

UNTERSUCHUNG VON WERKEN
DER KUNST- UND KULTURGESCHICHTE
MIT HILFE DER DIFFERENTIALTHERMOANALYSE

I. ALTERSBESTIMMUNG VON ÖLGEMÄLDEN

F. PREUSSER

Doerner-Institut, München BRD

(Eingegangen am 30. Januar, 1978)

Samples of paintings have been studied by differential thermal analysis under nitrogen and oxygen. The thermal curves of samples of oilpaintings under oxygen depend upon the age of the sample within a range of about 100 years. A graphical interpretation of the results is presented and discussed.

Das Doerner-Institut in München ist für die naturwissenschaftliche Betreuung aller staatlichen Sammlungen und Museen Bayerns zuständig. Zusätzlich erfolgen auch Beratungen von Privatpersonen. Aufgrund dieses breiten Aufgabenbereichs sind die verschiedensten organischen und anorganischen Materialien zu untersuchen. Zur Durchführung der Arbeiten sind möglichst universell einsetzbare Analysemethoden notwendig. Aus diesem Grund wurde im Herbst 1976 ein Forschungsprogramm begonnen, das zum Ziel hat, zu prüfen, ob und in welchen Fällen die DTA erfolgreich zur Untersuchung von Kunstwerken eingesetzt werden kann. Die Untersuchungen des ersten Jahres hatten – neben stichpunktartigen Untersuchungen der unterschiedlichsten Materialien – Gemälde als Schwerpunkt, die das Hauptarbeitsgebiet des Doerner-Instituts darstellen.

Technischer und materieller Aufbau von Gemälden

Der technische Aufbau eines Gemäldes läßt sich folgendermaßen beschreiben: Auf dem Bildträger (Holz, Leinwand, Papier, Kupfer, Stein u. a.) liegen eine oder mehrere Grundierungsschichten, gefolgt von einer oder mehreren Malschichten. Den Abschluß bildet ein schützender Firnis (Natur- oder Kunstharzüberzug, seltener Wachs), der häufig auch für den ästhetischen Eindruck eines Gemäldes von großer Bedeutung ist. Diese Darstellung ist stark vereinfacht. So werden häufig noch Isolierungsschichten und Zwischenfirnisse aufgebracht. Auch die Zahl der Malschichten kann sehr hoch sein z. B. bis zu über 30 Malschichten übereinander.

Folgende Materialgruppen sind vertreten:

Anorganische Pigmente und Füllstoffe

Organische Pigmente (Farblacke)

* Auszugsweise vorgetragen auf der GEFTA-Tagung 1977 in Clausthal-Zellerfeld.

Organische Bindemittel (seltener, z. B. bei Wandmalerei, anorganische Bindemittel).

Die Pigmente und Füllstoffe können sowohl natürlicher als auch synthetischer Herkunft sein.

Bei den organischen Bindemitteln handelt es sich, klammert man zunächst die synthetischen Bindemittel des 20. Jahrhunderts aus, um Naturstoffe wie trocknende Öle (Leinöl, Walnußöl, Mohnöl, Sonnenblumenöl u. a.), Proteine (Eiweiß, Kasein, tierische Leime u. a.), Koniferenharze, Wachse, Pflanzengummis und eine Reihe anderer Naturprodukte, die nach verschiedenen Methoden für ihren Verwendungszweck aufgearbeitet wurden. Häufig wurden und werden natürliche und künstliche Mischungen (Emulsionen) zweier oder mehrerer Bindemittel verwendet, wobei auch in verschiedenen Schichten eines Gemäldes verschiedene Bindemittel oder Bindemittelkombinationen durchaus üblich sind.

Die für die gesamten Untersuchungen verfügbare Probenmenge beträgt pro Probe zwischen 0.2 und 0.8 mg, in günstigen Fällen kann auch mehr entnommen werden. Zur Untersuchung eines Gemäldes werden normalerweise zwischen 6 und 12 verschiedene Farbproben entnommen.

Meßbedingungen

Die Untersuchungen wurden mit dem Gerät TA 2000 B der Fa. Mettler durchgeführt.

Aufgrund von Voruntersuchungen wurden alle Proben mit einer Heizrate von 5°/min vermessen.

Atmosphäre: N₂ (40 cm³/min) oder O₂ (30 cm³/min).

