

Karin Lutzenberger

Künstlerfarben im Wandel

Synthetische organische Pigmente des
20. Jahrhunderts und Möglichkeiten
ihrer zerstörungsarmen,
analytischen Identifizierung



Herbert Utz Verlag · München

Analytische Chemie

Zugl.: Diss., Berlin, Humbolt-Univ., 2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2009

ISBN 978-3-8316-0903-1

Printed in Germany
Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

Kurzzusammenfassung (Deutsch)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Identifizierung synthetischer organischer Pigmente in Künstlerfarben des 20. Jahrhunderts sowie der Chronologie und Häufigkeit ihrer Verwendung in der modernen Malerei. An Reinpigmenten sowie an kommerziellen Tubenfarben wurden Analysemethoden wie Dünnschichtchromatographie (DC), Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) sowie Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie (Py-GC/MS) und Raman-Mikroskopie in Bezug auf Probenmenge, Empfindlichkeit und Differenzierbarkeit innerhalb der unterschiedlichen chemischen Pigmentklassen evaluiert. Für die Untersuchung von Gemäldeproben wurde ein Analyseweg definiert, der mit kleinsten Probenmengen routinemäßig eine möglichst weitgehende Identifizierung synthetischer organischer Pigmente zulässt, die kunstspezifischen Probleme beachtet und im täglichen Museumsbetrieb praktikabel ist. Hierbei wurden noch im Depot oder der Galerie mikrochemische Tests durchgeführt und anschließend über eine weitere Probenahme für Analysen im Labor entschieden. Um umfassende Daten zur Verwendung der modernen Pigmente durch einzelne Künstler und innerhalb bestimmter Perioden zu sammeln, wurden 41 Werke sowie einige Malpaletten moderner und zeitgenössischer deutscher Künstler, darunter Max Beckmann, Fritz Winter, Georg Baselitz und Markus Lüpertz, aus der *Sammlung Moderne Kunst in der Pinakothek der Moderne* auf ihre organischen Pigmente hin untersucht. Ergänzend wurden die anorganischen Pigmente und Füllstoffe durch Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse (REM/EDX) bestimmt. Daten zur Einführung und zum Einsatz in kommerziellen Tubenfarben wurden mit Hilfe der *Heritage Edition des Colour Index*, aktueller Produktinformationen sowie durch Recherchen bei Herstellerfirmen, z.B. Schoenfeld (Düsseldorf), Schmincke (Erkrath) oder Schutzmann (Herrsching), gesammelt.

Abstract (English)

This thesis deals with the analytical identification of synthetic organic pigments in artists' paints of the 20th century, plus the chronology and the frequency of their use in modern paints. On pure pigments as well as on commercial tube paints analytical methods such as thin layer chromatography (TLC), high pressure liquid chromatography (HPLC), pyrolysis - gas chromatography / mass spectrometry (Py-GC/MS) were evaluated with respect to sample size, sensitivity and the power to differentiate within the different pigment classes. For samples taken from paintings a new analytical approach was developed which routinely allows wide identification of synthetic organic pigments in minute samples and requires minimal handling and logistics in the museum routine. For this purpose, preliminary microchemical tests were carried out directly in the depositry or gallery and afterwards it was decided about further sampling for analyses in the laboratory. To collect comprehensive data on the use of modern pigments by individual artists and within different periods of time, 41 modern and contemporary paintings, as well as some palettes of German artists, such as Max Beckmann, Fritz Winter, Georg Baselitz and Markus Lüpertz, from the collection *Sammlung Moderne Kunst* at the *Pinakothek der Moderne* were examined. Additionally, inorganic pigments and fillers were identified by scanning electron microscope / energy dispersive X-ray (SEM/EDX). Data concerning the introduction of these modern colourants and their use in commercial tube paints were collected on the basis of the *Heritage Edition of the Colour Index International*, of current colour charts and research by different manufacturers, such as Schoenfeld (Düsseldorf), Schmincke (Erkrath) or Schutzmann (Herrsching).

