rotationsübergänge möglich, die sich absorptiv und durch Emissionen bemerkbar machen.

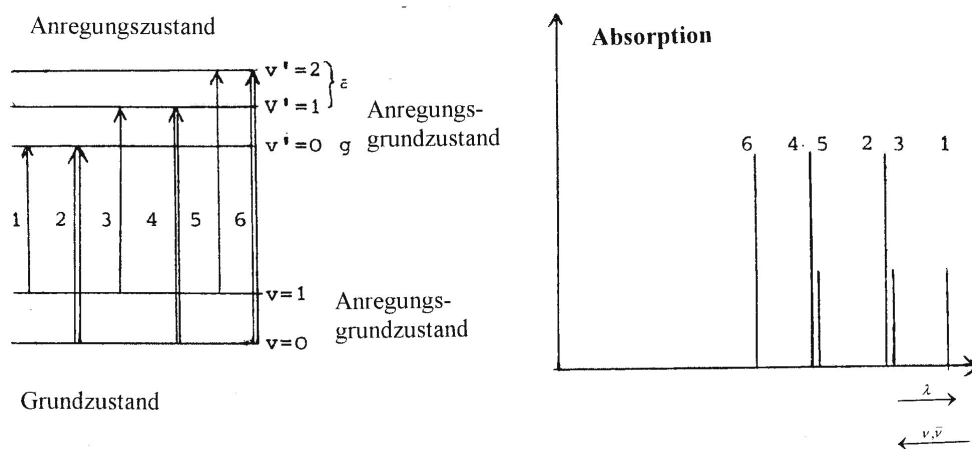


Abb. 3.19: Schematische Darstellung von zwei- bzw. drei Schwingungsniveaus für Elektronengrund- und Elektronenanregungsgrundzustände. Die Energieabsorptionen ergeben entsprechende Absorptionslinien im Spektrum. GAUGLITZ 1983, S. 10

Durch höherenergetische Übergänge wie Elektronenanregungen werden gleichzeitig auch immer niederenergetische Schwingungs- und Rotationsanregungen ausgelöst. Auch hier greift bei jedem Übergang erneut die Unschärferelation. Da sich eine Vielzahl von Übergängen in einem Molekül in benachbarten Energiebereichen abspielen können, führt dieses häufig zu nicht differenzierbaren Überlappungen (große natürliche Linienbreite). Entsprechend der Boltzmann-Verteilung ist die Besetzungsdichte der energetisch höheren Niveaus (Elektronenanregungen) gegenüber denen niedriger Energie (Schwingungen, Rotationen) geringer⁹⁴. Bei entsprechender Auflösung des

⁹² ZINTH/KÖRNER 1998, S.270 ff

⁹³ GAUGLITZ 1983, S.9 ff

⁹⁴ „Die Zahl der Atome in einem höheren Energieniveau ist kleiner als die in einem niedrigeren“. PÉREZ 1996, S. 463

Spektrometers ist jedoch die Detektion des energetisch höheren Niveaus in einem höherfrequenten Bereich des Spektrums zu erwarten. Da die einzelnen Messereignisse energetisch nah beieinander liegen können, ist die Messpunktdichte und die Art der Integration, die zur Umsetzung zum Graphen führt, für eine weitere Betrachtung der Messergebnisse von entscheidender Bedeutung.

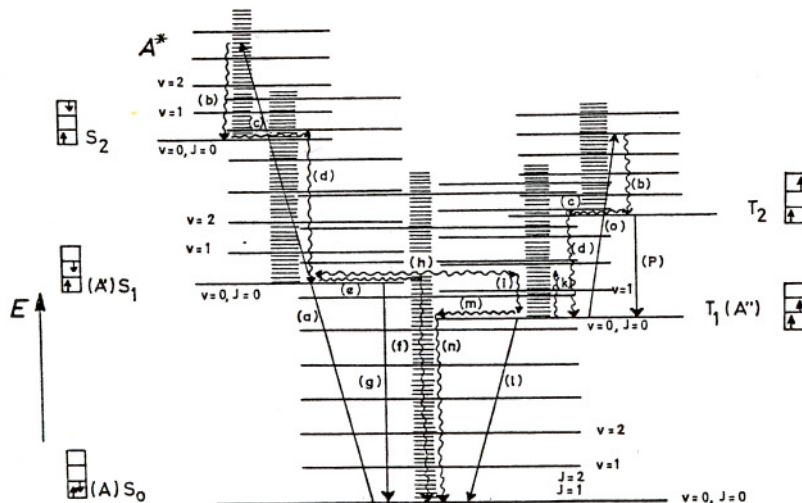


Abb. 3.20: Darstellung eines Jablonski-Termschemas. Dargestellt werden in Form einer „Energieleiter“ Elektronenzustände, die durch Energiezufuhr bzw. Abgabe beeinflusst werden. GAUGLITZ 1983, S. 12

Die zuvor beschriebenen Ereignisse werden durch ein Jablonski-Termschema (Abb. 3.20) anschaulich dargestellt. Dieses zeigt den internen Energiefluss bei der Anregung und Relaxation innerhalb der atomaren Feinstruktur. Zudem zeigt sich, in welchem Umfang die molekulare Feinstruktur an einer weiteren Aufspaltung –sprich Verbreiterung des Gesamtspektrums - beteiligt ist. Eine Spektrerverbreiterung an den Flanken kann gerade bei Reflexionsspektren auf Streuungseffekte zurückzuführen sein. Relaxationen, die zu Autofluoreszenzen führen, zeigen sich jedoch durch Schwächung der Absorptionen in diesen Wellenlängenbereichen.

Betrachtung und Auswertung

Reflexionsspektren im UV-VIS-Bereich sind - wie zuvor beschrieben - im Vergleich z.B. zu IR-Spektren wenig strukturiert. Sie liefern wenig strukturauflösende Informationen. Die Zahl der „echten“ Minima und Maxima ist

deutlich beschränkt. Zudem ist die Zahl der Datenpunkte im Vergleich zu IR-Spektren deutlich geringer und ein Teil des Spektrums liegt oftmals im absorptionslosen (Remissions-) Bereich, was die Zahl der verwertbaren Datenpunkte weiter reduziert.

Da das Ziel einer Spektrenauswertung im vorliegenden Fall in der Identifizierung einer oder mehrerer Komponenten oder im Vergleich zweier Spektren liegt, ist es sinnvoll, die gewonnenen Daten weiter aufzuschlüsseln. Eine größere Zahl an relevanten Datenpunkten ist z.B. durch Einbeziehung von Wendepunkten möglich. Zur Aufschlüsselung des auswertbaren Datenbestandes können die gewonnenen Spektren mathematisch aufbereitet werden, was eine Digitalisierung der Datensätze voraussetzt. Es wird also eine Art mathematischer Filter eingesetzt, um im vorhandenen Datenmaterial einzelne Faktoren hervorzuheben, die Bestandteil des Spektrums sind. Da es unwahrscheinlich ist, dass benachbarte Energieniveaus die selbe Intensität besitzen, lassen sich so auch kleine Differenzen aufzeigen. Jede Rechenoperation führt zu einer Veränderung und zu Verlusten des Datenbestandes und sollte nur an Kopien der Daten ausgeführt werden.

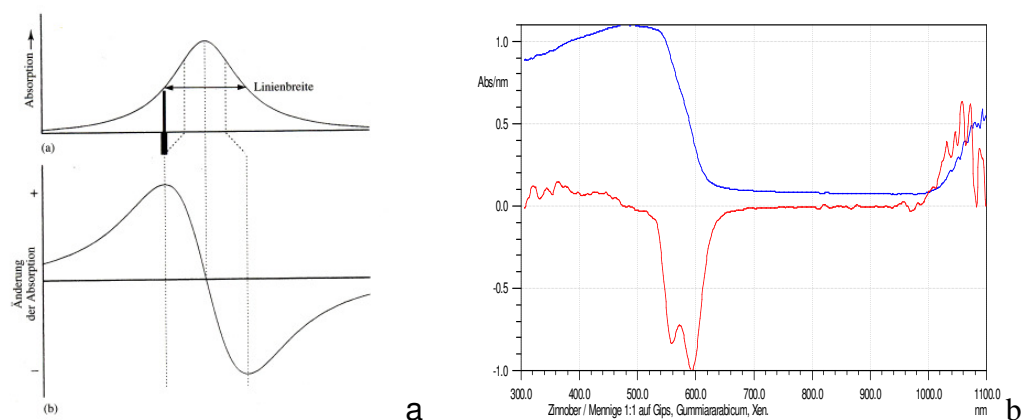


Abb. 3.21: Graphische Darstellung der 1. Ableitung (a). Abbildung b zeigt das Absorptionsspektrum einer Zinnober-Mennige-Mischung (1:1) als nicht normierte Darstellung (blau) und in der 1. Ableitung, normierte Darstellung (rot). BANWELL/MCCASH 1999 S. 16 (a).

Erhöhung der Datenpunkte durch Derivatisierung (Ableitung)

Die mathematische Ableitung in unterschiedlichen Graden (zumeist 1. – max. 4. Ableitung) ermöglicht die Darstellung von geringen Unterschieden in der Steigung eines Graphen. In der ersten Ableitung werden Maxima als

Durchgang durch die Nullstelle aufgezeigt. (Abb. 3.21 a). Bei jeder weiteren Ableitung werden kleinere Differenzen sichtbar (Abb. 3.21 b). Da sich jedoch das Signal/Rausch-Verhältnis in den weiteren Ableitungen potenziert bemerkbar macht⁹⁵, ergeben sich hier rasch größere Fehlerquellen, die einer Verbesserung der Datenaussage entgegen stehen⁹⁶. Jede Ableitung erzeugt verzerrungsbedingte Fehler, die sich von Ableitung zu Ableitung jeweils verdoppeln⁹⁷. Prinzipiell können Ableitungs-Spektren sowohl für qualitative wie für quantitative Auswertungen herangezogen werden, da die Konzentrationsproportionalität des Bourger-Lambert-Beer'schen Gesetzes erhalten bleiben⁹⁸. Ableitungsspektren ermöglichen die Erkennung und Auswertung von Mehrkomponenten-Systemen wie Mischungen unterschiedlicher Farbstoffe mit ähnlichen Spektren (Abb. 3.21 b).

Neben rein mathematischen Verfahren sollen hier optische und elektronische Verfahren zur Erzeugung von Ableitungen nur der Vollständigkeit halber erwähnt sein.

Für die Ableitungen stehen eine Reihe mathematischer Algorithmen zur Verfügung. Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Algorithmen werden ausführlich bei Gauglitz⁹⁹ und Heidecke¹⁰⁰ diskutiert. Von Interesse für eine Anwendung im Bereich der UV-VIS-Spektroskopie sind jedoch die Nutzung der Fourier-Transformation, da diese bestimmte Filterfunktionen zulässt und bei höheren Ableitungen ($n > 4$) besser reproduzierbare Ergebnisse liefert sowie des Savitzsky-Golay-Algorithmus¹⁰¹ (SGA). Letzterer findet Eingang als Standardanwendung in der kommerziellen Analysesoftware. Mit der Anwendung des SGA ist eine Glättung des Linienvlaufes möglich, da eine entsprechend der Vorgaben reduzierte Zahl der Datenpunkte berücksichtigt wird. Feininformationen des Spektrums werden jedoch weiter reduziert. Eine hohe Anzahl von Glättungspunkten bedeutet eine Verringerung der Peaks und

⁹⁵ Das Signal/Rausch-Verhältnis verschlechtert sich in der 1. Ableitung um den Faktor 2.

⁹⁶ GAUGLITZ 1983, S. 205

⁹⁷ HEILING 1995, S.87

⁹⁸ EBEL 1995, S. 34

⁹⁹ GAUGLITZ 1983 S. 206 ff

¹⁰⁰ HEIDECKE; KROPF; STORK 1983

¹⁰¹ SAVITZKY/GOLAY 1964

Durchgangsstellen, jedoch eine Hervorhebung der Hauptintensitäten. Durch die Zahl der Glättungspunkte ist eine weitere Filterfunktion gegeben.

Normierung

Um Spektren untereinander sicherer vergleichen zu können, ist eine Normierung der Spektren erforderlich. Die Verfahren der Normierung (Punkt- und Flächennormierung und durch lineare Regression) werden bei Ebel/Mück/Werner-Busse¹⁰² gegenübergestellt und vor dem Hintergrund der Verwertbarkeit der Ergebnisse bei der Spektrenbibliothekssuche ausführlich diskutiert. Da am Punkt der maximalen Absorption das Signal/Rausch-Verhältnis üblicherweise optimal ist, wird dieser Punkt auf die dimensionslose Größe $f = 2$ (in anderen Anwendungen $f = 1$) skaliert. Die Normierung bewirkt, dass intensitätsstarke Banden nahezu unverändert, intensitätsschwache Banden jedoch gestreckt werden, was zu einer Verbesserung der Vergleichbarkeit führt¹⁰³.

Vorgehensweise bei der Auswertung

Das UV-VIS-Spektrum liefert vergleich- und interpretierbare Aussagen über physikalische Vorgänge der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit unterschiedlichen Materialien. Wie zuvor gezeigt, können diese sehr vielfältige Ursachen haben, die auf den ersten Blick nicht ersichtlich sind und zu verschiedenen Interpretationen oder Fehltritten führen können. Es ist somit notwendig, dass die interpretierende Person sich vorab ein Bild über die möglichen Vorgänge macht und in die Auswertungsstrategie einfließen lässt (Pigment, Farbstoff, Kristall, Glimmer). Eine gewisse Sachkenntnis über Farbstoffe und Pigmente ist daher notwendig.

Für die Identifizierung einer unbekannten Probe mittels UV-VIS-Spektroskopie ist die Ähnlichkeitssuche durch Anwendung unterschiedlicher Suchstrategien in Datenbanken sinnvoll.

¹⁰² EBEL;MÜCK;WERNER-BUSSE 1987

Eine Ähnlichkeitssuche setzt voraus, dass sich das vorhandene Datenmaterial zu sinnvollen Datensätzen aufbereiten lässt. Die Daten müssen normierbar sein und sollten möglichst viele eindeutige numerische Datenpunkte enthalten, die als signifikante Kenngrößen verwertbar sind. Im Gegensatz zu IR-Spektren-Datenbanken mit einer sehr hohen Zahl an Referenzen liegen Datenbanken mit Vergleichsmaterial aus dem Bereich der Kunstwissenschaften in der Regel nicht vor. Erste Versuche hierzu wurden von Winkelbach¹⁰⁴ durchgeführt. Da das Datenmaterial jedoch auf einen nicht reproduzierbaren Standard aufgebaut wurde, ist diese Datenbank leider nicht breit gefächert einsetzbar. Weitere Anwender der UV-VIS-Spektroskopie in diesem Bereich nutzen farbmetrische Systeme zur Identifizierung unbekannter Substanzen und haben ihr Datenmaterial entsprechend aufgebaut. Es ist daher unumgänglich, eine eigene Datensammlung mit Referenzspektren anzulegen und zu systematisieren (siehe hierzu Anhang „Auswertung von UV-VIS-Remissionsspektren“ und „Vergleich der Auswertung von UV-VIS-Remissionsspektren mit den Ergebnissen aus der UV-VIS-Absorptionsspektroskopie am Beispiel der Probe chs 28“).

Entscheidend für den Erfolg bei der Suche nach einem Referenzspektrum ist neben der Qualität der Referenzmaterialien und Referenzdaten die Suchstrategie, mit der die Datensätze verglichen werden. Hierzu gibt es kommerzielle Spektrenbibliotheken, die unterschiedliche Suchalgorithmen zur Verfügung stellen. Der Vergleich der Daten erfolgt in den neueren Programmversionen durch Punkt zu Punkt-Vergleich. Obwohl die Bibliotheksprogramme für den IR-Bereich erarbeitet wurden, lassen sie sich für den UV-VIS-Bereich adaptieren.

Standardmäßig¹⁰⁵ werden folgende Suchalgorithmen angeboten und angewendet:¹⁰⁶

$$D = \sum |s_i - r_i|$$

¹⁰³ WITTMANN 1999

¹⁰⁴ WINKELBACH 2000

¹⁰⁵ zum Beispiel „SPECTACLE“ der Fa. LabControl GmbH, Köln

¹⁰⁶ J&M 1997, Part B, S. 4; WITTMANN 1999 S. 11 ff

Algorithmus D: Berechnung der absoluten spektralen Differenz (Difference) zwischen Probe (s) und der Referenz (r). s_i und r_i sind die normierten Absorptionswerte eines Datenpunktes. Ein kleiner Wert von D entspricht einer guten Übereinstimmung.

$$SD = \sum (s_i - r_i)^2$$

Algorithmus SD: Anwendung der Methode des kleinsten Fehlerquadrates (Square of Difference). Größere Abweichungen werden gegenüber kleineren nachteilig gewertet. Wenige große Abweichungen verschlechtern das Suchergebnis in größerem Maße als viele kleine Differenzen. In diesem Algorithmus werden wenige signifikante Unterschiede in der Bandenintensität somit stärker berücksichtigt als kleine Unterschiede.

$$DD = \sum |ds_i - dr_i|^2$$

$$SDD = \sum (ds_i - dr_i)^2$$

Die Algorithmen DD (Difference of the first Derivative) und SDD führen zur Anwendung der ersten Ableitung. Die Anwendungen ermöglichen gute Suchresultate bei Spektren mit unspezifischem Bandenprofil oder einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis.

Die Euklidische Distanz EU errechnet die vektorielle Distanz zwischen einem unbekannten Graphen und Referenzspektren. Kleine Werte zeigen eine große Übereinstimmung.

Der Pearson-Korrelationsfaktor wird durch lineare Regression der Intensitäten eines unbekannten Graphen mit den Intensitäten von Referenzspektren verglichen. 0 ergibt keine Übereinstimmung, 1 entspricht exakter Übereinstimmung.

Zusätzlich zu den Suchalgorithmen ist es möglich, durch Kombination mit gerichteten Suchläufen in den Spektrenbibliotheken verbesserte Suchergebnisse zu erzielen.

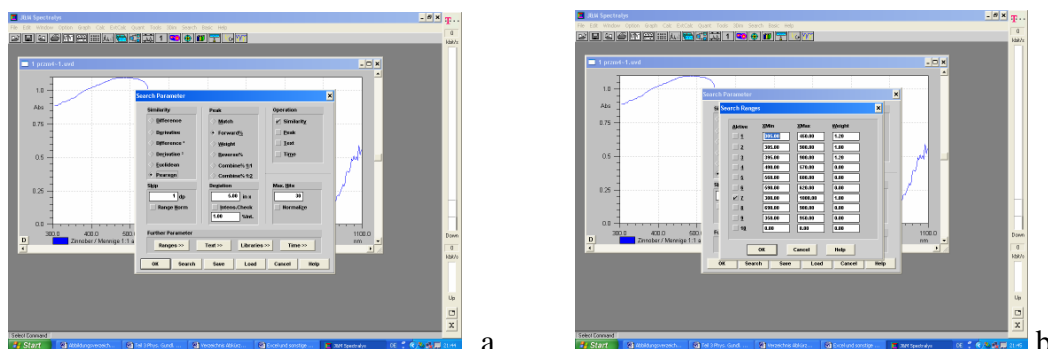


Abb. 3.22: Suchmaske mit unterschiedlichen Suchalgorithmen (a) und Auswahlfenster für die „gewichtete“ Suche in ausgewählten Frequenzbereichen (b). J&M, AAHLEN, SPECTRALYS®

- Eine vorwärts gerichtete Suche (Forward Search) ermittelt die Zahl der übereinstimmenden Datenpunkte des unbekannten Spektrums mit denen der Referenzspektren. Werden z.B. 19 von 20 möglichen Übereinstimmungen gefunden, wird die „Hit-Qualität“ mit $19/20 = 0,95 = 95\%$ angegeben.
- Im Gegensatz zur Vorwärtssuche ermittelt die „rückwärts“ gerichtete Suche (Reverse Search) die Übereinstimmungen der Datenpunkte des Referenzmaterials mit dem unbekannten Spektrum. Wird z.B. 45% Übereinstimmung von Referenz- und unbekanntem Spektrum ermittelt, ist die Wahrscheinlichkeit, eine der möglichen Komponenten einer Mischung ermittelt zu haben relativ groß. Diese Anwendung ist für Mehrkomponentenanalysen besonders gut geeignet.
- Eine Kombination aus beiden Suchverfahren erhöht die Qualität der Positionen der „Hit-Liste“.
- „Gewichtete“ (Weight) Spektrenvergleiche ermitteln die Summe der Übereinstimmungen gewichtet nach der Größe der Abweichungen.

Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Suchstrategien wurden von Fröhlich¹⁰⁷ und Wittmann¹⁰⁸ ausführlich für den Bereich der IR-Spektrensuche untersucht und quantitativ bewertet. Für den Bereich der UV-Spektroskopie wurden

¹⁰⁷ FRÖHLICH 1992

¹⁰⁸ WITTMANN 1999

entsprechende Algorithmen und selbstorganisierende Systeme von Heiling¹⁰⁹ hinsichtlich der Aussagequalität überprüft. Wittmann zeigt, dass die Suchalgorithmen D und SD bei Spektren mit sehr guten Signal/Rausch-Verhältnissen präzisere Suchergebnisse liefern als Bewertungen der 1. Ableitung bzw. derer Fehlerquadrate DD und SDD. Spektren „minderer“ Qualität oder Vielkomponentenspektren lassen sich jedoch mit den Algorithmen DD und SDD wirkungsvoller vergleichen.

Ein interessantes Hilfsmittel ist die segmentierte Suche mit unterschiedlicher Gewichtung der einzelnen Frequenzbereiche. Es ist möglich, innerhalb eines Spektrums einzelne Bereiche mit entsprechenden Ausschnitten aus dem Referenzmaterial zu vergleichen, was die Identifizierung von Einzelkomponenten innerhalb einer Mischung erheblich verbessert und die Ergebnisse untermauert (Abb. 3.22).

Eine Spektrensuche ist gleichzeitig in mehreren Spektrenbibliotheken möglich. Die derzeit angebotenen Programme ermöglichen in bis zu 150 Bibliotheken mit einer Gesamtzahl von 32000 Datensätzen je Suchlauf zu arbeiten.

Die Ergebnisse der algorithmischen Vergleiche werden in einer „Hit-Liste“ zusammengefasst. Die Abmusterung erfolgt anschließend durch den Anwender. Dieser hat die Möglichkeit, die angebotenen Referenzen logisch zu bewerten und Details gegebenenfalls durch weitere Auswertungshilfen wie dem Vergleich der 1.- und 2. Ableitung zu überprüfen.

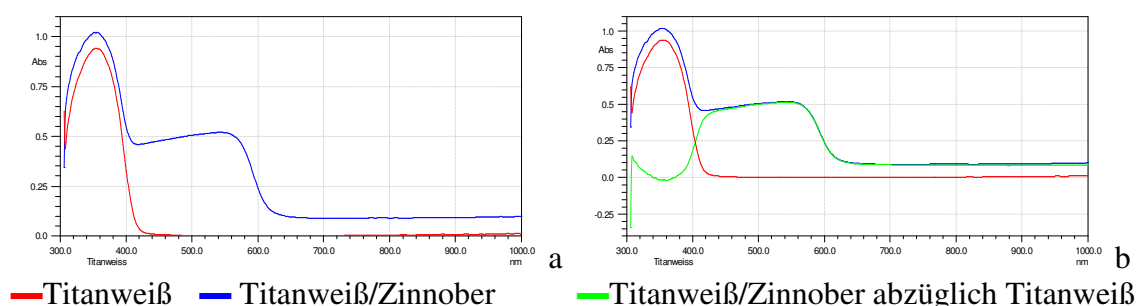


Abb. 3.23: Dargestellt werden in der Abbildung a die Spektren von Titanweiß sowie einer Mischung aus Titanweiß und Zinnober. In der Abbildung b ist zudem der Graph des subtrahierten Spektrums Titanweiß/Zinnober abzüglich Titanweiß dargestellt.

¹⁰⁹ HEILING 1995

Durch Subtraktion einer bekannten Komponente einer Mischung kann der verbleibende Rest „freigestellt“ werden. Dieses ermöglicht danach eine vereinfachte Suche dieser Komponente in den Datenbanken. Ebenso ist es möglich, einen wiederkehrenden Bereich oder Peak oder eines bekannten Bestandteils des Spektrums durch Subtraktion zu eliminieren. Dieses ist z.B. bei der Identifizierung von Farbstoffen auf Holz oder Textilien vorteilhaft, da beispielsweise durch Subtraktion des Spektrums des Trägermaterials (Seide, Wolle, Holz) das Spektrum des Farbstoffes deutlicher hervor tritt.

Die Subtraktion erfolgt „Punkt für Punkt“. Hierbei wird von dem Datensatz des Ausgangsspektrums die korrespondierenden Datenpunkte des zu subtrahierenden Spektrums abgezogen. Hier ist jedoch darauf zu achten, dass Referenz und Ausgangsdatsatz logisch verknüpft werden, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Jede Subtraktionsoperation führt jedoch zu einer Verfremdung des verbleibenden Spektrums, was hinsichtlich der Identitätsgüte zu berücksichtigen ist (Abb. 3.23).

Der mathematische Begriff der Identität kann im strengen Sinne nicht erfüllt werden, da Such- und Referenzspektrum zwar von identischer Struktur aber nicht von identischer Substanz sein können. Der Begriff der „Gleichheit“ dagegen als Äquivalenzfunktion von Spektrum und Struktur wäre hier zutreffender¹¹⁰. Da bei der Anwendung der Algorithmen jedoch ausschließlich numerisch vorgegangen wird, werden letztlich die Differenzen zwischen den Datenpunkten ermittelt und addiert. Die in der „Hit-Liste“ aufgeführten Ergebnisse zeigen somit mathematische Ähnlichkeiten, die geringe spektroskopische Ähnlichkeiten haben können. Eine visuelle Abmusterung ist daher erforderlich.

Wie schon erwähnt, stehen für den Bereich der Kunstwissenschaften keine Datenbanken zur Verfügung und müssen vom Anwender selbst erstellt werden. Das in diesem Anwendungsbereich relevante Vergleichsmaterial besteht mehrheitlich aus Naturprodukten, die gewisse Schwankungen in der Zusammensetzung und der Qualität aufweisen. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, dem Spektrum Informationen über die Herkunft der Referenz

¹¹⁰ WITTMANN 1999, S. 20

hinzuzufügen, um diese bei einem visuellen Vergleich der Spektren berücksichtigen zu können. Auch eine Zusammenstellung der Spektren zu logischen Gruppen wie Farbstoffen, roten oder gelben Pigmenten sind hilfreich.

Teilt man den für diese Arbeit erweiterten UV-VIS-Bereich des Spektrums in Energiebereiche auf und vergegenwärtigt sich die in den Kapiteln 3.2 und 3.3 beschriebenen energetischen Vorgänge, sind diese Vorgänge in differenzierbaren Bereichen zu erwarten. Gerade die Elemente der vierten Hauptgruppe, die farbige Verbindungen hervor bringen oder chromophore Systeme lassen eine systematische Position im Absorptionsspektrum erwarten.

4. Neues Konzept zur Anwendung der UV-VIS-Spektroskopie in der Farbmittelerkennung

Bisherige Anwendungen der UV-VIS-Spektroskopie im Bereich der Farbmittelerkennung an Kunstobjekten nutzen handelsübliche Spektralphotometer. Diese sind für den Einsatz in der Farben- und Druckindustrie konzipiert, nutzen farbmetrische Auswertungssysteme und weisen folgende Probleme bei der Adaptierung für den Bereich der Farbmittelanalyse an Kunstobjekten auf:

- Die Farbmeterik liefert nur vergleichbare Daten unter Normbedingungen. Diese sind in den DIN-Normen z.B. 5033 und CIE 15.2 (Commission Internationale de l'Éclairage) beschrieben. Neben den zu verwendenden Lichtquellen und Messgeometrien werden Oberflächenanforderungen definiert. Sie sehen u .a. ebene Flächen als Messvoraussetzung vor. Diese liegen jedoch an dreidimensionalen Objekten - wozu auch textierte Malflächen zählen - selten vor. Abweichungen von diesen Normbedingungen beeinflussen die Messergebnisse wesentlich.
- Farbmetrische Betrachtungen berücksichtigen nur die Remission (Rückstreuung), nicht die Absorption des eingestrahlt Lichts. Mit den Remissionsspektren lassen sich zwar die Sinneseindrücke der jeweiligen Farben der zu untersuchenden Substanzen anschaulich beschreiben, sie liefern jedoch nur eingeschränkt Anhaltspunkte über die physikalischen Abläufe bei der Wechselwirkung der Stoffe mit Licht. Man betrachtet die Wirkung, nicht die Ursache der Energieumsetzung.
- Die Zuordnung zu farbmetrischen Daten stellt eine Objektivierung des Sinnenseindrucks „Sehen“ dar und ist auf diesen abgestimmt. Der rein mathematisch aufgebaute x;y;z-Raum ermöglicht durch seine Erweiterungsfähigkeit eine Zuordnung von Messergebnissen aus dem IR- und UV-Bereich des Spektrums. Farbmischungen und Metamerien lassen sich jedoch nur sehr mühsam erkennen und bewerten.

- Die Auflösung der handelsüblichen Spektrometer ist zu gering. Handliche Messgeräte, die baubedingt für den Einsatz am Objekt geeignet wären, sind zumeist Mehrbereichsgeräte, d.h. sie messen in mehreren Bereichen des Spektrums mit einem großen Messpunktabstand (30-50 nm) und setzen das Spektrum rechnerisch zusammen. Diese Ergebnisse sind für eine Vielzahl von Fragestellungen zur Farbmittelerkennung zu ungenau, da eine größere Zahl ähnlicher Materialien in der spektralen Wiedergabe sich nur in geringen Abweichungen der Hauptbandenlagen unterscheiden lassen.

- Die Bauart der Messköpfe ist für die Anwendungen an Kunstobjekten ungeeignet. Die üblichen Ulbricht-Kugeln mit einem Beobachtungswinkel von 2, 8 oder 10° sind zumeist in das Gerät eingebaut. Sie erfordern große Beobachtungsflächen und lassen keine Anpassung an die Oberflächengegebenheiten zu. Eine an die Objektbedingungen angepasste Applikation des Messgerätes bzw. eine Ankopplung an ein Mikroskop ist nicht möglich.

Die gemessenen Spektren werden häufig in herstellereigenen Programmformate aufgenommen. Eine Übernahme der gewonnenen Rohdaten zur weiteren Verarbeitung z.B. in mathematischen Programmen ist dadurch nicht möglich oder scheitert an fehlenden Kovertierungsprogrammen.

Zur Behebung dieser Nachteile soll folgender neue Ansatz dienen, der in den nachfolgenden Ausführungen eingehender beleuchtet werden soll:

- Anstelle der bisherigen Photometer wird ein hochauflösendes Diodenarray-Spektrometer verwendet. Das Gerät wird als Detektor an Hochdruckflüssigkeitschromatographen (HPLC) und als Mikrospektrometer in der Forensik eingesetzt. Der Messbereich liegt im erweiterten UV-VIS-Bereich und umfasst die Wellenlängen zwischen 300-1100 nm. Diese spektrale Erweiterung ermöglicht nähere Aussagen über unbunte Farbmittel. Die Wellenlängenrichtigkeit des Beugungsgitters ist kleiner 0,1 nm, die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse liegt bei 0,07 nm. Es befinden sich 256 Dioden in der Messzeile. Da Beugungsgitter und Diodenzeile als monolithische

Einheit in eine Keramik eingesetzt sind, ist keine Justage von Gitter und Zeile notwendig.

- Das Gerät ist im Einsatz nicht an einen Standort gebunden und kann mittels eines Notebooks betrieben werden. Das Messgerät kann zum Standort des Kunstwerkes transportiert werden.
- Der Einsatz von Glasfaserlichtleitern und die Verwendung einer 45/0° Geometrie ermöglicht den Einsatz am Objekt an beliebiger Stelle und ergibt somit eine nahezu vollständige Mobilität. Die gewählte Geometrie unterdrückt dabei den Oberflächenglanz von Bindemitteln und Überzügen.
- Die Auswertung der Spektren erfolgt analog zur UV- und IR-Spektroskopie. Ausgewertet werden Absorptionsspektren¹¹¹, da hier physikalische Vorgänge betrachtet werden, denen spektrale Effekte zugeordnet werden können. Farbmétrische Werte dienen als sekundäre Auswertungskriterien.
- Die technischen Voraussetzungen für eine Ankopplung an optischen Hilfsmitteln wie einem Technoskop oder Mikroskop sind gegeben. Es wird versucht, die gewonnenen Ergebnisse aus der Anwendung der diffusen Reflexion auf der Fläche auf die Betrachtung z. B. von Schliffproben zu übertragen.
- Prinzipiell ist es möglich, vergleichbar mit der IR-Spektroskopie, Spektrendatenbanken mit entsprechenden Suchalgorithmen für den Bereich der UV-VIS-Spektroskopie zu nutzen. Dieses stellt gegenüber der Auswertung von farbmétrischen Daten eine komplexere Anwendung dar, die zu differenzierteren

¹¹¹ Remissionsspektren und Transmissionsspektren liegt derselbe Algorithmus

$(T[\%] = \frac{I - \text{Background}}{I_0 - \text{Background}} \cdot 100\%)$ zu Grunde. Durch den Bezug auf 100% werden die

spektral intensiveren Bereiche stärker betont. Durch Anwendung des Algorithmus

$A = -\lg \frac{I - \text{Background}}{I_0 - \text{Background}}$ werden Absorptionsspektren gebildet. Diese sind

dimensionslos und betonen kleinere Intensitätsunterschiede. Freundliche mündliche Mitteilung von Herrn Dr. Fink, Firma LabCognition, Köln, 31.03.2008

Ergebnissen führt. Die Summe der diagnostisch verwertbaren Datenpunkte wird vervielfacht.

Da die Anwendungskriterien der genormten Farbmitteluntersuchungen verlassen werden, sind zur Beurteilung des neuen Ansatzes und seiner Verwertbarkeit bei der zerstörungsfreien Farbmitteluntersuchung an Kunstobjekten folgende Problemstellungen von besonderem Interesse:

- Auswirkungen unterschiedlicher Lichtquellen auf den Informationsgehalt und der Spektrenqualität
- Auswirkungen der Oberflächenqualität/Rauigkeit auf das Messergebnis
- Auswirkungen der Korngröße
- Einfluss des Messwinkels auf die Qualität und Reproduzierbarkeit des Messergebnisses
- Auswirkungen von Bindemitteln und Überzugsmaterialien
- Identifizierbarkeit von unbunten Farbmitteln
- Temperaturempfindlichkeit von Spektren
- Auswirkungen optischer Systeme auf die Spektralwiedergabe
- Einsatz analytischer Software zur Spektrenauswertung

Im Anschluss an die Ermittlung der grundlegenden Anwendungsbedingungen werden die gewonnenen Erkenntnisse am einem Kunstobjekt erprobt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden durch etablierte Verfahren der Farbmittelanalyse überprüft.

5. Versuche

Aufbau

Die folgenden Versuche dienen der Überprüfung der zuvor beschriebenen neuen Ansätze und sollen dazu beitragen, die Möglichkeiten und Grenzen sowohl des Verfahrens als auch der Einzelkomponenten zu beurteilen. Der Versuchsaufbau soll möglichst einfach und variabel sein. Die gewählten Situationen entsprechen leicht idealisiert den Standardsituationen an unterschiedlichen Kunstgattungen und sind übertragbar. Alle Messungen sollten mittels Lichtleiteroptiken erfolgen, da diese es ermöglichen, mit dem Messgerät zum Kunstwerk zu gelangen und somit den Mobilitätsaspekt des Verfahrens beinhaltet. Ebenso wird nur in Ausnahmesituationen auf besondere Applikationsformen zurückgegriffen, da diese nicht den Standardbedingungen bei Messungen am Objekt entsprechen.

Messgerät

Als Messgerät wird ein hoch auflösendes UV-VIS-Diodenarray-Spektrometer TIDAS® der Fa. J&M Analytische Mess- und Regeltechnik, Aalen, mit einem verwertbaren Spektralbereich von 306 – 1100 nm (MMS 500) verwendet. Es erfüllt die zuvor beschriebenen Anforderungen hinsichtlich der Auflösung und der Reproduzierbarkeit. Das Gerät ist PC-gestützt und wird über eine Grafikkarte gesteuert und ausgewertet. Die Software SPECTRALYS beinhaltet Elemente der Software SPECTACLE der Fa. LabControl®, Köln. Der PC wird mit der Betriebssoftware WINDOWS 98, das verwendete Notebook mit WINDOWS XP Professional der Fa. MICROSOFT betrieben.

Lichtquellen

Als Lichtquellen dienen zum einen eine 20 W Halogenlampe der Marke NARVA HLL®, Deutschland, und eine Xenon-Lichtquelle der Marke Ushio, Japan, mit eine Leistung von 70 W. Beide Lichtquellen liefern nach einer Vorwärmzeit von ca. 20 Minuten ein sehr stabiles Anregungsspektrum

Lichtleiter

Verwendet werden Lichtleiter der Fa. VOLPI AG, Schlieren, Schweiz. Die Applikationshalterungen wurden durch die Fa. J&M, Aalen geliefert oder sind eigene Anfertigungen.

Allgemeine Bedingungen

Raumtemperatur	21 °C
Luftfeuchte	50-55%
Licht: Neon-Deckenlicht, indirekt,	50-75 LUX

Probenauswahl der Farbmittel und Zubereitung der Prüfkörper

Die Auswahl der Pigmente erfolgt nach folgenden Kriterien:

- Verwendung als klassische Malmittel
- Farblack
- frühes synthetisches Pigment
- Mischkristall-Pigment

Alle Pigmente sollen eine vergleichbare geringe Korngröße besitzen, möglichst frei von unerwünschten Zuschlägen sein und einen geringen Bindemittelbedarf haben, um Bindemittelleffekte bei späteren Messungen weitgehend zu unterbinden. Es soll jeweils mindestens ein Vertreter der Farben Rot, Gelb, Grün und Blau vertreten sein. Die Wahl fiel auf die Pigmente Zinnober, Alizarin-Krapplack, Cadmiumgelb, Chromoxidhydrat-grün und Azurit. Mit Ausnahme des Azurit, das von der Fa. Deffner und Johann, Röthlein, geliefert wurde, stammen die übrigen Pigmente von der Fa. Kremen Pigmente, Aichstetten. Die Pigmente wurden mit Wasser benetzt, mit einer 5%igen Lösung von Gummiarabikum als Bindemittel versetzt und mittels eines Pinsels auf die Probekörper aufgebracht. Um Pigmentverschleppungen zu vermeiden wurde für jede Farbe ein neuer Pinsel verwendet.



Abb. 5.1: Probekörper für UV-VIS-Versuche: von links nach rechts: Zinnober, Alizarin-Krapplack, Cadmiumgelb, Chromoxidhydrat-grün und Azurit. Von oben nach unten: Oberflächenrauigkeiten grob, rau und glatt.

Als Trägermaterialien dienen Probekörper aus Stuckgips der Kantenlänge 40 x 40 mm mit einer Materialstärke von 10 mm. Um gleich bleibende Oberflächentexturen zu erzeugen, wurden die Probekörper mit Schleifmitteln der Körnung 280 plan geschliffen und anschließend feucht entstaubt. Für die Textur „rau“ wurden die Flächen nach dem Schliff mit einer Stahldrahtbürste aufgeraut. Die Texturierung „grob“ wurde mit einem Zahnkamm aus Stahlblech durch diagonales Verziehen produziert. Je Pigment und Oberflächenrauigkeit wurden jeweils 5 Probekörper sowie zwei Rückstellproben gefertigt. Die Probekörper werden, um evtl. auftretende Verunreinigungen zu vermeiden, in einem staubdichten Schrank bei ca. 55% relativer Feuchte und ca. 21 °C gelagert.

Vorbereitung der Messtechnik

Um möglichst optimale Messbedingungen zu ermitteln, werden in Vorversuchen die Qualität und Stabilität der Lichtquellen sowie des Dunkelstroms des Detektors ermittelt. Die Lichtquellen sowie das Spektrometer zeigen nach einer Vorwärmphase von ca. 20 Minuten bei Messzeiten von 10-300 ms keine messbaren Abweichungen. Auch der Vergleich der Messergebnisse über einen Zeitraum von bis zu 30 Minuten ergibt nur verschwindend geringe Intensitätsdifferenzen, so dass das Gesamtsystem als hinreichend genau angesehen werden kann.

Da das Messprogramm eine beliebige Zahl von Spektren in Folge aufnehmen und zu einem Mittelwert zusammenfassen kann, stellt sich die Frage, ab welcher Zahl von Einzelmessungen das Gesamtergebnis stabil bleibt. Die Messungen werden auf geschliffenen Gipsplatten und auf einem gepressten Bariumsulfat-Standard ausgeführt. Ab einer Zahl von fünf Messungen zur Mittelwertbildung kann keine weitere Verbesserung der Spektrenstabilität erreicht werden. Ein aus fünf Einzelmessungen integriertes Spektrum kann somit als ausreichend optimiert angesehen werden (siehe Anhang Abb. 5.1 und Tabelle Anhang Abb. 5.2).

Der Messkopf (Abb. 5.2) mit einem Gesamtdurchmesser von 45 mm hat eine 45/0° Geometrie (45° Einstrahlwinkel, 0° Messwinkel). Der Abstand des Lichtleiters zur Oberfläche beträgt 10 mm. Durch die Öffnungs- und Erfassungswinkel der Lichtleiter ergeben sich reale Messflächen von 2 mm². Die Messfläche ist als ausreichend groß anzusehen um statistisch relevante Verteilungsprobleme der Farbmittel auf der Fläche auszugleichen. Der Messkopf besitzt im Winkel von 45° weitere Bohrungen zur Aufnahme von Lichtleitern. Diese können als Beobachtungsfenster bei der Messkopfplatzierung dienen. Zur Schonung der Oberflächen ist der Messkopf mit einem Filzring unterlegt.

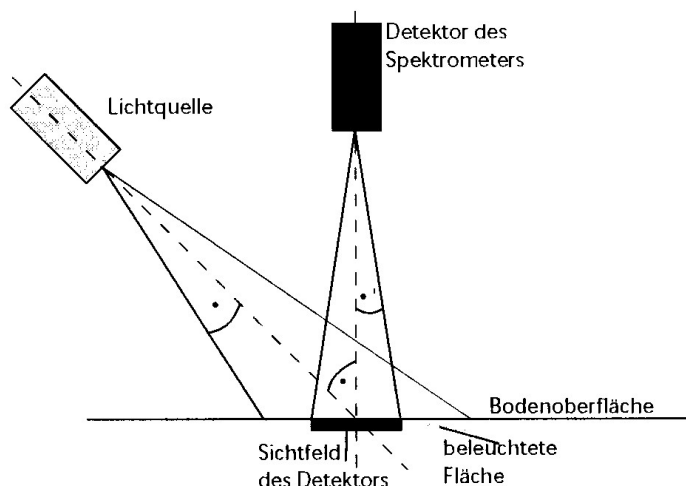


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Messanordnung. HOFER 2003, S. 29

Die sich aus der Neigung des Lichtleiters ergebende Intensitätsverschiebung innerhalb des Beleuchtungsfeldes wird als gering angesehen und soll hier

vernachlässigt werden. Vor jedem Messzyklus wird der Dunkelstrom gemessen und ein möglichst optimiertes Referenzspektrum auf einem Bariumsulfat - Pressling als Weißstandard aufgenommen. Als optimal kann eine Detektorauslastung von ca. 80% (ca. 52000 Cts) angesehen werden.