Probengewicht: zwischen 0.2 und 0.9 mg.

Ergebnisse

Bei der Untersuchung von Gemäldeproben in Stickstoffatmosphäre ergeben sich in der Regel keine charakteristischen Thermogramme, die Aussagen über das Alter und die Materialien der Probe erlauben würden (Abb. 1).

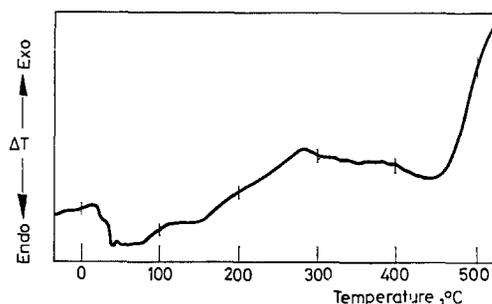


Abb. 1. Ölgemälde um 1880; 40 cm³ N₂/min; Heizrate 5°/min

Es erwies sich als die günstigste Methode, die Proben in einer reinen Sauerstoffatmosphäre zu untersuchen. Ist genügend Probe vorhanden, so kann diese geteilt und sowohl unter Sauerstoff als auch unter Stickstoff vermessen werden, um evtl. Zusätze zu identifizieren.

Die in Sauerstoffatmosphäre erhaltenen Thermogramme unterscheiden sich teilweise sehr deutlich in Abhängigkeit von den verwendeten Malmaterialien.

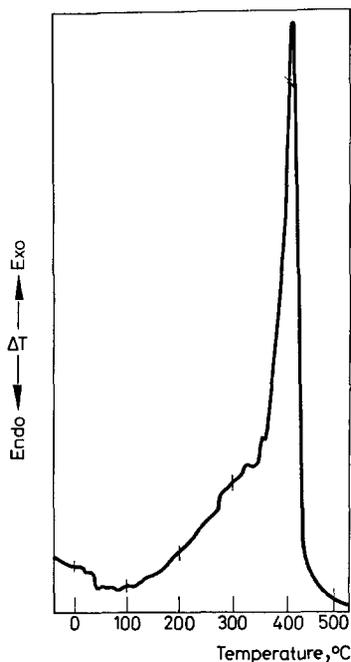


Abb. 2. Ölgemälde, 17. Jahrhundert; $30 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{min}$; Heizrate $5^\circ/\text{min}$

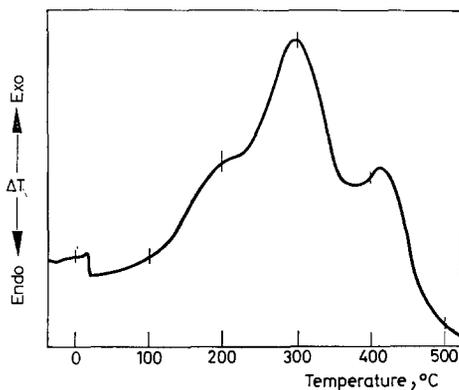


Abb. 3. Fälschung, ca. 10 Jahre alt; $30 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{min}$; Heizrate $5^\circ/\text{min}$

Bei Gemälden mit reinen Ölbindemitteln (Leinöl, Mohnöl, Walnußöl, Sonnenblumenöl u. a.) hängt das thermische Verhalten nach den bisher vorliegenden Untersuchungen zusätzlich vom Alter der Malerei ab. Abb. 2 zeigt das Thermogramm einer braunen Farbprobe aus einem Gemälde des 17. Jahrhunderts. Charakteristisch ist die stark exotherme Reaktion mit dem Maximum bei ca. 400° (das Maximum liegt normalerweise zwischen 380° und 420°).