Inhaltsverzeichnis der Kapitel

1.	Einleitung	1
I.	Allgemeiner Teil	7
2.	Vom Labor auf die Leinwand: Geschichte der synthetischen organischen Pigmente und ihrer Verwendung in Künstlerfarben	7
3.	Systematik der Farbmittel - Der Colour Index International.....	11
4.	Pigmente – Definition, Wirkungsweise, Qualitätsmerkmale	13
4.1.	Definition – Farbmittel, Pigment, Farbstoff	13
4.2.	Wirkungsweise von Pigmenten.....	13
4.3.	Qualitätsmerkmale der Pigmente	14
4.3.1.	Farbstärke.....	15
4.3.2.	Lösemittel- und Migrationsechtheit	16
4.3.3.	Licht- und Wetterechtheit	16
5.	Klassifizierung der synthetischen organischen Pigmente nach chemischen Gesichtspunkten	17
5.1.	Azopigmente.....	18
5.2.	Metallkomplex-Pigmente	24
5.3.	Isoindolin- und Isoindolin-Pigmente.....	25
5.4.	Polycyclische Pigmente	27
5.5.	Weitere Pigmente	36
6.	Zur analytischen Identifizierung der synthetischen organischen Pigmente – Stand der Forschung.....	41
II.	Experimenteller Teil.....	47
7.	Probeentnahme und Analysengang	48
8.	Mikrochemische und Löslichkeitstests	50
8.1.	Reagenzien und Durchführung.....	50
8.2.	Ergebnisse.....	51
8.3.	Pro und Contra	53
9.	Dünnschichtchromatographie.....	54
9.1.	Theoretische Grundlagen	54
9.2.	Durchführung.....	55
9.3.	Ergebnisse.....	57
9.4.	Pro und Contra	59

10.	Hochdruckflüssigkeitschromatographie.....	60
10.1.	Theoretische Grundlagen	60
10.2.	Apparatur und Methoden	65
10.3.	Probenpräparation	66
10.4.	Ergebnisse der Reinpigmente	67
10.5.	Untersuchung von Tubenfarben	69
10.6.	Pro und Contra	73
11.	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie	73
11.1.	Theoretische Grundlagen	73
11.2.	Apparatur.....	82
11.3.	Probenpräparation.....	83
11.4.	Ergebnisse der Reinpigmente	84
11.5.	Untersuchungen an Tubenfarben	110
11.6.	Pro und Contra	120
12.	Raman-Mikroskopie	121
12.1.	Theoretische Grundlagen	121
12.2.	Raman-Gerätetechnik	127
12.3.	Apparatur und Durchführung der Messung.....	132
12.4.	Referenzpigmente	134
12.5.	Probenpräparation.....	135
12.6.	Ergebnisse.....	135
12.6.1.	Azopigmente	139
12.6.2.	Polycyclische Pigmente	144
12.7.	Pro und Contra	149
13.	Fallbeispiele von Gemäldeproben.....	151
13.1.	Beispiel 1	153
13.2.	Beispiel 2	156
13.3.	Beispiel 3	159
13.4.	Beispiel 4	160
13.5.	Beispiel 5	162
13.6.	Beispiel 6	163
13.7.	Beispiel 7	164
13.8.	Fazit.....	165
III.	Anwendungsteil	169

14. Verwendungsgeschichte synthetischer organischer Pigmente in Künstlerfarben	169
15. Gemäldeuntersuchungen	188
15.1. Max Beckmann	189
15.2. Fritz Winter	197
15.3. Ernst Wilhelm Nay	205
15.4. Georg Baselitz	206
15.5. Penck, Richter, Immendorff	219
15.5.1. A.R. Penck	219
15.5.2. Gerhard Richter	222
15.5.3. Jörg Immendorff	225
15.6. Markus Lüpertz	227
15.7. Fazit	236
16. Zusammenfassung und Ausblick	253
Literaturverzeichnis	259
Anhänge	273
A Referenzpigmente	273
B HPLC – Resultate	294
B.1. UV/Vis-Spektren der Reinpigmente	294
B.2. Chromatogramme und UV/Vis-Spektren der Tubenfarben	308
C Py-GC/MS – Chromatogramme	324
D Raman-Spektren	371
E Ergebnisse der Gemäldeuntersuchungen	387
Tabellenverzeichnis	409
Abbildungsverzeichnis	411
Hersteller von Künstlerfarben und Reinpigmenten	425
Häufig verwendete Abkürzungen	427
Curriculum Vitae	429
Teilveröffentlichung und Vorträge	430
Danksagung	432