Abb. 5.3 Messkopf mit Lichtleiter



Abb. 5.4 Arbeitsplatz mit Messgeräten

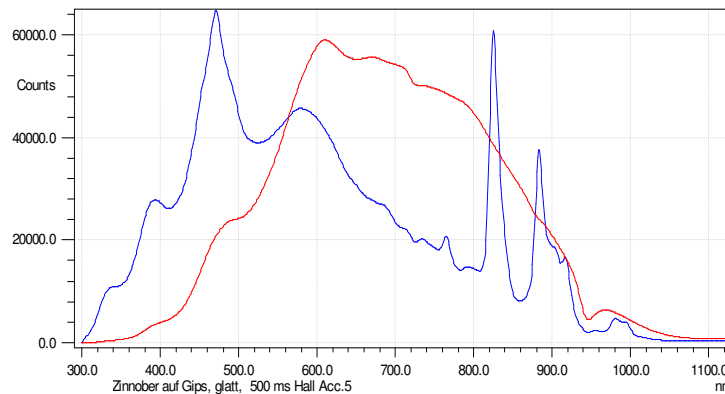
5.1 Auswirkungen der Lichtquellen auf das gemessene Spektrum

Verschiedene Weißlichtquellen wie Halogen- oder Xenonlicht haben, wie die Abbildung 5.5 zeigt, deutlich unterschiedliche Lichtleistungen und spektrale Verteilungen der Einzelbereiche des Spektrums. Die Halogenlichtquelle weist eine recht gleichmäßige Intensitätsverteilung im visuellen Bereich des Spektrums zwischen 400 und 800 nm auf, die bis in den nahen IR-Bereich reicht. Die Xenonlichtquelle zeigt dagegen höhere Intensitäten im Bereich des UV. Es ist zu erwarten, dass sich diese Unterschiede auf die qualitative Aussagefähigkeit und die spektrale Auflösung bei der Probenmessung bemerkbar machen wird. Durch die unterschiedlichen Lichtleistungen (Halogen 20 W, Xenon 70 W) ergeben sich unterschiedliche Messzeiten. Diese sind mit Blick auf einen möglichst schonenden Umgang mit empfindlichen Kunstobjekten nicht außer Acht zu lassen. Da die hier verwendeten Lichtquellen und Applikationen nur bedingt den Standards der CIE und der ASTM erfüllen¹¹², ist der farbmetrische Vergleich der Messergebnisse nur eingeschränkt möglich.

Gemessen wird jeweils ein kompletter Satz der Proben der Oberflächenqualität „glatt“, da hier die geringsten Oberflächeneffekte zu erwarten sind. Bei jedem

¹¹² siehe Kapitel Farben und Ursachen, Lichtquellen

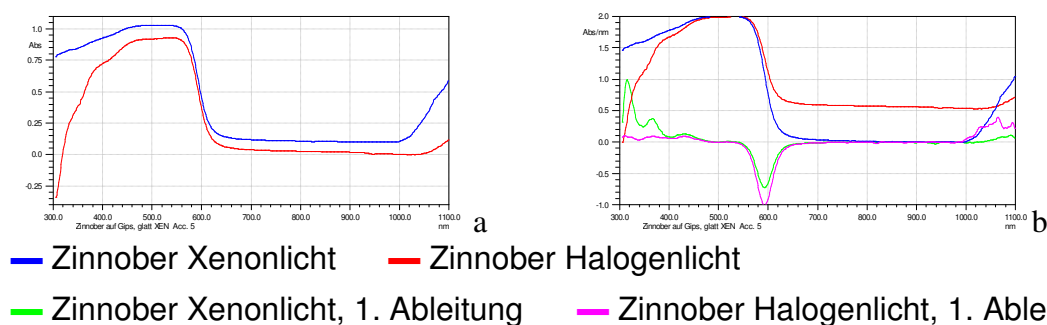
Wechsel der Lichtquelle (durch Umstecken der Lichtleiter) wird erneut der Dunkelstrom und das Referenzspektrum aufgenommen und hinterlegt. Die Messzeiten betragen bei der Halogenlichtquelle 450 ms, bei der Xenonlichtquelle 25 ms jeweils für 5 Messungen.



— Halogenlicht — Xenonlicht

Abb. 5.5: Spektrum der verwendeten Halogen- und Xenonlichtquelle

Wie die Abbildung 5.6 beispielhaft zeigt, ergeben sich aus der Strahlung der Xenonlichtquelle detailliertere Spektren im Bereich von 306 – 450 nm. Der Gesamtverlauf des Spektrums ist jedoch in den Hauptabsorptionsbereichen als vergleichbar anzusehen. Die Normierung der Spektren in Abbildung 5.6 b bestätigt diese Aussage, zeigt jedoch Intensitätsunterschiede in den Nebengebieten und Flanken auf. Die 1. Ableitung beider Spektren weist sie als „gleich“ aus. Auch hier sind jedoch kleinere Unterschiede in der Intensität, jedoch nicht in der Lage der Peaks/Banden sichtbar.



— Zinnober Xenonlicht — Zinnober Halogenlicht
— Zinnober Xenonlicht, 1. Ableitung — Zinnober Halogenlicht, 1. Ableitung

Abb. 5.6: Spektren der Probe Zinnober „glatt“ aufgenommen mit Halogen- und Xenonlicht. Dargestellt werden die unnormierten Spektren (a), die normierten Spektren sowie deren 1. Ableitung (b).

Fazit:

Trotz Intensitätsschwankungen und unterschiedlichen Spektralverteilungen des Anregungslichtes sind die Spektren strukturell untereinander vergleichbar. Bei entsprechender Normierung hat die Lichtquelle nur eine geringe Auswirkung auf ein qualitatives Ergebnis. Um messbare Ereignisse in den jeweiligen Spektralbereichen produzieren zu können, müssen die entsprechenden Energiebeträge zur Verfügung stehen (keine Wirkung ohne Ursache). Da die Xenon-Lichtquelle eine höhere Photonendichte¹¹³ (Zahl der Photonen je Zeiteinheit) im UV-Bereich gegenüber der Halogen-Lichtquelle besitzt, ergibt sich in diesem Bereich auch ein aussagefähigeres Spektrum. Die geringere Photonendichte in diesem Frequenzbereich im Halogenlicht zeigt zwar noch immer die vorhandene Wechselwirkung mit den Materialstrukturen der Messsubstanz auf, jedoch kann sich das schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis bei der weiteren Bearbeitung negativ auswirken. Liegt der für die spektrale Aussage wichtige Abschnitt in diesem energetisch schwach induzierten Bereich, kann er nicht diagnostisch genutzt werden. Um eine weitgehende spektrale Aufspaltung und ein verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis bei der Messung zu erzielen, soll - wo möglich - eine Xenon-Lichtquelle verwendet werden.

5.2 Oberflächenrauigkeit

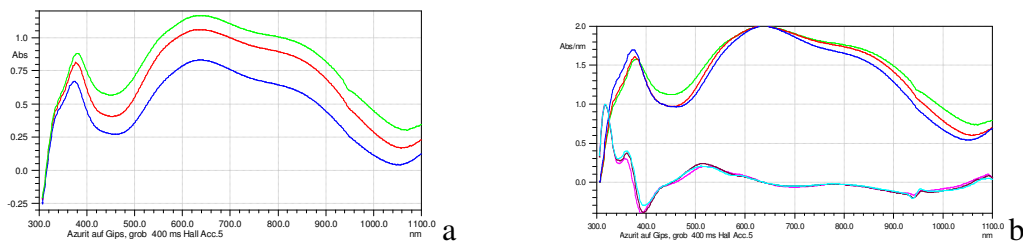
Die Beschaffenheit der zu messenden Oberfläche spielt in der Farbmeterik eine große Rolle. Hier sind möglichst glatte, ebene Flächen Bedingung, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten. Wie in Kapitel 3.5¹¹⁴ ausführlich dargestellt, zeigen Oberflächen in Abhängigkeit von ihrer Korngröße, Kornform, Packungsdichte und der eingestrahlten Wellenlänge unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkungen, welche das Messergebnis beeinflussen können. Es ist zu erwarten, dass neben den reinen energieabsorbierenden Vorgängen korngrößenabhängige Streueffekte auftreten können. Diese können das Messergebnis stören. In Abhängigkeit der Korngröße und Form sind unterschiedliche Verschattungsgrade zu erwarten.

¹¹³ siehe Kapitel Physikalische Grundlagen, Emission von Licht

¹¹⁴ siehe Kapitel 3.5 Reflexionsspektroskopie

Auch optische Phänomene wie Brechung oder Beugung an optischen Grenzschichten z.B. Kristallflächen sind hier nicht außer Acht zu lassen.

Gemessen wird der gesamte Probensatz in den drei Oberflächenbeschaffenheiten „glatt“, „rau“ und „grob“. Der Dunkelstrom und die Referenz wird für jede Farbe entsprechend aufgenommen.



— Azurit auf Gips, „glatt“; — Azurit auf Gips „rau“; — Azurit auf Gips „grob“;
 — Azurit auf Gips, „glatt“ 1. Ableitung; — Azurit auf Gips „rau“, 1. Ableitung;
 — Azurit auf Gips „grob“, 1. Ableitung;

Abb. 5.7: Auswirkungen unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten auf die Proben Azurit. Dargestellt werden die unbearbeiteten Spektren (a) sowie die Spektren in normierter Darstellung und in der 1. Ableitung, normiert. (b).

Ergebnis:

Die Abbildungen 5.7 a und b zeigen die Ergebnisse der Messungen am Beispiel der Proben des Azurit. Wie aus der normierten Darstellung (b) ersichtlich wird, sind lediglich die Intensitäten der Spektren in den längerwelligen Bereichen stärker differierend. Die Auflösung der Spektren in der 1.Ableitung zeigen nahezu identische Spektrenverläufe. Hier zeigen sich jedoch kleinere Artefakte nicht eindeutig geklärt Ursache¹¹⁵. Betrachtet man jedoch die Korrelationsfaktoren der 1.Ableitung (Anhang Abb. 5.3 und Anhang Abb. 5.4) der „glatten“ und der „grogen“ Proben sowie die Farbwerte, zeigt sich, dass die Oberflächenrauigkeit für die spektroskopische Auswertung der Spektren und eine qualitative Bewertung zu vernachlässigen sind. Dieses Ergebnis ist vor dem Hintergrund der ausreichend großen Messfläche und der damit verbundenen statistischen Verteilung möglicher Einzelereignisse, die sich hätten störend auswirken können, zu werten.

¹¹⁵ Diese könnten durch den durchscheinenden Gipsträger verursacht sein.

Fazit: Die Oberflächenrauigkeit ist für die qualitative Bestimmung einer Probe zu vernachlässigen. Quantitativ geht jedoch der Helligkeitsunterschied deutlich stärker in weitere Berechnungen ein. Der durchschnittliche Korrelationsfaktor von ca. 97% der „glatten“ zu „groben“ Proben zeigt, dass die erwarteten Oberflächeneffekte wie Streuung des einfallenden Weißlichtes oder Brechungs- und Beugungseffekte an den Kristallflächen eine für qualitative Aussagen unbedeutende Rolle darstellen.

5.3 Messwinkel

In der Praxis der Farbmitteluntersuchungen an Kunstobjekten sind ideale Messbedingungen nahezu nie anzutreffen. Zudem ergeben sich durch die Oberflächengestaltung, Textur und den Farbmittelauftrag keine ideal-diffusen Flächen. Selbst matte, monochrome Flächen weisen gegenüber der Idealfäche Abweichungen auf, die auf Korngrößen, Packungsdichten usw. zurückzuführen sind.

Wie in Kapitel 3.5 näher ausgeführt, bestimmen die selektive Absorption und die Fresnellschen Gesetze die Zusammensetzung der remittierten Strahlung. Die Strahlungsdichte der remittierten Strahlung ist demnach winkelabhängig. Es ist daher von Interesse, den Einfluss der Messwinkel auf die Messergebnisse zu überprüfen.

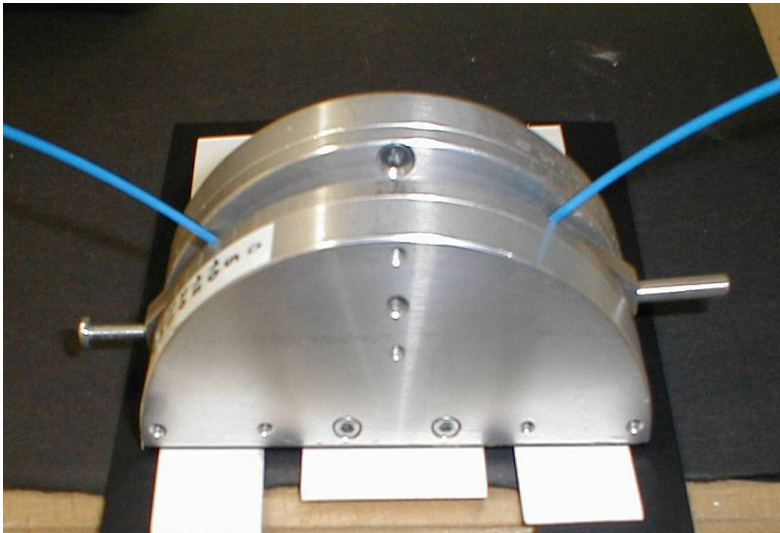


Abb. 5.8: Das dargestellte Goniometer erlaubt variable Positionen von Licht- und Messlichtleiter. Die Halterungen lassen sich jeweils in den Winkeln $50 \pm 0^\circ$ mit einer Schrittweite von 5° verstellen.

Zur Durchführung der Messungen werden die Lichtleiter auf eine Goniometer-Apparatur (J & M GmbH, Aalen), die für diesen Versuchsaufbau angefertigt wurde, montiert (Abb. 5.8). Die Achsen der Lichtleiter sind in ihrer Höhe (Abstand zur Fläche) und ihrem Neigungswinkel zur Messfläche variabel justierbar. Die Ausgangsposition der Messungen ist in der $45/0^\circ$ -Stellung. Es ist darauf zu achten, dass bei der Neigung des Messlichtleiters die beleuchtete Fläche fokussiert bleibt. Die Hinterlegung des Dunkelstromes erfolgt durch Abdecken des Messlichtleiters. Da es sich hier um einen „offenen“ Versuchsaufbau handelt, wird das Raumlicht weitgehend reduziert. Um den Einfluss des restliche Raumlichts auf die Spektrenwiedergabe zu minimieren, wird der Weißstandard bei dem verbleibenden Restlicht aufgenommen und somit bei der Spektrenaufnahme berücksichtigt¹¹⁶.

Gemessen werden jeweils nur die „glatten“ Proben, um die Zahl der Variablen Parameter zu reduzieren.

Um ein anschauliches Gesamtbild des Einflusses des Messwinkels auf die Spektralverläufe zu bekommen, wird der Messmodus variiert. Die Gerätesoftware des TIDAS-Systems erlaubt Intervallmessungen mit vorgegebenen Parametern. Gemessen wird über einen Gesamtzeitraum von 60

¹¹⁶ Messungen vorab ergaben, dass das Restlicht im Raum ca. 2% der Lichtmenge des Messlichtes entsprachen.

Sekunden. Die Messzeit der einzelnen Messungen beträgt 30 ms, jeweils 5 Messungen werden zu einem Mittelwert zusammengefasst und chronologisch aneinander gereiht. Durch das sich nun ergebende, drei-dimensionale Spektrum lassen sich für die Auswertung beliebige Schnittachsen legen oder einzelne Spektren zur weiteren Bearbeitung extrahieren. Nach dem Start der Messungen wird schrittweise der Messwinkel variiert, bis sich ein Winkel von 45/45° ergibt.

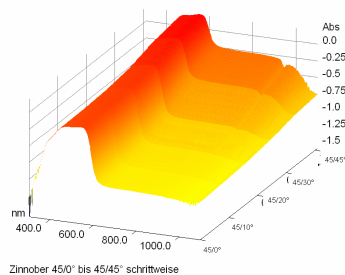


Abb.5.9

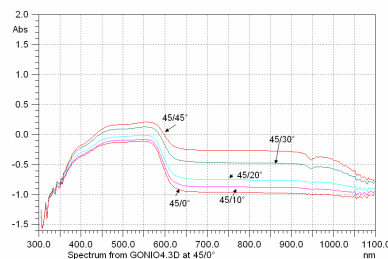


Abb.5.10

Abb. 5.9: 3-D-Darstellung eines Absorptionsspektrums der Probe Zinnober, glatt, bei sich verflachenden Messwinkeln von 45/0° zu 45/45°

Abb. 5.10: Schnitte durch das in Abb. 5.9 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, unnormierte Darstellung.

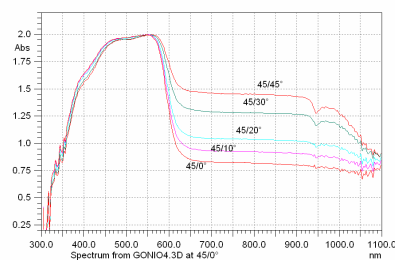


Abb.5.11

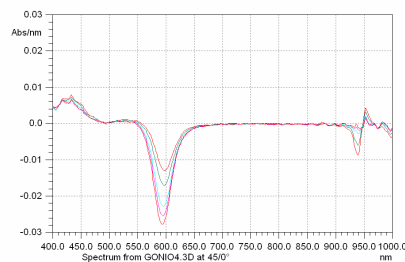


Abb.5.12

Abb. 5.11: Schnitte durch das in Abb. 5.9 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, normierte Darstellung.

Abb. 5.12: Schnitte durch das in Abb. 5.9 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, Darstellung der 1. Ableitung

Ergebnis:

Die drei-dimensionalen Darstellungen, hier an den Beispielen der Proben Zinnober (Abb. 5.9) und Cadmiumgelb (Abb. 5.13) aufgezeigt, verdeutlichen die Auswirkungen des Messwinkes recht anschaulich. Mit sich verflachendem Messwinkel wächst der Grad der Absorption deutlich an. Kleinere Abweichungen von der ursprünglichen Winkelformation zeigen jedoch nur geringe Auswirkungen auf den Spektralverlauf. Diese Intensitätsverschiebungen sind zum Teil auf die winkelabhängigen Auswirkungen der Fresnellschen Gesetze zurückzuführen, da diese mit der Verteilerfunktion der Neigungswinkel an makroskopischen, spiegelnden Flächen in direkter Abhängigkeit stehen. Feinkörnige Pigmente mit polyedrischen Struktur wie Cadmiumgelb zeigen höhere Steigungen in der Absorption (Abb. 5.14) als Pigmente mit größeren Partikelgrößen oder Bruchformen wie bei der Zinnober-Probe (Abb. 5.10). Vergleicht man die Unterschiede in der Steilheit der Absorptionszunahme über die Wellenlängenverteilung (Absorptionswert zu Wellenlänge, Schnittachse parallel zur Z-Achse) zeigt sich, dass diese Steigungen wellenlängenabhängig sind (Abb. 5.17). Betrachtet man diese Steigungsverhältnisse normiert, ergeben sich Scheitelpunkte in den graphischen Darstellungen (Abb. 5.18). Diese deuten auf Abhängigkeiten von Pigmentgröße, Brechungsindex und Wellenlänge. Hierbei könnte es sich um Beugungsphänomene vergleichbar mit der Braggschen Beugung handeln, die sich in Beziehungen zwischen Partikelgrößen, Brechungsindices, Messwinkeln und Wellenlängen zeigen

Durch die Verflachung des Messwinkels vergrößert sich die beleuchtete Fläche, die durch den Lichtleiter bestrahlt wird. Diese wird von einer kreisförmigen in eine eliptische Fläche überführt. Die Messflächenvergrößerung führt zu einer Abnahme der detektierbaren Lichtmenge, hat jedoch auf die spektrale Verteilung keine Auswirkung.

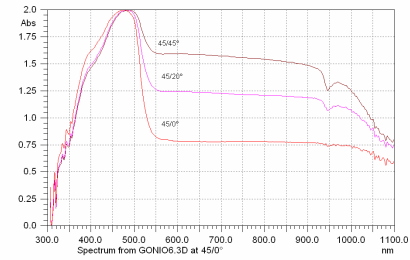
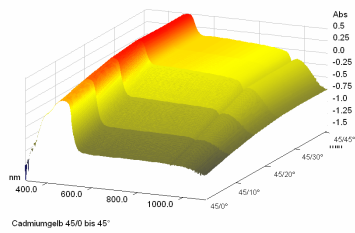


Abb. 5.13

Abb.5.14

Abb. 5.13: 3-D-Darstellung eines Absorptionsspektrums der Probe Cadmiumgelb, glatt, bei sich verflachenden Messwinkeln von $45/0^\circ$ zu $45/45^\circ$

Abb. 5.14: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, normierte Darstellung.

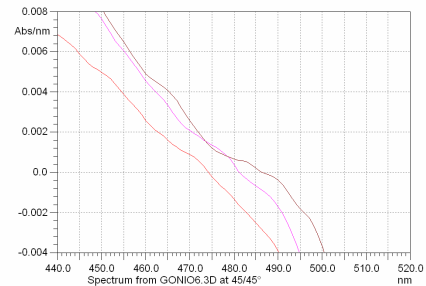
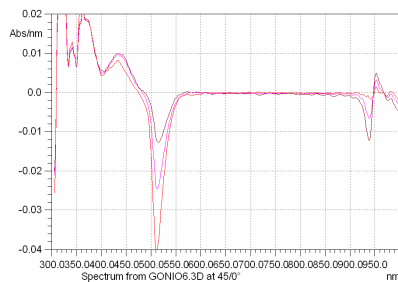


Abb. 5.15

Abb. 5.16

Abb. 5.15: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 5.16: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum, Ausschnitt aus Abb. 5.15 am Nullstellendurchgang der 1. Ableitung.

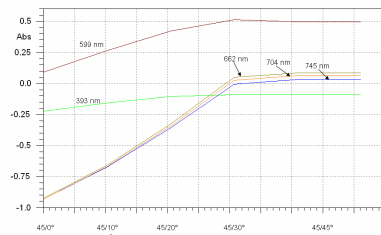


Abb. 5.17

Abb. 5.17: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum. Die Schnitte zeigen den Intensitätsverlauf des Spektrums bei ausgewählten Wellenlängen in unnormierter Darstellung. Deutlich sichtbar sind die unterschiedlichen Profilverläufe.

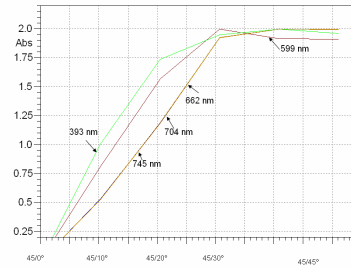


Abb. 5.18

Abb. 5.18: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum. Die Schnitte stellen den Intensitätsverlauf des Spektrums bei ausgewählten Wellenlängen in normierter Darstellung dar. Es zeigen sich winkelabhängige Scheitelpunkte maximaler Absorption.

Die extrahierten Spektren zeigen in unnormierter Darstellung große Differenzen in der Absorption. Nach einer Normierung (Abb. 5.11 und 5.15) relativieren sich diese Unterschiede merklich, was ebenfalls auf optische Ursachen in den Intensitätswerten deutet. Die 1. Ableitung zeigt jedoch, dass sich in Abhängigkeit zum Messwinkel kleinere Artefakte bemerkbar machen, die als Auswirkungen von optischen Erscheinungen wie Reflexion, Beugungen und Interferenzen gedeutet werden können (Abb. 5.12, und 5.15). Quantifiziert man diese Abweichungen, ergeben sich für die normierten, nicht abgeleiteten Spektren größere Differenzen. Vergleicht man diese Differenzen in der 1. Ableitung, werden diese am Nullstellendurchgang der Graphen deutlich (Abb. 5.16).

Betrachtet man die Korrelationsfaktoren der winkelabhängigen Spektren, sind die Differenzen der Absorptionsspektren sehr deutlich (Anhang Abb. 5.5).

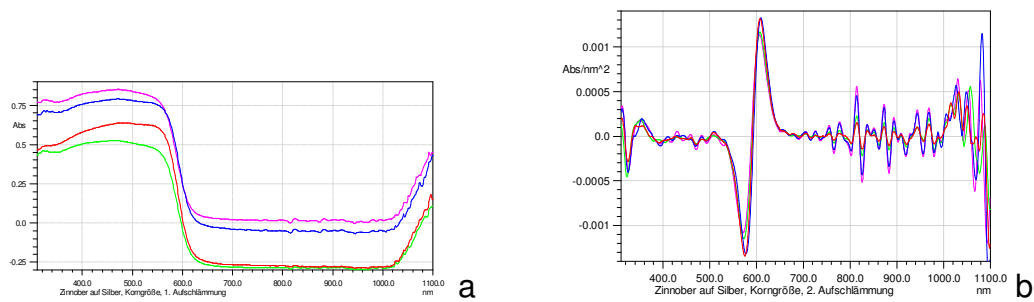
Fazit: In Abhängigkeit vom Messwinkel treten unterschiedliche Auswirkungen verschiedener optischer Effekte in Erscheinung und beeinflussen das Messergebnis. Der Grad der Beeinflussung hängt von der Pigmentgeometrie und Korngröße, von der Wellenlänge als auch vom Messwinkel ab und steigt mit zunehmender Abflachung des Messwinkels. Kleinere Abweichungen von der Standardgeometrie (10-15°) sind jedoch als tolerabel hinnehmbar, da sie im

Grad der Abweichung vergleichbar mit den Schwankungen innerhalb von Naturprodukten sind. Quantitative bzw. semiquantitative Aussagen sind jedoch bei dieser Abweichung nicht ausreichend abzusichern.

5.4 Korngrößen und ihre Auswirkungen auf die Spektren

Zur Klärung der Ursachen für die winkelabhängigen Verschiebungen in der spektralen Wiedergabe sollen die möglichen Faktoren Korngröße zu Winkelabhängigkeit überprüft werden. Hierzu werden von den Pigmenten Zinnober und Mennige Aufschlämmungen produziert und die unterschiedlichen Fraktionen abgezogen. Beide Pigmente sind synthetischer Herstellung und weitgehend homogen, so dass Abweichungen in den Messergebnissen kaum auf Verunreinigungen oder Inhomogenitäten aus der Herstellung zurückzuführen sein dürften. Die Ermittlung der Korngrößen erfolgt mittels REM – Aufnahmen¹¹⁷ und anschließendem Abgleich mit dem abgebildeten Maßstab, da die Korngröße und Präparationsmenge nicht mehr siebbar ist. Die Korngrößen liegen zwischen 3,1 und 1 µm (siehe Anhang Abb.5.6). Die Einzelfraktionen werden auf einem polierten Silberblech ohne Bindemittel aufgeschlämmt, um eine unmanipulierte Kornverteilung zu erhalten. Diese Kornverteilung entspricht im Idealfall der Anordnung von geschichteten Kugeln. Durch die kristallbedingten Bruchformen ergeben sich jedoch pigmentspezifische Abweichungen von dieser Idealform (siehe Anhang Abb. 5.7 und Abb. 5.8). Die Schicht ist vollständig deckend. Anschließend werden die Proben mit der 45/0° Geometrie vermessen.

¹¹⁷ Für die Anfertigung der REM –Aufnahmen sei Frau Dr. Tilenschi, Doerner-Institut München, herzlich gedankt.



— Korngröße K1; — Korngröße K2; — Korngröße K3; — Korngröße K4

Abb. 5 19: Zinnober unterschiedlicher Korngrößen aus Aufschlämmungen gewonnen. Abbildung a stellt die unnormierten Spektren, Abbildung b die 2. Ableitung der Spektren dar.

Ergebnisse:

Sowohl die Zinnober- als auch die Mennige-Proben (Anhang Abb. 5.9) zeigen in Abhängigkeit von der Korngröße verschiedene Absorptionsintensitäten, die auf unterschiedlichen Streukoeffizienten zurückzuführen sind. Je geringer die Korngröße ist, desto niedriger ist der Absorptionswert. (Abb. 5.19 a). Zudem ist zu beobachten, dass sich die Maxima-Werte der Absorption sich um wenige nm verschieben. Die 2. Ableitung zeigt diese Verschiebung deutlich (Abb. 5.19 b). Es besteht somit ein Einfluss der Korngröße auf die Bandenlage im Spektrum bei vorgegebener Beleuchtung.

Zur Überprüfung der Winkelabhängigkeit werden die unterschiedlichen Aufschlämmungen goniometrisch vermessen. Hierzu wird das zuvor verwendete Goniometer wie zuvor beschrieben über der Probe bewegt, wobei das Beobachtungsfeld gleich bleibt. Die Auswertungen verdeutlichen, dass sich auf einer Probe sowohl Intensitätsunterschiede (teilweise geometrisch bedingt) als auch spektrale Verschiebungen zeigen Abb. 5.20 . Auch hier wird deutlich, dass bei geringer werdenden Korngrößen die Effekte der spektralen Verschiebung größer werden, jedoch nicht linear sind.

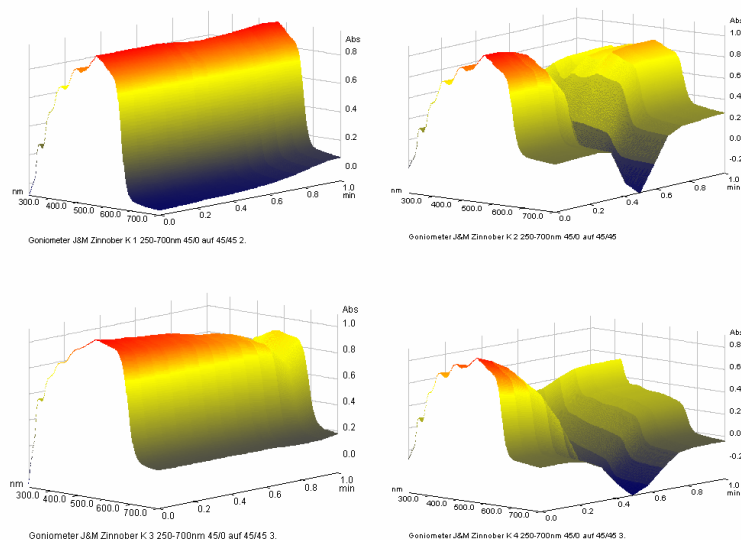
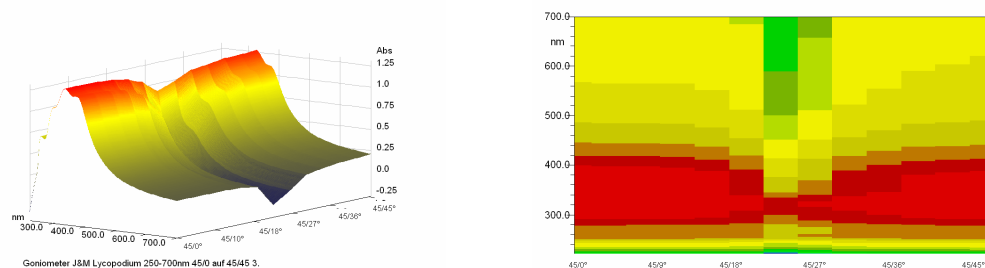


Abb. 5.20: Mittels eines Goniometers gewonnene 3-D-Absorptionsspektren einer Zinnobers-Probe unterschiedlicher Korngröße. Links oben K1, rechts oben K2, links unten K3, rechts unten K4. Die Korngröße nimmt von K1 zu K4 ab¹¹⁸.



a

b

Abb. 5.21: Goniometrisch gewonnenes Absorptionsspektrum einer Lycopodium-Probe in 3-D-Darstellung (a) und als Topview (b).

Diese Spektralverschiebungen lassen sich ebenfalls an einer Lycopodium-Probe¹¹⁹ eindeutig nachweisen (Abb. 5.21). Nutzt man zur Überprüfung des Ergebnisses statt der Xenon-Weißlichtquelle einen Laserpointer, zeigen sich Interferenzmuster, die durch Beugung der Wellen an der Kornform entstehen. Für Beugungen an Partikeln wird im Idealfall eine Kugel im Schwebezustand betrachtet, die monochromatisch kohärent beleuchtet wird. Aufgrund der Beugung findet eine Lichtintensitätsverteilung hinter der Kugel statt, wobei das

¹¹⁸ Technisch bedingt lässt sich die Skalierung der Z-Achse hier nicht auf Winkelangaben einrichten. Die Angabe 0 entspricht dem Winkel 45/0°, 1 dem Winkel 45/45°.

¹¹⁹ Lycopodium sind Sporen einer Bärlapp-Art. Diese Sporen zeichnen sich durch ihre sehr geringe Größe und einer kugelförmigen Struktur aus.

Maximum in der Achsverlängerung der Bestrahlungsrichtung, also hinter der Kugelmitte, liegen muss¹²⁰.

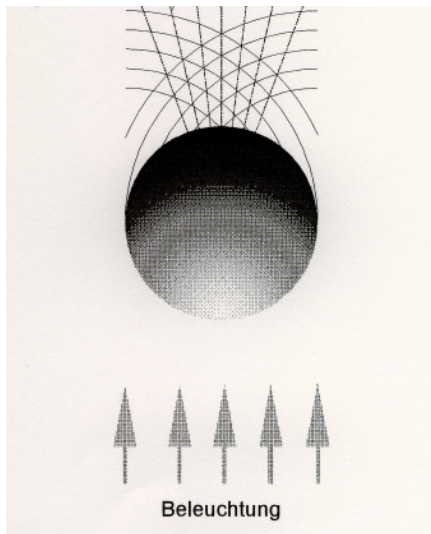


Abb. 5.22: Beugungserscheinungen an kugelförmigen Körpern. BERNOTAT 2004, S. 26

Senkrecht zur Beleuchtungsrichtung ergibt sich eine wellenförmige Intensitätsverteilung, die sich aus der Addition von gleich schwingenden Wellen und destruktiven (auslöschenden) Wellen ergibt. Durch die Destruktion werden einige Wellenlängen ausgelöscht, was sich durch ein geändertes Spektrum zeigt (Abb. 5.22). Auf einer Fläche sind diese Bedingungen jedoch nur ansatzweise erfüllt, wodurch die beschriebenen Effekte nur in vermindertem Ausmaß auftreten können. Vergleichbar ist diese Fläche mit einer Ansammlung von Kugeln in einer Ebene, die unter einem schrägen Winkel beleuchtet werden und so ein symmetrisches Beugungs/Verschattungsmuster bilden. Mit Weißlicht als Lichtquelle wurde der Versuch bisher nicht beschrieben. Da Weißlicht¹²¹ jedoch als Pulsbündel unterschiedlichster Wellenlängen angesehen werden kann, können bestimmte Frequenzen unter günstigen geometrischen Bedingungen die Voraussetzungen zur beschriebenen Beugung erfüllen (evtl. Braggsche Beugung möglich)¹²². Da jedoch in Abhängigkeit von der Korngröße, des Einstrahlwinkels und der Wellenlänge Variationen in der

¹²⁰ BERNOTAT 2004

¹²¹ zu Kohärenz-Bedingungen von Spektrallampen siehe ZINTH/KÖRNER 1998, S. 132-134.

¹²² Siehe ATKINS 1990, S. 567. Die Braggschen Bedingungen sind erfüllt wenn: $n\lambda = 2d \sin \vartheta$

Spektralverschiebung erzielbar sind, dürfte es sich bei den hier beschriebenen Vorgängen um Spektralverschiebungen durch Beugung handeln¹²³.

Fazit:

In Abhängigkeit von der Pigmentkorngröße und dem Messwinkel kann es durch Beugungseffekte zu Verschiebungen in der spektralen Wiedergabe kommen. Diese Effekte treten erst bei sehr kleinen Korngrößen auf. Sie verstärken sich mit abnehmender Korngröße.

5.5 Bindemittel und transparente Überzüge

Kaum ein farbiges Kunstobjekt kommt bei der Gestaltung ohne die Verwendung von Bindemitteln und Überzügen verschiedener Art aus. Diese haben neben ihrer technischen Funktion als einbindendes Medium optische Eigenschaften, die in die gestalterische Konzeption einbezogen sind, z.B. gewollt matte Oberflächen bei Aquarellen oder hochglänzende, farbvertiefend wirkende Firnisse. Im visuellen Vergleich erscheint eine ungefirnisste Aquarellfarbe deutlich heller und von anderer Farbe als in gefirnisstem Zustand. Diese Farbunterschiede sind auf die optischen Eigenschaften des Firnisses zurückzuführen. Daher ist die Frage nach der spektralen Auswirkung der Bindemittel und Überzüge von großem Interesse.

Wie in Kapitel 3.2 eingehend ausgeführt, ist der Real- und Imaginärteil des Brechungsindex bei Medien, die im VIS-Bereich transparent sind, nahezu gleich groß. Nähert sich jedoch der Realteil bei abnehmender Wellenlänge der Resonanzfrequenz eines transparenten Mediums, steigt der Imaginärteil stark an, was zur Zunahme der Absorption in diesem Bereich führt. Das Medium wird undurchlässig für diese Frequenzen. Die Resonanzfrequenz ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante des Mediums. Es können mehrere Resonanzfrequenzen auftreten (siehe Abb. 3.6). Es ist zu erwarten, dass sich die transparenten Bindemittel und Firnisse mit ihren Absorptionsmaxima im Spektrum bemerkbar machen werden.

¹²³ Braggsche Beugung findet auch in anderen Wellenlängenbereichen z.B. bei Mikrowellen statt. HECHT 2001, S. 709

Neben den zuvor beschriebenen Auswirkungen der Brechungsindizes stellen optisch dichtere Medien einen optischen Widerstand dar. Sie können das Gesamtspektrum schwächen oder selektiv als Farbfilter durch Absorption bestimmter Frequenzen wirken. Hierbei ist zu erwarten, dass sich dünne Schichten anders als stärkere verhalten.

Gemessen werden verschiedene Pigmente, die in den Bindemitteln Hausenblasenleim, Vollei und sikkativiertes Leinöl entsprechend ihres Bindemittelbedarfes angerieben und auf einen Kreidegrund-Träger aufgebracht werden. Die Messungen erfolgen unter dem Einsatz der 45/0° Geometrie. Dunkelstrom und Referenz werden für jede Farbreihe separat eingemessen.

Um die Absorptionslagen und Absorptionskoeffizienten zu ermitteln, werden unterschiedliche Bindemittel und Lacke auf Deckgläschen aufgetragen. Die Schichtstärke entspricht vergleichbaren Stärken an Bindemitteln bzw. an Überzügen auf Kunstobjekten. Die Proben werden im Durchlicht gemessen, wobei ein unbeschichtetes Trägerplättchen in die Referenzmessung einbezogen wird. Als Referenz wird die Lichtquelle zu „Zero“ gemessen.

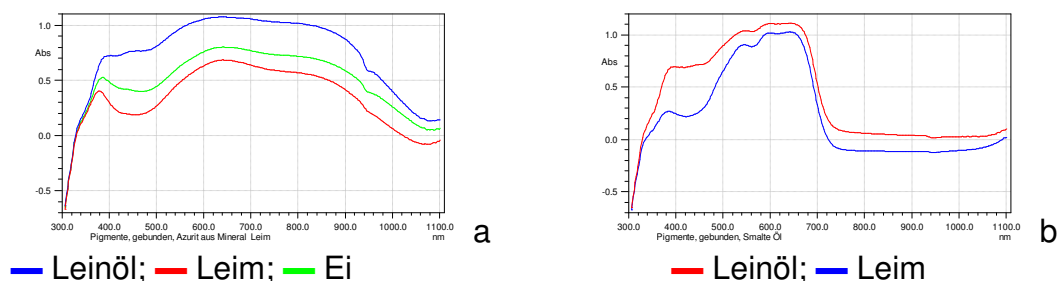


Abb. 5.22: Absorptionsspektren von Azurit aus natürlichem Mineral in den Bindemitteln Leinöl, Glutinleim und Vollei (a), sowie Smalte-Pigmente in den Bindemitteln Leinöl und Glutinleim.

Ergebnis:

Die Abbildung 5.22 zeigt die Spektren der Pigmente Azurit und Smalte in den Bindemitteln Leim, Leinöl und Ei. Gut ersichtlich sind die großen Unterschiede in den Absorptionsgrößen. Diese sind als Auswirkungen des Bindemittels auf die Streukoeffizienten sowie die Gesamtabsorption der Bindemittel (weitgehend gleichmäßige Verringerung der Lichtmengen über das Spektrum) zurückzuführen. Geringere Mengen Bindemittel (Proben mit Leim) zeigen dementsprechend geringere Gesamtabsorptionen als hohe Bindemittelanteile

(Ei und Leinöl) Zudem wirkt sich der Unterschied der Brechungsindizes unterschiedlich stark aus. Ist die Differenz der Indizes von Pigment und Bindemittel groß, sind die farbvertiefenden Wirkungen gering. Liegen die Indizes wie im Fall von Leinöl und Smalte nah beieinander ($n_{\text{Smalte}} 1,46 - 1,55$ und $n_{\text{Leinöl}} 1,48$) wird die Streuung an den Grenzflächen und die Dispersion an den Übergängen von Pigment zu Bindemittel gering. Der sonst übliche helle Farbton der Smalte ist auf die Streuung des Lichtes an den Grenzflächen der Glasmatrix zurückzuführen. Da diese weitgehend unterbleibt, wird nur der tatsächlich farbgebende Teil, das Kobalt, optisch wirksam und bei der spektralen Wiedergabe stärker erfasst.

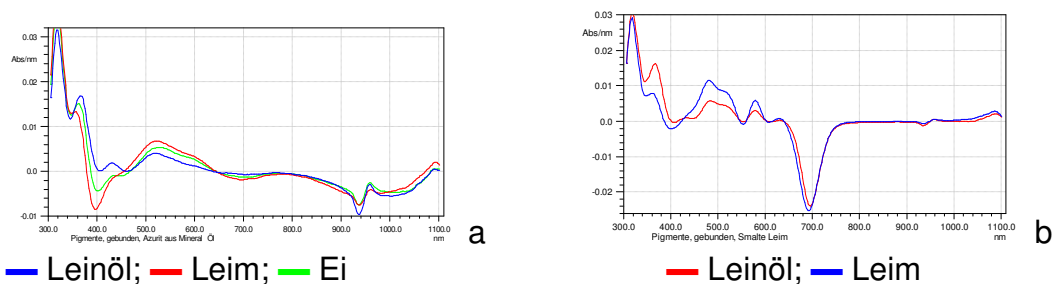


Abb. 5.23: Absorptionsspektren von Azurit aus natürlichem Mineral in den Bindemitteln Leinöl, Glutinleim und Vollei (a), sowie Smalte-Pigmente in den Bindemitteln Leinöl und Glutinleim. Darstellung der 1. Ableitung(b).