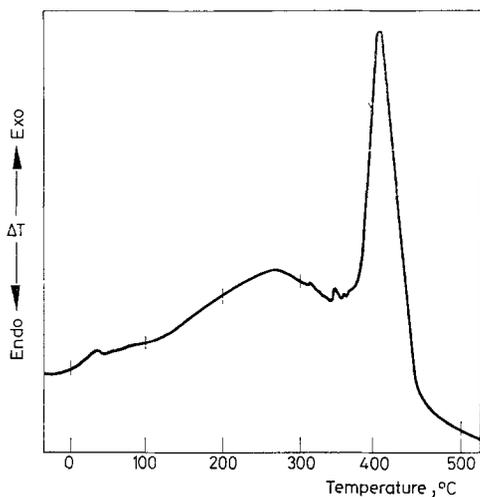


Abb. 4. Ölgemälde von 1875; $30 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{min}$; Heizrate $5^{\circ}/\text{min}$

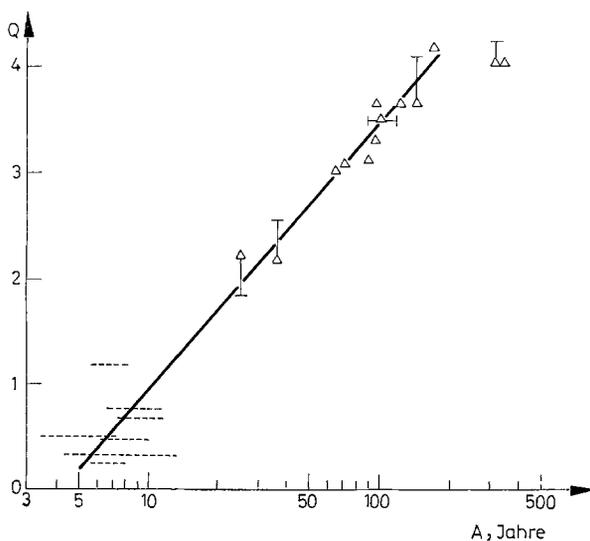


Abb. 5. Datierungskurve

Abbildung 3 zeigt das Thermogramm einer modernen Fälschung der letzten 15 Jahre. Während die exotherme Reaktion bei 400° nur schwach ausgeprägt ist, tritt eine exotherme Reaktion bei ca. 300° (Maximum) in den Vordergrund.

Die Probe eines Ölgemäldes von 1875 ergibt bei 300° nur noch eine schwache exotherme Reaktion, während die exotherme Reaktion bei 400° wieder sehr stark ausgeprägt ist (Abb. 4).

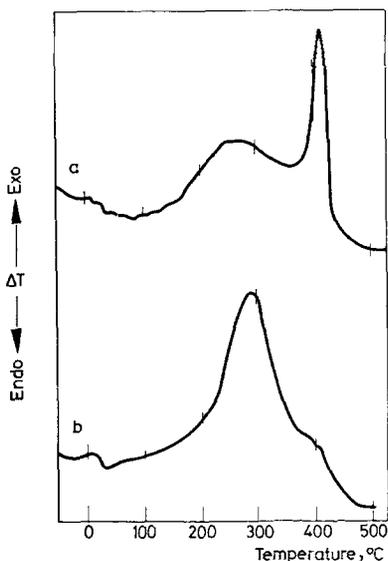


Abb. 6. Ölgemälde, 18. Jahrhundert; 30 cm² O₂/min; Heizrate 5°/min. a) blaue Farbprobe mit Grundierung; b) Grundierung

Da sich das Alter einer Ölmalschicht in der Intensität der exothermen Reaktionen in Sauerstoffatmosphäre bei ca. 300° und 400° ausdrückt, wurde in Abb. 5 der Quotient

$$Q = \frac{h_{400}}{h_{300}}$$

h = Höhe des Peaks im Maximum gegen den Logarithmus des Alters der Malschichten aufgetragen. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich in einem Zeitraum von etwa 100 Jahren ein linearer Verlauf.

Bei Gemälden, deren exakter Entstehungszeitpunkt nicht bekannt war, wurde der wahrscheinliche Entstehungszeitraum oder die Schaffenszeit des Künstlers aufgetragen. Bei einigen Thermogrammen ließ sich der Verlauf der Basislinie nicht eindeutig festlegen. In diesen Fällen wurde für Q ein Fehlerbereich eingezeichnet.

Sonderfälle und Grenzen des Verfahrens

Die beschriebene Methode zur Altersbestimmung von Ölgemälden gilt nur für reine Ölmalerei unter Beachtung einiger Grundregeln:

Es dürfen nur Proben der obersten Malschicht ohne Firnis untersucht werden.

Starke Abweichungen der Temperaturen an den Peak-Maxima weisen auf Zusätze hin, die das Ergebnis verfälschen können (s. u.).