1. Einleitung

Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts bestand die Palette der Künstlerfarben vor allem aus natürlichen mineralischen Pigmenten, synthetischen anorganischen Pigmenten, Pigmenten auf Kohlenstoffbasis sowie natürlichen organischen Farbmitteln. Dies änderte sich mit der rasanten Entwicklung der chemischen Industrie im Zuge der Industrialisierung im ausgehenden 19. Jahrhundert. Eine intensive Suche nach neuen Farbstoffen und Pigmenten setzte ein, es entstanden, basierend auf den frühen Teer- und Anilinfarbstoffen, eine Fülle neuer Produkte intensiver Farbtöne mit verbesserten Eigenschaften, zum Beispiel erhöhter Licht- und Lösemittelstabilität. Synthetische organische Pigmente sind in ihrer chemischen Zusammensetzung und Farbskala von enormer Vielfalt und nach wie vor Gegenstand der Entwicklung. Heute sind einige Hundert derartiger Pigmente verschiedener Pigmentklassen auf dem Markt, zum Beispiel die Azopigmente, Phthalocyanine, Chinacridone oder auch die erst in den 1980er Jahren eingeführten Diketopyrrolopyrrole. Auch im Bereich der Künstlerfarben spielten die synthetischen organischen Pigmente eine immer wichtigere Rolle, da sie zunehmend die historischen Farbmaterialien ersetzten. Etwa 100 von ihnen sind heute Bestandteile in handelsüblichen Künstlerfarben. Zudem werden von modernen Künstlern auch normale Haushaltsfarben, Graffiti-Farben, Autolacke und andere pigmentierte Materialien verwendet, so dass die mögliche Künstlerpalette bedeutend erweitert ist. Zurzeit bestehen die Farbmittel der Künstlerfarben in etwa zu gleichen Teilen aus anorganischen und organischen Pigmenten.

Die technische Literatur zu den modernen Pigmenten und ihren Klassen ist umfangreich, wird aber nicht in allen Einzelheiten durch die industriellen Hersteller zugänglich gemacht. Standardwerke erschienen zum Beispiel von Zollinger [1], Herbst und Hunger [2] sowie Lewis, Patton [3]. Das internationale Referenzwerk ist seit 1925 der *SDC Colour Index International*, herausgegeben von der Society of Dyers and Colourists and the American Association of Textile Chemists and Colorists (derzeit in der 4. Auflage) [4]. Er enthält neben einer speziellen Notation und der Nomenklatur die Beschreibung des chemischen Aufbaus, sowie Angaben zu Herstellern und Hauptanwendung sämtlicher organischer und anorganischer Pigmente.

In die kunsttechnologische und konservierungswissenschaftliche Literatur fanden die Pigmente der Künstlermaterialien des 20./21. Jahrhunderts erst in den letzten Jahren vermehrt Eingang in Form von Übersichtsarbeiten. Veröffentlicht wurden grundlegende Aufsätze zur Geschichte, den Eigenschaften und der Verwendung der Azopigmente von Berrie und Lomax [5] sowie der Hansagelb-Pigmente von Lake und Lomax [6]. Auch Fritsch schrieb über diese Pigmentklasse in ihrer Diplomarbeit an der Hochschule der Künste in Bern [7]. Des Weiteren wurde von Lomax ein Review über die Phthalocyanine und Chinacridone publiziert [8]. Strauß gab eine Übersicht über synthetische organische Künstlerpigmente und Möglichkeiten ihrer Identifizierung [9], und de Keijzer publizierte 2002 einen Überblick zu den wichtigsten chemischen Entwicklungen moderner Pigmente mit Schwerpunkt auf der Kompilation chemischer und Patentliteratur sowie einer Handelsliste von Farbenherstellern [10]. 2006 erschien zudem ein Review von Lomax über die Strukturen, die physikalischen Eigenschaften und die typischen Anwendungsgebiete der synthetischen organischen Pigmente aus den wichtigsten Klassen, in dem auch aktuelle Analysemethoden diskutiert wurden [11].

