

Ankündigung des AK Chemometrik und Qualitätssicherung

■ Liebe Chemometrie-Interessierte, das Jahr neigt sich unaufhaltsam dem Ende zu und die Pandemie hat uns weiterhin fest im Griff. Dennoch nutzte der Vorstand des AK Chemometrik und Qualitätssicherung das vergangene Jahr intensiv für Vernetzung und Weiterentwicklung und stellte erste Weichen für das kommende Jahr.

Die **Mitgliederversammlung des AK Chemometrik und Qualitätssicherung** findet am 31.03.2022 um 15 Uhr an der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM, Richard-Willstätter-Str. 11, 12489 Berlin) als Hybridveranstaltung statt. Übermitteln Sie uns bei gewünschter Präsenzteilnahme Ihre Anmeldung auf www.gdch.de/chemometrik2022. Fragen, Redebeiträge und Themenwünsche sind bis spätestens 24.03. beim Vorstand per E-Mail an ak-chemometrik@go.gdch.de einzureichen. Gäste ohne Mitgliedschaft im AK sind herzlich willkommen.

Wir verbinden die Mitgliederversammlung mit dem **Workshop „Chemometrics meets Artificial Intelligence“**. Dieser schließt sich am 01.04. an die Mitgliederversammlung an und findet ebenfalls in den Räumlichkeiten der BAM statt, in Kooperation mit dem Kompetenznetzwerk Datenanalyse der BAM. Ziel des Workshops ist eine rege, problemorientierte Diskussion aller Teilnehmenden zu den in Beiträgen aufgeworfenen Problemen und Fragen. Bitte reichen Sie uns Ihre Abstracts bis zum 31.01. ein. Bei Fragen wenden Sie sich per E-Mail an chemometrie-workshop@go.gdch.de.

Über die pandemiebedingten Hygienebestimmungen werden wir in einer separaten Mail unmittelbar vor der Veranstaltung informieren.

Wir hoffen, Sie auf unseren Veranstaltungen begrüßen zu dürfen und wünschen Ihnen bis dahin eine gute Zeit. Bleiben Sie gesund!

*Claudia Beleites, Andrea Paul,
Jörg Kraft und Gerald Steiner*

Analytik in Deutschland

Materielles Kulturgut erhalten und verstehen

Ein naturwissenschaftliches Institut im Museum

■ Das Rathgen-Forschungslabor ist die naturwissenschaftliche Einrichtung der Staatlichen Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz, und befasst sich mit den naturwissenschaftlichen Fragen, die einen kunsttechnologischen, archäometrischen und konservierungswissenschaftlichen Hintergrund haben. Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler aus Chemie, Physik, Biologie, Mineralogie, Geologie und Konservierungswissenschaft forschen dazu in interdisziplinären Projekten zusammen mit Kollegen und Kolleginnen aus den musealen Sammlungen und Archiven.

Das interdisziplinäre Arbeiten hat eine lange Tradition: Das Rathgen-Forschungslabor geht zurück auf das 1888 gegründete Chemische Labor der Königlichen Museen zu Berlin und gilt damit als ältestes Museumslabor der Welt. Sein erster Direktor, der Chemiker Friedrich Rathgen, nach dem das Labor seit den 1970er Jahren benannt ist, befasste sich unter anderem mit der Entsalzung der Keramiken des Ishtar-Tores aus den archäologischen Grabungen in Babylon. Durch die Entsalzung löste er das Erhaltungsproblem der Keramiken, welches die Salze beim Unterschreiten des Deliquescenzpunktes bereiten. Auch an den ersten naturwissenschaftlichen Untersuchungen der Büste der Nofretete war Rathgen beteiligt. Beide Objekte zählen auch heute noch zu den Höhepunkten der Berliner Museumsinsel.

Dass Rathgen als Vater der modernen Restaurierung archäologischer Kulturgüter gilt, liegt an seinen zahlreichen Veröffentlichungen zum Thema, nicht zuletzt an seinem wichtigsten Werk aus dem Jahr 1898, „Die Konservierung von Altertumsfunden“. Darin widmet er sich nahezu allen damals üblichen Materialgruppen.