Die Normierung der Spektren zeigt eine weitgehende Übereinstimmung, was durch die 1. Ableitung (Abb. 5.22) bestätigt wird. Quantifiziert man die Unterschiede der nicht normierten Spektren und setzt sie in eine Relation nach Pearson (Smalte Öl – Leim: 96,99 %; Azurit Öl – Leim: 94,81 %) zeigt sich, dass die mathematische Abweichung durch die Bindemittel gering ist. Im ungünstigsten Fall des farblich stark in Erscheinung tretenden Leinöls ist diese noch immer bei ca. 5%.

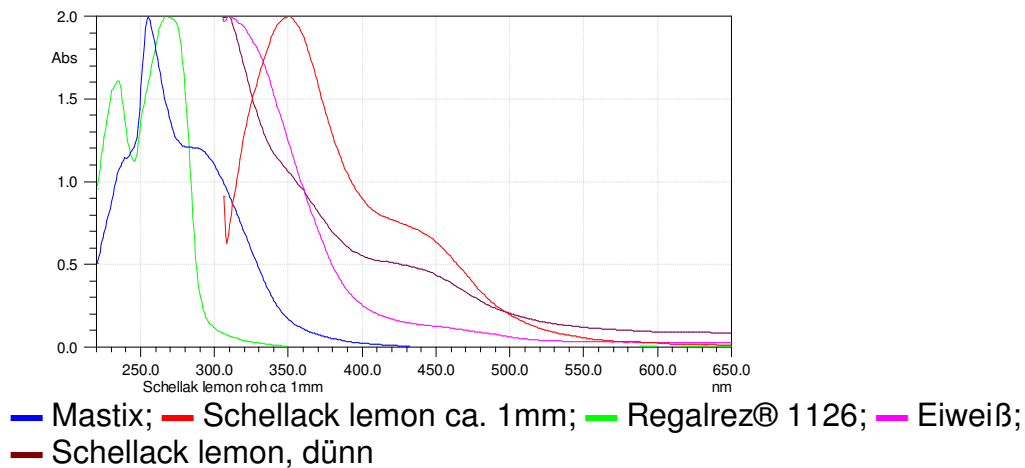


Abb. 5.24: Absorptionsspektren unterschiedlicher Bindemittel und Überzüge, normierte Darstellung.

Die Bindemittel haben, wie vermutet, eigene Absorptionsbereiche, die auf Frequenzresonanzen des realen Brechungsindex in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des transparenten Mediums auftreten (Abb. 5.24). Diese sind sehr schwach ausgeprägt und in der Relation der Gesamtabsorptionen eines Spektrums verschwindend gering. Erst durch Aufbereiten der Spektren in der 1. und 2. Ableitung werden diese sichtbar. Mit zunehmender Schichtstärke treten sie deutlicher in Erscheinung, da sich der Absorptionskoeffizient entsprechend der Gesetze von Kubelka/Munk und Lambert-Beer erhöht¹²⁴.

Die Wirkung des Bindemittels als Frequenzfilter ist im Bereich seines Absorptionsmaximums gegeben. Da der Filterungsgrad jedoch in Abhängigkeit zur Materialstärke des Bindemittels zu sehen ist, führt dies zu einer quantitativen Verringerung der farbmittelbedingten Absorption, ist jedoch zu einer Negierung derselben nicht ausreichend groß.

¹²⁴ GOTTWALD/HEINRICH 1998, S. 81 „Die in einer Schicht eindringende und dort absorbierte Strahlungsleistung ist proportional zur Dicke der absorbierenden Schicht.“

Smalte		Azurit			CILAB Values
Leinöl	Glutinleim	Leinöl	Glutinleim	Vollei	
37,665	46,0904	40,0721	65,7671	56,5886	L*
1,2084	12,7768	-5,4476	-11,9922	-11,3601	a*
-20,5653	-49,6277	-1,2163	-29,2596	-19,611	b*
					Chrom. Coord.
0,2553	0,2085	0,2625	0,2375	0,2514	x
0,2531	0,1826	0,283	0,2654	0,2829	y
0,916	0,6089	0,4545	0,4971	0,4657	z
469,47	465,67	475,36	475,35	476,79	λ dominant

Abb. 5.25: Zusammenstellung der farbmetrischen Werte der Pigmente Smalte und Azurit in unterschiedlichen Bindemitteln.

Der Vergleich der Farbwerte der Pigmente in unterschiedlichen Bindemitteln (Abb. 5.25) lässt eine sichere Identifizierung der Farbmittel nicht mehr zu, es sei denn diese Materialkombination ist im Datensatz des Vergleichsmaterials vorhanden.

Fazit:

Die absorptiven Auswirkungen der Bindemittel und Überzüge sind in einem Gesamtspektrum erkennbar. Die Bindemittel sind im Spektrum nachweisbar. Ihre optischen Eigenschaften und ihre Absorptionsmaxima liegen im Bereich des nahen UV zwischen 340 und 400 nm. Sie beeinträchtigen die Wiedergabe des Spektrums im VIS-Bereich nicht. Die Intensitäten der Absorptionen sind in der Relation zu denen der farbgebenden Komponenten sehr gering und diagnostisch nur sekundär verwertbar. Durch die Veränderungen der Streukoeffizienten und Dispersionsrelationen ergeben sich farbmetrisch relevante Abweichungen, die in der spektroskopischen Auswertung bei der Farbmittelerkennung nur gering ausfallen.

5.6 Unbunte Farbmittel

Unbunte Farbmittel sind u. a. Pigmente, die sich keiner Farbe zuordnen lassen wie schwarz, weiß oder grau. Weiße oder schwarze Farbmittel bilden in der subtraktiven Farbenlehre wichtige Eckpunkte, da Weiß als die Summe aller Wellenlängen und Schwarz das fehlen derselben markiert. Physikalisch betrachtet ist dies jedoch nicht zutreffend, da die Reflexion/Remission bzw. die

Absorption von Energie sich nie vollständig über große Wellenlängenbereiche erstreckt. Zudem treffen hier besondere optische und absorptive Mechanismen zusammen, die die Sinneseindrücke „weiß“ und „schwarz“ verursachen.

Der Eindruck „weiß“ wird durch einen hohen Grad an rückgestreuter Strahlung über einen großen Wellenlängenbereich im VIS erzeugt. Da jede Materie Wechselwirkungen mit elektromagnetischen Wellen haben muss, trifft dieses auch auf unbunte Stoffe zu. Es ist somit zu erwarten, dass sich selektive, von der Zusammensetzung der Moleküle abhängige Absorptionen zeigen. Da sich weiße und schwarze Farbmittel unterschiedlich zusammensetzen und jeweils in ihrer Gruppe unterschiedliche Brechungsindizes haben, sind sie in der spektralen Auswertung unterscheidbar.

Versuche

Um den, wie im vorherigen Abschnitt nachgewiesenen geringen Einfluss des Bindemittels auszuschließen, werden für die Messungen die Pigmente ohne Bindemittel auf einen schwarzen Karton aufgebracht und mit einem Spatel glatt gezogen. Die Messungen erfolgen unter dem Einsatz der 45/0° Geometrie. Als Referenz dient der zuvor schon verwendete Bariumsulfat-Pressling.

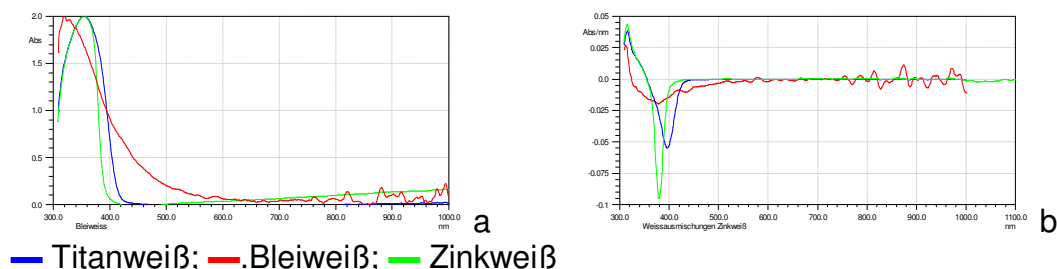


Abb. 5.26: Absorptionsspektren unterschiedlicher Weißpigmente. Normierte Darstellung (a) und 1. Ableitung (b).

Ergebnisse:

Weißer Farbmittel wie Bleiweiß, Zinkweiß, Titanweiß zeigen eindeutige Banden im Bereich des UV zwischen 313 und 350 nm. Sie sind somit eindeutig identifizierbar (Abb. 5.26). Da sie im Durchlicht unter dem Mikroskop transparent erscheinen, ist die Absorption im höherfrequenten Bereich des Spektrums zu einem wesentlichen Teil auf Resonanzfrequenzen in dielektrischen Systemen zurückzuführen. Nachgeordnet erscheint hier die direkte Absorption bestimmter Wellenlängen durch die Molekülstruktur. Der

Figure 1 consists of two UV-Vis spectra plots, labeled (a) and (b), showing the absorbance (Abs) of three black pigments: Eisenoxidschwarz (blue line), Rebschwarz (red line), and Lampenruß (green line). The x-axis for both plots represents wavelength in nanometers (nm), ranging from 400.0 to 1000.0 nm. The y-axis represents absorbance (Abs). Plot (a) has a y-axis range from 0.7 to 1.0, while plot (b) has a y-axis range from 0.0 to 2.0. The legend at the bottom identifies the pigments: Eisenoxidschwarz (blue), Rebschwarz (red), and Lampenruß (green).

Schwarze Farbmittel zeigen ebenfalls ein - wenn auch nicht sehr differenziertes – Spektrum (Abb. 5.279). Sie weisen jedoch diagnostisch interessante Banden im nahen UV- und IR –Bereich auf. Pigmente mit unterschiedlichen Elementgruppen wie Eisen- und Manganschwarz lassen sich jedoch von Schwarzpigmenten auf Kohlenstoff-Basis (Rußschwarz, Beinschwarz, Rebschwarz) unterscheiden. Betrachtet man die Auswirkungen von schwarzen und weißen Farbmitteln vor dem Hintergrund der Kubelka-Munk Theorie¹²⁵, zeigt sich folgendes: Bei der Zugabe von Schwarz zu einer Mischung wirkt die Farbe dunkler, da Schwarz einen hohen Wert für K besitzt und die Absorption steigert. Durch Zugabe von Weiß erhöht sich der Streuanteil S, R wird reduziert, die Farbe wird heller.

102

5.7 Pigmentmischungen

Pigmentmischungen stellen regelmäßig größere Herausforderungen an Farbmessungen dar. Die diesbezüglichen Probleme werden bei Johnston-Feller¹²⁶ aktuell und umfassend beschrieben. Gerade Abtönungen von Pigmenten mit weißen Farbmitteln oder zur Nuancierung gemischte Farbtöne kommen in der Praxis relativ häufig vor. Ebenso finden gerade Mehrkomponentenausmischungen Verwendung für Bildhintergründe und Inkarnate.

Wie zuvor gezeigt, hat jede Substanz ihre spezifischen Bandenlagen. Es ist daher von Interesse zu überprüfen, ob sich gerade sehr ähnliche Spektren oder Materialien mit vergleichbaren Farbtönen differenzieren lassen.

Versuche

Um die möglichen Wechselwirkungen von Mengenverhältnissen unabhängig bewerten zu können, werden Mischungen von Mennige und Zinnober mit vorgegebenen Mengenverhältnissen nach Gewicht hergestellt und mit Gummiarabikum als Bindemittel versetzt auf eine geschliffene Gipsplatte aufgebracht. Als Proben werden hergestellt:

Mennige/Zinnober 10:1; 10:4; 1:1 sowie Zinnober/Mennige 10:1; 10:4.

Gemessen wird erneut unter den bekannten Bedingungen.

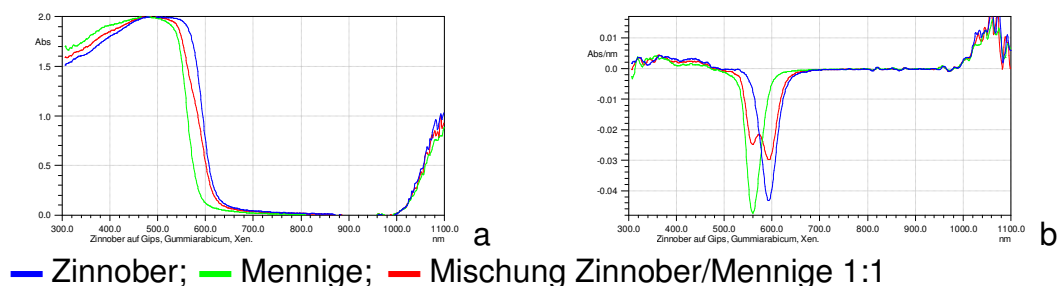


Abb. 5.28 Absorptionsspektren der Pigmente Zinnober und Mennige sowie einer Mischung beider Komponenten im Verhältnis 1:1 nach Gewicht. Darstellung a: normiert, Darstellung b: 1. Ableitung.

¹²⁵ siehe Kapitel 3.5 Reflexionsspektroskopie

¹²⁶ JONSTON-FELLER 2001

Ergebnisse:

Betrachtet man die Spektren der beiden Ausgangsmaterialien Zinnober und Mennige, so zeigen diese vergleichbare, jedoch differenzierte Bandenverläufe. Die 1. Ableitung veranschaulicht jedoch die spektralen Unterschiede (Abb. 5.28).

Es ergeben sich klar definierte Bandenbereiche. Vergleicht man nun die Derivativspektren der Mischungen untereinander, so zeigt sich, dass die signifikanten Merkmale der Einzelkomponenten klar unterscheidbar sind (Abb. 5.28 b). Die Absorptionswerte der Einzelkomponenten lassen Rückschlüsse auf ihre quantitative Zusammensetzung zu. Sie belegen damit prinzipiell die bei Ebel¹²⁷ beschriebenen Möglichkeiten der quantitativen Auswertung der 1. Ableitung bei Mehrkomponentensystemen. Liegen mehrere Messungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse vor, ist eine semi-quantitative Bewertung möglich. Für eine quantitative Aussage sind jedoch Eichkurven oder Einpunkt-Kalibrierungen notwendig.

¹²⁷ EBEL 1995, S. 34

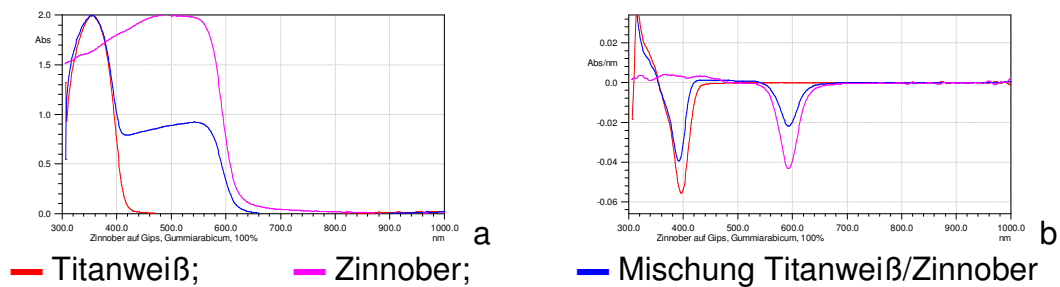


Abb. 5.29: Mischung der Pigmente Titanweiß und Zinnober Abbildung a: normiert, Abbildung b: 1. Ableitung.

In Pigmentmischungen, bei denen die Einzelkomponenten eindeutige Bandenlagen im Spektrum aufweisen - wie im gezeigten Fall - oder Ausmischungen von Pigmenten mit weißen Farbmitteln sind die Chancen die Komponenten zu ermitteln relativ gut (Abb. 5.29). Pigmentmischungen, deren Komponenten sehr unspezifische Spektren aufweisen wie z.B. Erdfarben oder verschiedene Eisenoxid-Pigmente sind nahezu nicht - oder mit großem Aufwand und einem entsprechenden Unsicherheitsfaktor hinsichtlich der Qualität der Ergebnisse - differenzierbar.

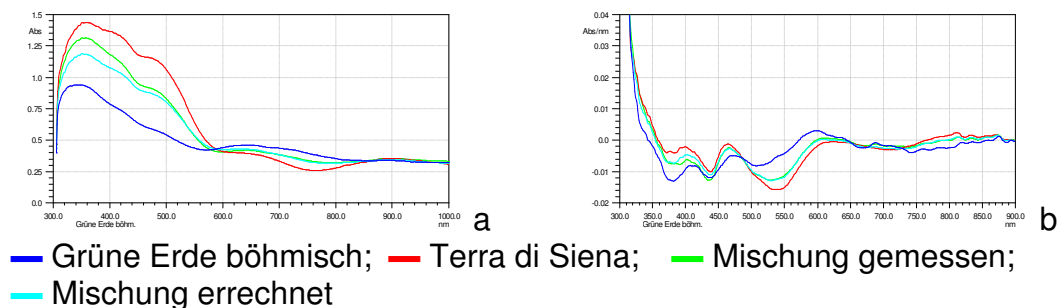


Abb. 5.30: Mischung der Pigmente Terra di Siena und Grüne Erde böhmisch sowie des vorab errechneten Graphen beider Pigmente in unnormierte Darstellung (a) sowie der 1. Ableitung (b).

Gelingt es, eine Komponente einer Mischung zu ermitteln (siehe Kapitel 3.6, Anwendung von Suchalgorithmen) ist es möglich, Einzelkomponenten durch Subtraktion der bekannten Komponente „freizulegen“ und durch weitere gezielte Suche zu identifizieren. Hinsichtlich der Güte der Rechercheergebnisse sind jedoch deutliche Abstriche nötig. Zur Überprüfung eines „vagen“ Ergebnisses ist der umgekehrte Weg, die Addition der Einzelkomponenten und der Vergleich mit dem Ausgangsspektrum möglich und mitunter sinnvoll (Abb. 5.30).

Fazit:

Prinzipiell ist es möglich, Mehrkomponentensysteme zu entschlüsseln, die Einzelkomponenten zu identifizieren und in eingeschränktem Rahmen zu quantifizieren. Erfolg versprechend für eine Identifizierung einzelner Komponenten sind überwiegend Mischungen von Materialien mit klar strukturierten Einzelspektren. Es ist nur mit erheblicher Übung möglich, ohne Derivativ-Spektren auf Mehrkomponentensysteme aufmerksam zu werden. Metamerien¹²⁸ sind jedoch weitgehend ausgeschlossen. Der Einsatz unterschiedlicher Suchalgorithmen erleichtert die Suche wesentlich. Durch Subtraktion identifizierter Einzelkomponenten kann die Identifizierung der übrigen Bestandteile erleichtert sein.

5.8 Temperaturabhängigkeit der Spektren

Im Kapitel 3 wird gezeigt, wie vielschichtig das atomare System von Energiezuständen ist. Jede Form von Energiezuführung oder Abgabe führt zu deutlichen Veränderungen der Eigenschaften des Systems. Die Spektroskopie in unterschiedlichen Bereichen untersucht die Auswirkungen dieser Energieverschiebungen. Energie wird nicht nur in Form von elektromagnetischer Strahlung übertragen, sondern auch durch thermische Prozesse. Durch Übertragung von Schwingungen höherer Frequenz (Wärmezufuhr) bzw. durch Abbremsen derselben (Kühlprozesse) ergeben sich veränderte Energiezustände. Die Abstände der Elektronenbahnen verändern sich, ebenso Orbitalausdehnungen von Molekülen sowie die Streckenverhältnisse an Gitterachsen kristalliner Strukturen. Diese Verschiebungen müssen zwangsläufig zu geänderten spektroskopischen Eigenschaften führen.

¹²⁸ Zwei Farben sind metamerisch, wenn sie unter gleichen Beobachtungsbedingungen wie Winkel und Lichtquelle einen identischen Farbeindruck liefern. Hierzu siehe JONSTON-FELLER 2001, S. 40 ff.

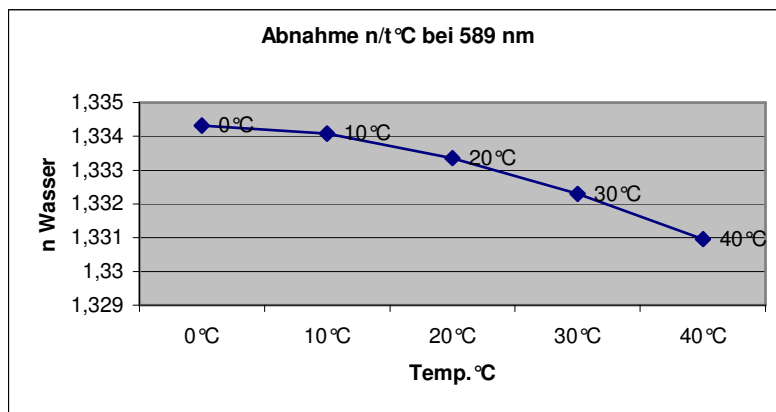


Abb. 5.31: Veränderung der Brechungsindizes bei veränderten Temperaturen am Beispiel Wasser bei einer Wellenlänge von 589 nm.

Für die Spektroskopie wesentliche Parameter wie der Brechungsindex oder die Dielektrizitätskonstante sind sehr stark von der Temperatur beeinflusst (Abb. 5.31). Versuche von Monteiro¹²⁹ haben gezeigt, dass die thermochromatischen Phänomene bei der UV-VIS-Spektroskopie von Bedeutung sein könnten.



Abb. 5.32 Messarbeitsplatz



Abb. 5.33 „Black box“

Versuche

Um die Auswirkungen der Temperatur auf die Spektrenwiedergabe besser aufzeigen zu können, sind relevante Temperaturdifferenzen zu erzeugen. Temperaturveränderungen beeinflussen zwangsläufig auch andere Messbedingungen in der Umgebung des Messfeldes wie Luftfeuchtigkeit,

¹²⁹ MONTEIRO 2001

Veränderung der Dichte der Umgebungsluft am Messfeld.¹³⁰ Diese gilt es weitgehend zu minimieren. Hierzu wurde folgender Messaufbau gewählt:

Zur Isolation wurde eine „Black box“ aus Dämmplatten gefertigt und zur Vermeidung von Streustrahlung auf der Innenseite matt geschwärzt. Durch Steckverbindungen sind die Flächen variabel nutzbar. Der Messkopf ist an einem Stativ aufgehängt und ermöglicht eine gleich bleibende Positionierung über der Probe. Zwischen Probenoberfläche und Messkopfunterkante befindet sich ein Spalt von ca. 5 mm. (Abb. 5.33). Von der Rückseite wird durch diesen Spalt kontinuierlich trockener Stickstoff geblasen, um Dichteunterschiede der Luft (genauer der Gasatmosphäre zwischen Probe und Messapparatur) und Kondensnebelbildung im Bereich des Messfeldes zu unterbinden. Um die notwendige Kältearbeit für einen messrelevanten Abkühlungsprozess zu leisten, sollen Flüssigstickstoff bzw. Trockeneis (gepresster Kohlensäure-Schnee) verwendet werden. Flüssigstickstoff kann durch den Leidenfrost-Effekt nicht direkt zur Probenkühlung in diesem Versuchsaufbau genutzt werden. Trockeneis verliert zum einen durch Sublimation an Volumen, was zu veränderten Messabständen führen würde, und zum anderen kann es durch die Abgabe größerer Mengen CO_2 zu einer Gasdichteerhöhung im Messbereich beitragen. Die Kühlung erfolgt indirekt, durch in Stickstoff gekühlte Metallblöcke, die eine ausreichende Speicherwirkung haben.

Da die gleichzeitige Messung von Spektrum und Temperatur in diesem Versuchsaufbau sich als nicht praktikabel erwiesen hat, werden vorab Reserveprüfkörper auf gekühlte Platten gelegt und die Temperaturverläufe an der Oberfläche gemessen. (Anhang Abb. 5.10). Die Temperaturverläufe zeigen eine gute Reproduzierbarkeit und dienen bei den durchzuführenden Spektralmessungen zur Temperaturskalierung.

Die Vorbereitung der Messungen - Dunkelstrom und Referenz - werden vor jeder einzelnen Messung durchgeführt. Entsprechend den zuvor durchgeführten Temperaturmessungen wird eine relevante Messzeit von 7 Minuten vorgegeben, um den gewünschten Abkühlungsprozess spektrometrisch

¹³⁰ Der Wert für n Luft wird von HEISTER 1996 bei 20°C mit 1,0003069 angegeben.

erfassen zu können. Das Messintervall beträgt 2,5 Sekunden bei fünf zur Mittelwertbildung herangezogenen Messungen.

In einer weiteren Versuchsreihe werden die zuvor gekühlten Proben nach einer Phase der Regenerierung erwärmt. Auch hier werden die Spektren entsprechend der Abkühlversuche aufgezeichnet.

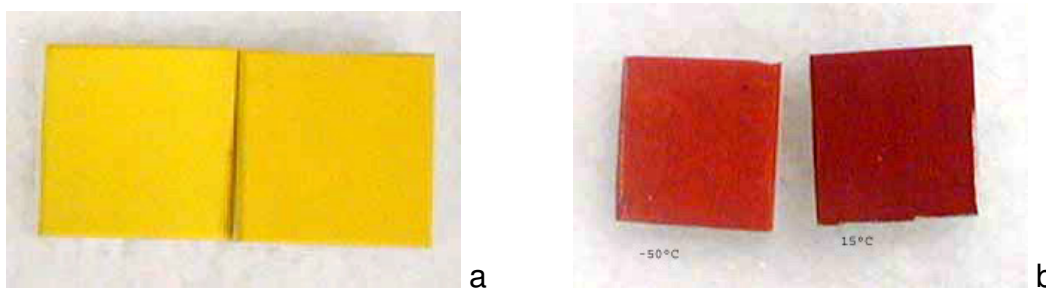


Abb. 5.33: Probetafeln Cadmiumgelb (a) und Zinnober (b) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die jeweils linke Probe ist ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalt, die rechte Probe ca. $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ergebnisse:

Die Abbildung 5.33 a und b zeigen bereits die visuellen Auswirkungen der Temperaturverschiebung recht deutlich. Abkühlprozesse führen zu einer deutlichen Veränderung der Spektren hinsichtlich der Absorptionsintensitäten. Diese Veränderungen sind nicht linear, was auf die thermischen Auswirkungen auf unterschiedliche Bereiche der Struktur deutet. Zudem treten diese Veränderungen in „Temperaturbändern“ auf, das heißt, es gibt Phasensprünge zwischen unterschiedlichen Temperaturbereichen siehe Probe Alizarin-Krapplack in 3-d-Darstellung (Abb.5.34). Schnitte durch die Spektren zeigen, dass sich das Spektrum auch hinsichtlich seiner Gesamtstruktur verändert (Abb. 5.35 a). Die 2. Ableitung der Spektren macht deutlich, dass sich die Peaklage verschiebt und andere Artefakte sichtbar werden (Abb. 5.35 b). Im dargestellten Fall der Probe Zinnober hat eine Temperaturerniedrigung von $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($21\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu einer Verschiebung von 11 nm geführt (Abb. 5.36, 5.37 a und b). Umgekehrt zeigt sich, dass eine Temperaturerhöhung ebenfalls zu geänderten Spektren führen kann. So zeigen die Spektren derselben Probe bei einer Erhöhung von $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ bereits Abweichungen von ca. 3 nm (Abb. 5.38). Die Vorgänge haben sich in diesen Messungen als reversibel erwiesen.

Die aufgezeigten Effekte der Thermochromie werden unterschiedlich erklärt. Nach Römp¹³¹ liegt eine Erklärung in der Änderung der Ordnung innerhalb der Kristallstruktur und der damit verbundenen Veränderung der Anregungs- und somit auch der Absorptionseigenschaften für elektromagnetische Strahlung.

Eine weitere Erklärung liefert das eingangs beschriebene feinstrukturierte Molekülmodell. Der temperaturabhängige Abstand der Orbitalbahnen führt zu veränderten Absorptionen. Werden die Elektronen durch Lichtenergie auf eine höhere Bahn angehoben, emittieren sie beim Relaxieren einen anderen Energiebetrag als im Zustand bei Raumtemperatur. Es ist als wahrscheinlich anzusehen, dass Substanzen mit einer Vielzahl von Verbindungsstellen eine größere Anfälligkeit gegenüber thermisch bedingter Farbveränderungen haben, da die Verbindungsstellen wesentlich für die Wechselwirkung von Energieübergängen sind (siehe Kapitel 3.2 Wechselwirkung von Licht und Materie, chromophore Systeme).

Fazit: Referenzspektren werden üblicherweise bei Raumtemperatur aufgenommen. Werden Proben z.B. an einer kalten Fläche oder bei tropischen Temperaturen gemessen, ist bei einem Datenvergleich eine höhere, thermisch bedingte Abweichung zu berücksichtigen. Diese gilt in besonderem Maße für Farbstoffe, deren Farbintensität auf chromophoren Systemen beruht. Gezielte Anwendung finden derartige Farbstoffe in Folienthermometern.

Betrachtet man die Ergebnisse der Versuche vor den in Kapitel 3.2 aufgezeigten Reaktionsmechanismen von Licht und Materie, lassen sich die Messergebnisse wie folgt bewerten:

- Kovalente Bindungen und HOMO-LUMO-Systeme der Energieabsorption ergeben stabile Spektren, da die zur Absorption notwendigen Energiebeträge hoch sind und wenig Einflüsse aus der Feinstruktur der Moleküle auftreten können.
- Sind Energiebänder schmal, liegen sie dicht beieinander oder sind viele Energiebänder parallel vorhanden, ist die Möglichkeit der Veränderungen des

¹³¹ RÖMPP, 1995, Bd. 6, S.4563

Spektrums durch äußere Einflüsse groß. Mögliche Veränderungen sind jedoch schwer vorhersagbar.

- Chromophore Systeme werden durch die Art und Zahl der chemischen Bindungen innerhalb der Gesamtverbindung sowie durch ihre räumliche Anordnung und der Anbindung z.B. an Fasern oder durch pH-Werte stark beeinflusst. Die Vielzahl der Verbindungsstellen schwächt letztlich die Stabilität des Systems (Chromophore Systeme sind häufig nicht sehr lichtbeständig). Bereits kleinere Energiebeträge können sichtbare Veränderungen im Spektrum auslösen. Farbstoff-Spektren sind somit als empfindlich gegenüber äußeren Einwirkungen unterschiedlichster Art wie Temperatur und Feuchtigkeit anzusehen. Dieses ist bei einer Bewertung der Spektren im Vergleich mit Datenbankmaterial zu berücksichtigen.

- Interferenz- und Polarisationspektren sind hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit und Anfälligkeit gegenüber äußeren Störungen wie Temperaturverschiebungen oder durch Schichtdickenänderungen als sensibel anzusehen. Zudem hängen die Ergebnisse der Messungen stark von der Messgeometrie und den Polachsen S und P ab, da sich die elektrische und magnetische Komponente hier besonders stark unterschiedlich auswirken.

Die Qualität der Messergebnisse und die damit verbundenen Möglichkeiten des Vergleichs und der Interpretation hängen somit stark von den Ursachen für die Absorption ab.

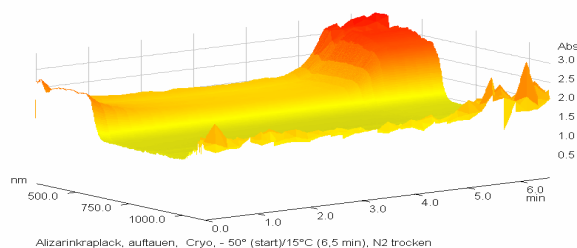


Abb. 5.34: Absorptionsspektren der Probe Alizarin-Krapplack während der Erwärmungsphase von -50 °C zu ca. 15 °C. (Zeit/Temperatur-Diagramm siehe Anhang A 5.34)

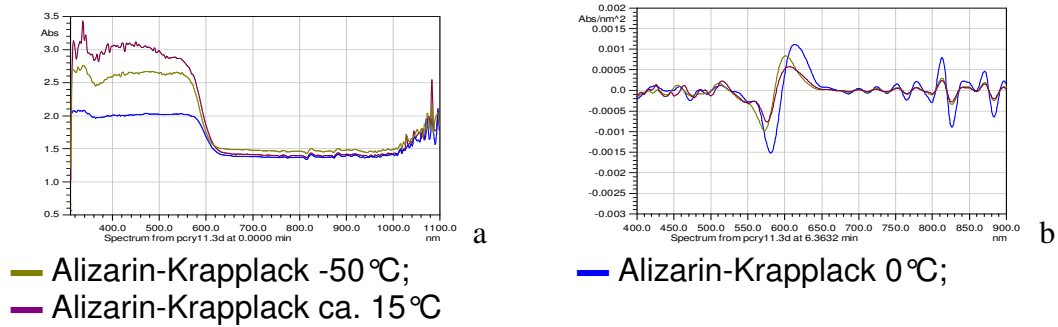


Abb. 5.35: Absorptionsspektren der Probe Alizarin-Krapplack bei unterschiedlichen Temperaturen. Abbildung a: unnormierte Schnitte durch das in Abb. 5.34 dargestellte 3-D-Spektrum; b: Darstellung der 2. Ableitung

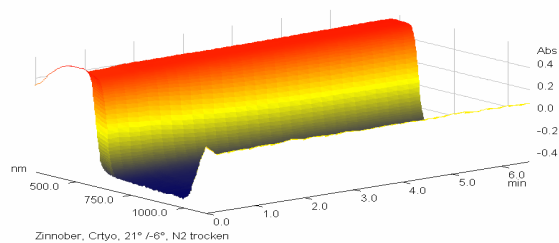


Abb. 5.36: Absorptionsspektren der Probe Zinnober während der Abkühlphase von 21 °C zu -6 °C (Zeit/Temperatur-Diagramm siehe Anhang A 5.36).

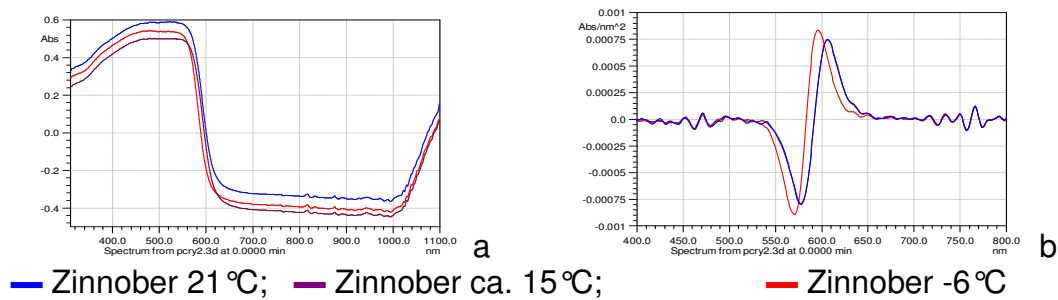


Abb. 5.37: Absorptionsspektren der Probe Zinnober bei unterschiedlichen Temperaturen. Abbildung a: unnormierte Schnitte durch das in Abb. 5.36 dargestellte 3-D-Spektrum; b: Darstellung der 2. Ableitung

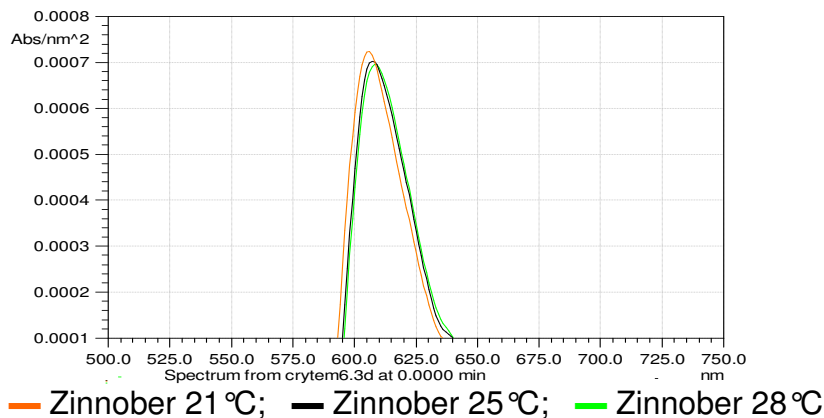


Abb. 5.38: Absorptionsspektren der Probe Zinnober bei einer Temperaturerhöhung von 21 °C zu 28 °C. Dargestellt wird der Hauptpeak in der 2. Ableitung (Ausschnitt).

6.Übertragung auf den Mikrobereich

Bei dem bisher betrachteten Versuchsaufbau wurde davon ausgegangen, dass das Licht mit Ausnahme der Glasfaserlichtleiter durch keine weiteren optischen Systeme beeinflusst wird. Wie im Kapitel 3.1 aufgezeigt, müssen optische Systeme zwangsläufig Einfluss auf die spektrale Wiedergabe der Messungen haben. Die Begriffe der Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit), das relativ zur Korngröße große Messfeld und der sich hieraus ergebende Verteilungskoeffizient bekommen im Mikrobereich andere Relationen. Lassen sich Vorgänge im Makrobereich in Anlehnung an die Teilchentheorie des Lichtes verständlich beschreiben, trifft dieses im Mikrobereich nur unzureichend zu. Phänomene wie Interferenz und Beugung gewinnen analytisch an Bedeutung und beeinflussen mehr oder weniger direkt das Messergebnis. Das Interesse an der Miniaturisierung der Messungen ist verständlich, gerade im Bereich der zerstörungsfreien Materialidentifizierungen an Kunstobjekten. Im Folgenden soll versucht werden, die zuvor gewonnenen Erkenntnisse an Stereomikroskopen (Technoskopen) und Mikroskopen zu verifizieren. Hierzu wird ein von der Fa. J&M Analytische Mess- und Regeltechnik, Aalen, entwickelter Prismenaufsatz verwendet, der sich an den Photoausgang der optischen Geräte anschließen lässt und die zuvor eingesetzten Lichtleiter aufnimmt. Als optische Geräte werden ein Stereomikroskop der Fa. Zeiss

Oberkochen (STEMI 100)¹³² sowie ein hoch auflösendes Mikroskop der Fa. Zeiss (Axioplan) im Applikationslabor der Fa. J&M in Aalen eingesetzt¹³³.

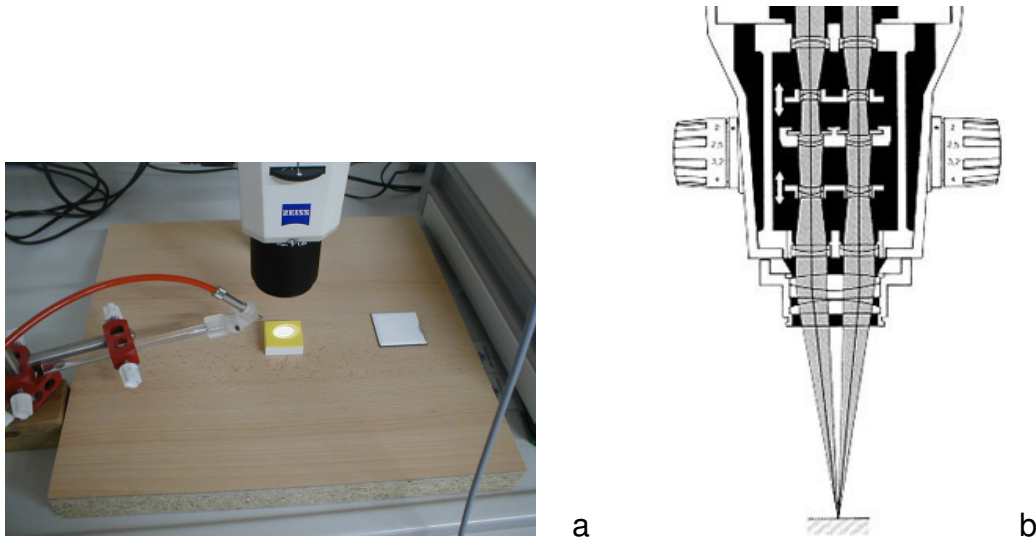


Abb. 6.1: Arbeitsplatz mit Stereomikroskop STEMI 100 (a) und (b) Schnitt durch den Strahlengang eines Stereomikroskops (STEMI 6) der Fa. ZEISS Oberkochen. ZEISS Oberkochen

6.1 Anwendung am Stereomikroskop/Technoskop

Für die Messungen am Stereomikroskop wird der Lichtleiter unter 45° zur Messebene montiert (Abbildung 6.1 a). Die Spektrenerfassung erfolgt durch den Strahlengang des Stereomikroskops unter Auskopplung über den erwähnten Prismenkopf. Dieser ist mit einer justierbaren Messfeldblende ausgestattet und erlaubt so, die zu messende Fläche zu begrenzen. Eine Kontrolle des Messfeldes bzw. des gemessene Ausschnitts ist über eine Videokamera möglich. Um das Messfeld in der Betrachtungsoptik definieren zu können, wird dieses mit dem Fadenkreuz des Okulars abgeglichen (Abbildung 6.2).

¹³² Das verwendete Gerät wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Fuchs, Fachhochschule Köln, zur Verfügung gestellt. Hierfür sei Herrn Prof. Fuchs herzlich gedankt.

¹³³ Für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Messungen im Applikationslabor der Firma J & M Analytische Mess- und Regeltechnik GmbH, Aalen, sei den Herren Bauer, Mannert und Dr. Kubin herzlich gedankt.

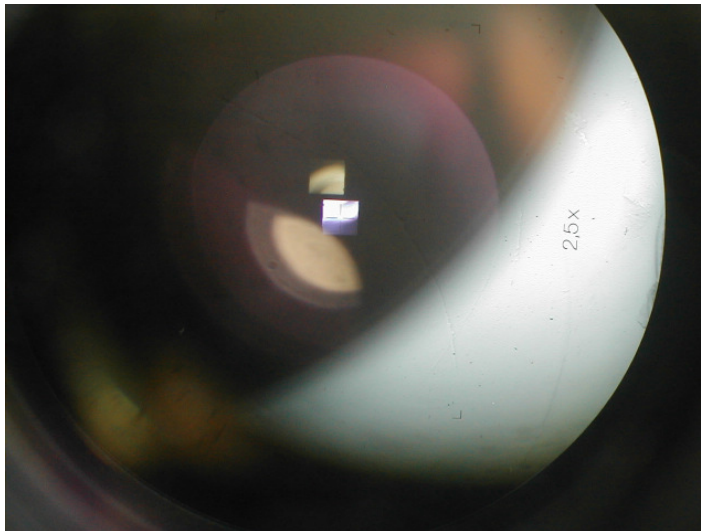
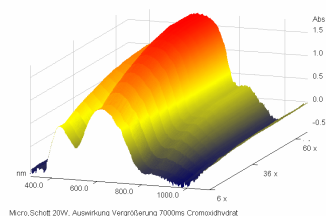
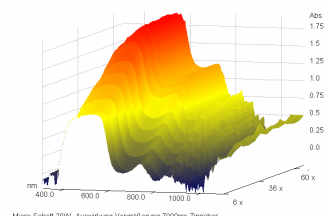


Abb. 6.2: Blick in den Strahlengang des STEMI 100. Das quadratische Feld im Fadenkreuz entspricht dem Messfeld (0,5 x 0,5 mm). Gut sichtbar sind die Lichtreflexionen am Linsensystem.