Seit mehr als 50 Jahren werden in Museumslaboren anorganische Pigmente von Kunstwerken untersucht und die Ergebnisse nach maltechnischen und kunsthistorischen Gesichtspunkten dokumentiert. Organische Pigmente sind hingegen bis heute in den Konservierungswissenschaften nur vereinzelt bearbeitet und publiziert worden. Dies ändert sich allerdings momentan aus folgenden Gründen zunehmend:

Zwar stehen Einzeldaten der Entdeckung und Patentierung synthetischer organischer Pigmente zur Verfügung, aber der Umfang und die Häufigkeit der Verwendung bestimmter Pigmente sind aufgrund der von den Herstellern nur begrenzt publizierten technischen Quellen zur modernen Pigmentgeschichte nicht *a priori* bekannt. Durch ihre Identifizierung werden die Kenntnisse zu Verwendungsweise und Nutzungszeitraum bestimmter Pigmente vertieft, und die Datierungsmöglichkeiten, besonders bei modernen Kunstobjekten, werden deutlich verbessert. Erst die gesicherte Kenntnis, wann und in welchem Umfang ein Pigment nach seiner technischen Entwicklung, Patentierung oder Markteinführung auf der Künstlerpalette auftaucht, erlaubt eine gesicherte Aussage gerade in Fälschungsfragen.

Auch unter restauratorischem Gesichtspunkt ist die Untersuchung von Malmaterialien unverzichtbar. Aus konservatorischer Praxis ist bekannt, dass gerade in Werken des 20. Jahrhunderts neue Pigmente, Bindemittelsysteme und Bildträger beliebig kombiniert werden. Nicht immer wird dabei auf deren Verträglichkeit geachtet. Daraus ergeben sich zum Teil schon nach wenigen Jahren Schäden, die Materialanalysen für das Verständnis der Alterungsvorgänge und für die Erarbeitung geeigneter Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen erforderlich machen [12].

Die Fülle von Entwicklungen synthetischer organischer Pigmente bedarf neuer analytischer Herangehensweisen für ihre Identifizierung. Die Hauptprobleme, die sich dem im Kunstbereich arbeitenden Analytiker stellen, sind die Vielfalt und die chemische Komplexität der möglichen Verbindungen, ihre zum Teil sehr unterschiedlichen Eigenschaften, wie das Lösungsverhalten, sowie die geringe verfügbare Probenmenge (typischerweise im Bereich weniger Mikrogramm). Der zum Teil nur sehr geringe organische Pigmentanteil einer Farbprobe sowie Matrixinterferenzen durch das Bindemittel, anorganische Pigmente und Füllstoffe erschweren die Nachweise. Zwar stellt die Literatur umfangreiche Daten und Verfahren zur Untersuchung von Farbstoffen bereit, jedoch liegt zu den organischen Pigmenten vergleichsweise wenig vor. Diese unterschiedliche Gewichtung der beiden Produktklassen in der Literatur ist dadurch zu erklären, dass synthetische organische Pigmente und Farbstoffe vor allem im technischen Bereich analysiert werden. Da die ersten Pigmente aus Textilfarbstoffen und ihren Vorprodukten entwickelt wurden, entstanden auch die Nachweismethoden für die Pigmentklassen immer erst nach denen der Farbstoffe selber.

In diesem Zusammenhang fertigte S. Frowein (Studiengang Restaurierung der TU München) am Doerner Institut 2004 eine Diplomarbeit mit dem Thema „Synthetisch organische Pigmente in zeitgenössischen Künstlerfarben – Angebot, neue Entwicklungen und Nachweismöglichkeiten“ an. Sie untersuchte das aktuelle Angebot von sieben wichtigen Künstlerfarbenherstellern und legte die Ergebnisse, nach chemischen Klassen geordnet, in einer Datenbank ab. Zudem verglich sie an etwa 20 der häufigsten Reinpigmente verschiedene Nachweismethoden wie mikrochemische Spotttests, Dünnschichtchromatographie und FTIR-Spektroskopie

und ließ in Zusammenarbeit mit dem Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin an den ausgewählten Reinpigmenten HPLC-DAD Untersuchungen durchführen.