Vielfältige Aufgabenbereiche

■ Damals wie heute gehen die analytischen Fragestellungen quer durch alle Materialgruppen: Vom prähistorischen Steinartefakt bis zu den Polymeren der zeitgenössischen Kunst sind alle erdenklichen Materialien in den Sammlungen der Museen vertreten. Bei einer Probe unbekanntes Material mit der häufig gestellten Frage „Was ist das?“ liefert eine Non-Target-Analyse oft die Antwort, stellt aber hohe Ansprüche an die analytischen Fähigkeiten.

Das Forschungslabor verfügt über eine Vielzahl analytischer Methoden aus der organischen und anorganischen Analytik. Sehr häufig werden Methoden verwendet, die speziell für die Kulturerbeforschung optimiert wurden. Die interessantesten Forschungsansätze ergeben sich aus weitergefassten Fragen, etwa zur Technologie oder zum Erhalt von Objekten. Diese erweitern das Wissen um die Herstellungstechnologie und die Materialveränderungen von Objektgruppen oder Kunstwerken.

Eine der wichtigen Materialgruppen sind Metalllegierungen, etwa Kupferlegierungen, anhand deren Zusammensetzung sich die Authentizität von Objekten beurteilen lässt (Abbildung 1, Seite 8). Mittels Atomabsorptionsspektrometrie baut das Forschungslabor seit den 1970er Jahren eine Datenbank auf. Allerdings ist die Materialmenge, die einem Objekt entnommen werden kann, gering, es lassen sich also nur kleine Probenmengen verwenden. Voraussetzung, um anhand der Analyse die Echtheit eines Objektes zu bestimmen, ist das Wissen über die Herstellungstechniken der authentischen Objekte, von denen dann wiederum ausreichend viele Analyseergebnisse zur Verfügung stehen müssen. Stimmt die Zusammensetzung des infrage kommenden Objektes mit der originalen

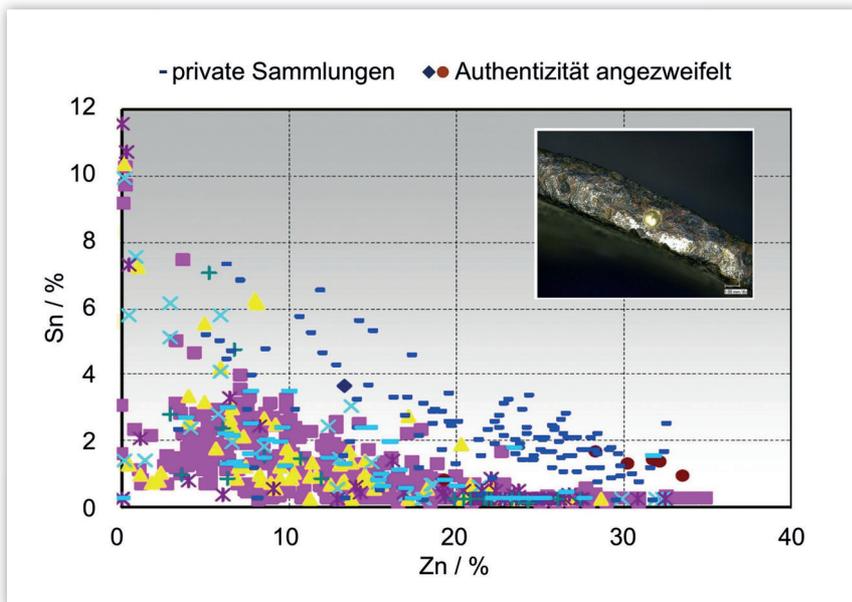


Abb. 1. Probenentnahmestelle an einer Bronze und Daten aus der Datenbank der Kupferlegierungen des Rathgen-Forschungslabors (alle Abbildungen: Rathgen-Forschungslabor)

Herstellungstechnik überein, spricht das für die Authentizität. Das ist jedoch kein Beweis: Eine moderne Fälschung könnte die originale Technik imitieren. Werden jedoch Technologien oder Materialien nachgewiesen, die zur vermeintlichen Herstellungszeit noch nicht bekannt waren, ist die Fälschung schlüssig bewiesen.