Gemessen werden die Pigmentaufträge mit der Oberflächenqualität „glatt“. Um die vergrößerungsbedingten Auswirkungen der Optiken auf das Spektrum zu zeigen, werden entsprechend Messintervalle vorgegeben und während der Messung die Vergrößerung schrittweise von 6 x auf 66 x heraufgesetzt. Vorversuche zeigten, dass die Optiken nicht sehr lichtstark sind und eine hohe Eigenabsorption aufweisen, sodass die Messzeit deutlich erhöht werden muss, um ein auswertungsrelevantes Signal-Rausch-Verhältnis zu bekommen. Versuche, die Lichtintensität auf der zu untersuchenden Fläche durch den Einsatz eines Ringlichtleiters zu erhöhen, erweisen sich als nicht erfolgreich, da dieser durch die Vielzahl der hier verwendeten Glasfasern mit unterschiedlichen Biegungsradien beugungsbedingte Artefakte auf der Messfläche erzeugt, die verwertbare Messungen ausschließen.



a

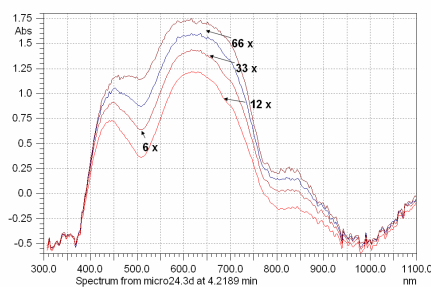


b

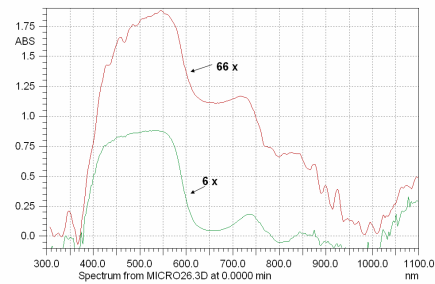
Abb. 6.3: 3-D-Darstellung der Spektrenverläufe der Proben Chromoxidhydratgrün (a) und Zinnober (b) bei zunehmender Vergrößerung von 6- zu 60-fach.

Ergebnisse

Die beiden Proben Zinnober und Chromoxidhydrat zeigen deutlich die Auswirkungen der Optik auf die spektrale Wiedergabe. In der 3-D-Darstellung und in der Zusammenstellung der Schnittachsen durch diese Darstellung zeigt sich der erhebliche Lichtverlust und damit die starke Erhöhung der Absorptionswerte (Abb. 6.3 und 6.4). Letztere ist zudem auf die verringerte Probenfläche (Intensität/Fläche) und die größer wirkende Oberflächenrauigkeit zurück zu führen.



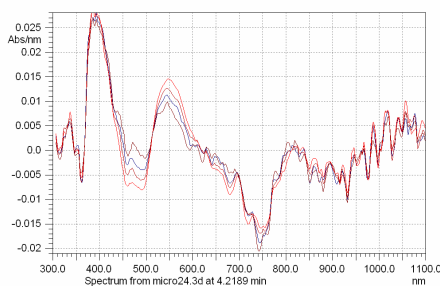
a



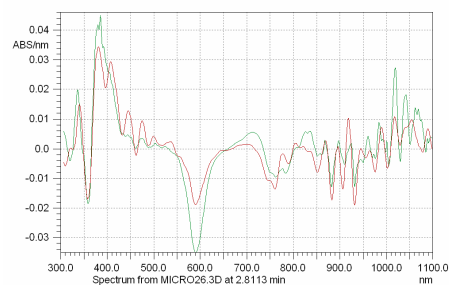
b

Abb. 6.4: Schnitte durch die 3-D-Spektren von Chromoxidhydrat-grün (a) und Zinnober (b) bei unterschiedlichen Vergrößerungen

Betrachtet man zudem die Spektren in der 1. Ableitung, wird der achromatische Einfluss der Optiken zunehmend deutlicher und Spektralverschiebungen werden sichtbar. Artefakte durch Brechungen, Beugungen und Achromatismus der Linsen (siehe auch Abb. 6.2) zeigen Spuren im Spektrum.



a



b

Abb. 6.5: Schnitte durch die 3-D-Spektren von Chromoxidhydrat-grün (a) und Zinnober (b) bei unterschiedlichen Vergrößerungen in der 1. Ableitung

Die Ableitungen der Spektren zeigen jedoch nur geringe Abweichungen in der gesamten spektralen Wiedergabe (Abb. 6.5).

Mehrere Faktoren sind somit für diese Ergebnisse entscheidend:

- Durch die steigende Vergrößerung nimmt die Gesamtlichtmenge, die zur Messung zur Verfügung steht stark ab (ca. 90% von 6- auf 66- Fach), was nur durch eine Verlängerung der Messzeit kompensiert werden könnte. Dieses führt jedoch zu einem zunehmend ungünstigeren Verhältnis von Detektorrauschen zu Messsignal.
- Die Lichtstärke der Objektive und die spektrale Durchlässigkeit sind für eine Probenbetrachtung mit dem Auge ausreichend, da dieses geringe Abweichung kompensiert, bei Spektralmessungen summieren sich jedoch diese Ungenauigkeiten.
- Die Positionierung des Strahlengangs ist für eine Messung, die durch die Optik führt, zu unpräzise, was zu achromatischen Einträgen des Linsensystems in das Spektrum der zu untersuchenden Probe führt und zu einer Verfälschung des Messergebnisses beitragen muss.
- Mit zunehmender Vergrößerung macht sich die Oberflächenrauigkeit hinsichtlich der Streuung stark bemerkbar und kleinere Verunreinigungen, die bei geringer Vergrößerung im Verhältnis zur gesamten Messfläche irrelevant sind, treten stärker in Erscheinung.

6.2 Mikroskopspektrometer

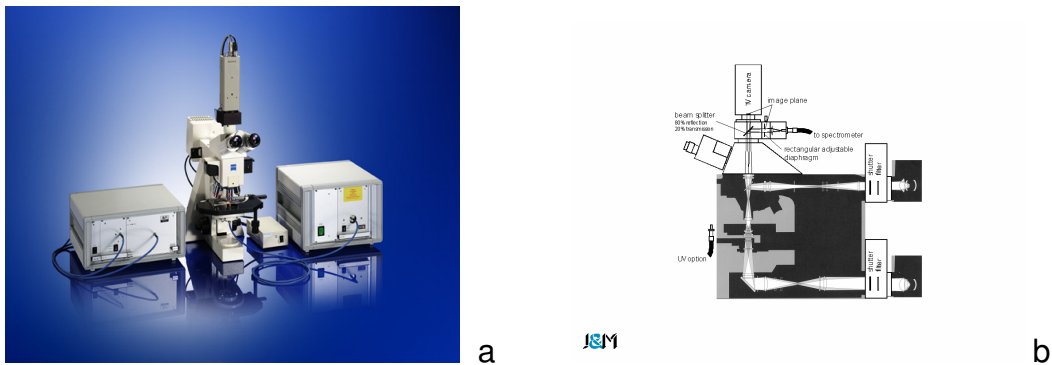


Abb. 6.6: Dargestellt wird das verwendete Mikrospektralphotometer als Systemzusammenstellung (a) und schematisch im Schnitt (b). J&M, Aalen

Das von der Fa. J&M zur Verfügung gestellte Mikrospektralphotometer ist für Anwendungen in der Forensik konzipiert, entsprechend optimiert und hat eine Ankopplung des Messlichtleiters am Fototubus des Mikroskops, welcher sich in der Achsverlängerung der Objektive befindet. Der Aufbau ist mit einer Videokamera ausgestattet, die die Messfeldauswahl anzeigt (Abb. 6.6). Die gemessene Situation lässt sich zudem fotodokumentarisch festhalten und wird auf Wunsch dem Spektrum als Bildsatz zugeordnet.

Das Mikroskop wird im Auflicht benutzt, als Lichtquelle dient eine Halogenlichtquelle.

Gemessen werden Einbettproben der Pigmentaufträge auf Gips, glatt, die aus einem Kantenbereich der Rückstellproben mit einer Feinsäge ausgelöst und in „SKANDIPLAST ® 9101¹³⁴“ eingebettet werden. Die Proben werden geschliffen und mit „Micro-mesh®¹³⁵“ bis zur Körnung 2800 aufpoliert. Als Weißstandard dient ein Bariumsulfat-Pressling. Verwendet werden Objektive unterschiedlicher Vergrößerungen sowie Hell- und Dunkelfeldbeleuchtungen.

Hell- und Dunkelfeldobjektive unterscheiden sich in der Auflichtanwendung hinsichtlich des Beleuchtungs- und somit des Reflexionswinkels. Hellfeldobjektive beleuchten das Messfeld gleichmäßig in einem steilen Winkel von ca. 45°, wodurch die beleuchtete Fläche nahezu schattenfrei erscheint. Im Gegensatz dazu ermöglicht ein flacher Einstrahlwinkel von ca. 60° eine

¹³⁴ Vertrieb: SCAN-DIA Hans P. Tempelmann GmbH & Co, Lütkenheider Str. 11, D-58099 Hagen

¹³⁵ Micro-mesh Micro Surface Finishing Products Inc., Wilton Iowa, USA

„Verschattung“ der Oberfläche, was zu einer Kontrastierung gerade von textierten Flächen führt. Da jedoch, wie in Kapitel 5.3 gezeigt, ein flacher Messwinkel vermehrt zu Beugungsartefakten in der spektralen Messung führt, sind die Ergebnisse in der Anwendung von Bedeutung.

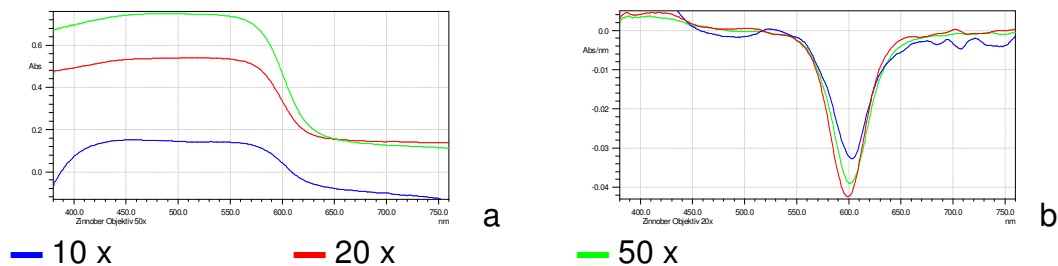


Abb. 6.7: Spektren der Probe Zinnober gemessen durch Hellfeld-Objektive einer Objektivklasse bei 10-, 20- und 50-facher Vergrößerung. Darstellung a: unnormierte Absorptionsspektren; b: 1. Ableitung.

Gemessen werden vorab Proben aller Standardpigmente dieser Versuchsreihe (siehe Kapitel 5). Da die Ergebnisse der Proben Azurit und Zinnober die aussagefähigsten Ergebnisse zeigen, werden die Versuche mit jeweils einer Probe weitergeführt, um eine Parameterstreuung zu vermeiden. Es wird jeweils eine Probe mit Objektiven¹³⁶ der Vergrößerungen 10-, 20-, 50-fach im Hell- und Dunkelfeld gemessen. Die einmal gewählten Messzeiten wurden beibehalten.

Hellfeld-Objektive

Mit zunehmender Vergrößerung verringert sich die Intensität (Lichtmenge auf geringer Messfläche), das Signal-Rauschverhältnis verschiebt sich. Die Spektren zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung in der normierten Darstellung. Unterschiede zeigen sich im kurzwelligen Bereich des Spektrums zwischen den Messungen der Objektive unterschiedlicher Vergrößerung (Abb. 6.7). Diese zeigen sich in der 1. bzw. in der 2. Ableitung. Mit Zunahme der Vergrößerung findet eine Drift zum längerwelligen Bereich hin statt. Da jeweils weder die Position noch die Messparameter variiert werden und sich diese Beobachtung auf den Proben Azurit und Zinnober mit ähnlicher Verschiebung zeigt, lässt sich diese auf leichte Achromatismen der Optiken zurückführen. Da diese Verschiebungen jedoch im Verhältnis zum Gesamtmessergebnis sehr gering sind, ist die diagnostische Aussage der Spektren nahezu unbeeinflusst.

¹³⁶ Verwendet werden Plan-Apochromat-Objektive der Fa. ZEISS Oberkochen.

Dunkelfeld-Objektive

Dunkelfeld-Objektive erzeugen durch ihre bewusste Verschattung der Oberfläche erhebliche Helligkeitsverluste, die zu einem deutlich verschlechterten Signal-Rauschverhältnis führen. Eine weitere Aufbereitung der Messdaten durch mathematische Verfahren ist damit wesentlich erschwert, da die Fehlerquote durch dieses Verhältnis steigt. Zudem führt der flache Einfallswinkel zu Beugungen, die sich im Spektrum abzeichnen. (Abbildung 6.8). Dunkelfeld-Objektive sind daher für das Verfahren nicht geeignet.

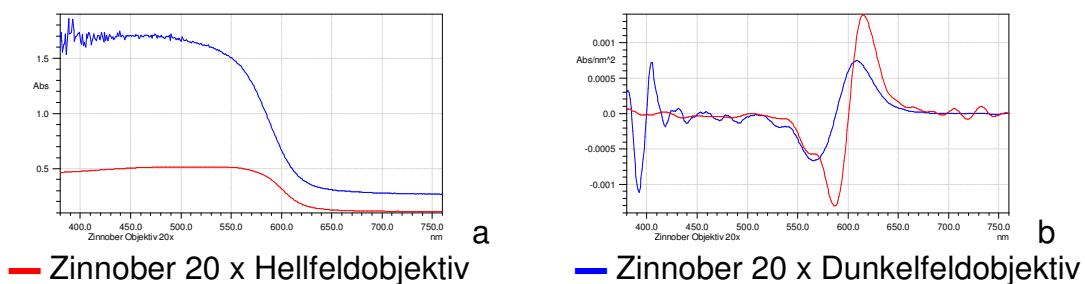
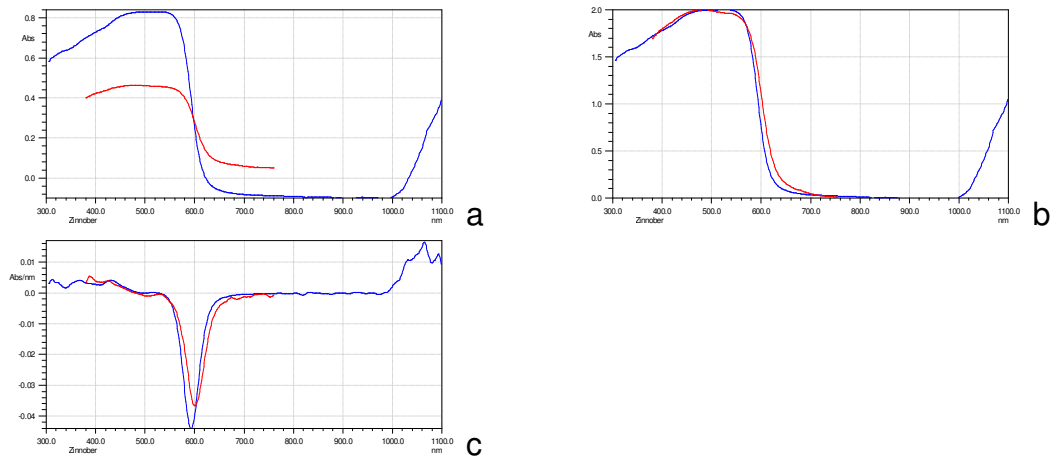


Abb. 6.8: Vergleich der Spektren Zinnober bei 20-facher Vergrößerung, aufgenommen durch Hell- und Dunkelfeld-Objektive. Darstellung a: unnormierte Absorptionsspektren, b: 2. Ableitung.

Vergleich der Spektren aus dem Makro- und Mikrobereich

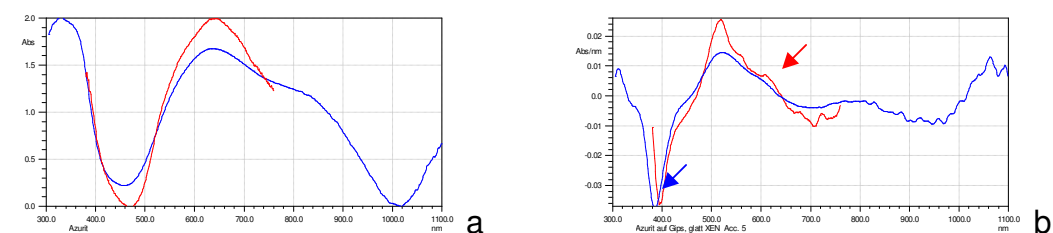
Bedingt durch die unterschiedlichen Beleuchtungen und den geänderten Ausschnitt bei der spektrografischen Darstellung (306-1100 nm zu 380-780 nm, beide sind systembedingt) erscheinen die Ergebnisse auf den ersten Blick nur eingeschränkt vergleichbar. Wie zuvor gezeigt, ist die Lichtquelle (Xenon oder Halogen) sekundär für die Auswertung.



— Zinnober, Messung in diffuser Reflexion, makroskopisch; — Zinnober Messung am Mikroskopspektrometer

Abb. 6.9: Vergleich der Spektren einer Zinnober-Probe. Die Spektren wurden makroskopisch ohne Optiken und mikroskopisch durch ein Hellfeldobjektiv mit 20-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Abbildung a zeigt die Absorptionsspektren, b in normierter Form und c in der 1. Ableitung.

In der normierten Abbildung (Abb. 6.9 b) wird der Eindruck der eingeschränkten Vergleichbarkeit relativiert. Die 1. Ableitung (Abb. 6.9 c) zeigt deutlich die Übereinstimmung der Spektren. Bei Pigmenten mit einer größeren Korngröße wie z.B. dem Azurit bewirkt die Optik ein verändertes Verhältnis von Kristallflächen und ihren refraktischen Eigenschaften zur Messfläche, was wiederum zu einem signifikanteren Anstieg des Streulichtes führen kann. Kleine Abweichungen, wie sie in der 1. Ableitung sichtbar werden, können auf Achromatismen der Optiken zurückzuführen sein (Abb. 6.10). Diese sind diagnostisch jedoch nur in Grenzfällen der Identitätsprüfung von Interesse.



— Azurit makroskopisch aufgenommen
— Azurit mikroskopisch aufgenommen

Abb. 6.10: Vergleich der Spektren der Probe Azurit. Die Spektren wurden makroskopisch ohne Optiken und mikroskopisch durch ein Hellfeldobjektiv mit 20-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Abbildung a zeigt die normierten Darstellungen, b die 1. Ableitung. Die Bandenverschiebung (blauer Pfeil) ist auf Achromatismen der Optiken zurückzuführen. Die refraktischen Eigenschaften (roter Pfeil) ergeben eine unscharfe Konturlinie.

Pigmentmischungen

An Hand der zuvor verwendeten Mischproben Mennige und Zinnober in unterschiedlichen Ausmischungen sollen hier die Ergebnisse aus Kapitel 5.7, Pigmentmischungen, verifiziert werden. Die Mischungen werden bei der Probenbereitung mit angefertigt, sie entstammen einem Ansatz und erfüllen somit die Anforderungen der Vergleichbarkeit. Die Präparation der Mikroproben erfolgt wie zuvor beschrieben. Die Messungen erfolgen bei 200-facher Vergrößerung mittels Hellfeld-Objektiven. Die jeweiligen Messfelder werden durch ein Messfeld-Foto dokumentiert (Abb. 6.11). Die Auswertung bzw. der Vergleich erfolgt unter Anwendung der Spektrennormierung, der 1. Ableitung und des Vergleiches der Korrelationsfaktoren nach Pearson für die jeweiligen Schritte.

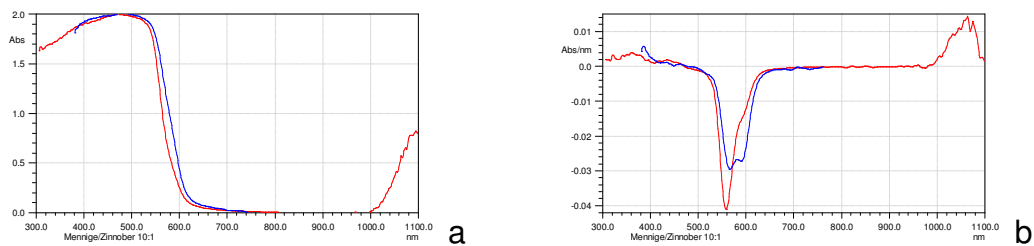


Abb.: 6.11: Mischprobe Zinnober/Mennige 1:10, mikroskopische Aufnahme. Der abgebildete Rahmen ($2 \times 10\mu\text{m}$) dokumentiert das Messfeld.

Ergebnisse

Die Auswertung der Mischungen aus Mennige und Zinnober jeweils 10:1 bzw. 1:4 zeigt eine gute Übereinstimmung der Spektren aus der makroskopischen und der mikroskopischen Messung. Die Korrelationsfaktoren zeigen nur eine geringe Abweichung. Die 1. Ableitung zeigt, dass sich die Mischungen und ihre quantitative Verteilung bei den Mikroproben deutlicher ablesen lassen. Hier ist das geringere Signal-Rausch-Verhältnis, welches die geringeren Steigungen in der 1. Ableitung hervorhebt, von Interesse. Nachteilig wirkt sich diese Relation

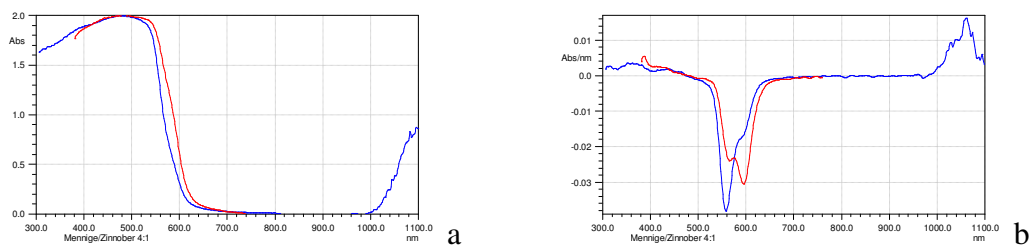
für die Korrelation der Spektren aus und führt zu entsprechend geringeren Korrelationswerten (Abb. 6.12 a und b).



- Mischung Mennige/Zinnober 10:1 makroskopisch
- Mischung Mennige/Zinnober 10:1 mikroskopisch

Abb. 6.12: Vergleich der Absorptionsspektren der Mischung Mennige Zinnober 10:1 in makroskopischer Messung bei einer 200-fachen Vergrößerung. a: normierte Darstellung; b: in der 1. Ableitung.

Mischungen mit höheren Anteilsproportionen wie 1:4 weisen eine geringere Korrelation untereinander auf, was auf eine leicht inhomogene Verteilung der Einzelkomponenten zurück zu führen sein dürfte (Abb. 6.11 und 6.13). Das Verhältnis von Korngröße und Kornverteilung zum realen Messfeld ist hier ausschlaggebend für die verringerten Korrelationsfaktoren.



- Mischung Mennige/Zinnober 4:1 makroskopisch
- Mischung Mennige/Zinnober 4:1 mikroskopisch

Abb. 6.13: Vergleich der Absorptionsspektren der Mischung Mennige Zinnober 4:1 in makroskopischer Messung bei einer 200-fachen Vergrößerung. a: normierte Darstellung; b: in der 1. Ableitung.

Streupräparate

Anhand von Streupräparaten soll die Möglichkeit der Identifizierung einzelner Pigmentkörner untersucht werden. Hierzu sind lose Pigmente der Standardauswahl auf eine dünne Grundierung von „Meltmount TM¹³⁷ - 5870“ aufgestreut und durch leichte Erwärmung schwach fixiert, jedoch nicht von einem Einbettungsmedium umgeben. Die Abb. 6.14 zeigt eine kleine

¹³⁷ Meltmount ist ein Produkt der Firma CARGILLE LABS, Cedar Grove, Jew Jearsy, USA

Ansammlung von Pigmentkörnern von Chromoxydhydrat-grün, die sich auf einer Anschüttung aus Cadmiumgelb befindet.

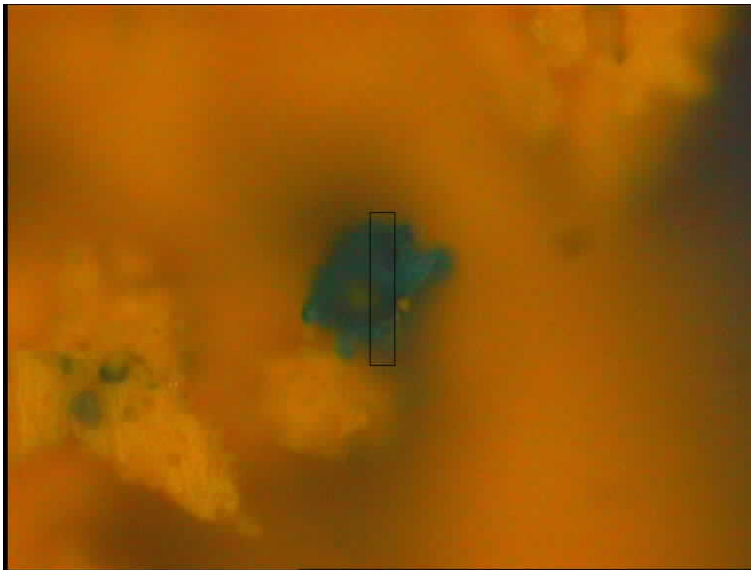


Abb.: 6.14: Pigmentkörner aus Chromoxydhydrat-grün auf einer Anhäufung aus Cadmiumgelb, mikroskopische Aufnahme (Messfeldgröße: $2 \times 10 \mu\text{m}$).

Die Spektren zeigen in der Darstellung 6.15 a, dass es sich bei der Pigmentansammlung um Chromoxydhydrat-grün handelt und weist den Einfluss des im Messfeld erfassten Cadmiumgelb als vorhanden, jedoch in geringem Umfang aus. In der 1.Ableitung wird der Einfluss auf das Gesamtspektrum deutlich und lässt beide Komponenten als Bestandteil erkennen (Abb. 6.15 b).

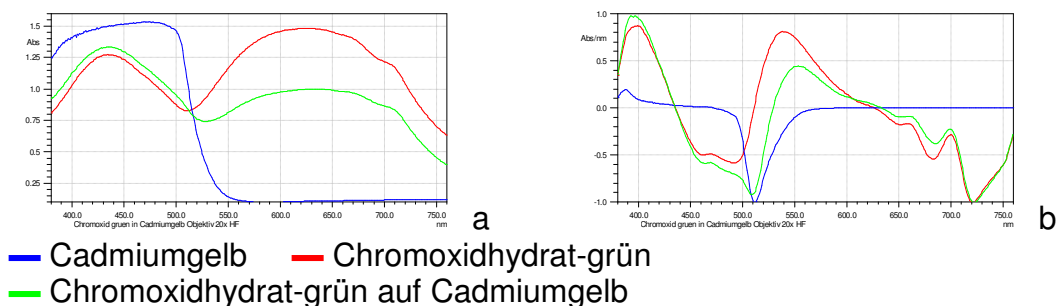


Abb. 6.15: : Spektrenvergleich der Pigmentkörner aus Chromoxydhydrat-grün auf einer Anhäufung aus Cadmiumgelb. A: Absorptionsspektren; b: Darstellung in 1. Ableitung.

Abdeckungen und Einbettungsmittel

Abdeckungs- und Einbettungsmaterialien wie das für die Polarisationsmikroskopie verwendete „Meltmount TM“ und plan geschliffene Deckgläschen genormter Stärke müssen - da sie verschiedene

Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindizes haben - Einfluss auf die spektrale Messung an Farbmitteln nehmen. Zur Untersuchung dieses Einflusses von Einbettungsmittel und Deckgläsern auf die Messergebnisse werden gleiche Pigmentpräparationen auf Objektträgern mittels „Meltmount TM“ thermofixiert bzw. durch ein Deckglas abgedeckt und verschmolzen. Die Messung erfolgt durch Hellfeld-Objektive bei 200-facher Vergrößerung.

Wie die spektroskopische Auswertung zeigt, ist der Einfluss des Einbettungsmittels und des Deckgläschens im Messbereich 380 – 780 nm gering, zumal die verwendeten Materialien speziell für die Anwendungen am Mikroskop hergestellt werden. Es ist zu erwarten, dass die Eigenabsorptionen des Einbettungsmittels und des Deckglases außerhalb des gewählten Messbereiches im kurzwelligen UV-Bereich des Spektrums liegen und somit im VIS-Bereich kaum Einfluss ausüben. Zudem liegen die Stärke der Deckgläser und der Beleuchtungswinkel außerhalb der für die Schichtmessung an transparenten Schichten interessanten Anwendungsgeometrien (siehe Abbildung Anhang 6.1).

Korngröße

Wie in Kapitel 5.4 beschrieben, wirkt sich die Korngröße durch Beugungsphänomene bei Messungen im Makrobereich auf die Spektren aus. Von Interesse ist, ob sich diese Phänomene ebenso im Mikrobereich zeigen. Hier erfolgt die Beleuchtung durch das Hellfeld-Auflichtobjektiv. Die Lichtführung erfolgt unter ca. 45°. Die zuvor makroskopisch vermessenen Proben auf Silber werden hierzu unter dem Mikroskop vermessen und mit den Ergebnissen der makroskopischen Messungen verglichen.

Ergebnisse

Wie aus der Tabelle Abbildung Anhang 6.2 ersichtlich, sind nur sehr geringe Abweichungen zwischen den Messungen nachweisbar. Diese können auf Achromatismen der Optiken oder kleinere Messfehler zurück zu führen sein. Sie zeigen jedoch, dass die korngrößenbedingten Spektralverschiebungen auch durch optische Systeme nicht verunklärt werden.

Polarisation

Bei der Polarisationsmikroskopie werden Farberscheinungen absichtlich herbeigeführt, die sich spektroskopisch ebenfalls messen lassen. Diese können bei ungewolltem Auftreten das Messergebnis entsprechend beeinträchtigen. Da es sich hier um Erscheinungen handelt, die auf die Wellennatur des Lichtes zurückzuführen sind, lassen sich diese bei entsprechender Vergrößerung, wie sie an Mikroskopen auftreten, deutlicher beobachten und können diagnostisch genutzt werden. Dieses setzt jedoch eine präzise Einrichtung der Messapparatur voraus, da alle Mikroskope gerätebedingte polarisationsoptische Anisotropien aufweisen¹³⁸.

Fasern oder Pigmentkristalle mit doppelbrechenden Eigenschaften zeigen mitunter Pleochroismus. Ihre Farbe ist abhängig von der Orientierung des Lichtes. Doppelbrechende Systeme erzeugen somit eine Polarisationsorientierung. Alle Beugungsgitter haben in Abhängigkeit der Dichte und Oberflächeneigenschaften ihrer Gitterfurchen eine wellenlängen- und winkelabhängige Polarisationsaufspaltung. Die Kombination aus Polarisationsorientierung und Polarisationsaufspaltung kann zu schwer interpretierbaren Spektren führen.

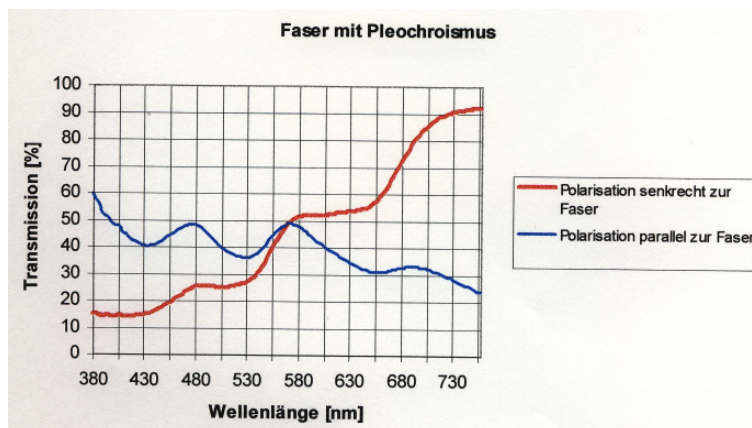


Abb. 6.16: Transmissionsspektren einer Faser mit Pleochroismus. Die dargestellten Graphen zeigen das spektroskopische Verhalten der Faser bei unterschiedlicher Orientierung der Polfilter (s und p). NASSE 1998, S. 25.

¹³⁸ NASSE 1998, S. 29

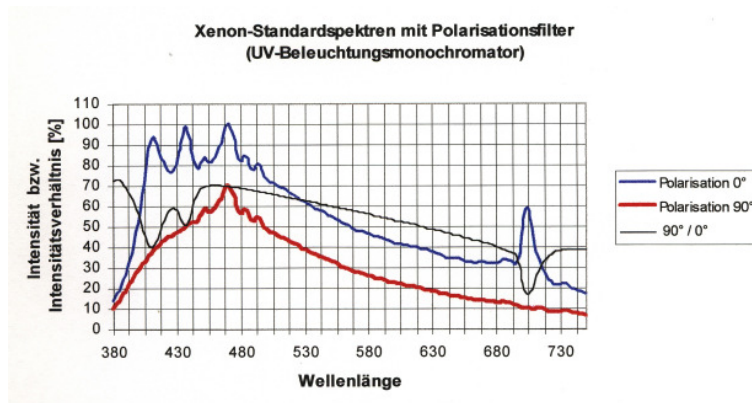


Abb. 6.17: Vergleich der Intensitätsverhältnisse von Xenon-Standardspektren. Die Messungen erfolgten bei unterschiedlicher Positionierung der Polfilter. Deutlich werden die Unterschiede der Einzelkomponenten der elektromagnetischen Strahlung in ihrer Wechselwirkung mit den Filtermaterialien. NASSE 1998, S. 24.

7. Übertragung der Versuchsergebnisse auf ein Praxisbeispiel

In den folgenden Ausführungen wird versucht, die zuvor aufgezeigten Möglichkeiten der UV-VIS-Spektroskopie in der Praxis zu erproben und die Ergebnisse mit anderen, etablierten, möglichst nichtinversiven Methoden zu überprüfen. Die so gewonnenen Ergebnisse werden hinsichtlich der Ergebnisqualität, des Aufwandes, der Aussagefähigkeit und der möglichen Fehlerquoten miteinander verglichen. Proben, die durch nichtinverse Verfahren nicht verifiziert werden konnten, wurden mit den Mitteln der klassischen Mikrochemie überprüft.

Auswahl des Anwendungsobjektes

Für die Auswahl eines zu untersuchenden Kunstwerkes sowohl für die UV-VIS-Spektroskopie als auch für die vergleichenden Verfahren müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Das Objekt muss farbig gestaltet sein, wobei möglichst Pigmente und Farbstoffe bzw. Farblacke pur oder in Mischungen zu erwarten sind.
- Es soll mobil sein, da die technischen Möglichkeiten der Kontrollmessungen in München nicht zur Verfügung stehen.

- Das Kunstwerk muss für die Beprobung der vergleichenden Analyseapparate eine entsprechende technische Eignung aufweisen (flach, Größe max. DIN A 3, ohne Firnis).

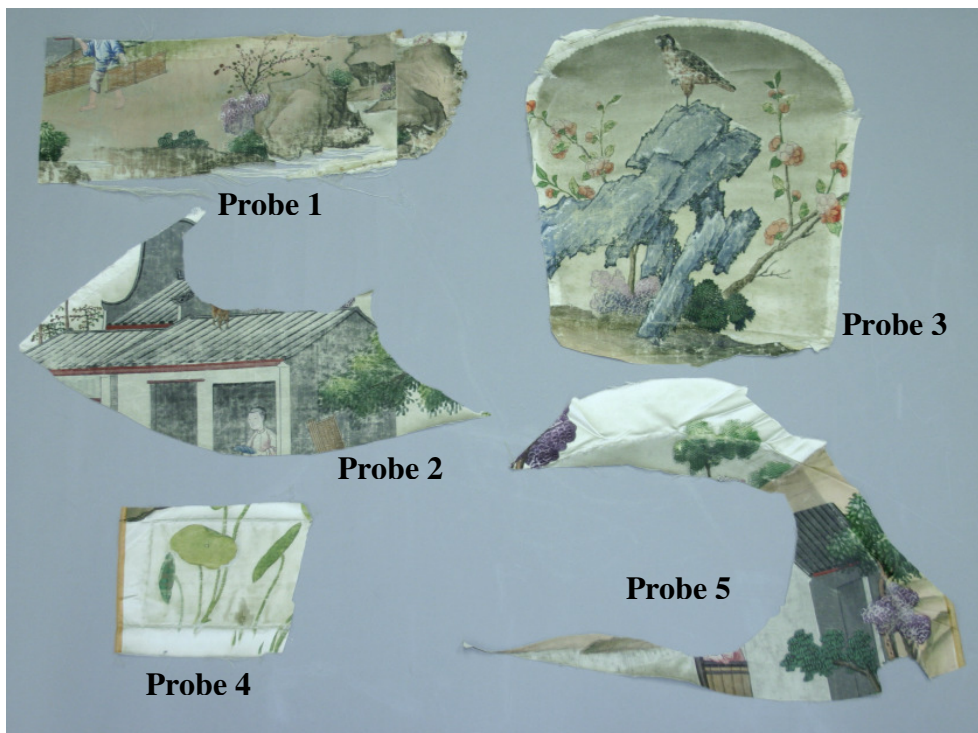


Abb. 7.1.1 Ausgewählte Fragmente einer bemalten Seide, China um 1800 aus dem Bestand der Bayerischen Schlösserverwaltung.

7.1 Objektbeschreibung

Ausgewählt werden fünf Fragmente einer bemalten Seide aus China¹³⁹, die sich im Tapezierer-Depot¹⁴⁰ der Residenz München befinden (ohne Objektnummer) (Abb. 7.1.1) und der Bayerischen Verwaltung der staatl Schlösser, Gärten und Seen gehören¹⁴¹. Die Fragmente sind Teile einer Sitzmöbel-Bespannung, die kurz nach der Lieferung der Gestelle 1816 auf eine Garnitur von 2 Kanapees und 18 Fauteuils¹⁴² aufgebracht wurden. 6 Fauteuils wurden im Jahre 1866 umgepolstert¹⁴³. Die abgenommenen Fragmente wurden als sehr wertvoll

¹³⁹ Bei der Seide handelt es sich um eine in einer $A \frac{7}{1}$ Atlas-Bindung. Aufgrund der Stoffbreite, der Leiste und der Trackung stammt dieser Stoff eindeutig aus China. Freundliche mündlichen Mitteilung von Frau Dipl.Ing. Dipl.-Rest. Barbara De Groot, Bayerische Schlösserverwaltung, 19.01.2005

¹⁴⁰ Tapezierer führen traditionell Polsterarbeiten und textile Wandgestaltungen aus. Sie sind seit mehr als 250 Jahren mit einem Hofamt an der Residenz München angesiedelt.

¹⁴¹ Die Untersuchung der Proben erfolgt mit Genehmigung der zuständigen Objektreferentin der Bayerischen Verwaltung der staatl. Schlösser, Gärten und Seen, Frau Dr. Sabine Heym. Ihr sei für ihre Unterstützung an dieser Stelle herzlich gedankt.

¹⁴² Inventarnummern: Ny. M 323, 324 - 329; Ny. M 322, 330 - 337; NyBa M 9 - 12

¹⁴³ LANGER 2000 S.256 - 258

angesehen und sorgfältig verwahrt. Bei der Inventarisierung des Tapezierer-Depots im Jahre 2002 fanden sich neben den Fragmenten noch 14 (!) Rollen der bemalten Seide in originalem Zustand. Dargestellt werden auf den Seidenstoffen in unterschiedlichen Szenen die Schritte der Seidenherstellung und der Teegewinnung sowie unterschiedliche Genre-Szenen. Stilistisch werden sie als chinesisch um 1800 eingeordnet. Sie sind wahrscheinlich Bestandteil einer nicht ausgeführten Raumausstattung im Schloss Nymphenburg, München (Abb. 7.1.2).



Abb. 7.1.2: Fünf Rollen der deponierten, originalen Seidentapete aus dem Besitz der Bayerischen Schlösserverwaltung. U.Pfeuffer, BSV.

7.2 Technologischer Befund

Die Farbmittel sind farbstark, glatt und deckend aufgetragen. Die Malereien sind sehr detailliert und fein konturiert ausgeführt. Trotz der Nutzungsspanne der Textilien von ca. 50 Jahren und einer entsprechenden mechanischen Belastung weisen die Bindung der Pigmente und die Haftung auf der Seide noch eine ausreichende Elastizität auf ohne ein ausgeprägtes Craqueleé zu zeigen. Die Malereien sind ohne Grundierung direkt auf die perlfarbene Seide aufgetragen. Teile von Vorzeichnungen sind erkennbar. Übermalungen sind nicht sichtbar. Ebenso sind keine Spuren einer Restaurierung, Reinigung oder ähnliches zu

finden. Aufgrund einer vom Autor durchgeführten Bindemittelanalyse nach Schramm/Hering¹⁴⁴ lässt sich das Bindemittel als eine Leim/Öl-Tempera (alternativ Ei-Öl-Tempera) identifizieren. Spuren des migrierten Bindemittels im Konturbereich der Malereien deuten zudem auf die Verwendung von Ölbestandteilen hin.

7.3 Durchführung der Messungen

Die Fragmente werden durchnummeriert, die UV-VIS-Messungen erfolgen mit der zuvor verwendeten Technik in einer 45/0° Geometrie. Die Spektren werden auf Bariumsulfat als Weißstandard bezogen. Gemessen werden alle Variationen der verwendeten Farbmittel Grün, Blau, Violett, Rot, Orange, Braun, Grau, Schwarz und Weiß. Die auszuwertenden Spektren ergeben sich aus der Mittelwertbildung von 5 Messungen. Die Messstellen werden kartiert (Abbildung 7.3.1 - 7.3.5 Anhang, Abbildung 7.3.6 Anhang).

7.4 Auswertung der Messergebnisse

Um einen Überblick über die verwendeten Materialien zu bekommen, werden in einem ersten Schritt die visuell ähnlichen Farbmittel miteinander verglichen. Hierzu lassen sich die entsprechenden Spektren in das Programm SPECTRALY 1.82 laden und überlagernd darstellen. Durch Normierung und Bildung der 1. Ableitung zeigen sich Ähnlichkeiten bzw. Identitäten deutlich.

In einem zweiten Schritt wird versucht, die aussagefähigsten Spektren¹⁴⁵ einer Gruppe durch Vergleich mit einer vorhandenen Datenbank zu ermitteln. Bei den Datenbanken handelt es sich um systematische Zusammenstellungen von Spektren gesicherten Referenzmaterials unterschiedlicher Herkunft. Die Datensätze je Datenbank umfassen bis zu 250 Spektren und sind vom Autor zusammengestellt. Die Datenbanken können nach Farbtönen wie Rot, Gelb, Blau usw., nach Farbmitteln wie natürliche oder synthetische Farbstoffe oder nach Sachgruppen wie „Unbunte Farbmittel“ oder „Trägermaterialien“ gegliedert

¹⁴⁴ SCHRAMM/HERING 1988, S. 205 Test auf Stärke ist negativ; S. 216 Anfärbung auf Proteine mit Fuchsin S: Seide wird schwach rosa gefärbt, Bindemittel deutlich rot; S. 199, Test auf trocknende Öle als Nachweis von Glycerol ist positiv; S. 195 Nachweis von Phosphor im Protein: Nach Verkohlung mit Calciumoxid Nachweis als Calciumphosphat entsprechend der Anweisung auf S. 178. Der Test auf Gummen als Pentosenachweis S. 204 ist negativ.