In Weiterführung dieser Vorarbeiten von Frowein war es das Ziel der vorliegenden, im Rahmen eines Forschungsvorhaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft am Doerner Institut durchgeführten Arbeit, einen möglichst allgemeingültigen Analysengang für synthetische organische Pigmente in Künstlerfarben des 20. Jahrhunderts zu entwickeln, der aus unbekanntem Gemäldeproben eine zuverlässige Identifizierung von Einzelpigmenten und außerdem ein möglichst zerstörungsarmes Arbeiten erlaubt. Dafür mussten unterschiedliche Analysemethoden systematisch auf ihre Leistungsfähigkeit – insbesondere in Hinblick auf die Eignung für Gemäldeproben und auf die benötigte Probenmenge – überprüft und verglichen sowie entsprechende Referenzsubstanzen eingemessen werden. Die Auswahl der Methoden und die Zahl der Probenvorbereitungsschritte sollte eine generelle Anwendung für instrumentell durchschnittlich gut ausgestattete Laboratorien im Kunstbereich ermöglichen. Bis zu Beginn dieser Arbeit erfolgte die Identifizierung der synthetischen organischen Pigmente am Doerner Institut routinemäßig nur mittels DC. Von der Autorin ergänzt wurde diese flüssigkeitschromatographische Methode aufgrund der höheren Empfindlichkeit durch die HPLC. Der methodische Schwerpunkt dieser Arbeit lag jedoch auf festkörperanalytischen Verfahren, da viele Pigmente, besonders die nach dem Zweiten Weltkrieg entwickelten, nur sehr gering löslich sind. Hier schien eine Konzentration auf die Raman-Mikroskopie und die Py-GC/MS erfolgversprechend. Ferner mussten unter Beachtung der juristischen Relevanz analytischer Gutachten zur Authentizität von Bildwerken die Ergebnisse eindeutig und reproduzierbar sein.

Die genaue Kenntnis moderner Malmaterialien, insbesondere der Chronologie ihrer Entwicklung, der Häufigkeit ihrer Verwendung und ihres Alterungsverhaltens sind von wachsender Bedeutung. Daran gemessen sind die bisher durchgeführten analytischen Forschungsarbeiten deutlich unterrepräsentiert. In der institutseigenen Datenbank für vergleichende Auswertungen von Pigmentuntersuchungen des Doerner Instituts, die bis in die 1950er Jahre zurückgeht, sind von insgesamt mehreren tausend untersuchten Gemälden nur etwa 450 aus dem 20. Jahrhundert

aufgeführt. Nahezu die Hälfte davon sind Fälschungen, die für genaue Vergleiche ungeeignet sind, da in der Regel ihre Entstehungszeit und der „Künstler“ unbekannt sind. Nur 50 authentische Kunstwerke, für die vor Beginn dieser Arbeit Analysen vorlagen, datierten in die Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg. Wie schnell bestimmte industrielle Neuentwicklungen von Pigmenten und auch Bindemitteln in die Künstlerfarben Eingang fanden und welche Künstler mit welchen Malmaterialien arbeiteten, ist trotz der langjährigen Erfahrungen am Doerner Institut wenig bekannt. Diese Situation stellt sich im internationalen Vergleich ähnlich dar.

Aus diesem Grund sollten durch Pigmentanalysen bei etwa 40 zwischen ca. 1910 und 2000 entstandenen Gemälden deutscher Künstler Informationen zu den tatsächlichen Zeiträumen und der Häufigkeit der Verwendung der verschiedenen synthetischen organischen Pigmente gesammelt werden. Diese Untersuchung wurden an ausgewählten Werken von Max Beckmann, Fritz Winter, Ernst-Wilhelm Nay, Georg Baselitz, A.R. Penck, Gerhard Richter, Jörg Immendorff und Markus Lüpertz aus dem Bestand der *Sammlung Moderne Kunst in der Pinakothek der Moderne* durchgeführt.

Neben der verbesserten Analytik soll die Dissertation somit einen Baustein liefern, um eine wichtige Lücke im heutigen Kenntnisstand zu den Künstlermaterialien des 20. Jahrhunderts zumindest ansatzweise zu schließen. Dass mit den neuen Methoden zudem Fälschungen sicherer entlarvt werden können, ist ein willkommener Nebeneffekt.