Läßt die Form des Thermogramms eine Überlagerung mehrerer Reaktionen erkennen, so weist dies ebenfalls auf Bindemittelmischungen hin.

Die Proben sollten frei von Anteilen der Grundierung sein, da sonst ein zu geringes Alter erhalten wird. So ergab eine blaue Farbprobe aus einem Gemälde des 18. Jahrhunderts nur ein Alter von etwa 35 Jahren (Abb. 6, Thermogramm a), da sie größere Anteile der Grundierung enthielt (Abb. 6, Thermogramm b).

Abweichungen können auch auftreten, wenn das untersuchte Gemälde in jüngster Zeit restauriert und dabei mit größeren Mengen Lösungsmittel behandelt wurde, oder wenn es überwiegend unter Lichtausschluß gelagert wurde.

Parallel zur differentialthermoanalytischen Untersuchung sollten stets die Pigmente und Füllstoffe analysiert werden, da diese ebenfalls teilweise sehr ausgeprägte Thermogramme ergeben.

Voraussetzung für eine sichere Interpretation ist zusätzlich eine (mikrochemische) Bindemittelbestimmung.

Bei einer großen Zahl von Gemälden weichen die Thermogramme von den beschriebenen Standardthermogrammen aus den oben genannten Gründen mehr oder weniger stark ab. In diesen Fällen können häufig Aussagen über Malmaterialien und Alter der Gemälde aufgrund von Vergleichsthermogrammen getroffen werden. Zu diesem Zweck wurde am Doerner-Institut damit begonnen, einen Thermoatlas von Malmaterialien und Gemälden verschiedensten Alters und unterschiedlichster Maltechnik zu erstellen.

Diskussion

Nach dem bisher vorliegenden Vergleichsmaterial kann man Ölgemälde grob datieren, indem man kleine Proben aus der Malschicht unter Sauerstoff differentialthermoanalytisch untersucht. Da unserer Ansicht nach jedoch noch nicht genügend Vergleichsmaterial vorliegt, wird die Methode am Doerner-Institut gegenwärtig nur zur Identifizierung moderner Fälschungen, Imitationen und Kopien verwendet.

Bis die DTA zur zuverlässigen Datierung von Gemälden eingesetzt werden kann – sofern dies in der gewünschten Genauigkeit möglich ist – sind noch eine Reihe von Fragen zu klären. So hat sich z. B. gezeigt, daß dunkle Farben die besten Ergebnisse erbringen, jedoch ist der Einfluß der Pigmentierung auf die altersbedingte Veränderung der Thermogramme noch zu klären. Hierzu ist zunächst

ein möglichst breites Vergleichsmaterial notwendig, das in den nächsten Jahren erarbeitet werden soll. Ebenso verhält es sich mit dem Einfluß von Zusätzen zum Bindemittel.

*

Unser Dank gilt der Stiftung Volkswagenwerk für die großzügige Förderung dieses Forschungsprogramms mit Sach- und Personalmitteln.

RÉSUMÉ — Des échantillons de peintures prélevés sur des tableaux ont été étudiés par ATD sous azote et sous oxygène. Les courbes ATD obtenues en chauffant sous oxygène les échantillons prélevés sur des peintures à l'huile dépendent nettement de l'âge des tableaux, dans un intervalle d'environ 100 ans. Les résultats sont présentés sur des graphiques en échelle semi-logarithmique et discutés.

ZUSAMMENFASSUNG — Farbproben aus Gemälden wurden unter Stickstoff und Sauerstoff differentialthermoanalytisch untersucht. Die unter Sauerstoff erhaltenen Thermogramme von Proben aus Ölgemälden zeigten eine deutliche Abhängigkeit des thermischen Verhaltens einer Farbprobe von ihrem Alter innerhalb eines Zeitraums von etwa 100 Jahren. Die Ergebnisse werden in Form einer halblogarithmischen Auftragung dargestellt und diskutiert.

Unser Dank gilt der Stiftung Volkswagenwerk für die großzügige Förderung dieses Forschungsprogramms mit Sach- und Personalmitteln.

Резюме — С помощью дифференциального термического анализа были исследованы образцы красок в атмосфере кислорода и азота. Установлено, что термограммы образцов масляных красок, исследованных в атмосфере кислорода, зависят от срока давности образца в пределах около 100 лет. Представлена и обожжена графическая интерпретация результатов.