¹⁴⁵ Spektren mit einem günstigen Signal-Rausch-Verhältnis und ausgeprägten Minima und Maxima.

sein. Die Recherche kann in mehreren Datenbanken gleichzeitig erfolgen. Die Suchstrategien erfolgen entsprechend den in Kapitel 3.6 beschriebenen Vorgehensweisen bei der Spektrensuche. Es hat sich als hilfreich herausgestellt, vorrangig die Materialien zu ermitteln, die keine oder geringe Zuschläge oder Ausmischungen erwarten lassen. So lässt sich sukzessive die Palette des Künstlers rekonstruieren. Häufig werden Mischungen aus dieser Palette abgedeckt. Die ermittelten Komponenten können bei der weiteren Auswertung von Pigmentmischungen berücksichtigt werden. Erfahrungen als Restaurator hinsichtlich Mal- oder Färbetechnik oder Hintergrundwissen über die unterschiedlichen physikalischen Vorgänge der Energieabsorptionen sind bei der Abmusterung sehr wichtig, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Wie schon erwähnt, ist die Schwankungsbreite bei Naturprodukten im Bezug auf die Zusammensetzung recht breit. Entsprechend groß kann die Abweichung zwischen unbekanntem Spektrum und Referenz-Datensatz sein. Zudem stammen die Proben aus einem außereuropäischen Kulturkreis, aus welchem keine gesicherten Referenzmaterialien vorliegen. Es ist zu erwarten, dass sich hieraus Abweichungen zwischen Proben- und Referenzspektren ergeben können¹⁴⁶.

Ergebnisse der UV-VIS-Messungen

Die insgesamt 91 gemessenen Spektren an fünf unterschiedlichen Fragmenten lassen sich nach einer ersten Sichtung sieben Gruppen zuordnen: Grün, Blau, Rot, Braun, Orange, Schwarz und Weiß (Abbildung 7.4.1 Anhang). Die Verteilung der Farben erstreckt sich über alle fünf Fragmente, sodass von einer einheitlichen Palette bei der Herstellung der Malereien auszugehen ist. Wertet man die Spektren der sieben Gruppen weiter aus, lassen sich 15 Farbmittel nachweisen.

¹⁴⁶ Die Benennung der Referenzmaterialien erfolgt entsprechend der Quellenangabe des Bezuges. Suchergebnisse zeigen somit nur gewisse Ähnlichkeiten mit diesen Referenzmaterialien auf. Die Bezeichnungen können dadurch als irreführend angesehen werden.

7.4.1 Gruppe I, grüne Farbmittel

Die Gruppe der grünen Farbmittel wird aus 24 Spektren gebildet, die sich in zwei unterschiedliche Spektrengruppen einteilen lassen. Wie die Abb. 7.4.1 zeigt, sind diese Unterschiede recht deutlich.

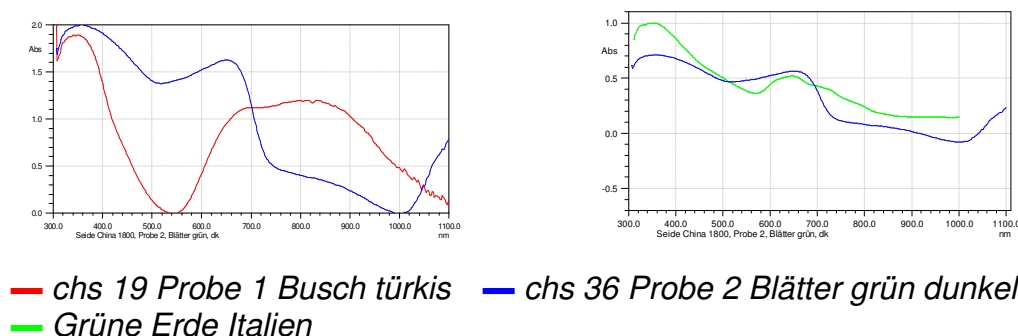


Abb. 7.4.1: Beispielhafte Auswahl von Absorptionsspektren der beiden unterschiedlichen Spektrengruppen (links). Abb. 7.4.2 Vergleich der Spektren chs 36 und einer italienischen Grünen Erde (rechts).

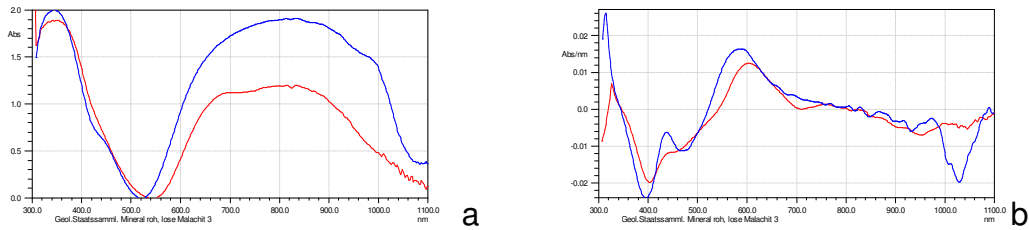
Das Spektrum chs 36, Probe 2, Blätter, grün, dunkel zeigt bei einem Datenbankvergleich eine sehr hohe Übereinstimmung mit Grünen Erden unterschiedlicher Herkunft (Abb. 7.4.2). Die Korrelationsfaktoren liegen im Bereich zwischen 98,73 und 97,42 %. Grüne Erden sind natürliche Mischungen von Eisen - (II) - hydroxisilikate mit unterschiedlichen Anteilen an Silizium, Magnesium, Natrium und Kalium¹⁴⁷. Bedingt durch die möglichen Variationen in der Zusammensetzung ist eine nähere Eingrenzung nicht möglich. Die heute verwendeten Bezeichnungen z. B. Veroneser Grün oder Böhmisches Grüne Erde lassen nach Wehlte¹⁴⁸ keine Herkunftsbeziehung mehr zu und sind als Handelsbezeichnungen für unterschiedliche Farbtöne zu sehen. Eisenhaltige Grünpigmente zeigen jedoch ausgeprägte, für ihre Gruppe typische Spektren und lassen sich so von kupferhaltigen Pigmenten gut unterscheiden.

Der Nachweis, dass es sich bei den Ergebnissen um eisenhaltige Pigmente handelt, wird mikrochemisch nach Schramm/Hering erbracht¹⁴⁹.

¹⁴⁷ SCHRAMM/HERING 1988 S. 60, WEHLTE 1985 S. 173

¹⁴⁸ WEHLTE 1985, S. 173

¹⁴⁹ SCHRAMM/HERING 1988, S. 164, 7.1.4 Nachweis von Eisen als $Fe(SCN)_3$ - Farbreaktion.



— chs 19 — Malachit geologische Staatssammlung München

Abb. 7.4.3 Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 19 mit einer Malachit-Probe der Geologischen Staatssammlung München. Darstellung a: Absorptionsspektren, normiert; b: 1. Ableitung.

Das Probenspektrum chs 19, Probe 1 türkis-grün, dunkel, Abb. 7.4.3, steht für die zweite Spezies der grünen Farbmittel auf den ausgewählten Objektproben. Ein Datenbankvergleich ergibt eine sehr hohe Übereinstimmung von 97,48% zu Malachit-Proben. Diese sind mineralischen – aber auch synthetischen Ursprungs. Malachit ist ein basisches Kupfercarbonat ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$) und wird durch Aufbereitung des Halbedelsteins Malachit gewonnen. Die synthetischen Varianten unterscheiden sich spektral leicht von den natürlichen. Letztere werden bei Schramm/Hering als erheblich brillanter in der Farbe und deutlich beständiger beschrieben¹⁵⁰

Kupferhaltige Grünpigmente wie Malachit und Grünspan weisen für Kupferverbindungen typische Spektren auf und sind untereinander eindeutig differenzierbar.

Malachit kann hier durch die Ergebnisse der Messungen der Röntgenbeugung bestätigt werden (siehe Abb. 7.4.4).

¹⁵⁰ SCHRAMM/HERING 1988, S. 61, siehe auch: DE WILD 1931, S. 77 und WEHLTE 1985, S. 206

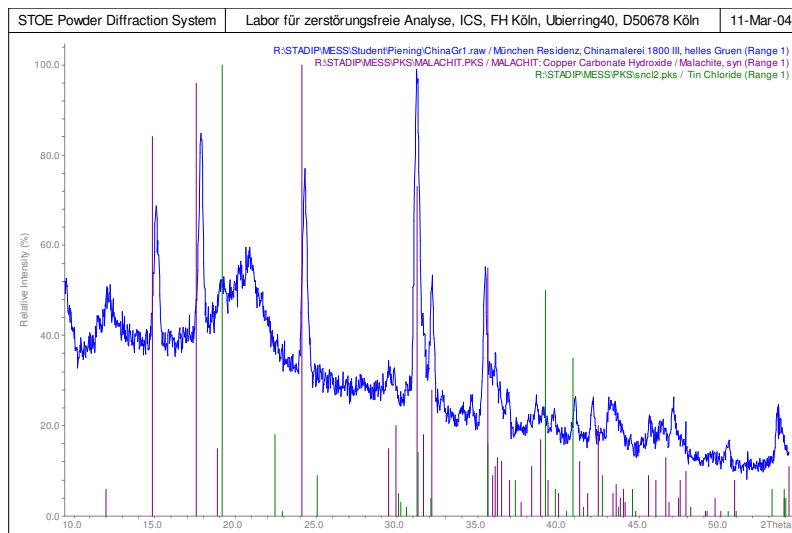


Abb. 7.4.4: Vergleich der Messergebnisse der Röntgenbeugung der Probe chs 19 mit der Systemeigenen Datenbank. Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs.

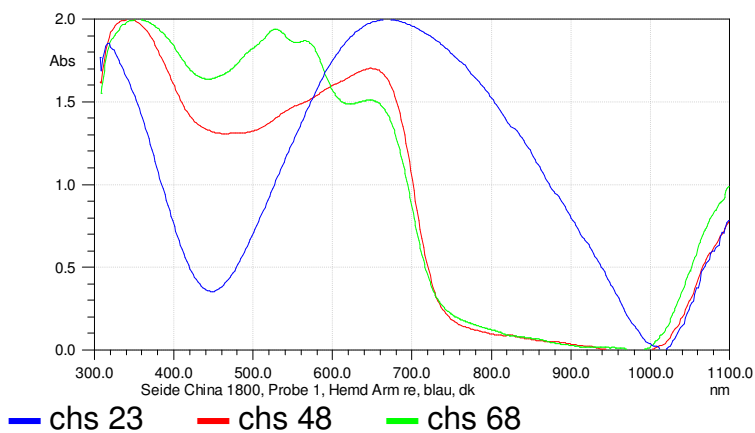


Abb. 7.4.5: Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher blauer Farbmittel, chs 23 = Azurit; chs 48 = Indigo; chs 68 = Smalte, normierte Darstellung.

7.4.2 Gruppe II, blaue Farbmittel

Die 19 Spektren der „blauen“ Gruppe lassen sich in drei Untergruppen zusammenfassen. Die Spektren der einzelnen Gruppierungen unterscheiden sich deutlich von einander (Abb. 7.4.5). Das Spektrum chs 48 Probe 3, Berg, blau, mittel, zeigt bei einem Korrelationsfaktor von 96,09 eine sehr hohe Übereinstimmung mit Indigo (Abb. 7.4.6). In der 1. Ableitung zeigen sich leichte Abweichungen im Spektrum, die auf geringe Anteile an aufhellenden

Zuschlägen zurück zu führen sein könnten. In der deutlich helleren Probe chs 50 Probe 3, Berg, blau, hell lassen sich durch gezieltes, fraktioniertes Suchen in der Datenbank „Weiß“ hohe Korrelationen für Kaolin als weißen Zuschlagstoff ermitteln. Wie die 1. Ableitung zeigt (Abb. 7.4.7), sind die Einflüsse des Kaolins sichtbar.

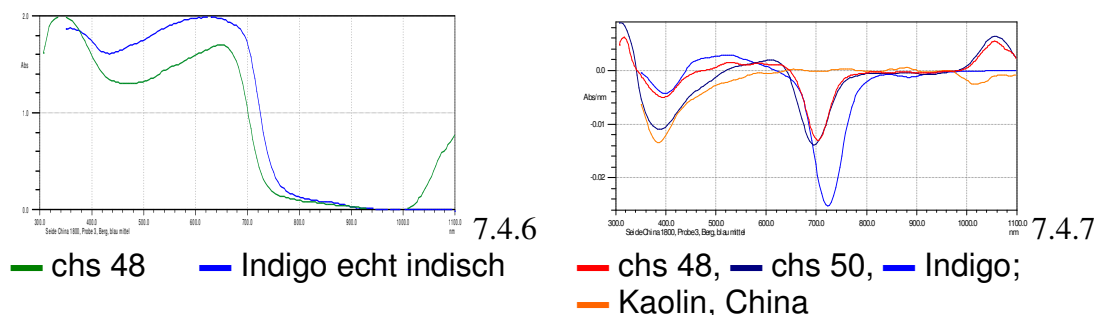


Abb. 7.4.6: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 48 mit einer Indigo-Probe aus der Datenbank, normierte Darstellung.

Abb. 7.4.7 Vergleich der Absorptionsspektren der Proben chs 48 und chs 50 sowie einer Indigo-Probe und einer Kaolin-Probe in der 1. Ableitung. Die Übereinstimmung des Kaolin-Anteils in beiden Proben ist im Bereich zwischen 380 und 480 nm sichtbar.

Das Ergebnis Indigo kann mikrochemisch durch Erhitzen und Sublimation in einer Mikrokapillare nachgewiesen werden¹⁵¹.

Um die Proben bei der Röntgenbeugung möglichst gering zu halten, wurden jeweils nur ein signifikanter Vertreter jeder Farbgruppe vermessen. Da jedoch in diesem Fall die zu einem späteren Zeitpunkt als Indigo identifizierte Probe gemessen wurde, konnte hier kein eindeutiges Ergebnis erzielt werden. Indigo weist keine beugungsrelevanten Strukturen auf.

Indigo ist ein Vertreter der Pflanzenfarbstoffe aus *Indigofera* und *Isatis*-Arten. Er kann ohne vorherige Verlackung als Pigment verwendet werden. Indigo ist seit dem Altertum bekannt und weltweit verbreitet¹⁵².

¹⁵¹ HETTERICH 1931, S. 27, sowie freundliche mündliche Mitteilung Prof. Dr. Schramm, Dresden.

¹⁵² SCHRAMM/HERING 1988, S. 59, WEHLTE 1985, S. 209

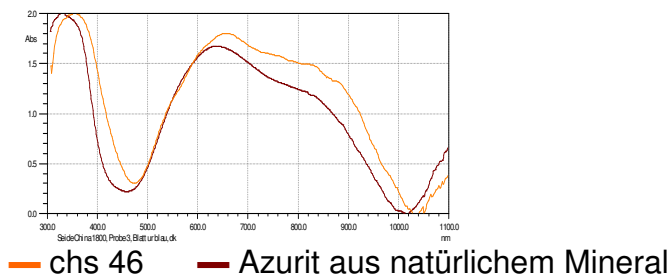


Abb. 7.4.8: Vergleich der Spektren chs 46 und Azurit aus natürlichem Mineral, Geologische Staatssammlung, München, normierte Darstellung.

Die Proben chs 23, Probe 1, Arm rechts, Hemd, blau dunkel und chs 46, Probe 3, Blatt, blau, dunkel der zweiten Spektrengruppe ergeben beim Datenabgleich große Übereinstimmung mit den Spektren der Referenzmaterialien von Azurit aus natürlichem Mineral (Abb. 7.4.8). Die Korrelationsfaktoren schwanken zwischen 93,97 – 89,71%, obwohl die visuelle Ähnlichkeit der Spektren sehr hoch ist. Dieses dürfte auf die stoffbedingte Schwankungsbreite in der mineralogischen Zusammensetzung zurück zu führen sein. Das Ergebnis wird durch einen positiven mikrochemischen Nachweis auf Kupfer¹⁵³ bestätigt. Azurit (Bergblau) wird aus dem gleichnamigen Mineral gewonnen. Es handelt sich hierbei um ein basisches Kupfercarbonat ($CuOH_2 \cdot 2CuCO_3$), welches als natürliches Verwitterungsprodukt von Kupfersulfiden vorkommt. Es kann durch basische Fällung von Kupfersalzen künstlich hergestellt werden. Es neigt in ölhaltigen Bindemitteln zur Vergrünung¹⁵⁴.

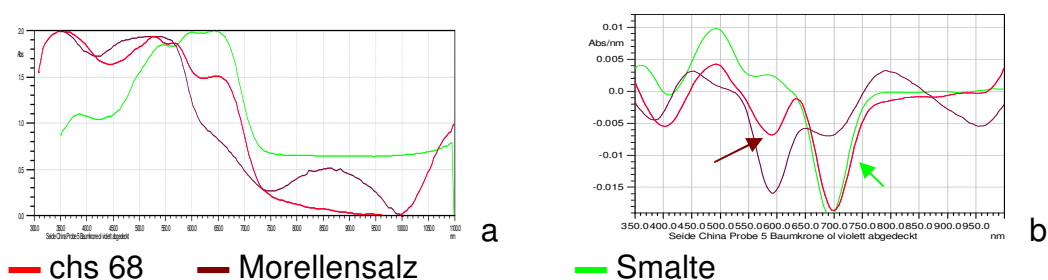


Abb. 7.4.9: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 68 mit den Referenzproben von Morellensalz und Smalte. Darstellung a: normiert, b: 1. Ableitung. Gut sichtbar sind die ergänzenden Bereich des Spektrums aus der Smalte und dem Morellensalz.

Die dritte Gruppe der blauen Farbmittel wird durch blau-violette Farbtöne ungewöhnlicher Intensität gebildet. Mineralisch vorkommende und als Pigmente

¹⁵³ SCHRAMM/HERING 1988, S. 162, kristallchemischer Nachweis mit der „Tripelnitritreaktion“.

¹⁵⁴ WEHLTE 1985, S. 208

verwertbare, violette Malmaterialien sind selten. Wie in Abb. 7.4.5 ersichtlich, zeigt das Spektrum der Probe chs 68, Probe 5, Baumkrone oben links, abgedeckt, mehrere signifikante Banden auf, was auf eine Mischung verschiedener Komponenten, rot und blau, hin deutet. Eine gewichtete Suche in verschiedenen Bereichen des Spektrums in Datensätzen mit roten und blauen Farbmitteln ergab folgende Einzelkomponenten: Als Favoriten der roten Farbkomponenten werden „Morellensalz“ (Korrelation 63,82% in der 1. Ableitung) und „Caput mortuum“ (53,92% in der 1. Ableitung) vorgeschlagen. Die blaue Komponente wird mit 56,58% (in der 1. Ableitung) mit Smalte favorisiert. Betrachtet man die Spektren der ermittelten Einzelkomponenten in der Zusammenstellung mit dem Spektrum chs 68 (Abb. 7.4.9) lassen sich deren signifikante Merkmale vor allem in der Darstellung der 1. Ableitung deutlich erkennen. Auf der Probe 5 kann in der Messung chs 96 und chs 97 ein violettes, nicht verschnittenes Eisenoxid-rot als Bestandteil der blau-violetten Farbmittel (wie in chs 68) identifiziert werden (Abb. 7.4.10).

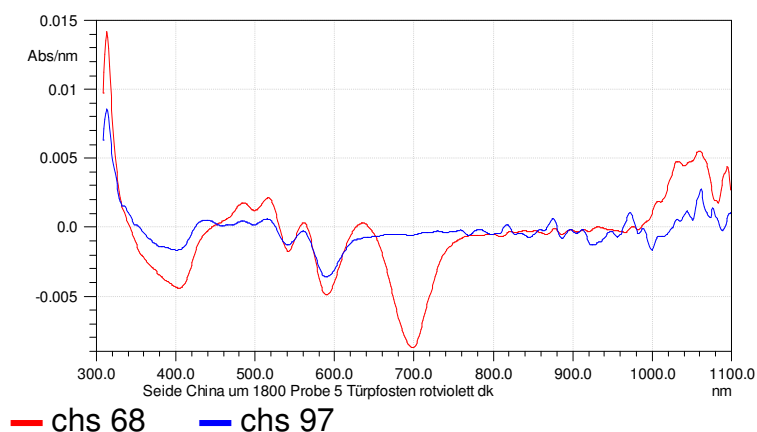


Abb. 7.4.10: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 68 und chs 97, dargestellt in der 1. Ableitung.

Zur Absicherung des Ergebnisses wird eine Pigmentmischung aus Smalte hell (Fa.Kremer, Aichstetten) und „Morellensalz“ (Bestand der Bayerischen Schlösserverwaltung) zu nahezu gleichen Volumenteilen hergestellt und eingemessen. Wie die Abb. 7.4.11 weisen diese eine deutliche Übereinstimmung auf, was als Absicherung des Ergebnisses angesehen werden kann.

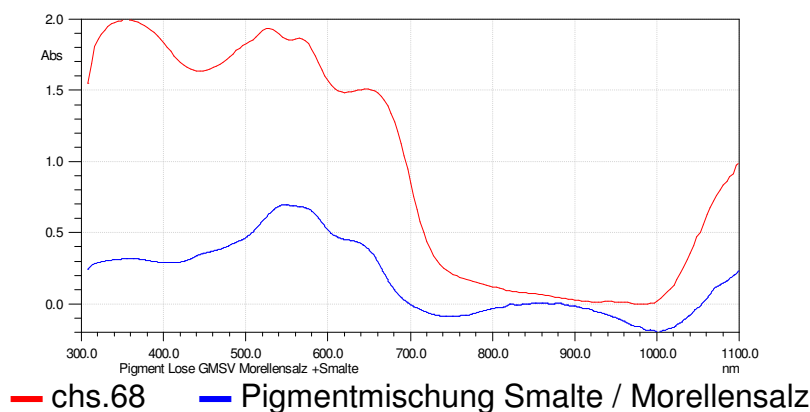


Abb. 7.4.11: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 68 und einer Pigmentmischung aus Smalte und Morellensalz 1:1.

Die deutlich helleren Proben chs 70 und chs 71 weisen durch ihre geringere Absorption und einige Details in der 1. Ableitung auf den Zuschlag weißer Substanzen hin (Abb.7.4.12). Auch hier führt eine gewichtete Datenbanksuche in Datensätzen weißer Farbmittel zu aussagefähigen Ergebnissen. Es lassen sich Chinaclay (Chinaclay = Kaolin) (60,90% Korrelation) und Bleiweiß (18,48% Korrelation) zuordnen.

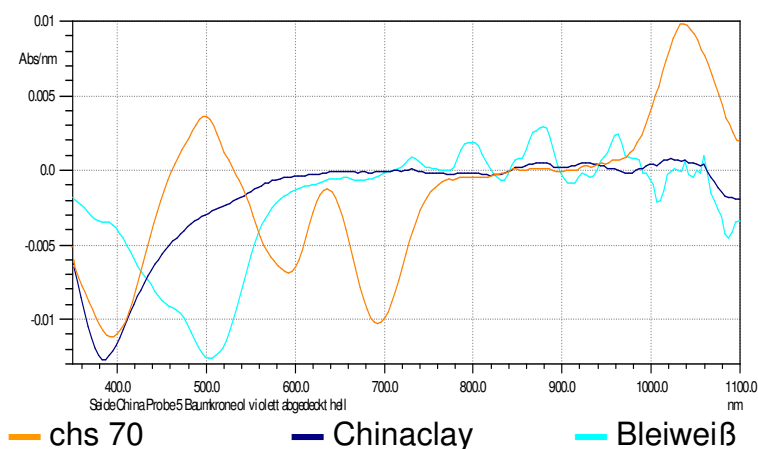


Abb.: 7.4.12: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 70 mit Referenzproben von Chinaclay und Bleiweiß, Darstellung in 1. Ableitung. Signifikante Merkmale beider Weißpigmente sind deutlich sichtbar.

Mikrochemisch kann Eisen und - nach entsprechendem Aufschluss - Kobalt nachgewiesen werden¹⁵⁵. Da jedoch weder Phosphor noch Arsen nachweisbar

¹⁵⁵ SCHRAM/HERING 1988, S. 164 Nachweis von Eisen als Eisen (III)-thiocyanat, S. 167 Nachweis von Kobalt mit Rubeanwasserstoffsäure nach vorherigem Fluorid-Aufschluss S. 161, IV. Der Test auf Arsen nach Bettendorf, S. 172 sowie der Test auf Phosphate als Nachweis mit Ammoniummolybdat und Benzidin, S. 178, sind negativ.

sind, scheiden violette Mineralien wie Kobaltarsenat, Kobaltphosphat oder Eisenphosphat aus.

Bei Caput-mortuum und „Morellensalz“ handelt es sich um reine Eisen-III-Oxide. Diese kommen in der Natur vor oder können synthetisch gewonnen werden. Sie weisen einen violetten Farbton auf, der zur Namensgebung führte. Kremer¹⁵⁶ führt diese Bezeichnungen in seinen Unterlagen näher aus und weist darauf hin, dass eine Mischung von Ultramarin- oder Kobaltblau mit Caput-mortuum in einer Weißausmischung ein schönes Violett ergibt. Er (Kremer) stellt die Frage, warum die alten Meister kaum von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht haben.

7.4.3 Gruppe III, rote Farbmittel

Die gestalterisch sparsam eingesetzten reinen roten Bereiche der Malerei lassen sich aufgrund der Spektren in drei Gruppierungen einteilen. Wie die Abbildung 7.4.13 zeigt, sind die Spektren der Messungen chs 21 (Probe 1 Blatt an Strauch grünlich - rot) und chs 29 (Probe 2, Dachrinne rot) unterschiedlicher Struktur. Die Spektren der Messungen chs 29 (Probe 2, Dachrinne rot, dunkel, und chs 64 Probe 3, Blume unter Abdeckung, rot, dunkel) weisen eine große Ähnlichkeit untereinander auf, sie zeigen nahezu identische Spektren in der 1. Ableitung. Beide Spektren - chs 29 und chs 64 - weisen eine hohe Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum eines hellen Zinnobers aus der Datenbank auf (Korrelation 97,87%). Siehe Abb. 7.4.14 a und b. Dieses Ergebnis wird durch eine Röntgenbeugung an der Messstelle, wie Abb. 7.4.15 zeigt, bestätigt.

¹⁵⁶ KREMER-PIGMENTE: Caput-mortuum in: [<http://www.kremer-pigment.de/caput-mortuum.htm>]
09.02.2005

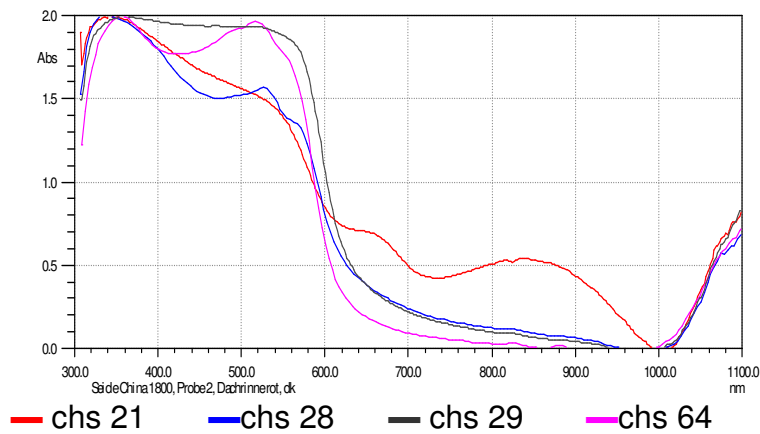


Abb. 7.4.13: Darstellung unterschiedlicher Absorptionsspektren der Gruppe III, rote Farbstoffe, in normierter Darstellung.

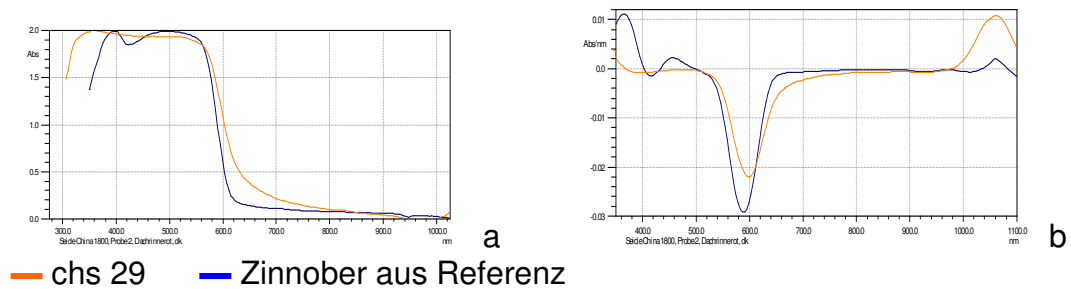


Abb. 7.4.14: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 29 mit einer Referenzprobe Zinnober aus einer Datenbank. Darstellung a: normiert, Darstellung b: 1. Ableitung.

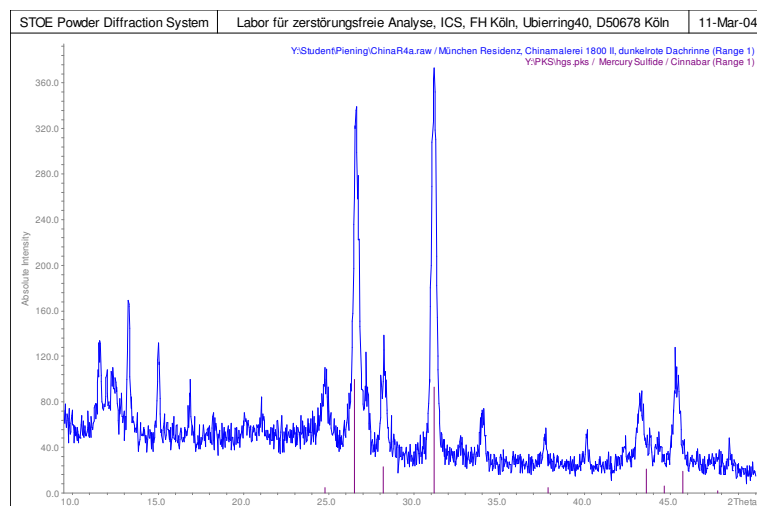


Abb. 7.4.15: Vergleich der Messergebnisse der Röntgenbeugung der Probe chs29 mit der Systemeigenen Datenbank. Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs.

Die Spektren chs 21 Blatt in Strauch, chs 28 Dachrinne rosa, chs 65 und chs 66 Blume rechts unter Abdeckung sowie chs 90 und chs 94 Gewand zeigen eine deutliche Übereinstimmung untereinander. Das Spektrum chs 21 lässt sich mit einem Korrelationsfaktor von 96,99% als Eisenoxidrot („Venezianisch-rot“) identifizieren (Abb. 7.4.16). Die große Ähnlichkeit der Spektren zeigt sich in der 1. Ableitung deutlich.

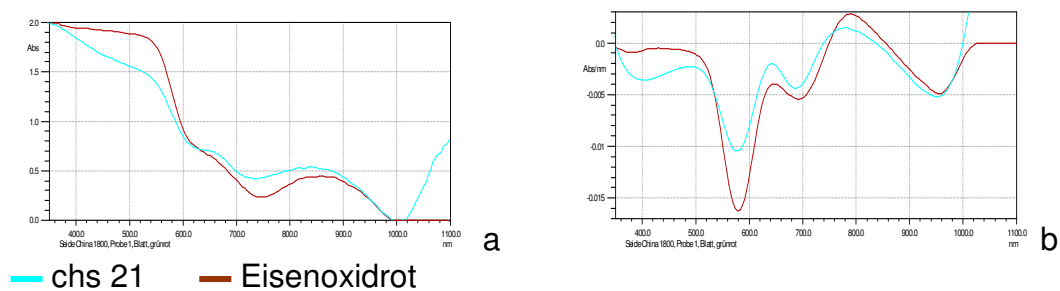


Abb. 7.4.16: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 21 mit einer Eisenoxidrot-Probe aus der Datenbank. Darstellung a: normiert; b: 1. Ableitung.

Bei den Probe chs 64 sind weitere Zuschläge im Spektrum sichtbar, die jedoch nicht sehr deutlich ausgeprägt sind. Es handelt sich um Mischungen von Zinnober als Hauptkomponente mit einem Zuschlag des Eisenoxidrot der Probe chs 21 (Abb. 7.4.17).

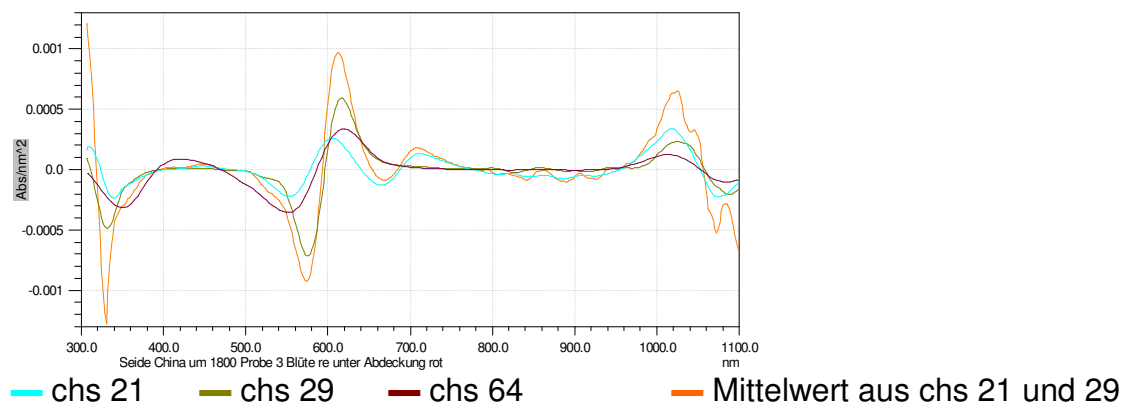


Abb. 7.4.17: Vergleich der Absorptionsspektren der Proben chs 21, chs 29 und chs 64 mit einem Mittelwert aus Spektren chs 21 und chs 29 in der 2. Ableitung. Das Mittelwert-Spektrum zeigt deutliche Ähnlichkeiten mit dem Spektrum der Probe 64 auf.

Zinnober ist ein natürliches Mineralpigment, das seit der Antike genutzt wird. Es handelt sich um Quecksilbersulfid (HgS). Das Mineral kommt weltweit vor und ist von unterschiedlichen Reinheiten, die den Farbton variieren. Zinnober wird

seit dem Mittelalter in China synthetisch hergestellt, in Europa seit römischer Zeit und seit 1778 industriell¹⁵⁷.

Eisenoxid-Rot (Rotocker) kommt, wie beschrieben, natürlich vor. Je nach Anteil des Eisen-Gehalts, der zwischen 20 und 95% liegen kann, und dem Umfang an kristallgebundenem Wasser ergeben sich unterschiedliche Rot-Töne. Durch Aufbereitung (Entfernung von Quarz und Ton) sowie durch Wasserentzug (Brennen) lassen sich diese Farbtöne beeinflussen. Sie reichen von einem dunklen Braun hin zu einem leuchtenden Rot. Da Eisenoxid-Rot preisgünstiger als Zinnober war und ist, wird letzteres häufig mit einem Eisenoxid-Rot verschnitten¹⁵⁸.

Aufgrund späterer Vergleichsmessungen mit einer Ulbricht-Kugel-Gemoetrie lässt sich zudem der Farbstoff Lac Dye, violett-roter Bestandteil des Rohschellacks, in der Probe chs 28 nachweisen (siehe hierzu Anhang „Vergleich der Auswertungen von UV-VIS-Remissionsspektren mit Ergebnissen aus der UV-VIS-Absorptionsspektroskopie am Beispiel der Probe chs 28“). Das Ergebnis wird mikrochemisch bestätigt.

7.4.4 Gruppe IV, braune Farbmittel

Die Gruppe der Brauntöne wird durch unterschiedliche Varianten zwischen einem ockerfarbigen Hellbraun bis hin zu einem erdfarbenen, dunklen Braun gebildet. Die Spektren zeigen jedoch, dass die Unterschiede jeweils in den Graden der Absorption liegen. Die Spektrenverläufe sind jedoch nahezu identisch, was die 1. Ableitung belegt (Abb.7.4.18). Offensichtlich unterscheiden sich die entsprechenden Farbtöne durch natürlich bedingte Beimischungen, die hier methodisch nicht weiter aufgeschlüsselt werden können. Der Abgleich mit dem vorhandenen Datenmaterial weist bei Korrelationsfaktoren zwischen 94,63 und 91,35 % unterschiedliche Ocker und dunkles Eisenrot aus (Abb. 7.4.19).

¹⁵⁷ SCHRAMM/HERING 1988, S. 47

¹⁵⁸ siehe hierzu: WEHLTE 1985, S. 157 - 162

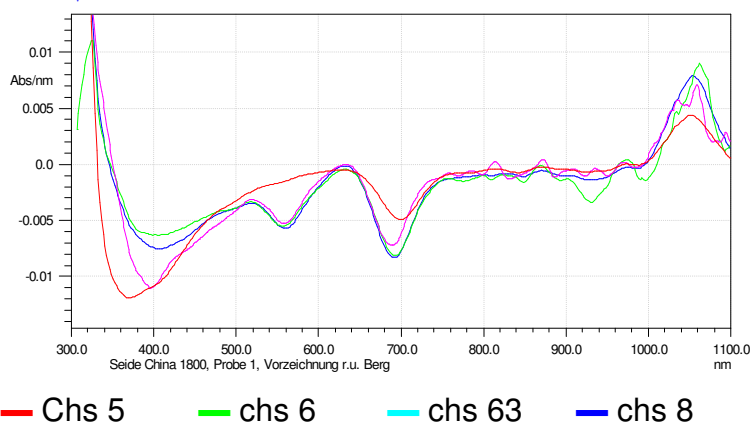


Abb. 7.4.18: Vergleich unterschiedlicher Absorptionsspektren der Gruppe IV, braune Farbmittel. Darstellung der 1. Ableitung.

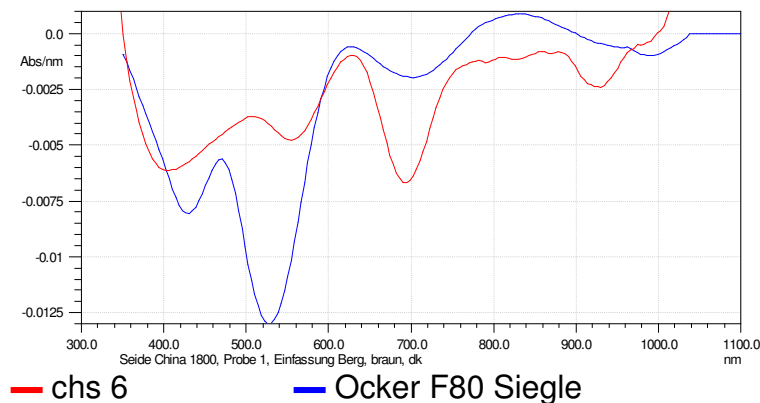


Abb. 7.4.19: Vergleich des Absorptionsspektrums der Probe chs 6 mit einem Referenzspektrum aus der Datenbank. Darstellung der 1. Ableitung.

Die Vielzahl verschiedener Erdfarbenvarianten auf der Basis von Eisenoxiden ist untereinander nicht eindeutig zu unterscheiden. Die Spektren haben für Eisenverbindungen typische Bandenverläufe, die sich auch in Eisensilikaten wie Grünen Erden finden lassen. Grüne Erden und Ocker sind spektroskopisch jedoch eindeutig differenzierbar.

Das Ergebnis wird röntgendiffraktometrisch untermauert. Hier zeigt das Spektrum eine große Übereinstimmung mit einer Braunen Erde /Hämatit-Spektrum.

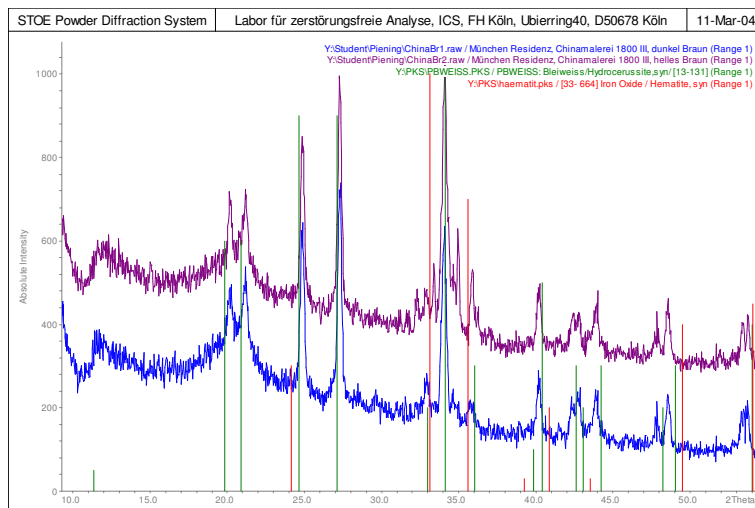


Abb. 7.4.20: Vergleich der Messergebnisse der Röntgenbeugung der Probe chs 6 mit der Systemeigenen Datenbank. Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs.

7.4.5 Gruppe V, orangefarbene Farbmittel

Vergleicht man die unterschiedlichen Braun-Töne mit einer Gruppe von Farbmitteln, die eine auffallend leuchtende orange-rot Nuance aufweisen (Abb. 7.4.20, chs 8 Probe 4, Einfassung Berg unten rechts, braun; chs 30, Probe 2 Baumstamm orange; chs 31 und 32 Tigerfell, orange,) zeigt sich, dass die Spektren chs 30-32 deutlich von denen der Braunfarbtöne abweichen. Unter dem Mikroskop weisen die Farbmittel der Messstellen chs 30-32 eine diffuse Transparenz auf. Es wird deutlich, dass die Feinzeichnungen des Tigerfells als Höhung schwarz aufgelegt sind.

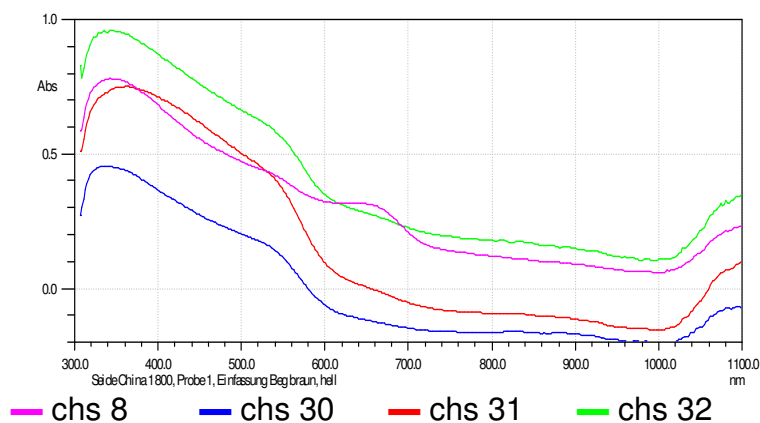
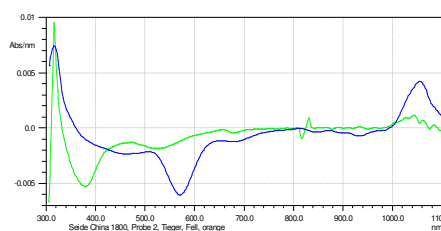


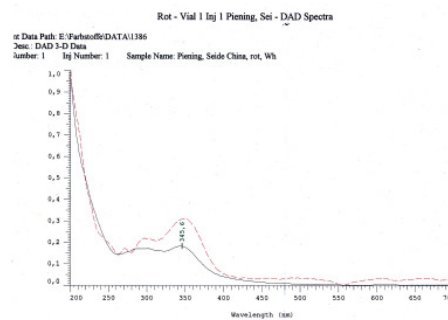
Abb. 7.4.20: Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher Farbmittel der Gruppe V in unnormierter Darstellung.