Der Markt für Fälschungen ist besonders dort lebhaft, wo sich hohe Preise für Objekte erzielen lassen. Eine unter diesem Aspekt lukrative Objektgruppe sind die Benin-Bronzen: Ein einzelnes Objekt wird teilweise für über eine Million Euro angeboten. Das Rathgen-Forschungslabor verfügt über eine der umfangreichsten Datenbanken zu Legierungszusammensetzungen in diesem Kontext.

Metallisches Zink war in Europa vor dem Ende des 18. Jahrhunderts selten; es war bestenfalls als Import aus Indien über die East India Company erhältlich oder als Kondensationsprodukt, vermutlich aus der Metallverhüttung, beispielsweise im Harz. Zink aus diesen Quellen wurde im 16. und 17. Jahrhundert weitestgehend nur für zinkreiche Messinge für Musikinstrumente verwendet. Die weitaus meisten Messingobjekte wurden durch Zementation mit Galmei ($ZnCO_3$) hergestellt. Die analytischen

Daten zeigen, dass die Verwendung zinkreicher Legierungen ab dem Jahr 1800 zunimmt. Neben dem Zinkgehalt sind die Elemente Zinn, Blei und weitere Spurenelemente für die Datierung relevant.

Auch die Untersuchungen von Korrosions- und Alterungsreaktionen liefern interessante Erkenntnisse. Die spektroskopische Identifizierung dieser Reaktionsprodukte erfordert entsprechende Referenzspektren in den

Spektraldatenbanken; solche Spektren sind ob ihrer Seltenheit im kommerziellen Bereich aber nicht immer vorhanden. Aus der Bestimmung von Korrosions- oder Alterungserscheinungen lässt sich häufig ableiten, welche Umweltbedingungen für die Objekte schädlich sind. Für die blauen bis grünen Ausblühungen auf Bronzeobjekten kommen beispielsweise verschiedene Verbindungen in Frage. Eines dieser Salze ist das Natrium-Kupferformiat-Hydroxid ($Cu_4Na_4O(HCOO)_8(H_2O)_4(OH)_2$), welches sich durch Raman-Spektroskopie gut nachweisen lässt (Abbildung 2). Dieses Korrosionsprodukt ist selten und wurde bisher hauptsächlich auf Kupferlegierungen in den Sammlungen von Kulturinstitutionen gefunden. Die Anwesenheit des Formiats zeigt, dass dieses Schadensphänomen auf Luftschadstoffe zurückzuführen ist: Carbonsäuren wie Essigsäure und Ameisensäure zählen zu den am häufigsten anzutreffenden Luftschadstoffen in der Objektumgebung, da sie aus Holzwerkstoffen in Schränken, Kisten oder Vitrinen, aber auch aus dem Objekt selbst stammen können. In diesem Fall ist die Objektumgebung schadstofffrei zu gestalten.

Organische Materialien wie Textilien sind eine weitere Herausforderung für die Analytik – Teppiche etwa.