I. Allgemeiner Teil

2. Vom Labor auf die Leinwand: Geschichte der synthetischen organischen Pigmente und ihrer Verwendung in Künstlerfarben

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden künstliche Farbstoffe eher zufällig gewonnen, denn für gezielte Synthesen reichte die Theorie der organischen Chemie noch nicht aus. Die entscheidende Grundlage für die Entwicklung der modernen Farbstoffchemie schuf die Entdeckung des Anilins im Steinkohleteer durch den deutschen Chemiker Friedlieb Ferdinand Runge im Jahr 1834. Er isolierte dieses und gewann daraus durch Oxidation Anilinschwarz. Rund 18 Jahre später machte der 18jährige Student William Henry Perkin (1838-1907) in London eine zufällige Entdeckung. Auf der Suche nach Chinin, einem damals weit verbreiteten fiebersenkenden Mittel, das vor allem gegen Malaria eingesetzt wurde, gewann er aus toluidinhaltigem Anilin das violette Mauvein, das sich bei der Prüfung in einer schottischen Färberei als tauglich erwies. Schon ein Jahr später wurde der Farbstoff in Greenford Green bei London hergestellt. Perkins Mauvein war der erste synthetische Textilfarbstoff, der im Gegensatz zu den natürlichen Farbstoffen die Herstellung leuchtender und dauerhaft gefärbter Stoffe ermöglichte. [13] [14] [15]

1861 entdeckte Francois-Emmanuel Verguin (1814-1864) in Frankreich das Fuchsin als zweites synthetisches Farbmittel. Aufgrund seiner unzureichenden Säure- und Alkalibeständigkeit und anderer ungünstiger Eigenschaften spielt es jedoch genau wie das Mauvein heute keine Rolle mehr. [16]

Diese Entdeckungen gaben den Startschuss für eine sprunghaft wachsende chemische Industrie. Immer mehr Farbstofffabriken wurden gegründet: u.a. 1863 Meister, Lucius & Brüning (später Hoechst AG) sowie Friedrich Bayer & Co, 1865 die Badische Anilin und Sodafabrik und 1867 die spätere Agfa. Ihre Innovationen bauten überwiegend auf den von Perkin und seinen Nachfolgern gewonnenen Erkenntnissen auf. [17]

Zu den herausragenden Leistungen in der Entwicklung der synthetischen Farbstoffe gehörte die Alizarinsynthese durch Carl Graebe (1841-1927) und Carl Theodor Liebermann (1842-1914), der die Strukturaufklärung des Alizarins vorausgegangen war. 1868 legten die beiden Chemiker Proben des ersten

synthetischen Naturfarbstoffs, des Hauptfarbstoffs der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*), vor. Sie erkannten, dass das Alizarin ein Derivat des im Steinkohleteer vorkommenden Anthracens sein musste und reichten die technische Synthese über die Sulfonierung des Anthrachinons im Juni 1869 als englisches Patent im „Wettlauf“ mit Perkin ein. Schon zehn Jahre später überholte die synthetische Alizarinmenge die natürliche deutlich, so dass die Preise ständig fielen. Dem Alizarin folgte die Indigo-Synthese: 1878 gelang dem deutschen Chemiker Adolf von Baeyer (1835-1917) erstmals dessen vollsynthetische Herstellung. Es dauerte jedoch noch bis 1897, bis das Verfahren wirtschaftlich rentabel wurde und Indigo kommerziell vertrieben wurde. Auch dies trug dazu bei, dass die auf chemischem Wege hergestellten Farbstoffe die ehemaligen Naturfarbstoffe nahezu vollständig vom Markt verdrängten. [18] [14] [15]

Die Azofarbstoffe gehen auf die Arbeiten von Johann Peter Griess (1829-1888) zurück. Er setzte 1858 Pikraminsäure (4,6-Dinitro-2-aminophenol) mit Ethylnitril um und stieß dabei auf die Diazotierungsreaktion. Schon ein Jahr später gelang ihm die Bildung von 4-Aminoazobenzen, das als einfachster Azofarbstoff 1863 unter dem Namen Anilingelb als Handelsprodukt bekannt wurde. Es folgte die Entwicklung von Disazofarbstoffen, sauren und basischen Azofarbstoffen, substantiven Farbstoffen und Azo-Entwicklungsfarbstoffen [15].

Bald überführte man säuregruppenhaltige Farbstoffe, damals vielfach als leichtlösliche Natriumsalze im Handel, mit wasserlöslichen Salzen von Calcium, Barium oder Blei in schwerlösliche Verbindungen, d.h. Pigmente. Ebenso wurden basische Farbstoffe (vielfach als Chloride oder als andere wasserlösliche Salze im Handel) mit Tannin oder Brechweinstein zu Pigmenten umgesetzt. Mit Lackrot C (1902/Pigment Red 53:1¹) und Lithol-Rubin (1903/Pigment Red 57:1) spielen einige der verlackten Pigmente aus der Anfangszeit auch heute noch eine wichtige Rolle. Die ersten wasserunlöslichen Pigmente, die weder Säure- noch basische Gruppen enthielten, waren rote β -Naphthol-Pigmente, erstmals hergestellt im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts (Pararot, 1885/Pigment Red 1). Toluidinrot (1905/Pigment Red 3) und Dinitroanilinorange (1907, Pigment Orange 5) sind Vertreter dieser Pigmentklasse mit noch immer großer wirtschaftlicher Bedeutung in der Gegenwart. 1909 kam mit Hansa-Gelb G (Pigment Yellow 1) das erste Monoazogelbpigment auf den Markt, 1912 die ersten roten Naphthol AS-Pigmente [19].