Der Vergleich mit unterschiedlichen Datenbanken und Suchstrategien zeigt, dass es sich bei dem verwendeten Farbmittel um Henna handeln könnte. Da die Korrelationsfaktoren jedoch mit 77,7 % nicht sehr hoch liegen und das Spektrum des Farbstoffes der „Indischen Dattel“ sowohl einen ähnlichen Korrelationsfaktor als auch ein sehr ähnliches Spektrum aufweisen, ist ein eindeutiges Ergebnis nicht abzusichern. Aufgrund der Minima-Maxima-Lage in der 1. Ableitung ist eine größere optische Ähnlichkeit mit Henna zu verzeichnen (Abb. 7.4.21). Das Ergebnis wurde an einer Probe mittels HPLC ¹⁵⁹ überprüft¹⁶⁰. Auch hier ist die Übereinstimmung der Substanz mit Henna favorisiert (Abb. 7.4.21). Die Korrelationsfaktoren sind jedoch auch bei dieser Methode nicht sehr hoch. Die Lage des Hauptpeaks bei 345 nm ist jedoch bei beiden Methoden – UV-VIS-Spektroskopie und HPLC – nahezu identisch.



7.4.21

— chs.31 — Henna auf Seide



7.4.22

Abb. 7.4.21: Vergleich der Absorptionsspektren chs 31 und einer Henna-Probe aus der Datenbank, Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 7.4.22: Vergleich des UV-VIS- Absorptionsspektrums der Probe chs 31 nach HPLC-Trennung mit einer Henna-Probe aus Datenbankmaterial. Die Peaklage 345 nm ist bei beiden Spektrenvergleichen (siehe 7.4.21) identisch. Dr. Achim Unger, Rathgen-Forschungslabor, Berlin.

Die Farbstoffe der Hennapflanze *Lawsonia inermis* L. und der „Indischen Dattel“ *Tamarindus indica* L. zeigen VIS-spektroskopisch größere Ähnlichkeit. Bei dem Farbstoff der Hennapflanze handelt es sich um Lawson (2-Hydroxy-1,4-naphthochinon), der zu den Chinonen gehört. Er wird als dauerhaft eingestuft¹⁶¹.

¹⁵⁹ HPLC = High Pressure Liquide Chromatography

¹⁶⁰ Die Untersuchung wurde von Herrn Dr. Achim Unger, Rathgen-Forschungslabor Berlin, durchgeführt. Herrn Dr. Unger sei an dieser Stelle für seine bereitwillige, tatkräftige Unterstützung herzlich gedankt.

¹⁶¹ RÖMPP 1995, Bd.3 S. 1772

7.4.6 Gruppe VI, weiße Farbmittel

Weiß ist auf den untersuchten Textilfragmenten nicht als flächiger Auftrag vorhanden. Es ist in verschiedenen Ausmischungen eingebunden oder liegt als akzentuierende Höhlung auf einem farbigen Untergrund auf. Diese Höhlung ist jedoch lasierend bzw. nicht vollständig deckend ausgeführt. Die gewonnenen Spektren zeigen somit Artefakte der darunter befindlichen Farbmittel. Es handelt sich daher um Mischspektren mit mindestens zwei Komponenten.

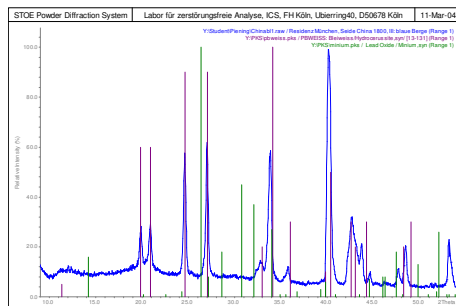
Wie in Kapitel 5.6 gezeigt (Abb. 5.26), lassen sich auch weiße Farbmittel unterscheiden und somit identifizieren. Diese haben jedoch nur geringe Absorptionen, da sie Licht über einen großen Wellenlängenbereich reflektieren. Es ergeben sich daher bei den zu untersuchenden Spektren Verhältnisse, die eine geänderte Strategie bei der Spektrensuche in der vorhandenen Datenbank „weißer Pigmente“ erfordert. (Siehe hierzu Kapitel 3.6, Vorgehensweise bei der Auswertung). Die Spektren der Proben chs 76 und chs 77 weisen die höchste optisch sichtbare Deckkraft auf und werden daher weiter untersucht, da hier ein geringer Einfluss des farbigen Untergrundes zu erwarten ist. Die Spektren werden nach den Algorithmen „Differenzen der Fehlerquadrate SD“ und „1. Ableitung SDD“ in gewichteter vorwärts und rückwärts gerichteter Suche verglichen. Die Ergebnisse zeigen in allen Auswertungen Bleiweiß und Kaolin als Favoriten in der „Hitliste“ (Abb. 7.4.23).

	SDD gewichtet	SDD vorwärts	SDD rückwärts	DD gewichtet	DD vorwärts	DD rückwärts	
chs 76	0,958	0,950	0,950	0,984	0,984	0,984	Bleiweiß
	0,944	0,944	0,944	0,977	0,977	0,977	Kaolin
chs77	0,965	0,965	0,965	0,959	0,966	0,966	Kaolin
	0,962	0,962	0,962	0,969	0,969	0,969	Bleiweiß

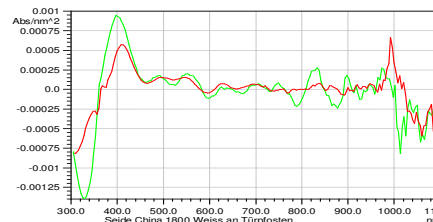
Abb. 7.4.23: Zusammenstellung der Korrelationsfaktoren aus unterschiedlichen Suchstrategien bei der Spektrensuche für die Proben chs 76 und chs 77.

Da beide Komponenten sehr ähnliche mathematische Werte aufweisen ist zu vermuten, dass es sich hier um eine Mischung oder lasierenden Schichtung aus beiden Komponenten - Bleiweiß und Kaolin - handelt. Da Bleiweiß stets das deutlich teurere Material war, ist es auch denkbar, dass es bewusst gestreckt wurde. Eine derartige Mischung führt in wässrigen Bindemitteln zu einer

wesentlichen Beeinträchtigung der Deckkraft durch die Auswirkungen ungünstiger Brechungsindizes¹⁶².



7.4.24



7.4.25

— chs 77 — Bleiweiß/Kaolin 1:1

Abb. 7.4.24: Vergleich der Messergebnisse der Röntgenbeugung der Probe chs 76 mit der Systemeigenen Datenbank. Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs.

Abb. 7.4.25: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 77 mit einer Referenzprobe aus Bleiweiß und Kaolin 1:1. Darstellung der 2. Ableitung.

Mittels Röntgenbeugung kann Bleiweiß (mineralisch als Hydrocerussit) als Komponente bestätigt werden (7.4.24). Kaolin ist eine Tonerde, die einen hohen Anteil Aluminiumoxid (30 – 40%) und Siliziumoxid enthält. Als Leichtmetall mit der Ordnungszahl 13 wird Aluminium in Abhängigkeit von seiner kristallinen Form für Anwendungen der Röntgenfluoreszenzanalytik als problematisch in der Detektion angesehen und ist bei der vorliegenden röntgendiffraktometrischen Untersuchung nicht auffindbar. Mikrochemisch werden Aluminium und Blei als Bestandteile der Weißmischung nachgewiesen, was die Ergebnisse der UV-VIS-Spektroskopie bestätigt¹⁶³. Gemeinsame Vorkommen von Kaolinit und Cerussit, dem mineralisch vorkommenden Kaolin und Bleiweiß sind nicht bekannt¹⁶⁴.

¹⁶² n Bleiweiß = 1,9, n Kaolin = 1,4

¹⁶³ SCHRAMM/HERING 1988, S. 163, kristallchemischer Nachweis von Blei mit der „Tripelnitritreaktion“, S. 169, Nachweis von Aluminium als Tüpfelnachweis mit Morin.

¹⁶⁴ Freundliche mündliche Mitteilung Dr. Hochleitner, Geologische Staatssammlung München, Januar 2005

7.4.7 Gruppe VII, schwarze Farbmittel

Schwarz ist zur Konturierung der Darstellungen in unterschiedlich feinen Linien und Flächen sowie - in Kombination mit weiß - für die Gestaltung von grauen Flächen eingesetzt. Der Vergleich der Spektren chs 26, chs 27, chs 33, chs 34 und chs 64 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der Spektren untereinander, sodass von einem Farbmittel mit unterschiedlichen Ausmischungen auszugehen ist (Abb. 7.4.26 a).

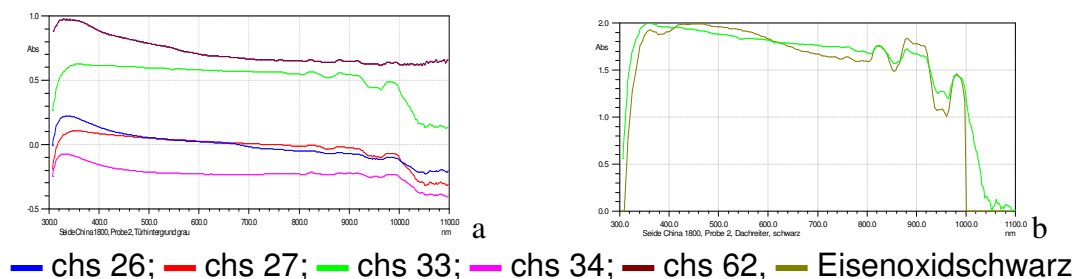


Abb. 7.4.26: Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher Farbmittel der Gruppe VII in unnormierter Darstellung (a). Vergleich der Probe chs 33 mit Eisenoxidschwarz aus einer Datenbank (b) in normierter Darstellung.

Der Vergleich mit Spektren der entsprechenden Datenbank zeigt bei verschiedenen Suchalgorithmen eine Favorisierung von Eisenoxidschwarz gegenüber kohlenstoffhaltigen Farbmitteln wie Rußschwarz (Abb. 7.4.26). Ein Test auf Eisen verläuft eindeutig positiv¹⁶⁵ und bestätigt das Ergebnis der Spektralanalyse.

Eisenoxidschwarz ($FeO \cdot Fe_2O_3$) kommt als natürliches Mineral Magnetit vor und wird seit Ende des 19. Jahrhunderts synthetisch hergestellt. Weder Hetterich¹⁶⁶ noch De Wild¹⁶⁷ erwähnen Eisenoxidschwarz als mögliches Schwarzpigment. Wehlte¹⁶⁸ sieht es als künstliches Mineralpigment an. Einen Hinweis auf das natürliche Schwarzpigment Magnetit findet sich bei Schramm/Hering¹⁶⁹ jedoch mit dem Vermerk, dass es offenbar wohl nicht als Pigment verwendet wurde. Es wird als Mineral schon in römischer Zeit erwähnt¹⁷⁰.

Eisenoxidschwarz dient in Ostasien jedoch zur Einfärbung von Urushi-Lack.

¹⁶⁵ SCHRAMM/HERING 1988, S. 164, Nachweis von Eisen als Eisen (III)-thiocyanat.

¹⁶⁶ HETTERICH 1931

¹⁶⁷ DE WILD 1931

¹⁶⁸ WEHLTE 1985, S. 197

¹⁶⁹ SCHRAMM/HERING 1988, S. 72

¹⁷⁰ Freundliche mündliche Mitteilung von Prof. Dr. R. Fuchs, Januar 2006

7.4.8 Inkarnat

Keiner Gruppe an Farbmitteln lässt sich das Inkarnat der Person auf der Probe 1 zuordnen. Der Inkarnat-Farbtone chs 11 und 12 sowie chs 80 – 82 zeigen eine deutliche Ähnlichkeit der Spektren. (Siehe Abb. 7.4.27). Diese weisen typische Anzeichen (mehrere Bandenansätze) eines Mehrkomponenten-Systems auf, das unterschiedlich stark ausgeprägt und in verschiedenen Bereichen des Spektrums auffindbar ist. Aufgrund der Bandenverteilung sind ein rote, eine blaue sowie eine aufhellende Komponente zu erwarten.

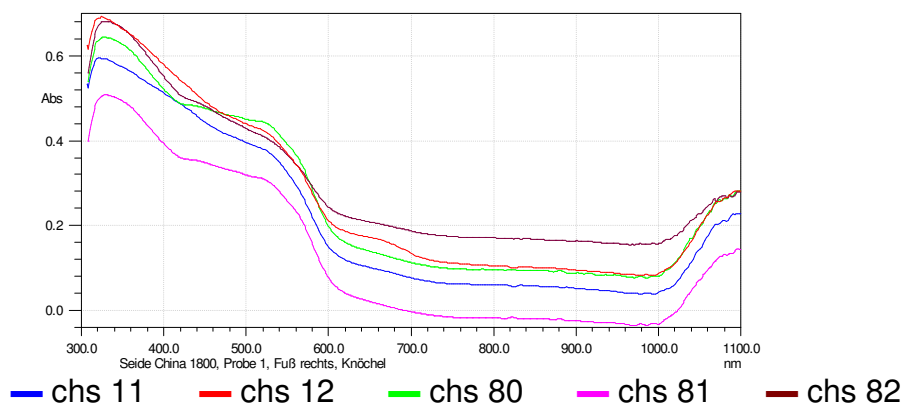


Abb. 7.4.27: Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher Farbmittel der Inkarnat-Gruppe in unnormierter Darstellung.

Augenscheinlich überwiegt der Rot-Anteil in der Probe, gefolgt von geringen Spuren eines blauen Zuschlages. Da es sich um ein Mehrkomponenten-System handelt, werden die Algorithmen SD und SDD zum Datenvergleich verwendet. Hierbei wird in den Datenbanken roter Farbmittel Rotocker mit 72,01 % favorisiert. Durch den Vergleich der 1. Ableitungen zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit der Spektren. (Abb. 7.4.28, roter und grüner Graph). Teilbereiche des Rotocker-Spektrums sind in der Probe chs 12 eindeutig erkennbar.

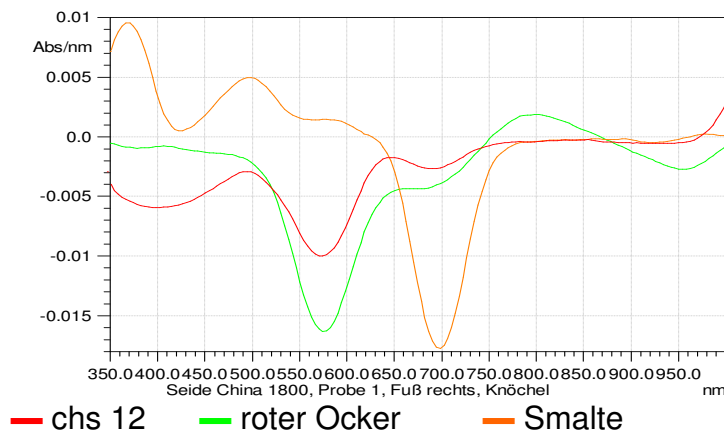


Abb. 7.4.28: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 12 mit Proben von Rotocker und Smalte aus einer Datenbank. Darstellung der 1. Ableitung.

Das Spektrum wird nun erneut mit den zuvor verwendeten Suchalgorithmen in den Datenbanken blauer Farbmittel verglichen. Dabei werden die zuvor ermittelten blauen Farbmittel Azurit und Indigo gegenüber der Smalte rechnerisch favorisiert. Ein visueller Abgleich in der 1. Ableitung zeigt jedoch deutliche Bestandteile des Smalte-Spektrums in der Inkarnat-Ausmischung, sodass hier Smalte als blaue Komponente angesehen werden kann (Abb. 7.4.28, roter und orangefarbiger Graph).

Zur Ermittlung der weißen Komponente werden die Spektren chs 80-82 mit der entsprechenden Datenbank weißer Farbmittel mit den zuvor beschriebenen Suchalgorithmen verglichen. Die Korrelation mit Kaolin/Chinaclay ist für eine Mischkomponente mit 97,57% ungewöhnlich hoch. Spuren des bei anderen Weißausmischungen gefundenen Bleiweißes sind weder in der 1. noch in der 2. Ableitung ersichtlich. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um „nicht geschöntes“ Kaolin als Malmittel handelt (Abb. 7.4.29).

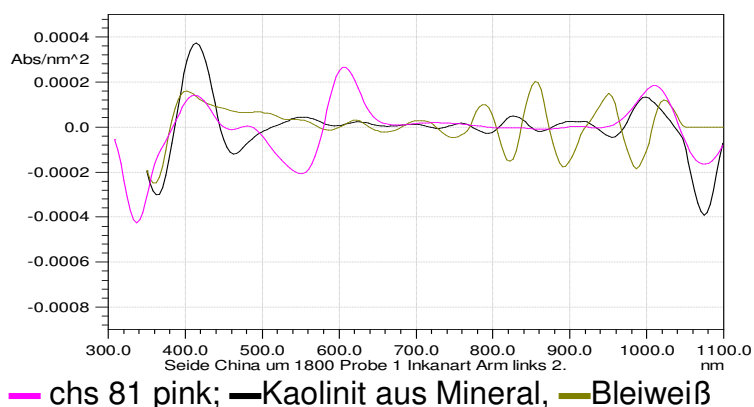


Abb. 7.4.29: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 81 und Proben aus mineralischen Kaolinit und Bleiweiß, Darstellung der 2. Ableitung.

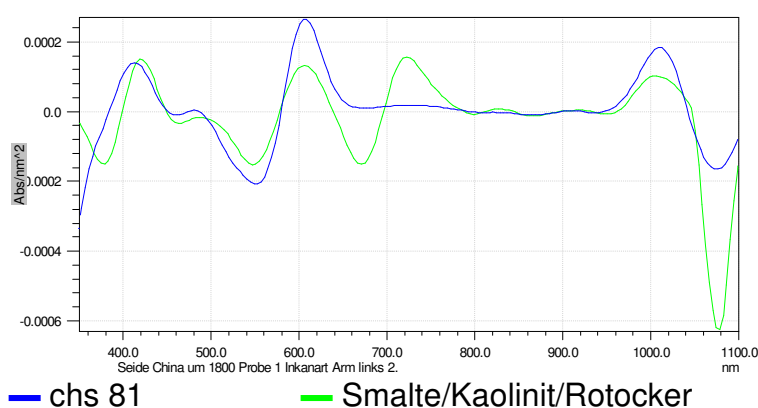


Abb. 7.4.30 Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 81 und einem Mittelwertspektrum der rechnerisch ermittelten Komponenten Smalte, Kaolinit und Rotocker.

Die Ergebnisse werden durch mikrochemische Nachweise auf Eisen und- nach vorbereitenden Aufschluss – auf Kobalt untermauert¹⁷¹.

Bei der Inkarnat-Ausmischung handelt es sich somit um ein Drei-Komponenten-System aus Kaolin, Rotocker und Smalte. Es zeigt sich bei der Auswertung von Mehrkomponentensystemen, dass Einzelkomponenten mit stark ausgeprägten Absorptionen ein Spektrum dominieren können, obwohl diese Komponente anteilmäßig nicht überwiegt, wie im Fall des Rotockers. Die erprobten Suchalgorithmen treffen bei Mehrkomponentensystemen eine sinnvolle Vorauswahl, die sich im visuellen Vergleich der Spektren meist bestätigen. Die mathematische Ähnlichkeit muss jedoch, wie es sich bei der Komponente

¹⁷¹ SCHRAMM/HERING 1988, S. 164, Nachweis von Eisen, S. 167, Nachweis von Kobalt mit Rubeanwasserstoffsäure

Smalte zeigt, nicht in jedem Fall zutreffen. Hier ist eine visuelle Abmusterung und die damit verbundene logische Verknüpfung durch den Ausführenden unumgänglich, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Wie die Abbildung 7.4.30 zeigt, ist die in Kapitel 3.6 vorgeschlagene mathematische Überprüfung einer Mehrkomponenten-Analyse hilfreich.

Farbe	Farbmittel	Bestätigt durch
Weiß	Bleiweiß Kaolin Bleiweiß + Kaolin	XRD, mikrochemisch mikrochemisch durch Aluminium-Nachweis mikrochemisch durch Aluminium-und Bleinachweis
Schwarz	Eisenoxidschwarz	mikrochemisch durch Eisennachweis
Grün	Grüne Erde Malachit	mikrochemisch durch Eisennachweis XRD
Blau	Azurit Indigo Smalte	Kupfer mikrochemisch mikrochemisch durch Reduktion mikrochemisch Cobalt nach Aufschluß
Rot	Zinnober Eisenoxid-rot Rotocker Lac Dye	XRD XRD, mikrochemisch XRD, mikrochemisch mikrochemisch
Braun	brauner Ocker Eisenoxid-braun	XRD
Henna	Henna	HPLC
Inkarnat	Rotocker + Smalte + Kaolin	mikrochemisch durch Eisen- und Kobalt-Nachweis

Abb. 7.4.31: Zusammenstellung der Ergebnisse im Überblick

7.4.9 Zusammenfassung der Auswertung der Messergebnisse

Das ausgewählte Kunstwerk zeigt eine durchschnittliche Bandbreite unterschiedlicher Malmaterialien (Abb. 7.4.31). Diese sind in der Auswahl und dem Umfang von 15 unterschiedlichen Farbmitteln mit Farbpaletten europäischer Maler vergleichbar. Kaolin als weißes Farbmittel ist in Europa kaum anzutreffen, da es mit den hier üblichen Öl- oder Harzbindemitteln unbefriedigende Deckkraft bewirkt. Eine Mischung von Kaolin und Bleiweiß ergibt jedoch in Wasserfarben oder in der Tempera-Malerei, gerade bei lasierendem Auftrag, gute Ergebnisse und ist dadurch ein preiswertes Malmaterial.

Indigo als nachgewiesenes blaues Farbmittel wird in der europäischen Malerei bei De Wild¹⁷² und Hetterich¹⁷³ aufgeführt. Da *Indigofera*- und *Isatis*-Arten weltweit vorkommen, ist seine Verwendung als Farbmittel gut vorstellbar. Henna als Farbstoff auf einem nicht näher bestimmten Substrat erscheint eher ungewöhnlich, da der Farbstoff Lawson aufwendig gewonnen werden muss, um farbintensive, lichtstabile Töne zu erzielen.

Eisenoxid-rot (Rotocker) in Kombination mit Smalte ergibt eine unerwartete Violett-Tönung, die sich durch Zuschlag von Weiß bis zu einem zarten Rosa aufhellen lässt. Diese Art der violetten Farbintensivierung scheint in Europa weitgehend unbekannt zu sein.

Lac Dye dient als violetter Zuschlag zur Nuancierung einer rosa-roten Schattierung. Da dieser Zuschlag singulär auftritt und das Farbmittel ungleichmäßig verteilt vorliegt, kann über die weitere Verwendung keine Aussage getroffen werden.

Die Verwendung von Rotocker und Zinnober ist sehr sparsam. Sie dienen der Akzentuierung. Der Rotocker ist farbstark und offenbar feinst vermahlen, da er sich lasierend auftragen lässt. Eine Kombination aus Rotocker und Zinnober erscheint aus Kostengründen durchaus plausibel.

¹⁷² DE WILD 1931, Tabelle Anhang

¹⁷³ HETTERICH 1931 S. 53 Tabelle

Als grüne Farbmittel sind Grüne Erden und Malachit nachweisbar. Beide kommen mineralisch vor und könnten als „Berggrün“ zusammengefasst werden. Sie lassen sich hier jedoch eindeutig differenzieren und werden aufgrund ihrer Farbnuancen bewusst eingesetzt.

Braune Ocker sind in unterschiedlichen Farbtönen vorhanden. Sie sind ebenfalls sehr fein gemahlen und können so von deckend bis lasierend aufgetragen werden.

Als schwarzes Farbmittel aus China wäre die klassische Rußtusche zu erwarten. Diese findet jedoch zu Gunsten eines Eisenoxidschwarz keine Verwendung. Dieses Material mineralischen Ursprungs findet in der europäischen Malerei offenbar keine Verwendung bzw. ist bisher nicht nachgewiesen worden. Es kommt jedoch als schwärzender Bestandteil in Urushi-Lacken sowohl in China als auch in Japan vor.

Wie gezeigt, ist es möglich mittels mobiler UV-VIS-Spektroskopie in diffuser Reflexion die vorgefundenen Farbmittel eindeutig und weitgehend vollständig zu identifizieren. Hilfreich hierzu ist die Nutzung von Bibliotheksdatenbanken sowie unterschiedlichen Suchstrategien. Werden die Farbmittel ohne weitere Zusätze verwendet, sind die Ergebnisse meist mit sehr hohen Korrelationsfaktoren abgesichert, vorausgesetzt, ein ähnlicher Datensatz befindet sich in der Datenbank. Trotz einer größeren Bandbreite an Variationen durch Verunreinigungen, Mischkristallisationen, oder Oberflächeneffekten wie Streuung oder Beugung sind die charakteristischen Merkmale einer Verbindung dominant nachweisbar.

Die verwendeten Suchalgorithmen für Mehrkomponentensysteme „Differenzen des kleinsten Fehlerquadrates“ und „Differenzen der ersten Ableitung“ ermöglichen eine gezielte Ermittlung möglicher Komponenten. Hier ist jedoch eine visuelle Abmusterung unter Zuhilfenahme mathematischer Verfahren zur Überprüfung der Ergebnisse notwendig. Letztlich entscheidet die auswertende Person über das Ergebnis. Durch diese Strategien lassen sich die hier

verwendeten Pigmentmischungen mit zwei und drei Komponenten mit einem geringen Restrisiko identifizieren.

Pflanzenfarbstoffe wie Indigo oder Henna konnten ebenso identifiziert werden. Dabei sind chromophore Systeme ohne Anbindungskomponenten wie beim Indigo wenig problematisch. Sind Farbvariationen eines Farbstoffes durch verschiedene Substituenten bzw. Substrate möglich, sind zur Identifizierung des Farbstoffes Vergleichsspektren unterschiedlicher Anbindung hilfreich. Bei der Erstellung der entsprechenden Datenbanken ist auf eine eindeutige Quellenlage zu achten. Chromophore Systeme neigen zudem verstärkt zu thermochromen Effekten.

Erfreulicherweise können alle hier vorgelegten Ergebnisse der UV-VIS-Spektroskopie durch etablierte Verfahren verifiziert und bestätigt werden.

8. Zusammenfassung und Bewertung

Ziel der Studie ist es, ein Verfahren zu erproben, das es ermöglicht, zerstörungsfrei Farbmittel an sensiblen Kunstobjekten zuverlässig zu identifizieren.

Verlässt man den vorgegebenen Pfad einer etablierten Methode in der Analytik, um neue Anwendungen zu erproben, ist es sinnvoll, diese Vorgehensweise im Detail zu reflektieren und die konkreten Auswirkungen bis in die Grenzbereiche abzuklären. Hierzu ist es notwendig, alle Einzelkomponenten und ihre Eigenschaften vor dem Hintergrund der neuen Anforderung zu beleuchten. Im vorliegenden Fall werden sowohl Baukomponenten aus anderen Bereichen der Analytik wie Spektrometer für die HPLC oder Lichtleiter, als auch Software aus dem Bereich der Infrarot-Spektroskopie miteinander verbunden. Für die Auswertung der Messergebnisse wird bewusst der Weg der klassischen Farbmessung, die Farbmetrik, verlassen. Von besonderem Interesse sind hier die Auswirkungen der Abweichung von der Norm auf die Messergebnisse, da die Einhaltung der Normen an Kunstobjekten nicht erfüllbar sind. An einem Fallbeispiel soll zudem die Tauglichkeit der Neukonzipierung erprobt und die

Ergebnisse verifiziert und verglichen werden. Zusammenfassend ergeben sich folgende Aussagen:

Spektrometer

Die eingesetzten Diodenarray-Spektrometer sind in ihrem Wellenlängenbereich zwischen 300-1100 nm bei einer Auflösung von < 1 nm ausreichend genau, um auch feine Unterschiede bei den Messungen zu registrieren. Durch ihre kompakte Bauweise sind sie unempfindlich gegen mechanische oder temperaturbedingte Belastungen. Hier entfällt eine sonst aufwendige Eichung, sie sind selbst über lange Messzeiten hinweg sehr leistungsstabil. Je nach Art und Energie der Lichtquelle sind ausgesprochen kurze Messzeiten von wenigen Millisekunden möglich, was zusätzlich dem Objektschutz zugute kommt. Die kurzen Messzeiten eignen sich zudem zur Beobachtung von Reaktionskinetiken. Das eingesetzte Gerät ist herkömmlichen Mehrbereichsspektrometern deutlich überlegen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dieses Gerät an beliebigem Orte betreiben zu können. Nachteilig ist das relativ hohe Gewicht und die baubedingte Größe.

Lichtquelle

Da Wechselwirkungen von Licht und Materie nur auftreten können, wenn die Anregungsbedingungen gegeben sind, können unterschiedliche Lichtquellen eingesetzt werden, die den jeweiligen Spektralbereich, der untersucht werden soll, optimal mit Energie beliefern. Die Lichtquelle muss somit nicht einer genormten Spektralverteilung folgen. Durch mathematische Aufbereitungen der Messergebnisse lassen sich lichtquellenbedingte Intensitätsunterschiede ausgleichen, wodurch die gewonnenen Spektren aus unterschiedlichen Lichtquellen vollständig vergleichbar, wenn auch nicht quantifizierbar sind. Eine farbmetrische Vergleichbarkeit der Messergebnisse aus unterschiedlichen Lichtverhältnissen ist jedoch nicht möglich. Wichtig ist, dass die Lichtquelle ein kontinuierliches Spektrum über einen langen Zeitraum liefert, um zusätzliche Arbeitsschritte des Geräteabgleiches wie die Aufnahmen von Dunkelstrom und Referenzspektrum in längeren Zeitintervallen zu ermöglichen.

Lichtleiter

Der Einsatz von Glasfaser-Lichtleitern ermöglicht in ideale Weise die Mobilität zwischen Messtechnik und Anwendung am Objekt. Die Fasern müssen in ihren Transmissionseigenschaften auf die zu nutzenden Wellenlängen und Energiebereiche abgestimmt sein. Um möglichst wenig Artefakte durch die Geometrien der Totalreflexion innerhalb der Fasern zu erhalten, sind Lichtleiter mit möglichst wenig Einzelfasern zu bevorzugen. Da jede Faser innerhalb eines Faserbündels unterschiedliche Radien aufweisen kann, ergeben sich in der Summe vermehrt Phasenverschiebungen und somit spektrale Beeinträchtigungen. Auch sollten die von den Herstellern angegebenen Krümmungsradien in der Anwendung nicht unterschritten werden, da die Gefahr der mechanischen Überbelastung gegeben ist. Darüber hinaus treten dann vermehrt diffraktionsbedingte Verzerrungen im gemessenen Spektrum auf. Durch Solarisierung können Glasfasern in ihrer Transmissionsfähigkeit beeinträchtigt werden. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn für den gewünschten Wellenlängenbereich ungeeignete Glasfasern verwendet werden. Die Dämpfung der verwendeten Glasfasern ist sehr gering und im vorliegenden Fall zu vernachlässigen.

Messgeometrie

Der Einsatz der 45/0° Geometrie zur Messung auf der Oberfläche hat sich als erfolgreich für nahezu alle Messanforderungen herausgestellt. Die Unterdrückung des Oberflächenglanzes ist vollständig. Die Anforderungen an die Kubelka-Munk-Theorie werden mit dieser Geometrie, durch die Messfeldgröße (1,5mm²) und die statistisch relevante Verteilung erfüllt. In dieser Anordnung sind Farbigkeiten von Metallen und Interferenzfarben nicht messbar, da diese sehr stark vom Messwinkel und der eingestrahnten Wellenlänge abhängig sind. Winkel-Abweichungen von der vorgegebenen Messgeometrie sind in gewissem Rahmen möglich und beeinträchtigen die qualitative Aussage der Spektren nur in geringem Ausmaß. Als tolerabel sind Abweichungen von +/- 10-15° anzusehen. Eine Spektralverschiebung ist in diesem Winkelbereich nicht zu erwarten. Quantitativ oder farbmessend sind die Spektren jedoch nicht bewertbar. Goniometer mit variablen Messwinkeln sind zur Ermittlung optimaler Messgeometrien z.B. für die Ermittlung von

Metallfarben oder bei Korngrößenbedingten Messabweichungen eine hilfreiche Ergänzung. Lichtleiter in einer offenen Anordnung ohne einen abschirmenden Messkopf können prinzipiell verwendet werden. Hier ist jedoch das Streulicht bei der Einmessung des Referenzspektrums zu berücksichtigen. Das Streulicht sollte in der Intensität erheblich unter der Anregungslichtquelle liegen.

Oberflächenrauigkeit

Unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten führen zu Veränderungen des Streukoeffizienten. Mit einer Zunahme der Oberflächenrauigkeit steigt die Verschattung auf der Fläche. Es stehen für die Messung weniger Photonen zur Verfügung, die messbare Ergebnisse produzieren können. Die gewonnenen Spektren sind qualitativ vergleichbar. Die Ergebnisse sind hinsichtlich der Intensität nicht quantitativ verwertbar und lassen sich in der Regel nicht reproduzieren. Farbmatisch ist ein Vergleich oder eine Bewertung nicht möglich. Für die Identifizierung von Farbmitteln ist die Rauigkeit der Oberfläche jedoch nicht relevant.

Korngröße

Ein Sonderfall bei der Messung ergibt sich jedoch, wenn die Korngrößen der Farbmittel extrem klein sind und sich dem Bereich der zur Messung verwendeten Wellenlängen oder geraden vielfachen hiervon nähert. Hier können Beugungsphänomene zu Verschiebungen im Spektrum führen. Diese können durchaus 10-15 nm betragen und werden durch flache Messwinkel ($< 45^\circ$) befördert. Das Spektrum verschiebt sich in den länger welligen Bereich hinein.

Bindemittel und Überzüge

Bindemittel und Überzüge sind im VIS-Bereich des Lichtes meist transparent oder haben nur eine geringe Eigenfarbigkeit. Sie zeigen aufgrund ihrer Dielektrizitätskonstanten Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich des Spektrums. Die Absorption durch das Bindemittel findet somit meist im UV-Bereich statt und führt nur zu sehr geringen Gesamtabsorptionen im VIS-Bereich. Vergilbte Firnisse filtern einen Teil der zur Messung notwendigen Strahlung ab und schwächen das Gesamtergebnis. Zur Negierung ganzer Spektralbereiche sind ihre Schichtstärken jedoch nur selten in der Lage. Eine

Identifizierung von Farbmitteln bleibt gegeben. Die Gesamtaborption der Bindmittel oder Überzüge ist in der Relation zu denen der Farbmittel sehr gering. Bindemittel oder Überzüge verursachen eine Veränderung der Streukoeffizienten auf der Fläche und hierdurch eine Verschiebung der Helligkeitswerte, was zu einer unterschiedlichen Wahrnehmung als Farbeindruck führt und den Absorptionswert verändert. Die spektrale Verteilung ist jedoch hiervon nahezu nicht berührt.

Unbunte Farbmittel

Weiß- und schwarze Farbmittel erzielen ihre Wirkung durch sehr hohe oder extrem niedrige Streukoeffizienten. Da diese Farbmittel jedoch als dielektrische Systeme mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten müssen, besitzen sie eindeutige Spektren. Weiß- Farbmittel wie Bleiweiß, Titan- oder Zinkweiß haben eindeutig differenzierbare Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich des Spektrums. Schwarze Farbmittel wie Eisenoxidschwarz, oder Kohlenstoffschwarz weisen selektive Banden im Rot- bzw. im nahen Infrarot auf, was sie differenzierbar macht.

Pigmentmischungen

Jedes Farbmittel besitzt eindeutige Bereiche der Energieabsorption. Diese hat unterschiedliche Ursachen wie Elektronenanregung, Chromophore oder Bandlücken. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei unterschiedliche Materialien identische Energiesituationen aufweisen, ist extrem gering. Benachbarte Energieabsorptionen verbreitern zwar das Spektrum, hinterlassen jedoch energiebilanzielle Spuren. Werden bei einer Messung die Wechselwirkung von Licht mit mehreren Farbmitteln detektiert, so zeigt jedes Mittel seinen Absorptionsbereich im Gesamtspektrum. Metamerie-Effekte¹⁷⁴ sind daher bei einer spektralen Auflösung nicht zu erwarten. Liegen die Absorptionsbereiche deutlich auseinander, ist die Identifizierung der Einzelkomponenten problemlos. Sind diese eng benachbart, ist eine Feinauflösung der Spektren zur Differenzierung notwendig. Zweikomponentensysteme lassen sich durch Derivatisierung der Spektren in der überwiegenden Zahl der Fälle differenzieren

¹⁷⁴ Unter Metamerie versteht man den Effekt gleicher Farbwerte, die durch unterschiedliche Komponenten erzeugt werden und sich erst bei unterschiedlichen Lichtarten unterscheiden lassen.

und die Einzelkomponenten identifizieren. Mehrkomponentensysteme bereiten hier größere Probleme.

Farbstoffmischungen lassen sich durch die komplexen Absorptionsvorgänge in chromophoren Systemen schwieriger differenzieren, wenn es sich um Mischungen ähnlicher Molekülstrukturen handelt. Naturfarbstoffe zeigen häufig durch eine Vielzahl von Begleitsubstanzen breitbandige Spektren, die aufwändig aufbereitet werden müssen, um zu eindeutigen Ergebnissen zu führen. Synthetische Farbstoffe sind hier eindeutiger identifizierbar, da sie meist eine prägnante Bandenstruktur zeigen.

Temperaturabhängigkeit

Eine Vielzahl farbiger Verbindungen zeigen Thermochromie-Effekte auf. In Abhängigkeit von der Absorptionsursache sind diese unterschiedlich stark ausgeprägt. Kovalente Bindungen sind unempfindlicher gegenüber Thermochromien als Energiebänder oder chromophore Systeme. Temperaturunterschiede von 10-15°C können deutlich sicht- und messbare Spektralverschiebungen aufzeigen. Es ist daher von Interesse, ähnliche Temperaturen bei der Messung der Proben vorzufinden, wie sie bei der Erstellung der Referenzdaten geherrscht haben. Durch die Vielschichtigkeit unterschiedlicher Energieniveaus, die zu einem Absorptionsvorgang geführt haben, und deren Veränderungen bei Temperaturverschiebungen lässt sich die Richtung der Spektrendrift nicht vorhersagen.

Farbmessung mit Hilfe optischer Systeme

Es ist sinnvoll, optische Systeme differenziert zu betrachten. Stereo-Arbeitsmikroskope und Durchlicht-Auflichtmikroskope unterscheiden sich in ihrem Aufbau deutlich voneinander. Bauart bedingt ergeben sich unterschiedliche Probleme bei der Messung der Spektren.

Stereo-Arbeitsmikroskope sind zur Erlangung eines räumlichen Betrachterbildes mit zwei parallelen Strahlengängen aufgebaut. Meist ist eine große Sammellinse vorgeschaltet. Die vergrößernden Parallelachsen sind außerhalb der optischen Mittelachse angeordnet. Wird mit Hilfe von Prismen seitlich aus einem der beiden Strahlengängen ausgeblendeten Photoausgang das Spektrum aufgenommen, zeigen sich Artefakte durch Achromatismus der

Linsen. Derartige Farbabweichungen sind weder technisch noch rechnerisch korrigierbar. Darüber hinaus nimmt der Lichtverlust mit zunehmender Vergrößerung erhebliche Ausmaße an (>90% von minimaler zu maximaler Vergrößerung). Derartige Messanordnungen sind daher ungeeignet.

Anwendungen am Mikroskop im Durch- oder Auflicht sind prinzipiell möglich und liefern an entsprechenden Mikroskopen sehr gute Ergebnisse. Die Spektren sind mit Makrospektren kompatibel. Die Objektive des Mikroskops müssen jedoch sehr gut achromatisch korrigiert sein, da sonst Artefakte der Achromatismen eine spektrale Auswertung sehr erschweren. Bei Messungen im Auflicht können ausschließlich Hellfeld-Objektive verwendet werden, da die flachen Beleuchtungswinkel von Dunkelfeld-Optiken Beugungsphänomene begünstigen, die ebenfalls die Messergebnisse stark beeinflussen können.

Im Gegensatz zu Anwendungen im Makro-Bereich ist die Verwendung von Polarisatoren an Mikrospektrometern durch die Positionierung der Filter im Strahlengang vergleichsweise einfach. Durch die unterschiedlichen Anregungsbedingungen - S oder P - ergeben sich jedoch Spektren, die nicht mehr kompatibel sind mit Spektren, die ohne Polfilter aufgenommen wurden. Polfilter in Kombination mit Mehrfaser-Lichtleitern und Gitterspektrometer ergeben kaum reproduzierbare, vergleichbare Spektren. Unter speziellen Bedingungen z. B. zur Messung von Interferenzfarbstoffen kann der Einsatz von Polfiltern sinnvoll sein. Diese Applikation erfordert jedoch eine aufwendige Einrichtung aller Parameter.

Anwendungen am Objekt

Das ausgewählte Objekt entstammt einem außereuropäischen Kontext. Die zu erwartende Farbmittel-Palette ist im Detail nicht vorhersehbar. Die mehr als 90 ausgewerteten Spektren zeigen einen Farbkanon von 14 Farbmitteln, wovon 12 mineralischen und 2 organischen Ursprungs sind. Trotz der natürlichen Schwankungsbreite in der Zusammensetzung der Farbmittel lassen sich alle untersuchten Materialien durch die UV-VIS-Spektroskopie eindeutig und mit hohen Korrelationsfaktoren den abgesicherten Referenzmaterialien zuordnen und identifizieren. Dieses ist ebenso bei Mischungen aus zwei und drei Komponenten möglich, erfordert jedoch einen größeren Aufwand an

bewertender Nachbereitung der Messungen. Alle Ergebnisse lassen sich durch etablierte Analyseverfahren wie Röntgendiffraktometrie, Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie oder Mikrochemie bestätigen, was die Anwendungstauglichkeit der Methode untermauert.

Die verwendeten Strategien in der Spektrensuche und Aufbereitung, analog zu denen in der IR-Spektroskopie, erweisen sich als hilfreich und zielführend. Eine Übertragung der Vorgehensweise aus der IR-Spektroskopie in den spektral benachbarten Bereich der UV-VIS-Spektroskopie ist problemlos möglich und erlaubt eine differenzierte Analyse der Messergebnisse.