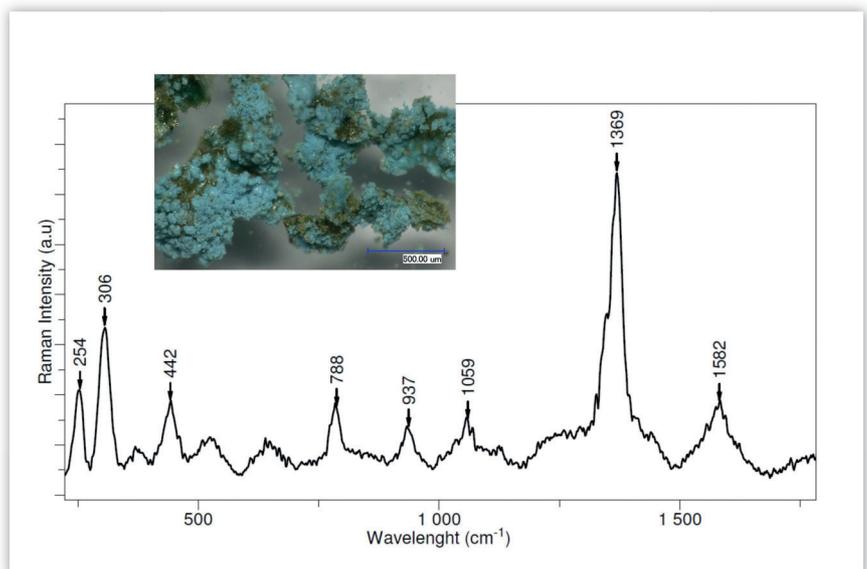


Abb. 2. Blaues Korrosionsprodukt einer asiatischen Bronze, identifiziert als Natrium-Kupferformiat-Hydroxid ($Cu_4Na_4O(HCOO)_8(H_2O)_4(OH)_2$) inklusive Raman-Spektrum

Bei ihnen stellt sich die Frage, um welche Textilfaser es sich handelt, aber häufig auch, welche Färb- und Beizmittel verwendet wurden. So auch bei dem sogenannten Reformationsteppich des Museums Europäischer Kulturen (MEK), Staatliche Museen zu Berlin. Dieser in Dithmarschen gewirkte Bildteppich stellt Szenen aus dem Neuen Testament dar und weist mit seinem eingewebten Datum „ANNO 1667“ auf das 150. Reformationsjubiläum hin. Durch seine Datierung und die Lokalisation seiner Produktionsstätte ist der Reformationsteppich ein wichtiges Referenzobjekt und lässt direkt zeitliche und lokale Rückschlüsse auf kulturhistorische Zusammenhänge zu.

Unter UV-Licht zeigten die scharlachroten Bereiche des Teppichs eine unerwartet starke Fluoreszenz. Untersuchungen mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Rasterelektronenmikroskopie (SEM)/ energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und HPLC mit Photodiodenzeile (HPLC-PDA) (sowie UHPLC-PDA/MS bei einem Kooperationspartner der Cultural Heritage Agency of the Netherlands RCE in Amsterdam) wiesen dort den Farbstoff Cochenille mit einer Zinnbeize nach. Diese Färbemethode, der sogenannte Holländische Scharlach, wurde erst Anfang des 17. Jahrhunderts in London erfunden und verbreitete sich ab 1643 aus den Niederlanden über Europa. In den ältesten Bereichen ist diese rot fluoreszierende Farbe nicht zu finden, daher lässt sich vermuten, dass sich der Holländische Scharlach während des Herstellungszeitraumes bis nach Dithmarschen verbreitet hat.

Eine weitere wichtige Erkenntnis, die sich aus diesen Untersuchungen ableiten lässt, betrifft die Veränderung des Erscheinungsbilds: In drei der heute als braun wahrgenommenen Proben wurde Rotholz nachgewiesen. Der ursprünglich rote Farbton hat sich mit der Zeit also vermutlich durch Umwelteinflüsse verändert.

Objekte vor Farbveränderungen zu schützen ist ebenfalls eine Aufgabe des Rathgen-Forschungslabors. Das Wissen über die Lichtechtheit der