Vergleich mit anderen, zerstörungsfreien Verfahren

Zerstörungsfreie Analyseverfahren, die direkt am Objekt eingesetzt werden können, verwerten Röntgen- oder Infrarot-Spektren zur Materialidentifizierung. Röntgenbeugungen bzw. Fluoreszenzen eignen sich zur Ermittlung einzelner Elemente innerhalb einer gewissen Bandbreite, wobei leichte Elemente nur sehr aufwändig detektiert werden können. Die Röntgendiffraktometrie ermöglicht, Kristallformen zu identifizieren. Beide Verfahren sind nur für kristalline, überwiegend anorganische Farbmittel geeignet. Neue, anwenderfreundliche Software ermöglicht auch wenig geübten Personen, Pigmente sicher zu identifizieren. Pigmentmischungen sind hier nur über die Einzelementnachweise zu ermitteln. Liegen unterschiedliche Schichten übereinander vor, ist eine sichere Identifizierung nur an Schliffproben möglich, um Überlagerungen zu vermeiden. Ausmischungen mit organischen Materialien wie Ultramarin und Indigo sind nicht identifizierbar. Lediglich die PIXE ermöglicht eine Schichtenmessung durch die Frontfläche zur Elementermittlung in tiefer liegenden Schichten. Hier liegt das Problem in der räumlichen Orientierung der Messstelle.

Infrarotmessungen auf der Fläche im DRIFT-Verfahren sind zur Farbmittelerkennung nur eingeschränkt nutzbar. Es lassen sich zwar Pigmente und Farbstoffe erkennen, jedoch sind Messungen in diffuser Reflexion via Lichtleiter nur bis in den NIR-Bereich zuverlässig. Messungen über Spiegelsysteme haben eine deutlich eingeschränkte Mobilität. Einige Pigmente haben keine diagnostisch verwertbaren Bereich im MIR-Bereich des IR-

Spektrums. Für die IR-Spektroskopie gibt es eine Vielzahl kommerzieller Datenbanken sowie ausgereifte Systeme zum Datenabgleich. Ist eine Probenentnahme möglich, liefert die IR-Spektroskopie sehr gut verwertbare Spektren für die Identifizierung einer Vielzahl von Farbmitteln.

UV-VIS-Spektroskopie

Durch die Vielzahl möglicher Wechselwirkungen, die zu farbigen Erscheinungen führen können und die Möglichkeit, diese differenziert zu messen und energiebilanziell als Absorptionsspektren zu bewerten, ergibt sich ein breites, analytisch nutzbares Anwendungsfeld. Organische wie anorganische Farbmittel lassen sich eindeutig identifizieren. Die Erweiterung des Messbereiches vom nahen UV bis zum NIR ermöglicht die gleichzeitige Detektion einer Reihe von Substanzen wie schwarzen oder weißen Farbmitteln oder auch transparenter Bindemittel und Überzugsmaterialien. Erfreulicherweise überlagern sich die unterschiedlichen Absorptionsphänomene selten, sodass sie differenziert betrachtet werden können. Einige Materialien wie Metalloberflächen oder Interferenzpigmente erfordern durch ihre physikalischen Eigenschaften spezielle Messanordnungen.

Die Messtechnik kann durch Glasfaser-Lichtleiter multifunktional genutzt werden. Die Anbindung an einen Messkopf zur Messung auf einer Fläche wie beispielsweise einem Gemälde ist ebenso möglich wie die Ankopplung an optische Systeme wie Mikroskope.

Bisher wurden vorrangig Remissionsspektren mittels farbmetrischer Systeme zur Farbmittelerkennung eingesetzt. Die Auswertung von Absorptionsspektren ermöglicht die Anwendung einer Vielzahl mathematischer Auswertungs- und Suchverfahren, die die bisherigen Schwachstellen der farbmetrischen Auswertung beheben und darüber hinaus zu ähnlich präzisen Aussagen wie in der Auswertung von IR-Spektren führt.

Vergleicht man die bisher mittels UV-VIS-Spektroskopie gewonnenen Analyseerfolge mit denen der in der IR-Spektroskopie, der Röntgenfluoreszenz – Analyse oder der Röntgendiffraktometrie gewonnenen Erfahrungen, lassen sich bei allen vier Verfahren die zu untersuchenden Materialien mit ca. 90%iger

Sicherheit identifizieren¹⁷⁵. Da jedoch die mobile UV-VIS-Spektroskopie den breitesten Anwendungsbereich abdecken kann, ist sie, da sie völlig zerstörungsfrei arbeitet und kaum geometrischen Beschränkungen unterliegt, selbst bei geringeren Korrelationen mit vorhandenen Vergleichsdaten als vorteilhafter anzusehen. Zudem ist die notwendige Technik im Vergleich zu den vorab aufgeführten Verfahren preiswerter und anwendungsfreundlicher.

Ausblick

Die aufgezeigten Möglichkeiten der Anwendung der mobilen UV-VIS-Spektroskopie werden durch die sich rasch weiterentwickelnden Baukomponenten stetig verbessert. Dieses führt zum einen zu verbesserten optischen Auflösungen und zum andern zu neuen Algorithmen in der Spektrenaufbereitung.

Mehrbereichsspektrometer, die über eines- oder mehrere in der spektralen Auflösung unterschiedlich ausgelegte Beugungsgitter und Diodenarrays verfügen, ermöglichen die Abdeckung eines Gesamtbereiches von 195 – 2150 nm. Geeignete Lichtmischer, die aus unterschiedlichen Lichtquellen einen Anregungsstrahl generieren, stehen zur Verfügung. Ebenso sind die notwendigen Lichtleiter für diese Spezialanwendungen verfügbar. Für die Anwendungen an Kunstobjekten ergeben sich theoretisch die Möglichkeiten, Aussagen über transparente Überzüge und Bindemittel zusätzlich zu denen über die Farbmittel in einer Messung zu erhalten. Dieses würde die Belastungen für das Kunstwerk durch weitere Untersuchungen minimieren.

Wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, können, wie beschrieben, Vorgänge wie Absorption, Reflexion, Autofluoreszenz und Fluoreszenz auftreten, wodurch sehr detaillierte Aussagen über die zu untersuchende Substanz gewonnen werden. Die Probe wird hierzu nacheinander einer Vielzahl monochromer Anregungswellenlängen ausgesetzt, die jeweiligen Spektren detektiert und zu einem 3-D- Spektrum zusammengesetzt (Abb. 9.1). Die sich ergebenden Gesamtspektren sind sehr

¹⁷⁵ Die prozentualen Angaben entstammen nicht repräsentativen Umfragen unter Anwendern der jeweiligen Verfahren. Sie wurden von den Analytikern geschätzt, da keiner der befragten Personen

komplex, sie enthalten die ca. 2000-fache Informationsdichte eines herkömmlichen Spektrums.

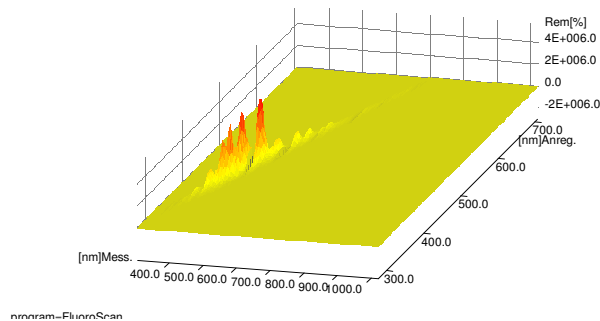


Abb. 9.1: Darstellung eines 3-D-Remissionsspektrums aus monochromatischer Anregung. Die Z-Achse stellt die Anregungswellenlänge dar.

Durch den hohen Informationsgehalt ist die Vergleichbarkeit der Spektren und somit der Datenbankabgleich sehr aufwendig. Hierzu geeignete Software steht derzeit für zivile Anwendungen noch nicht zur Verfügung. Die Möglichkeiten in der Anwendung sind jedoch sehr viel versprechend.

Mit gleicher Versuchsanordnung ist es möglich, Fluoreszenzspektren zu erhalten, die Aussagen zu verwendeten Bindemitteln und Harzen ermöglichen. Dieses ist im Besonderen an Schliffproben möglich, wie die Arbeit von Krug¹⁷⁶ zeigt.

Neue Generationen mathematischer Programme zur Spektrenbearbeitung wie „PANORAMA ©“¹⁷⁷ bieten eine Vielzahl spektralbereichsübergreifender Auswertungshilfen und Bibliothekssuchalgorithmen. Diese Programme ermöglichen die Erprobung und Adaption unterschiedlicher mathematischer Hilfen wie z.B. Filter ohne umständliche Konvertierung der Daten.

Alle Neuerungen sind jedoch kostspielig und Vorversuche setzen einen „guten Willen“ der Hersteller voraus. Dieser war bisher jedoch erfreulicherweise vorhanden, sodass auch künftig neue Anwendungen im Bereich der Restaurierungs- und Konservierungswissenschaften zu erwarten sind.

statistische Erfolgswerte erhebt. Stand 3/2005.

¹⁷⁶ KRUG 2002

¹⁷⁷ LabCognition Analytical Software GmbH & Co KG, Köln

9. Literaturverzeichnis

- AMBERG, M.: FTIR-spektroskopische Ähnlichkeits- und Identitätssuche am Beispiel einer digitalen FTIRS-Bibliothek organischer Pigmente, Dissertation an der Universität Köln, Köln 1995
- ASTM (American Society for Testing and Material) ASTM Standards on Color and Appearance Measurement, Philadelphia 1991
- ATKINS, P. W.: Physikalische Chemie, Weinheim 1990
- BACCI, M.; CUCCI, C.; PICCOLO, M.; RADICAT, B.: Pigment und Farbanalyse an wertvollen Gemälden nun einfacher, in: Newsletter Spektroskopie 2/2004, Carl Zeiss Jena Spektroskopie
- BANWELL, C.N.; MCCASH, E.M.: Molekülspektroskopie, München 1999
- BARZEN, C.: Optimierung eines Fluoreszenz-Immunosensor für den flexiblen Multianalyt-Nachweis, Dissertation Universität Tübingen 2000
- BAYERER, F.: Die Untersuchung von Kunstobjekten mit Hilfe der bildgebenden Spektroskopie, Dissertation Technische Universität München, 1996
- BERNS, R. S., KRUEGER, J., SWICKLIK, M.: Multiple pigment selection for inpainting using visible reflectance spectrophotometry, in: Studies in Conservation, 47 1 2002, S.46-61
- BERGER-SCHUNN, A.: Praktische Farbmessung, 2. Auflage, Göttingen/Zürich 1994
- BERNOTAT, S.: Zerkleinern und Partikelgrößenmesstechnik, Technische Universität Braunschweig [www.imvt.tu-bs.de/files/zerkleinern-PGV.pdf, 21.12.2004]
- BILLMEYER, F.W.JR; SALZMANN, M.: Grundlagen der Farbtechnologie, Göttingen/Zürich 1993
- BÖCKER, J.: Spektroskopie, Würzburg 1997
- BÖHME, W.; HORN, K.; MEISSNER, D.: Einkopplung von Lichtleitern in die konventionelle UV/VIS/NIR – Spektrometer, in: LaborPraxis Juni 1987, S. 628 - 636

BOGUTH, W.: Spektralphotometrie kleiner Objekte mit dem Mikroskop-Photometer von Leitz, Sonderdruck aus: Handbuch de Mikroskopie in der Technik, Bnd. I, Allgemeines Instrumentarium der Durchlicht-Mikroskopie, Gießen 1957

BORSODORF, R.; SCHOLZ, M.: Spektroskopische Methoden (IR, UV, VIS) in der organischen Chemie, Berlin 1989

BOURGUER, P.: Traité d'optique sur la gradatio de la lumière, Paris 1760

BREUER, H.; BREUER, R.: Atlas zur Physik, München 1987/88

BROCKES, A.; STROCKA, D.; BERGER-SCHUNN, A.: Farbmessung in der Textilindustrie, i: Mitteilung für die Farbstoffverarbeitende Industrie, 24 Jahrg. 1986

BUCHBINDER, A.: Zur Theorie der Ulbrichtschen Kugel, in: Zeitschrift für technische Physik, 1931/3 S.164-167

CARL ZEISS JENA GmbH: MMS – Monolithische Miniatur-Spektrometer – Spektralsensorik von Carl Zeiss, Produktinformationsblatt der Fa. Carl Zeiss Jena GmbH, Jena 2004

CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) Colorimetry, 2nd Edition, Wien 1986,

DEMTRÖDER, W.: Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper, Berlin, New York Tokio 2000

DENKER, A.: Zerstörungsfreie Analyse mit PIXE, Klassifizierung von Metallen und Pigmenten, in: RESTAURO 6/2004, S. 390-393

DERRICK, M.; STULIK, D.; LANDRY, J. M.: Infrared Spektroskopie in Conservation Science, Los Angeles 1999

DE WILD, M.: Naturwissenschaftliche Gemäldeuntersuchung, München 1931

EBEL, S., MÜCK, W., WERNER-BUSSE, A.: Numerische Kenngrößen zur Spektrenbibliothekssuche für HPLC/UV-Datenbanken, in: Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie (1987) 327, S.794-797

EBEL, S., MÜCK, W.: Algorithmen zum automatischen Vergleich von Spektren in der HPLC/UV-Kopplung – Spektrennormierung, in: Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie (1988) 331, S. 351-358

EBEL, S.: Algorithmen zum direkten Spektrenvergleich, in: Würzburger Skripten zur Analytik, Validierung: Spektrometrische Analyseverfahren, Korr. Nachdruck, Würzburg 1995

FELMY, W.; KURTZ, H.: Spektroskopie, Stuttgart 1976

FRÖHLICH, TH.: Anwendung kombinierter Korrelationskoeffizienten bei der computergestützten IR-spektroskopischen Identitäts- und Ähnlichkeitssuche von Multikomponentensystemen, Dissertation Universität Köln 1992

FUCHS, R. : s. v. Farbempfinden, Farbmeterik, in: Lexikon des gesamten Buchwesens ² Bd. II.15, Stuttgart 1989, S. 550, S. 552

FUCHS, R., OLTROGGE, D.: Das Auge des Restaurators und das Auge des Naturwissenschaftlers. Untersuchungen an einer Stuttgarter Handschrift, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 4.1 1990, S. 90-106

FUCHS, R.: Schädlingsbekämpfung an befallenem Schrift- und Archivgut: Vergleich alter und neuer Verfahren- Moderne Untersuchungen zur Veränderung der Molekülstruktur, in: Dem Zahn der Zeit entrissen, Neue Forschungen und Verfahren zur Schädlingsbekämpfung im Museum. Tagungsband zur gleichnamigen Tagung 9 – 10. 10. 1995 Dortmund, Köln 1997

GARDNER, H.: Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Laquers and Colors, 10th Ed. Gardner Laboratory Bethesda, Maryland 1946

GAUGLITZ, G.: Kleines Lexikon UV/VIS-Spektroskopie, in: Parat Jahrbuch Pharma Labor. (Hrsg.): S. Ebel VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988

GAUGLITZ, G: Praktische Spektroskopie, Werkhefte der Universität Tübingen, Tübingen 1983

GIOVANELLI, R. G.: Optical Acta. 2, S. 153, 1955

GORE, M. G. (Hrsg.): Spectrophotometry and Spektrofluoremetry: A Practical Approach, Oxford 2000

GOTTWALD, W.; HEINRICH, K.H.: UV/VIS-Spektroskopie für Anwender, Weilheim 1998

GRÄFF, W: Die Kunstwissenschaften und die Farbe, in: Die Farbe 30; 1922/350, S.381-400

GRAEWE, H., SOHR, E.: Atomphysik in exemplarischer Darstellung , Köln 1975

HECHT, E.: Optik, 3. Aufl. München, Wien 2001

HECHT, E.: Optik, 4. Aufl. München, Wien 2005

HEERMANN, P.: Koloristische und textilchemische Untersuchungen, Berlin 1903

HEIDECHE, G., KROPF, J., STOCK, G.: Quantitative Derivatphotometrie an digitalisierten Spektren, in: Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie (1983) 316, S. 405-408

HEILING, T.: Spektrenvergleiche in der UV-Spektroskopie, Dissertation an der Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg 1995

HEINE, H.; KUNZE, W.: Umweltanalytik mit Spektroskopie und Chromatographie, Weilheim 1994

HEISTER, H.: Experimentelle Untersuchung zur Horizontalrefraktion im Tunnelbau [<http://geodaesie.uibk.ac.at/vortrag/heister.html>.1996, 29.04.03]

HEROLD, M.: Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre Charakterisierung durch Ellipsometrie. Dissertation Universität Tübingen, Tübingen 2001

HETTERICH, H.: Zum Stand und zur künftigen Entwicklung der mikrochemischen Bilduntersuchung. Dissertation München 1931

J&M GmbH, Robert-Bosch-Str. 83, 73431 Ahlen: SPECTRALYS – Handbuch, Ahlen 1997

JOHNSTON-FELLER, R.: Color Science in the Examination of Museum Objects, Nondestructive Procedures. Los Angeles 2001

KAHAN, G.: Einsteins Relativitätstheorie, 7. Auflage Köln 1994

- KALVIUS, G. M.: Physik IV: Atome, Moleküle, Kerne und Wärmestatistik, München 1999
- KLEIN, K.-F.: Fasern für den Einsatz in der UV- und laserinduzierten Analytik, in: Preprint der Abschlusspräsentation der Verbundforschung in der Mikrosystemforschung „LIFDET“, Ludwigsburg 24.09.99
- KOHSUPT, B.: Praxiswissen, Chemie für Techniker und Ingenieure, 5. Auflage, Braunschweig/Wiesbaden 1996
- KORTÜM, G.: Reflexionsspektroskopie, Berlin, Heidelberg, New York 1969
- KRUG, S.: Analyse von Bindemittelgruppen mittels 2-dimensionaler Fluoreszenzspektroskopie, unveröffentlichte Diplomarbeit an der Technischen Universität München, 2002
- KUBELKA, P.; MUNK, F.: Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, in: Zeitschrift für technische Physik, 1931 /11a, S. 593-601
- LABCONTROL: Spectacle, Programmhandbuch der LabControl, Köln 1999
- LAMBERT, J. H.: Photometrica, Augsburg 1760
- LANGER, B.: Die Möbel der Schlösser Nymphenburg und Schleißheim, München, London, New York 2000
- MANNKOPF, R.; FRIEDE, G.: Grundlagen und Methoden der chemischen Emissionsspektralanalyse, Weinheim 1975
- MAYER-KUCKUK, T.: Atomphysik, Stuttgart 1997
- MELLON, M. G. (Hrsg): Analytical Absorption Spectroscopy, Absorptimetry and Colorimetry, New York, London 1960
- MOENKE, H., MOENKE-BLANKENBURG, L.: Optische Bestimmungsverfahren und Geräte für Mineralogen und Chemiker, Leipzig 1965
- MONTEIRO, A.: Untersuchung von Malmaterialien nach cryogener Behandlung, unveröffentlichte Diplomarbeit an der Fachhochschule Hildesheim / Holzminden / Göttingen, SS 2001
- MUNSELL, A. H.: A Color Notation, Boston 1905
- MUNSELL, A. H.: Atlas of the Munsell Color System, Malden 1915

MUSIOL, G.; REBALL, S.: Effekte der Physik und ihre Anwendungen, Verl. Harri Deutsch 1990

NASSAU, K.: The Physics and Chemistry of Color, New York 1983

NASSAU, K.: Color for Science, Art and Technology, Amsterdam, Lausanne, New York 1998

NASSAU, KURT: The Physics and Chemistry of Color, 2. Aufl. New York, Chichester, Weinheim 2001

NASSE, H.: Artefakte in der Mikro-Spektralphotometrie an Textilfasern, Vortrag Deutsches Fasersymposium, Fulda Nov. 1998, unveröffentlichtes Manuskript, mit Genehmigung der Carl Zeiss Mikroskopsysteme Oberkochen

NAUMANN; SCHRÖDER: Bauelemente der Optik. Taschenbuch der technischen Optik, München / Wien 1992

NAUMER, H.; HELLER, W.: Untersuchungsmethoden in der Chemie, Stuttgart 1997

NEWTON, I.: Optics, 1730, Reprint New York 1952

OSTWALD, W.: Der Farbenatlas, Leipzig 1921

OSTWALD, W.: Farbkunde, Leipzig 1923

OSTWALD, W.: Der Farbkörper, Leipzig 1926

OWEN, T.: Grundlagen der modernen UV-VIS-Spektroskopie, in: Hewlett-Packert Publikation (Hg) BR Deutschland 1997

PÉREZ, J.-P.: Optik, Heidelberg, Berlin, Oxford 1996

PERKAMPFUS, H.: UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen, Berlin 1986

PESE, H.: Grundsätzliches über das Farbmessverfahren von L. Bloch, in: Zeitschrift für technische Physik, 1931 Nr.9, S.419- 424

PIENING, H.: VIS-Spektroskopie. Eine neue, zerstörungsfreie Untersuchung eingefärbter Intarsien- und Marketeriehölzer an zwei Roentgenmöbeln der Münchner Residenz, in: Bayerische Schlösser- bewahren und erforschen, Bayerische Verwaltung der staatlichen Schlösser, Gärten und Seen (Hrsg.), München 1996

- REICHE, I.: Synchrotron-induzierte Röntgenfluoreszenzanalyse, Untersuchungen an Renaissance-Zeichnungen und indischen Miniaturen, in: RESTAURO 6/2004, S. 378-384
- RICHTER, M.: Einführung in die Farbmeterik, 2. Auflage, Berlin 1981
- RÖMPP: Chemie Lexikon, 5. Auflage, Stuttgart, New York 1995
- RÖSCH, S.: Der Spektralintegrator, ein Hilfsapparat zur Farbenberechnung aus dem Spektrum, in: Zeitschrift für technische Physik, 1931 Nr.9, S.411- 418
- SAVITZKY, A.; GOLAY, M.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Square Procedures. Analytical Chemistry 36 (1964) S. 1627
- SCHIEWECK, A.: Untersuchung der Auswirkungen cryogener Temperaturen auf Malschichten gefasster Holzobjekte. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Fachhochschule Hildesheim / Holzminden / Göttingen 2004
- SCHMIDT, W.: Optische Spektroskopie, Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker, Weinheim 2000
- SCHRAMM, H.-P.; HERING, B.: Malmittel und ihre Identifizierung, Berlin/DDR 1988
- SCHULZE, W.: Farblehre und Farbmessung, 3. Auflage, Berlin 1975
- SCHWARZ, A.: Zur Anwendung der Ostwaldschen Farbenlehre in der Textilindustrie, in: Phänomen Farbe, Magazin für die Farbe, Dresden, Großbothen, Düsseldorf 2003
- SCHWARZ, R.; PIENING, H.: VIS-Spektroskopie zur Farbanalyse, in : RESTAURO 7/2001
- SCHWEDER, O.; HÖHNE, G.; RACKE, H.: Optische Spektroskopie, Vortrag im Rahmen des Fortgeschrittenen Seminars Anorganische Chemie, Hannover 2.12.1998 [http://h2o.aci.uni-hannover.de/download/AC_F/C/ACFVORT.DOC, 25.5.04]
- SCHWEPPE, H. : Handbuch der Naturfarbstoffe, Landsberg/Lech 1992
- SLOANE, P.: Primary Sources. Selected writings on Color from Aristoteles to Albers. New York 1991

- STANIFORTH, S.: Retouching and colour matching: The restorer and metamerism, in: Studies in Conservation 30, S. 101-111
- STEGE, H.; HAHN, O.; MÜLLER, J.: Die mobile Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse, Neue Möglichkeiten der In-situ-Untersuchung, in: RESTAURO 6/2004, S. 385-389
- STROMER, K. (Hrsg.): Farbsysteme in Kunst und Wissenschaft, Köln 1998
- ULLMANN, F.: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim 1980
- VOGEL, H.: GERTHSEN Physik, 18. Auflage, Berlin/Heidelberg/New York 1995
- WALTHER, T.; WALTER, H.: Was ist Licht?, München 1999
- WEHLTE, K.: Werkstoffe und Techniken der Malerei, 5. Aufl. Ravensburg 1985
- WHITEFILD, R.C.: Spektroskopie in der Chemie, Frankfurt/M. 1971
- WINDMANN, S.: Chemometrische Methoden in der UV / VIS Spektroskopie, Dissertation an der Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg 1990
- WINKELBACH, J.: Erstellung einer UV-VIS-Reflexions-Datenbank und deren Anwendung auf die Farbstoffidentifizierung gefärbter Marketerien an ausgewählten Beispielen des 18. Jahrhunderts, unveröffentlichte Diplomarbeit an der Fachhochschule Hildesheim / Holzminden WS 1999/2000
- WITTMANN, S.: Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit von Punkt für Punkt und Peak-Suchalgorithmen am Beispiel einer digitalisierten FTIR-Datenbank. Dissertation Köln 1999
- WÜLFERT, S.: Der Blick ins Bild – Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten, Ravensburg 1999
- ZAMJONG, A.: Catching the Light; The Entwined History of Light and Mind, New York 1994
- ZINTH, W.; KÖRNER, H.-J.: Physik III, 3. Aufl. München, Wien, 1998

10. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Farbkreis nach Ostwald (a) und Halbschattenphotometer nach Ostwald (b). OSTWAD 1921, Archiv der Ostwald-Stiftung, Großbothen

Abb. 3.1: Die Quantenzahlen eines Atoms

Abb. 3.2: Das elektromagnetische Spektrum der Photonen. Hecht 2005, S. 129

Abb. 3.3: Elektromagnetische Welle. KAHAN 1994, S. 20

Abb. 3.4: Teilchen- und Welleneigenschaften von Photonen und Teilchen. ZINTH/KÖRNER 1998, S. 265

Abb. 3.5: Emissionsspektrum einer Xenon-Lichtquelle als integrierter Graph (Glättung über die Datenpunkte) und als Darstellung der Einzelimpuls-Linien. X-Achse = Wellenlänge; Y-Achse = Counts.

Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Frequenzverlaufs des Brechungsindex. Die schraffierten Bereiche zeigen anormale Dispersion in der Nähe der Resonanzfrequenz. In diesen Bereichen tritt gleichzeitig Absorption auf. ZINTH/KÖRNER 1998, S. 23.

Abb. 3.7: Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Wellenlänge λ (a) am Beispiel unterschiedlicher Glasmedien und der Temperatur (b) bei vorgegebener Wellenlänge von 589 nm und Wasser als Medium. a HECHT 2005, S. 127.

Abb. 3.8: Ebene Wellen treffen auf ein transparentes Medium. Das einfallende Licht wird teils reflektiert, teils gebrochen. HECHT 2001, S. 153.

Abb. 3.9: Innere und äußere Effekte eines Lichtstrahles beim Durchgang durch ein transparentes Medium.

Abb. 3. 10: Auswirkungen unterschiedlicher Energiebereiche des elektromagnetischen Spektrums auf Materie. BANWELL/MCCASH 1999, S. 7.

Abb. 3.11: Wellenlängen, Frequenzen und Energiebeträge des sichtbaren Bereiches des elektromagnetischen Spektrums. Nach HEBBECKER 2003, S. 1.

Abb. 3.12: Energieaufnahme und Abgabe. GOTTWALD/HEINRICH 1998, S. 28.

Abb. 3.13: Übergang von Elektronen durch elektromagnetische Strahlung (a) und Absorptionsbereiche der Strahlung (b). GOTTWALD/HEINRICH 1998, S. 40 (a), 41 (b).

Abb. 3.14: Modell eines Kobalthexachlorids (a) und der Darstellung der Elektronenverteilung in der Pauli-Schreibweise. GOTTWALD/HEINRICH 1998, S: 46 (a) und S. 47 (b).

Abb. 3.15: Ligandenfeld-Farben einiger Chrom- Komponenten. NASSAU 2001, S. 99.

Abb. 3.16: Ausbildung von Energiebändern bei Metallen. NASSAU 2001, S: 160.

Abb. 3.17: Schematische Darstellung unterschiedlicher Messgeometrien. Oben: Gerichtet unter $45/0^\circ$; mitte: Kugelgeometrie unter 8° Neigungswinkel; unten: 45° Rundum-Beleuchtung mit 0° Messleiter. BERGER-SCHUNN 1994, S. 98.

Abb. 3.18: Absorptionsspektrum von Chromoxidhydrat auf einem glatten Gipsträger. Als Lichtquelle dient eine Xenon-Lampe. Die Darstellung des Graphen ist nicht normiert.

Abb. 3.19: Schematische Darstellung von zwei- bzw. drei Schwingungsniveaus für Elektronengrund- und Elektronenanregungsgrundzustände. Die Energieabsorptionen ergeben entsprechende Absorptionslinien im Spektrum. GAUGLITZ 1983, S. 10.

Abb. 3.20: Darstellung eines Jablonski-Termschemas. Dargestellt werden in Form einer „Energieleiter“ Elektronenzustände, die durch Energiezufuhr bzw. Abgabe beeinflusst werden. GAUGLITZ 1983, S. 12.

Abb. 3.21: Graphische Darstellung der 1. Ableitung (a). Abbildung b Zeit das Absorptionsspektrum einer Zinnober-Mennige-Mischung (1:1) als nicht normierte Darstellung (blau) und in der 1. Ableitung, normierte Darstellung (rot). BANWELL/MCCASH 1999 S. 16 (a).

Abb. 3.22: Suchmaske mit unterschiedlichen Suchalgorithmen (a) und Auswahlfenster für die „gewichtete“ Suche in ausgewählten Frequenzbereichen (b). J&M, AAHLEN, SPECTRALYS®

Abb. 3.23: Dargestellt werden in der Abbildung a die Spektren von Titanweiß sowie einer Mischung aus Titanweiß und Zinnober. In der Abbildung b ist zudem der Graph des subtrahierten Spektrums Titanweiß/Zinnober abzüglich Titanweiß dargestellt.

Abb. 5.1: Probekörper für UV-VIS-Versuche: von links nach rechts: Zinnober, Alizarin-Krapplack, Cadmiumgelb, Chromoxidhydrat-grün und Azurit. Von oben nach unten: Oberflächenrauigkeiten grob, rau und glatt.

Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Messanordnung. HOFER 2003, S. 29.

Abb. 5.3: Messkopf mit Lichtleiter.

Abb. 5.4: Arbeitsplatz mit Messgeräten.

Abb. 5.5: Spektrum der verwendeten Halogen- und Xenonlichtquelle

Abb. 5.6: Spektren der Probe Zinnober „glatt“ aufgenommen mit Halogen- und Xenonlicht. Dargestellt werden die unnormierten Spektren (a), die normierten Spektren sowie deren 1. Ableitung (b).

Abb. 5.7: Auswirkungen unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten auf die Proben Azurit. Dargestellt werden die unbearbeiteten Spektren (a) sowie die Spektren in normierter Darstellung und in der 1. Ableitung, normiert. (b).

Abb. 5.8: Das dargestellte Goniometer erlaubt variable Positionen von Licht- und Messlichtleiter. Die Halterungen lassen sich jeweils in den Winkeln 50° bis 0° mit einer Schrittweite von 5° verstellen.

Abb. 5.9: 3-D-Darstellung eines Absorptionsspektrums der Probe Zinnober, glatt, bei sich verflachenden Messwinkeln von $45/0^{\circ}$ zu $45/45^{\circ}$.

Abb. 5.10: Schnitte durch das in Abb. 5.9 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, unnormierte Darstellung.

Abb. 5.11: Schnitte durch das in Abb. 5.9 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, normierte Darstellung.

Abb. 5.12: Schnitte durch das in Abb. 5.9 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 5.13: 3-D-Darstellung eines Absorptionsspektrums der Probe Cadmiumgelb, glatt, bei sich verflachenden Messwinkeln von $45/0^\circ$ zu $45/45^\circ$.

Abb. 5.14: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, normierte Darstellung.

Abb. 5.15: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum an unterschiedlichen Winkelpositionen, Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 5.16: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum, Ausschnitt aus Abb. 5.15 am Nullstellendurchgang der 1. Ableitung.

Abb. 5.17: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum. Die Schnitte zeigen den Intensitätsverlauf des Spektrums bei ausgewählten Wellenlängen in unnormierter Darstellung. Deutlich sichtbar sind die unterschiedlichen Profilverläufe.

Abb. 5.18: Schnitte durch das in Abb. 5.13 dargestellte Spektrum. Die Schnitte stellen den Intensitätsverlauf des Spektrums bei ausgewählten Wellenlängen in normierter Darstellung dar. Es zeigen sich winkelabhängige Scheitelpunkte maximaler Absorption.

Abb. 5.19: Zinnober unterschiedlicher Korngrößen aus Aufschlämmungen gewonnen. Abbildung a stellt die unnormierten Spektren, Abbildung b die 2. Ableitung der Spektren dar.

Abb. 5.20: Mittels eines Goniometers gewonnene 3-D-Absorptionsspektren einer Zinnober-Probe unterschiedlicher Korngröße. Links oben K1, rechts oben K2, links unten K3, rechts unten K4. Die Korngröße nimmt von K1 zu K4 ab.

Abb. 5.21: Goniometrisch gewonnenes Absorptionsspektrum einer Lycopodium-Probe in 3-D-Darstellung (a) und als Topview (b).

Abb. 5.22: Absorptionsspektren von Azurit aus natürlichem Mineral in den Bindemitteln Leinöl, Glutinleim und Vollei (a), sowie Smalte-Pigmente in den Bindemitteln Leinöl und Glutinleim.

Abb. 5.23: Absorptionsspektren von Azurit aus natürlichem Mineral in den Bindemitteln Leinöl, Glutinleim und Vollei (a), sowie Smalte-Pigmente in den Bindemitteln Leinöl und Glutinleim. Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 5.24: Absorptionsspektren unterschiedlicher Bindemittel und Überzüge, normierte Darstellung.

Abb. 5.25: Zusammenstellung der farbmétrischen Werte der Pigmente Smalte und Azurit in unterschiedlichen Bindemitteln.

Abb. 5.26: Absorptionsspektren unterschiedlicher Weißpigmente. Normierte Darstellung (a) und 1. Ableitung (b).

Abb. 5.27: Absorptionsspektren unterschiedlicher Schwarzpigmente in unnormierter (a) und normierter (b) Darstellung.

Abb. 5.28 Absorptionsspektren der Pigmente Zinnober und Mennige sowie einer Mischung beider Komponenten im Verhältnis 1:1 nach Gewicht. Darstellung a: normiert, Darstellung b: 1. Ableitung.

Abb. 5.29: Mischung der Pigmente Titanweiß und Zinnober Abbildung a: normiert, Abbildung b: 1. Ableitung.

Abb. 5.30: Mischung der Pigmente Terra di Siena und Grüne Erde böhmisch sowie des vorab errechneten Graphen beider Pigmente in unnormierte Darstellung (a) sowie der 1. Ableitung (b).

Abb. 5.31: Veränderung der Brechungsindizes bei veränderten Temperaturen am Beispiel Wasser bei einer Wellenlänge von 589 nm.

Abb. 5.32 Messarbeitsplatz

Abb. 5.33 „Black box“

Abb. 5.33: Probetafeln Cadmiumgelb (a) und Zinnober (b) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die jeweils linke Probe ist ca. -50 °C kalt, die rechte Probe ca. 15°C.

Abb. 5.34: Absorptionsspektren der Probe Alizarin-Krapplack während der Erwärmungsphase von -50°C zu ca. 15°C. (Zeit/Temperatur-Diagramm siehe Anhang A 5.34).

Abb. 5.35: Absorptionsspektren der Probe Alizarin-Krapplack bei unterschiedlichen Temperaturen. Abbildung a: unnormierte Schnitte durch das in Abb. 5.34 dargestellte 3-D-Spektrum; b: Darstellung der 2. Ableitung.

Abb. 5.36: Absorptionsspektren der Probe Zinnober während der Abkühlphase von 21 °C zu -6°C (Zeit/Temperatur-Diagramm siehe Anhang A 5.36).

Abb. 5.37: Absorptionsspektren der Probe Zinnober bei unterschiedlichen Temperaturen. Abbildung a: unnormierte Schnitte durch das in Abb. 5.36 dargestellte 3-D-Spektrum; b: Darstellung der 2. Ableitung.

Abb. 6.1: Arbeitsplatz mit Stereomikroskop STEMI 100 (a) und (b) Schnitt durch den Strahlengang eines Stereomikroskops (STEMI 6) der Fa. ZEISS Oberkochen. ZEISS Oberkochen

Abb. 6.2: Blick in den Strahlengang des STEMI 100. Das quadratische Feld im Fadenkreuz entspricht dem Messfeld (0,5 x 0,5 mm). Gut sichtbar sind die Lichtreflexionen am Linsensystem.

Abb. 6.3: 3-D-Darstellung der Spektrenverläufe der Proben Chromoxidhydrat-grün (a) und Zinnober (b) bei zunehmender Vergrößerung von 6- zu 60-fach.

Abb. 6.4: Schnitte durch die 3-D-Spektren von Chromoxidhydrat-grün (a) und Zinnober (b) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Abb. 6.5: Schnitte durch die 3-D-Spektren von Chromoxidhydrat-grün (a) und Zinnober (b) bei unterschiedlichen Vergrößerungen in der 1. Ableitung.

Abb. 6.6: Dargestellt wird das verwendete Mikrospektralphotometer als Systemzusammenstellung (a) und schematisch im Schnitt(b). J&M, Aalen

Abb.: 6.7: Spektren der Probe Zinnober gemessen durch Hellfeld-Objektive einer Objektivklasse bei 10-, 20- und 50-facher Vergrößerung. Darstellung a: unnormierte Absorptionsspektren; b: 1. Ableitung.

Abb. 6.8: Vergleich de Spektren Zinnober bei 20 –facher Vergrößerung, aufgenommen durch Hell- und Dunkelfeld-Objektive. Darstellung a: unnormierte Absorptionsspektren, b: 2. Ableitung.

Abb. 6.9: Vergleich der Spektren einer Zinnober-Probe. Die Spektren wurden makroskopisch ohne Optiken und mikroskopisch durch ein Hellfeldobjektiv mit 20-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Abbildung a zeigt die Absorptionsspektren, b in normierter Form und c in der 1. Ableitung.

Abb. 6.10: Vergleich der Spektren der Probe Azurit. Die Spektren wurden makroskopisch ohne Optiken und mikroskopisch durch ein Hellfeldobjektiv mit 20-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Abbildung a zeigt die normierten Darstellungen, b die 1. Ableitung. Die Bandenverschiebung (blauer Pfeil) ist auf Achromatismen der Optiken zurückzuführen. Die refraktorischen Eigenschaften (roter Pfeil) ergeben eine unscharfe Konturlinie.

Abb. 6.11: Mischprobe Zinnober/Mennige 1:10, mikroskopische Aufnahme. Der abgebildete Rahmen ($2 \times 10 \mu\text{m}$) dokumentiert das Messfeld

Abb. 6.12: Vergleich der Absorptionsspektren der Mischung Mennige Zinnober 10:1 in makroskopischer Messung bei einer 200-fachen Vergrößerung. A: normierte Darstellung; b: in der 1. Ableitung.

Abb. 6.13: Vergleich der Absorptionsspektren der Mischung Mennige Zinnober 4:1 in makroskopischer Messung bei einer 200-fachen Vergrößerung. A: normierte Darstellung; b: in der 1. Ableitung.

Abb. 6.14: Pigmentkörner aus Chromoxishydart-grün auf einer Anhäufung aus Cadmiumgelb, mikroskopische Aufnahme (Messfeldgröße: $2 \times 10 \mu\text{m}$).

Abb. 6.15: : Spektrenvergleich der Pigmentkörner aus Chromoxishydart-grünauf einer Anhäufung aus Cadmiumgelb. A: Absorptionsspektren; b: Darstellung in 1. Ableitung.

Abb. 6.16: Transmissionsspektren einer Faser mit Pleochroismus. Die dargestellten Graphen zeigen das spektroskopische Verhalten der Faser bei unterschiedlicher Orientierung der Polfilter (s und p). NASSE 1998, S. 25.

Abb. 6.17: Vergleich der Intensitätsverhältnisse von Xenon-Standardspektren. Die Messungen erfolgten bei unterschiedlicher Positionierung der Polfilter. Deutlich werden die Unterschiede der Einzelkomponenten der elektromagnetischen Strahlung in ihrer Wechselwirkung mit den Filtermaterialien. NASSE 1998, S. 24.

Abb. 7.1.1 Ausgewählte Fragmente eine bemalten Seide, China um 1800 aus dem Bestand der Bayerischen Schlösserverwaltung.

Abb. 7.1.2: Fünf Rollen der deponierten, originalen Seidentapete aus dem Besitz der Bayerischen Schlösserverwaltung. U.Pfeuffer, BSV.

Abb. 7.4.1: Beispielhafte Auswahl von Absorptionsspektren der beiden unterschiedlichen Spektrengruppen.

Abb. 7.4.2 Vergleich der Spektren chs 36 und einer italienischen Grünen Erde.

Abb. 7.4.3 Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 19 mit einer Malachit-Probe der Geologischen Staatssammlung München. Darstellung a: Absorptionsspektren, normiert; b: 1. Ableitung.

Abb. 7.4.4: Vergleich der Messergebnisse der Röntgenbeugung der Probe chs 19 mit der Systemeigenen Datenbank. Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs.

Abb. 7.4.5: Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher blauer Farbmittel, chs 23 = Azurit; chs 48 = Indigo; chs 68 = Smalte, normierte Darstellung.

Abb. 7.4.6: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 48 mit einer Indigo-Probe aus der Datenbank, normierte Darstellung.

Abb. 7.4.7 Vergleich der Absorptionsspektren der Proben chs 48 und chs 50 sowie einer Indigo-Probe und einer Kaolin-Probe in der 1. Ableitung. Die Übereinstimmung des Kaolin-Anteils in beiden Proben ist im Bereich zwischen 380 und 480 nm sichtbar.

Abb. 7.4.8: Vergleich der Spektren chs 46 und Azurit aus natürlichem Mineral, Geologische Staatssammlung, München, normierte Darstellung.

Abb. 7.4.9: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 68 mit den Referenzproben von Morellensalz und Smalte. Darstellung a: normiert, b: 1. Ableitung. Gut sichtbar sind die ergänzenden Bereiche des Spektrums aus der Smalte und dem Morellensalz.

Abb. 7.4.10: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 68 und chs 97, dargestellt in der 1. Ableitung.

Abb. 7.4.11: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 68 und einer Pigmentmischung aus Smalte und Morellensalz 1:1

Abb. 7.4.12: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 70 mit Referenzproben von Chinaclay und Bleiweiß, Darstellung in 1. Ableitung. Signifikante Merkmale beider Weißpigmente sind deutlich sichtbar.

Abb. 7.4.13: Darstellung unterschiedlicher Absorptionsspektren der Gruppe III, rote Farbmittel, in normierter Darstellung.

Abb. 7.4.14: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 29 mit einer Referenzprobe Zinnober aus einer Datenbank. Darstellung a: normiert, Darstellung b: 1. Ableitung.

Abb. 7.4.15: Vergleich der Messergebnisse der Röntgenbeugung der Probe chs29 mit der Systemeigenen Datenbank. Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs.

Abb. 7.4.16: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 21 mit einer Eisenoxidrot-Probe aus der Datenbank. Darstellung a: normiert; b: 1. Ableitung.

Abb. 7.4.17: Vergleich der Absorptionsspektren der Proben chs 21, chs 29 und chs 64 mit einem Mittelwert aus Spektren chs 21 und chs 29 in der 2. Ableitung. Das Mittelwert-Spektrum zeigt deutliche Ähnlichkeiten mit dem Spektrum der Probe 64 auf.

Abb. 7.4.18: Vergleich unterschiedlicher Absorptionsspektren der Gruppe IV, braune Farbmittel. Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 7.4.19: Vergleich des Absorptionsspektrums der Probe chs 6 mit einem Referenzspektrum aus der Datenbank. Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 7.4.20: Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher Farbmittel der Gruppe V in unnormierter Darstellung.

Abb. 7.4.21: Vergleich der Absorptionsspektren chs 31 und einer Henna-Probe aus der Datenbank, Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 7.4.22: Vergleich des Absorptionsspektrums der Probe chs 31 nach HPLC-Trennung mit einer Henna-Probe aus Datenbankmaterial. Die Peaklage 345 nm ist bei beiden Spektrenvergleichen (siehe 7.4.21) identisch. Dr. Achim Unger, Rathgen-Forschungslabor, Berlin

Abb. 7.4.23: Zusammenstellung der Korrelationsfaktoren aus unterschiedlichen Suchstrategien bei der Spektrensuche für die Proben chs 77 und chs 77.

Abb. 7.4.24: Vergleich der Messergebnisse der Röntgenbeugung der Probe chs 76 mit der Systemeigenen Datenbank. Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs.

Abb. 7.4.25: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 77 mit einer Referenzprobe aus Bleiweiß und Kaolin 1:1. Darstellung der 2. Ableitung.

Abb. 7.4.26: Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher Farbmittel der Gruppe VII in unnormierter Darstellung(a). Vergleich der Probe chs 33 mit Eisenoxidschwarz aus einer Datenbank (b).

Abb. 7.4.27: Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher Farbmittel der Inkarnat-Gruppe in unnormierter Darstellung.

Abb. 7.4.28: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 12 mit Proben von Rotocker und Smalte aus einer Datenbank. Darstellung der 1. Ableitung.

Abb. 7.4.29: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 81 und Proben aus mineralischen Kaolinit und Bleiweiß, Darstellung der 2. Ableitung.

Abb. 7.4.30: Vergleich der Absorptionsspektren der Probe chs 81 und einem Mittelwertspektrum der rechnerisch ermittelten Komponenten Smalte, Kaolinit und Rotocker.

Abb. 7.4.31: Zusammenstellung der Ergebnisse im Überblick

Abb. 9.1: Darstellung eines 3-D-Remissionsspektrums aus monochromatischer Anregung. Die Z-Achse stellt die Anregungswellenlänge dar.

Abbildungen Anhang

Die Nummerierungen der Abbildungen im Anhang folgen der Gliederung im Text und sind dort mit dem Vermerk „Anhang“ gekennzeichnet.

Abb. 3.1: Vergleich der gemessenen Remissionskurve und deren 1. Ableitung der Messstelle chs 28 (Abb. a) mit vorhandenem Datenmaterial. Die Auswertung erfolgte visuell und favorisiert „Lac Dye“ (Abb. b). Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs

Abb.3.2: Vergleich der Absorptionskurve der Messstelle chs 28 in der 1. und 2. Ableitung mit einem Vergleichsspektrum aus einer vorhandenen Datenbank. Die Zusammenstellung der „Hitliste“ erfolgte durch Anwendung verschiedener Suchalgorithmen. Diese weisen „Caput mortuum“ favorisiert als Bestandteil der Pigmentmischung aus, Lac Dye als Auszug aus ungebleichtem Schellack weist jedoch eine geringere mathematische Ähnlichkeit und wird in der „Hitliste“ in unterer Position aufgeführt. Wie Abbildung c jedoch zeigt, ist Lac Dye Bestandteil des untersuchten Spektrums.

.

Abb. 5.1: Vergleich der Spektrenstabilität, integriert aus unterschiedlicher Zahl an Einzelspektren. Darstellung a: Absorptionsspektren, unnormiert, b 1. Ableitung.

Abb. 5.2 Vergleich der Spektrenstabilität, integriert aus unterschiedlicher Zahl an Einzelspektren. Tabellarische der Korrelationsfaktoren. Verglichen werden die Mittelwertspektren aus der angegebenen Zahl der Einzelspektren. Purity - Index nach Pearson

Abb. 5.3: Auswirkungen der Oberflächenrauigkeit auf die Spektrenwiedergabe. Vergleich der Korrelationsfaktoren (nach Pearson) der 1. Ableitung

Abb. 5.4: Vergleich der Farbwerte ($L^*a^*b^*$ und Chromacity X, Y, Z)der Proben Azurit „glatt“, „rau“ und „grob“:

Abb. 5.5: Vergleich der Korrelationsfaktoren (nach Pearson) aus der goniometrischen Messung der Probe Cadmiumgelb auf Gips, glatt, bei unterschiedlichen Messwinkeln. Verglichen werden die Spektren der Winkelanordnungen $45/0^\circ$ zu $45/45^\circ$ bzw. $45/0^\circ$ zu $45/30^\circ$ als Absorptionsspektren und in der 1. Ableitung.

Abb. 5.6: Zusammenstellung der Korngrößen aus unterschiedlichen Aufschlämmungen der Pigmente Zinnober und Mennige. Die Ermittlung der Korngrößen erfolgt durch Vermessen von REM-Aufnahmen.

Abb. 5.7: REM-Aufnahme der Probe Mennige in der 3. Aufschlämmung.

Abb. 5.8: REM-Aufnahme der Probe Zinnober in der 4. Aufschlämmung.

Abb. 5.9: Mittels eines Goniometers gewonnene 3-D-Absorptionsspektren einer Mennige-Probe unterschiedlicher Korngröße. Links oben K1, rechts oben K2, links unten K3, rechts unten K4. Die Korngröße nimmt von K1 zu K4 ab.

Abb. 5.10: Temperaturverläufe von Abkühl- und Erwärmungsprozesse an Gipsprüflingen. Die angegebenen Werte entstammen Versuchsreihen mit 10 Messzyklen.

Abb. 6.1: Vergleich der Korrelationsfaktoren (nach Pearson) der Proben Azurit und Cadmiumgelb unbedeckt und eingebettet in Meltmount mit Deckglas (0,17 mm) als Absorptionsmessung und in der 1. Ableitung.

Abb. 6.2: Vergleich der Minima der 1. Ableitung der Proben Zinnober aus unterschiedlichen Aufschlämmungen. Die Messungen erfolgten makroskopisch sowie am Mikroskop bei 200- facher Vergrößerung.

Abb. 7.3.1: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 1.

Abb. 7.3.2: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 2.

Abb. 7.3.3: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 3.

Abb. 7.3.4: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 4.

Abb. 7.3.5: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 5.

Abb. 7.3.6 : Probenprotokoll der Messstellen der Proben Seide China um 1800. Zusammenstellung in fortlaufender Reihenfolge.

Abb. 7.4.1: Zusammenstellung der Messergebnisse nach Farbmitteln.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfbehörde vorgelegt.

München, den 10.06.06

Heinrich Piening

Anhang

Auswertung von UV-VIS-Remissionsspektren

Mittels eines Spektralphotometers werden Remissionsspektren in diffuser Reflexion gemessen. Der erfasste Wellenlängenbereich liegt zwischen ca. 380 – 780 nm und wird – in Abhängigkeit von der Bauart des Spektrometers - mit einem Messpunktabstand von 10-25 nm erfasst. Die Spektren werden als farbmetrische Werte (z.B. $L^*a^*b^*$ - Werte) sowie als Remissionskurven und deren 1. Ableitung aufbereitet. Die Daten sind in der Regel nicht - oder nur mit großem Aufwand - in anderen Programmen konvertierbar. Daher werden sie zur weiteren Abmusterung auf einem einheitlichen Format ausgedruckt.

Die Farbwerte liefern nur geringe Anhaltspunkte bei der Identifizierung von Farbmitteln, da der Helligkeitswert durch eine Vielzahl von Faktoren (Zumischungen von Schwarz oder Weiß, Schmutz usw.) stark beeinflusst wird.

Die Position der Remissionskurve im Spektrum und die Steilheit des Graphen liefern Anhaltspunkte für die farbliche Zuordnung des Messergebnisses und ermöglichen mit Hilfe von Referenzspektren eine Identifizierung des Farbmittels. Eine Abmusterung erfolgt anschließend visuell unter Berücksichtigung der Charakteristiken der 1. Ableitung des Graphen. Hierzu werden die Referenzspektren in logischen Gruppen z.B. nach Farben, Formen und Positionen charakteristischer Minima-Maxima-Lagen und in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt und abgeglichen. Diese Abmusterung erfordert eine gewisse Übung, um zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen.

Einzelkomponenten einer Farbmischung lassen sich identifizieren, wenn ihre Charakteristika einen ausreichend großen spektralen Abstand voneinander haben oder entsprechend ausgeprägt sind. Unbunte Farbmittel lassen sich nicht analysieren, eng verwandte Farbstoffe sind häufig nicht eindeutig zu identifizieren.

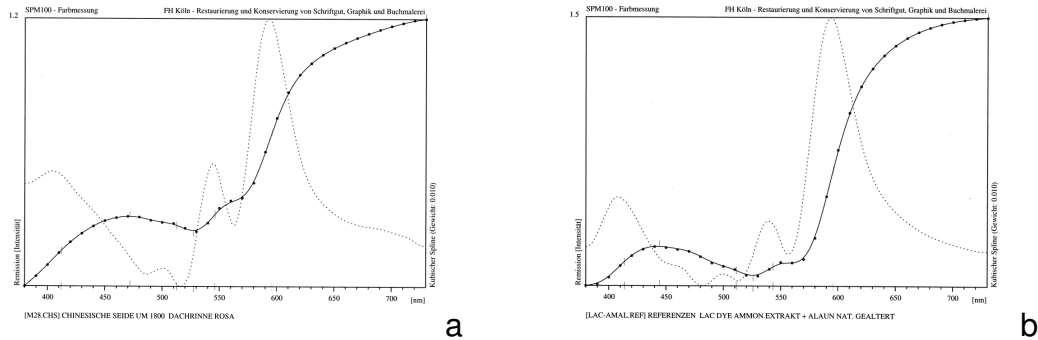


Abb. 3.1: Vergleich der gemessenen Remissionskurve und deren 1. Ableitung der Messstelle chs 28 (Abb. a) mit vorhandenem Datenmaterial. Die Auswertung erfolgte visuell und favorisiert „Lac Dye“ (Abb. b). Labor für zerstörungsfreie Analyse, FH Köln, Prof. Dr. R. Fuchs.¹⁷⁸

Vergleich der Auswertungen von UV-VIS-Remissionsspektren mit Ergebnissen aus der UV-VIS-Absorptionsspektroskopie am Beispiel der Probe chs 28.

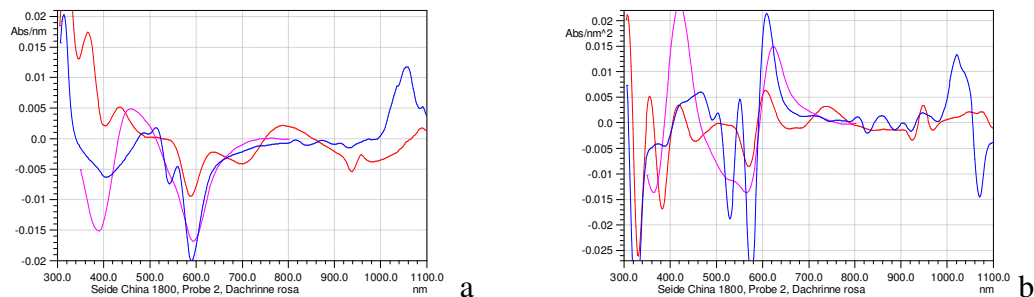
Im Vergleich zur visuellen Auswertung der Remissionsspektren zeigen die Auswertungen mittels Suchalgorithmen in diesem Fall andere Ergebnisse. Die in den Abbildungen 3.2 a und b gezeigten Auswertungen via Datenbank und Suchalgorithmen zeigen jedoch eine mathematisch höhere Übereinstimmung mit einem Eisenoxidrot / Caput mortuum. Lac Dye erscheint in der „Hitliste“ an untergeordneter Position. Eine Überprüfung der unterschiedlichen Messergebnisse mittels μ RFA¹⁷⁹ und Mikrochemie¹⁸⁰ ergibt, dass sowohl die Ergebnisse der Auswertung der Remissionsspektren, als auch der Absorptionsspektren zutreffend sind. Es handelt sich demnach um ein Drei-Komponentensystem. Es sind sowohl Eisenpigmente und Bleiweiß sowie Lac Dye nachweisbar. Eine Ursache in der unterschiedlichen Erfassung und somit in der Interpretation der Spektren könnte darin liegen, dass bei den Messungen mit einem Spektralphotometer die Farbkurve durch Integration in der Ulbrich-Kugel erfolgt. Dieses führt dazu, dass wenige, jedoch farbintensive Bestandteile verstärkt wirken. Ein größeres Messfeld verstärkt diesen Effekt. Messungen unter 45/0° und kleinem Messfeld bereiten bei Mischungen von Pigmenten

¹⁷⁸ Frau Dr. Doris Oltrogge sei für ihre tatkräftige Unterstützung und Anregungen hier herzlich gedankt.

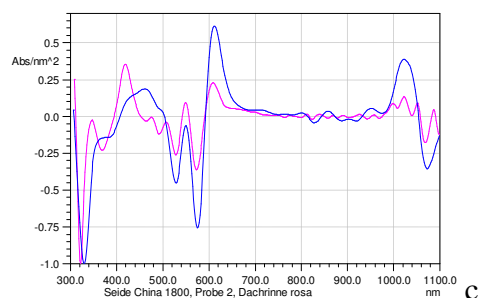
¹⁷⁹ μ RFA, ARTAX, Bayerische Schlösserverwaltung

¹⁸⁰ Vom Verfasser durchgeführter Test zur Unterscheidung roter und violetter Farbstoffe nach SCHWEPPE 1992, S. 622

keine Probleme. Bei Mischungen aus Farbstoffen mit einer gewissen Transparenz und Pigmenten, wie im vorliegenden Fall, wirken die Pigmente dominant, was refraktorisch begründbar ist. Diese Effekte treten bei steiler Beleuchtung wie in der Ulbricht-Kugel (8-10°) weniger ausgeprägt auf. Mehrkomponenten-Systeme mit ähnlich farbigen Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung sind problematisch in der Interpretation und zeigen die Grenzen der analytischen Möglichkeiten.



— chs 28; — wässriger Auszug aus Körnerlack; — Caput mortuum



— chs 28; — wässriger Auszug aus Körnerlack

Abb.3.2: Vergleich der Absorptionskurve der Messstelle chs 28 in der 1. und 2. Ableitung mit einem Vergleichsspektrum aus einer vorhandenen Datenbank. Die Zusammenstellung der „Hitliste“ erfolgte durch Anwendung verschiedener Suchalgorithmen. Diese weisen „Caput mortuum“ favorisiert als Bestandteil der Pigmentmischung aus, Lac Dye als Auszug aus ungebleichtem Schellack weist jedoch eine geringere mathematische Ähnlichkeit und wird in der „Hitliste“ in unterer Position aufgeführt. Wie Abbildung c jedoch zeigt, ist Lac Dye Bestandteil des untersuchten Spektrums.

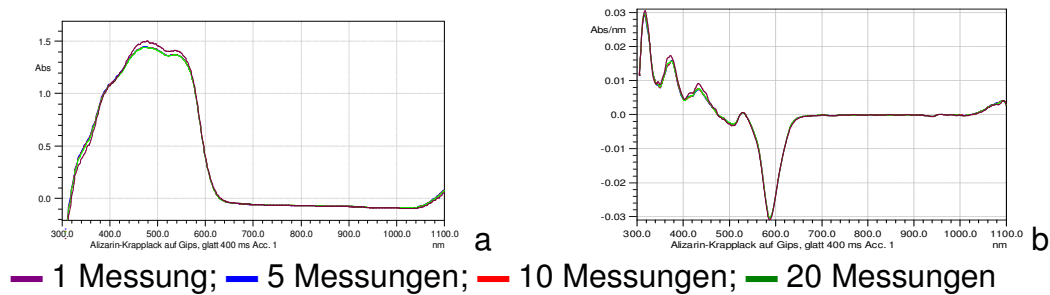


Abb.5.1: Vergleich der Spektrenstabilität, integriert aus unterschiedlicher Zahl an Einzelspektren. Darstellung a: Absorptionsspektren, unnormiert, b 1. Ableitung.

Vergleich der Spektrenstabilität in Bezug auf die Zahl der gemessenen Spektren			
Messungen	verglichen mit	Purity Index	Slope
1	5	0,9991	0,9769
5	10	1,0000	0,9972
10	20	1,0000	0,9983
20	1	0,9995	0,973

Abb.5.2 Vergleich der Spektrenstabilität, integriert aus unterschiedlicher Zahl an Einzelspektren. Tabellarische der Korellationsfaktoren. Verglichen werden die Mittelwertspektren aus der angegebenen Zahl der Einzelspektren. Purity - Index nach Pearson

Vergleich der Korrelationsfaktoren der 1. Ableitung, Oberflächenrauigkeit, Azurit			
Messungen	verglichen mit	Purity Index	Slope
Azurit glatt	Azurit rau	0,9886	1,0679
Azurit rau	Azurit grob	0,9933	0,9734
Azurit glatt	Azurit grob	0,9765	0,9226

Abb.5.3: Auswirkungen der Oberflächenrauigkeit auf die Spektrenwiedergabe. Vergleich der Korrelationsfaktoren (nach Pearson) der 1. Ableitung

	Azurit "glatt"	Azurit "rau"	Azurit "grob"
L^*	58,3547	58,3547	40,9889
a^*	-11,8984	-11,8984	-5,7803
b^*	-30,689	-30,689	-27,658
Chromaticity Coord. X	0,2266	0,2132	0,2221
Chromaticity Coord. Y	0,2556	0,2316	0,2402
Chromaticity Coord. Z	0,5178	0,5552	0,5377
Dominante Wellenlänge nm	475,08	472,91	473,07

Abb.5.4: Vergleich der Farbwerte ($L^*a^*b^*$ und Chromaticity X, Y, Z) der Proben Azurit „glatt“, „rau“ und „grob“:

Vergleich der Korelationsfaktoren aus goniometrischer Messung			
45/0° zu 45/5°	Purity Index	Slope	Intercept
Absorption	0,5753	0,5573	-0,729
1. Ableitung	0,8517	0,7597	0,0005
45/0° zu 45/30°			
Absorption	0,8590	0,8018	0,2785
1. Ableitung	0,9627	0,9090	0,0003

Abb. 5.5: Vergleich der Korrelationsfaktoren (nach Pearson) aus der goniometrischen Messung der Probe Cadmiumgelb auf Gips, glatt, bei unterschiedlichen Messwinkeln. Verglichen werden die Spektren der Winkelanordnungen 45/0° zu 45/45° bzw. 45/0° zu 45/30° als Absorptionsspektren und in der 1. Ableitung.

Korngrößen aus unterschiedlichen Aufschlämmungen			
Zinnober		Länge μm	Breite μm
1. Aufschlämmung		3,1	2
2. Aufschlämmung		2,5	1,25
3. Aufschlämmung		1,7	0,7
4. Aufschlämmung		1	0,45
Mennige			
1. Aufschlämmung		2,6	1,5
2. Aufschlämmung		1,6	1
3. Aufschlämmung		1,4	0,75
4. Aufschlämmung		1	0,5

Abb. 5.6: Zusammenstellung der Korngrößen aus unterschiedlichen Aufschlämmungen der Pigmente Zinnober und Mennige. Die Ermittlung der Korngrößen erfolgt durch Vermessen von REM-Aufnahmen.

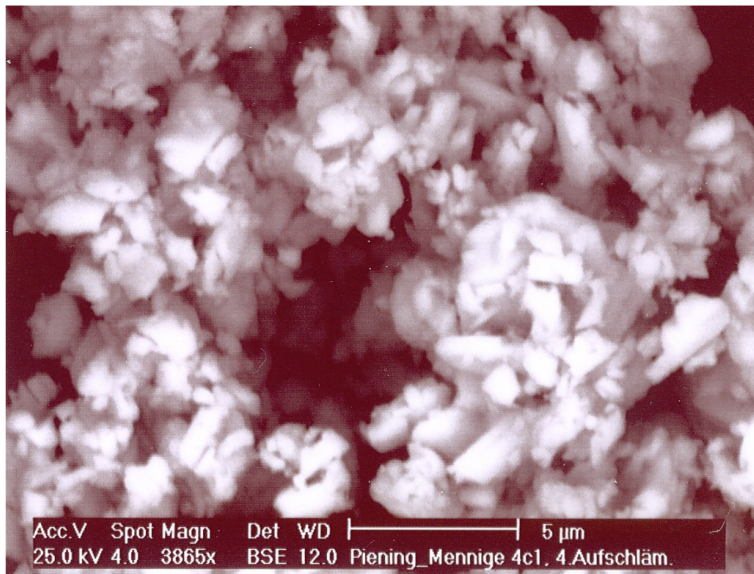


Abb. 5.7: REM-Aufnahme der Probe Mennige in der 3. Aufschlämmung.

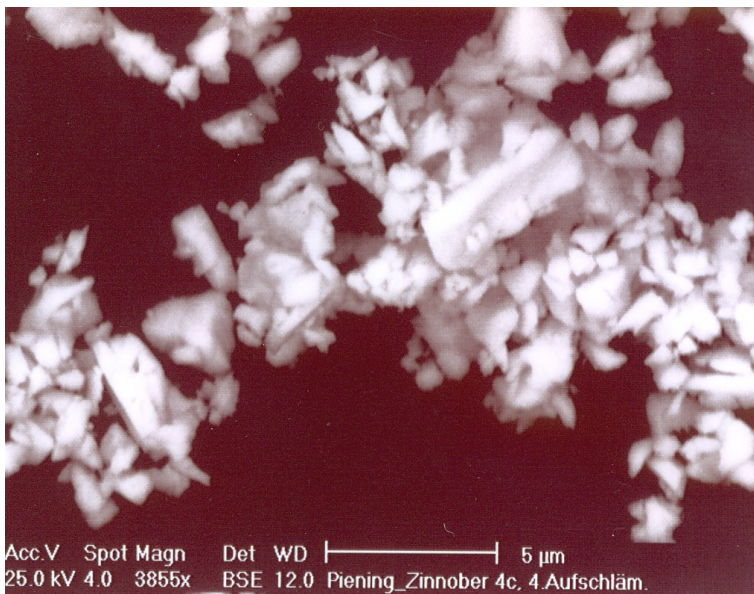


Abb. 5.8: REM-Aufnahme der Probe Zinnober in der 4. Aufschlämmung.

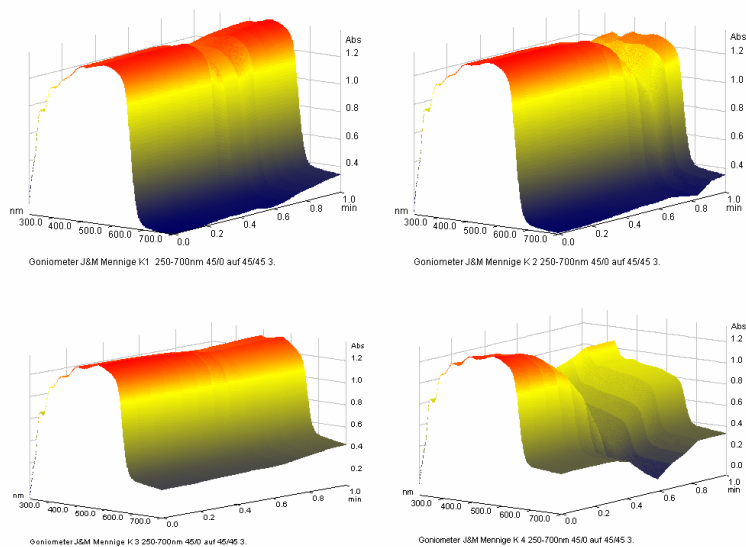


Abb. 5.9: Mittels eines Goniometers gewonnene 3-D-Absorptionsspektren einer Mennige-Probe unterschiedlicher Korngröße. Links oben K1, rechts oben K2, links unten K3, rechts unten K4. Die Korngröße nimmt von K1 zu K4 ab¹⁸¹.

Abkühl- und Erwärmungsprozesse von Probenkörper aus Gips		
Minuten	C° kühlen	C° tauen
0	21	-50
0,2	20,12	-48,2
0,4	19,24	-46,4
0,6	18,36	-44,6
0,8	17,48	-42,8
1	16,6	-41
1,2	15,72	-39,2
1,4	14,84	-37,4
1,6	13,96	-35,6
1,8	13,08	-33,8
2	12,2	-32
2,2	11,32	-30,2
2,4	10,44	-28,4
2,6	9,56	-26,6
2,8	8,68	-24,8
3	7,8	-23
3,2	6,92	-21,2
3,4	6,04	-19,4
3,6	5,16	-17,6
3,8	4,28	-15,8
4	3,4	-14
4,2	2,52	-12,2
4,4	1,64	-10,4

¹⁸¹ Technisch bedingt lässt sich die Skalierung der Z-Achse hier nicht auf Winkelangaben einrichten. Die Angabe 0 entspricht dem Winkel 45/0°, 1 dem Winkel 45/45°.

4,6	0,76	-8,6
4,8	-0,12	-6,8
5	-1	-5
5,2	-1,88	-3,2
5,4	-2,76	-1,4
5,6	-3,64	0,4
5,8	-4,52	2,2
6	-5,4	4
6,2	-6,28	5,8
6,4	-7,16	7,6
6,6	-8,04	9,4

Abb. 5.10: Temperaturverläufe von Abkühl- und Erwärmungsprozesse an Gipsprüflingen. Die angegebenen Werte entstammen Versuchsreihen mit 10 Messzyklen.

Auswirkungen von Deckgläsern und Einbettmittel auf die Korellationsfaktoren		Purity Index	Slope
Azurit unbedeckt	Azurit mit Deckglas und Meltmount	0,9960	1,0422
Azurit unbedeckt	Azurit mit Deckglas und Meltmount 1.Abl.	0,9733	1,0040
Cadmiumgelb unbedeckt	Cadmiumgelb mit Deckglas und Meltmount	0,9939	1,0480
Cadmiumgelb unbedeckt	Cadmiumgelb mit Deckglas und Meltmount 1.Abl.	0,9559	1,0117

Abb.6. 1: Vergleich der Korrelationsfaktoren (nach Pearson) der Proben Azurit und Cadmiumgelb unbedeckt und eingebettet in Meltmount mit Deckglas (0,17 mm) als Absorptionsmessung und in der 1. Ableitung.

Vergleich der Minima der 1. Ableitung aus Makro- und Mikromessungen	
Makroskopische Messung	Minima 1. Ableitung bei nm
Zinnober 1. Aufschlammung	556
Zinnober 2. Aufschlammung	557
Zinnober 3. Aufschlammung	558
Zinnober 4. Aufschlammung	559
Mikroskopische Messung 200 x	
Zinnober 1. Aufschlammung	593
Zinnober 2. Aufschlammung	592
Zinnober 3. Aufschlammung	589
Zinnober 4. Aufschlammung	589

Abb.6.2: Vergleich der Minima der 1. Ableitung der Proben Zinnober aus unterschiedlichen Aufschlämmungen. Die Messungen erfolgten makroskopisch sowie am Mikroskop bei 200 facher Vergrößerung.



Abb. 7.3.1: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 1.

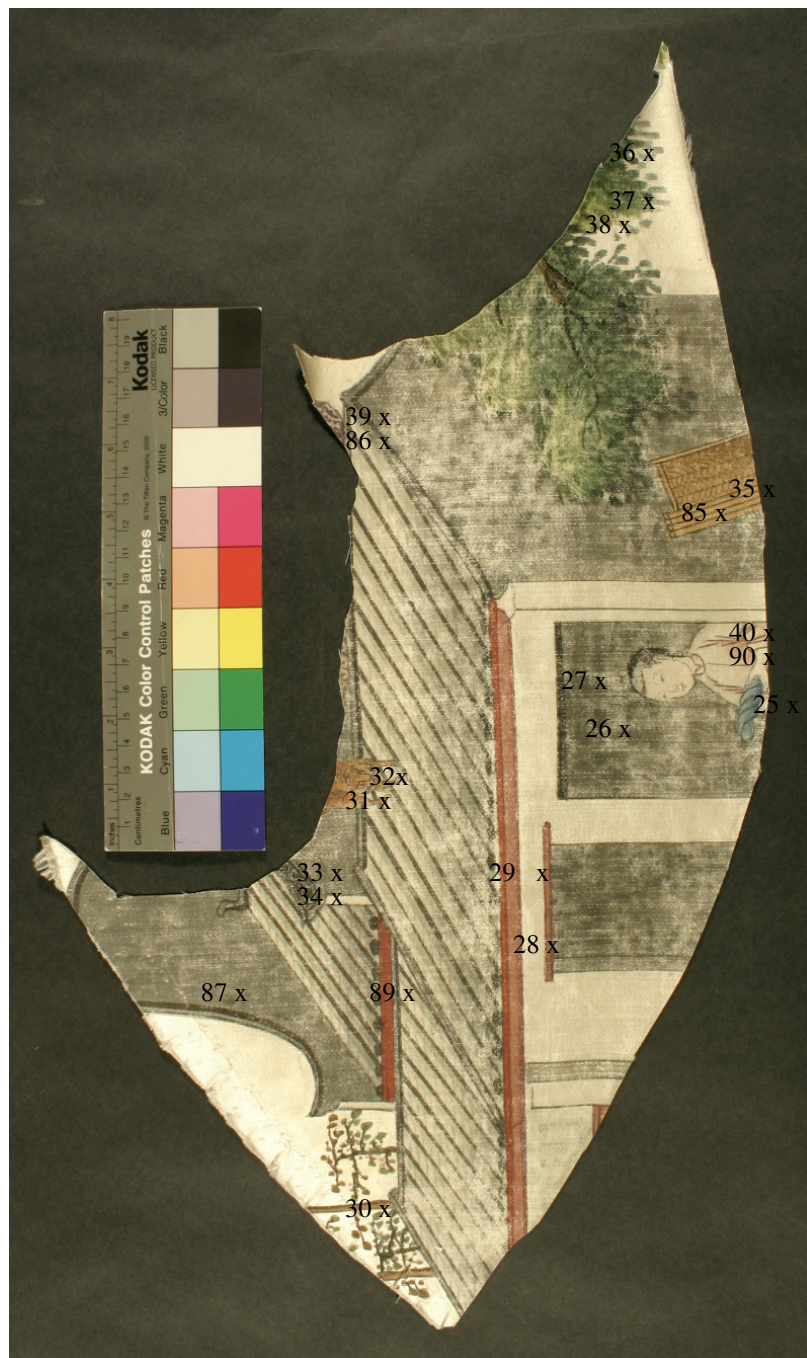


Abb. 7.3.2: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 2.



Abb. 7.3.3: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 3.



Abb. 7.3.4: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 4.



Abb. 7.3.5: Dokumentation der Beprobungsstellen chs an der Materialprobe 5.

Probenprotokoll Seide China				
Nr	Probe		Darstellung	Farbe
chs	1	1	Seide nicht verschmutzt	
chs	2	1	Seide leicht verschmutzt	
chs	3	1	Seide leicht verschmutzt	
chs	4	1	Einfassung Berg unten rechts	braun
chs	5	1	Einfassung Berg unten rechts	braun, dunkel
chs	6	1	Einfassung Berg unten rechts	braun, dunkel
chs	7	1	Einfassung Berg unten rechts	braun, dunkel
chs	8	1	Einfassung Berg unten rechts	braun, hell
chs	9	1	Berg	braun-rosa
chs	10	1	Berg	braun-rosa
chs	11	1	Fußknöchel,links Inkarnat	Inkarnat
chs	12	1	Fußknöchel,rechts Inkarnat	Inkarnat
chs	13	1	Busch	grün, dunkel
chs	14	1	Busch	grün, dunkel
chs	15	1	Busch	grün, hell
chs	16	1	Busch	grün, hell
chs	17	1	Busch	grün türkis
chs	18	1	Busch	grün türkis
chs	19	1	Busch	grün türkis dunkel
chs	20	1	Blatt grün im Strauch	grün
chs	21	1	Blatt im Strauch	grün-rot
chs	22	1	Blatt im Strauch	grün-rot
chs	23	1	Arm rechts Hemd	blau dunkel
chs	24	1	Arm rechts Hemd	blau hell
chs	25	2	Tuch gewunden	mittelblau
chs	26	2	Türhintergrund	grau
chs	27	2	Türsturz	schwarz
chs	28	2	Dachrinne	rosa
chs	29	2	Dachrinne	rot, dunkel
chs	30	2	Baumstamm	orange
chs	31	2	Tigerfell	orange
chs	32	2	Tigerfell, Stirn	orange
chs	33	2	Dachreiter	schwarz
chs	34	2	Dachreiter mit weißer Höhung	schwarz m. weißer Höhung
chs	35	2	Paravent	braun
chs	36	2	Blätter	grün, dunkel
chs	37	2	Blätter	grün, mittel
chs	38	2	Blätter	grün, hell
chs	39	2	Baum über Dachfläche	violett
chs	40	2	Gewand	rosa-violett
chs	41	3	Moos auf Felsen	grün, dunkel
chs	42	3	Moos auf Felsen	grün, dunkel
chs	43	3	Büsche unten rechts	grün, dunkel
chs	44	3	Blatt	grün, hell
chs	45	3	Blatt	grün, hell
chs	46	3	Blatt	blau, dunkel
chs	47	3	Blatt	blau, dunkel
chs	48	3	Berg	blau, mittel

chs	49	3	Berg	blau, hell
chs	50	3	Berg	blau, hell
chs	51		ohne Messung	
chs	52		ohne Messung	
chs	53		ohne Messung	
chs	54		ohne Messung	
chs	55	4	Blatt links	grün-türkis, deckend
chs	56	4	Blatt links Konturlinie Höhung	grün-türkis, dunkel
chs	57	4	Blatt links Textil	grün, hell
chs	58	4	Blatt links Textil, braune Verfärbung	grün-braun
chs	59	4	Blatt mitte Textil	grün, hell
chs	60	4	Blatt mitte Textil	grün, mittel
chs	61	4	Blatt rechts Textil	grün, mittel
chs	62	4	Linie oben links	schwarz
chs	63	4	Berg oben links	braun
chs	64	3	Blume rechts unter Abdeckung	rot, dunkel
chs	65	3	Blume rechts unter Abdeckung	orange
chs	66	3	Blume rechts unter Abdeckung	orange, sehr hell
chs	67		bas. Kupfersulfat eigener Herstellung	
chs	68	5	Baumkrone oben links, abgedeckt	violett
chs	69	5	Baumkrone oben links, abgedeckt	violett, mittel
chs	70	5	Baumkrone oben links, abgedeckt	violett, hell
chs	71	5	Baumkrone oben links, abgedeckt	violett, hell, Höhung
chs	72	5	Baumkrone oben rechts, abgedeckt	grün, dunkel, lasierend
chs	73	5	Baumkrone oben rechts, abgedeckt	grün, mittel
chs	74	5	Baumkrone oben rechts, Lasur	grün auf beige-rosa
chs	75	5	Hintergrund beige-rosa	beige-rosa
chs	76	5	Höhung, weiß, auf Baum violett	weiß
chs	77	5	Höhung, weiß, auf Türleibung	weiß
chs	80	1	Inkarnat Arm links	Inkarnat
chs	81	1	Inkarnat Arm links 2.	linkarnat
chs	82	1	Inkarnat Bein links	Inkarnat
chs	83	1	Trockenplatte braun hell	braun hell
chs	84	1	Hintergrund beige-rosa außen	beige-rosa
chs	85	2	Trockenplatte braun hell	braun hell
chs	86	2	Baumkrone rechts oben	violett, dk
chs	87	2	Dach Kontur schwarz	schwarz
chs	88		ohne Messung	
chs	89	2	Dach Kontur schwarz	schwarz
chs	90	2	Gewand	rosa, hell
chs	91	3	Vogel,	braun, hell
chs	92	3	Vogel,	braun, dunkel
chs	93	3	Vogel,	braun, dunkel
chs	94	5	Gewand	rot, mittel
chs	95	5	Hintergrund, abgedeckt	beige-rosa
chs	96	5	Türpfosten rot-violett	rot-violett
chs	97	5	Türpfosten blau-violett	blau-violett
chs	98	5	Türfüllung	braun hell

Abb. 7.3.6 : Probenprotokoll der Messstellen der Proben Seide China um 1800. Zusammenstellung in fortlaufender Reihenfolge.

Zusammenstellung der Messergebnisse nach Farbmitteln				
Eisenoxidschwarz				
chs	26	2	Türhintergrund	Eisenoxidschwarz+Bleiweiß/Kaolin
chs	27	2	Türsturz	Eisenoxidschwarz
chs	33	2	Dachreiter	Eisenoxidschwarz
chs	34	2	Dachreiter m. weißer Höhung	Eisenoxidschwarz + Kaolin/Bleiweiß
chs	62	4	Linie oben rechts	Eisenoxidschwarz
chs	87	2	Dach Kontur schwarz	Eisenoxidschwarz
chs	89	2	Dach Kontur schwarz	Eisenoxidschwarz
grüne Erde				
chs	13	1	Busch	
chs	14	1	Busch	grüne Erde
chs	36	2	Blätter	
chs	37	2	Blätter	grüne Erde
chs	72	5	Baumkrone o.r., abgedeckt	grüne Erde
chs	74	5	Baumkrone o.r., Lasur	grüne Erde + Zuschlag/Untergrund
Malachit				
chs	15	1	Busch	Malachit
chs	16	1	Busch	Malachit
chs	17	1	Busch	Malachit
chs	18	1	Busch	Malachit
chs	19	1	Busch	Malachit
chs	21	1	Blatt im Strauch	Eisenoxid-rot + Malachit
chs	22	1	Blatt im Strauch	Eisenoxid-rot + Malachit
chs	38	2	Blätter	Malachit
chs	41	3	Moos auf Felsen	Malachit
chs	42	3	Moos auf Felsen	Malachit
chs	44	3	Blatt	Malachit
chs	45	3	Blatt	Malachit
chs	55	4	Blatt links	Malachit
chs	56	4	Blatt l. Konturlinie Höhung	Malachit
chs	59	4	Blatt mitte Textil	Malachit
chs	60	4	Blatt mitte Textil	Malachit
chs	61	4	Blatt rechts Textil	Malachit
chs	73	5	Baumkrone o. r., abgedeckt	Malachit
Azurit				
chs	23	1	Arm rechts Hemd	
chs	24	1	Arm rechts Hemd	Azurit
chs	25	2	Tuch gewunden	
chs	46	3	Blatt	Azurit
chs	47	3	Blatt	Azurit
Indigo				
chs	48	3	Berg	Indigo
chs	49	3	Berg	Indigo + Kaolin
chs	50	3	Berg	Indigo + Kaolin

Smalte				
chs	11	1	Fußknöchel,links Inkarnat	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	12	1	Fußknöchel,rechts Inkarnat	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	39	2	Baum über Dachfläche	Eisenoxid-rot + Smalte
chs	68	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte
chs	69	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	70	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	71	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	80	1	Inkarnat Arm links	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	81	1	Inkarnat Arm links 2.	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	82	1	Inkarnat Bein links	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	86	2	Baumkrone rechts oben	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
Zinnober				
chs	29	2	Dachrinne	Zinnober
chs	64	3	Blume r. u. Abdeckung	Zinnober
Eisenoxid-rot				
chs	21	1	Blatt im Strauch	Eisenoxid-rot + Malachit
chs	22	1	Blatt im Strauch	Eisenoxid-rot + Malachit
chs	23	2	Baum über Dachfläche	Eisenoxid-rot + Smalte
chs	68	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte
chs	69	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	70	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	71	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	86	2	Baumkrone rechts oben	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	96	5	Türpfosten rot-violett	Eisenoxid-rot ohne Zuschlag
chs	97	5	Türpfosten blau-violett	Eisenoxid-rot ohne Zuschlag
Rotocker				
chs	11	1	Fußknöchel,links Inkarnat	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	12	1	Fußknöchel rechts Inkarnat	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	28	2	Dachrinne	Rotocker+Beiweiß/Kaolin+Lac Dye
chs	5	3	Blume r. unter Abdeckung	Rotocker
chs	66	3	Blume r. unter Abdeckung	Rotocker+Zuschlag
chs	80	1	Inkarnat Arm links	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	81	1	Inkarnat Arm links 2.	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	82	1	Inkarnat Bein links	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	90	2	Gewand	Rotocker
chs	94	5	Gewand	Rotocker
Braunocker				
chs	5	1	Einfassung Berg unten rechts	Eisenoxid-braun
chs	6	1	Einfassung Berg unten rechts	Eisenoxid-braun
chs	7	1	Einfassung Berg unten rechts	Eisenoxid-braun
chs	8	1	Einfassung Berg unten rechts	Braunocker
chs	63	4	Berg oben rechts	Braunocker
chs	91	3	Vogel,	Braunocker
chs	92	3	Vogel,	Braunocker+Eisenoxidschwarz
chs	93	3	Vogel,	Braunocker+Eisenoxidschwarz

Henna				
chs	30	2	Baumstamm	Henna
chs	31	2	Tigerfell	Henna
chs	32	2	Tigerfell, Stirn	Henna
chs	75	5	Hintergrund beige-rosa	Henna+Zuschlag
chs	83	1	Trockenplatte, braun, hell	Henna
chs	84	1	Hintergrund beige-rosa außen	Henna+Zuschlag
chs	85	2	Trockenplatte, braun, hell	Henna
chs	95	5	Hintergrund, abgedeckt	Henna+Zuschlag
chs	98	5	Türfüllung	Henna+Zuschlag
Bleiweiß				
chs	11	1	Fußknöchel, links Inkarnat	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	12	1	Fußknöchel, rechts Inkarnat	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	26	2	Türhintergrund	Eisenoxidschwarz+Bleiweiß/Kaolin
chs	28	2	Dachrinne	Rotocker+Kaolin/Bleiweiß
chs	34	2	Dachreiter mit weißer Höhung	Eisenoxidschwarz + Kaolin/Bleiweiß
chs	69	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	70	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	71	5	Baumkrone o. l., abgedeckt	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin
chs	76	5	Höhung, weiß, auf Baum violett	Bleiweiß
chs	77	5	Höhung, weiß, auf Türleibung	Bleiweiß
chs	80	1	Inkarnat Arm links	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	81	1	Inkarnat Arm links 2.	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	82	1	Inkarnat Bein links	Rotocker+Smalte+Bleiweiß/Kaolin
chs	86	2	Baumkrone rechts oben	Eisenoxid-rot + Smalte + Bleiweiß/Kaolin

Abb.7.4.1: Zusammenstellung der Messergebnisse nach Farbmitteln