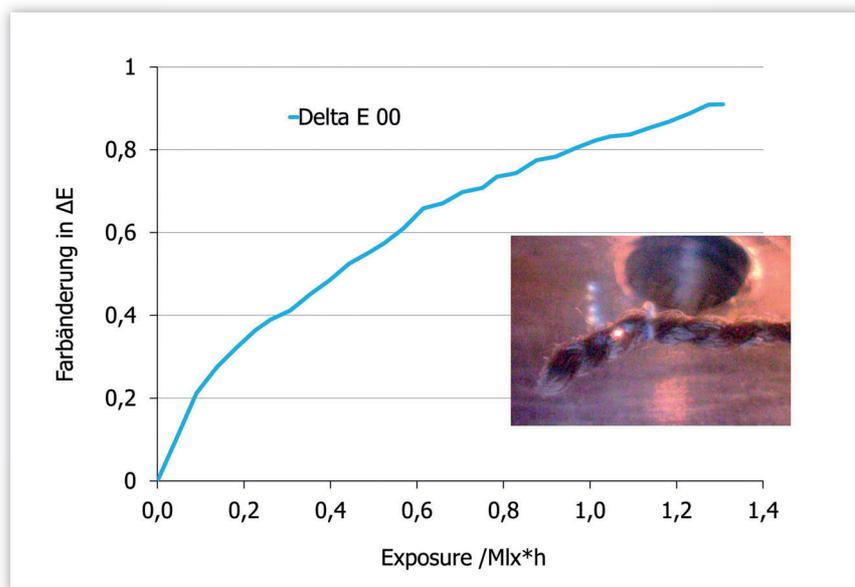


Abb. 3. Ergebnis eines 15-minütigen Micro-Fading-Tests an der Faserprobe eines Teppichs. Die Lichtmenge von 1,3 Megaluxstunden entspricht rund neun Jahren Ausstellungsbeleuchtung bei 50 Lux.

Objekte hilft dabei, deren Erscheinungsbild langfristig zu bewahren. Um die Lichtechtheit zu bestimmen, existiert ein spezielles Verfahren, der Micro-Fading-Test (Abbildung 3). Er lehnt sich an die Farbechtheitsprüfungen nach EN ISO 105 an. Damit der Test das Aussehen der Objekte nicht verändert, wird über eine spezielle Optik nur eine kleine Stelle mit weniger als einem Millimeter Durchmesser mit dem Licht einer Xenon-Kurzbogenlampe beleuchtet; die Farbveränderung wird direkt über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten gemessen. Die hohe Beleuchtungsstärke von einigen Mega-Lux simuliert innerhalb dieser kurzen Zeit die Belichtung von mehreren Jahren musealer Ausstellungssituation. So ermittelt man die angemessene Beleuchtungsstärke im Museum.

Interdisziplinäre Zusammenarbeit

Das interdisziplinäre Arbeiten ist eine Grundvoraussetzung für eine naturwissenschaftliche Einrichtung im Bereich des Kulturerbes. Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen aus Archäologie, Ethnologie, Kunstgeschichte, Archiven und der Objektrestaurierung sind essenzieller Bestandteil der täglichen Arbeit. Neue Möglichkeiten

zum interdisziplinären Datenaustausch verspricht die Nationale Forschungsdateninfrastruktur (NFDI) vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). Die Entwicklung eines modernen Forschungsdatenmanagements, welches die Forschungsdaten der Kulturgüter aus den Fächern Archäologie, Ethnologie und der Kunstgeschichte mit den Daten aus den Naturwissenschaften zusammenbringt, birgt viele Vorteile. Dazu bringt sich das Rathgen-Forschungslabor in die Konsortien NFDI4Culture, NFDI4Objects und NFDI4Chem ein, um Datenstandards und Austauschformate für objektbezogene Daten des materiellen Kulturerbes und der entsprechenden Repositorien mitzuentwickeln.

Ergebnisse aus den unterschiedlichen Disziplinen zusammenzubringen ist der Kern der interdisziplinären Kooperationen. Es kommt darauf an, Ergebnisse im Kontext der Fragestellung zu interpretieren. Hierfür ist es nötig, jeweils eine gemeinsame Sprache zu finden und sich immer wieder auf die unterschiedlichen Kontexte einzulassen.

*Stefan Röhrs und Stefan Simon
Rathgen-Forschungslabor,
Staatliche Museen zu Berlin,
Stiftung Preussischer Kulturbesitz*