¹ Nomenklatur des Colour Index International [4], siehe Kapitel I.3.

Die frühen synthetischen Farbstoffe und Pigmente waren meist lichtempfindlich und auch in anderer Hinsicht instabil, so dass ständig an der Verbesserung ihrer Eigenschaften gearbeitet wurde. Dies führte dazu, dass nach und nach chemisch verbesserte, beständigere organische Pigmente auf den Markt kamen und bereits in den 1930er Jahren eine breite Palette Teerfarben erhältlich war. Viele neue organische Pigmentklassen folgten, wie z.B. um 1935 die ersten, bereits 1911 patentierten, Diarylpigmente und die Kupferphthalocyanine sowie in den 1950er die Disazokondensationspigmente und die Chinacridone, gefolgt von den Azopigmenten der Benzimidazolone-Reihe und den Isoindolinonen in den 1960er Jahren, alle mit wesentlich verbesserter Lichtechtheit und geringerer Löslichkeit. Die Diketopyrrolopyrrole, die 1983 entdeckt wurden, sind die jüngste Pigmentklasse [20]. Das Diagramm in **Abb. 1** fasst die Einführungsdaten der synthetisch organischen Pigmente zusammen.

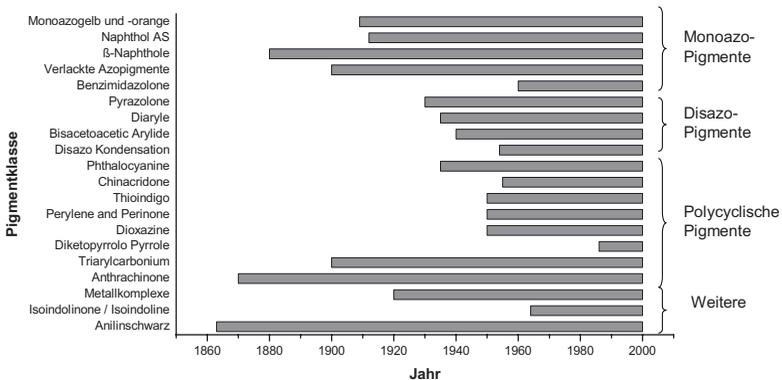


Abb. 1: Ungefähre Einführungsdaten der synthetischen organischen Pigmente.

Um 1900 wurden synthetische organische Farbstoffe hauptsächlich für die Färbung von Textilien eingesetzt. Ihrer Nutzung in Maler- und Künstlerfarben wurde damals jedoch mit großer Vorsicht und Skepsis begegnet. Nicht selten bleichten Farben bereits nach kurzer Zeit aus, da billige Farben mit neuen Teerfarben gemischt waren. Nach den schlechten Erfahrungen mit den unbeständigen „Teerfarblacken“ waren große Teile der farbenverbrauchenden Branchen verunsichert. Insbesondere bei Künstlerfarben war man um die Qualität des Materials besorgt. Wegen der oftmals geringen Lichtechtheit der frühen Farblacke,

die aus den synthetischen Farbstoffen hergestellt wurden, wurde die Bezeichnung „Teerfarbe“ bald ein Synonym für Farbenswindel und Farbenfälschung.

In München hatte Adolf Wilhelm Keim bereits 1884 die Zeitschrift *Technische Mitteilungen für Malerei* (erschieden zwischen 1884 und 1941 [21]) gegründet, zwei Jahre später dann den Verein „Deutsche Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren“, eine aus Fabrikanten und Konsumenten zusammengesetzte Kommission zur Bekämpfung von Missverständnissen in der Farbenherstellung. Da „der Handel mit Malerfarben sowie die gewerbliche und künstlerische Verwertung derselben in hohem Maße unter Unkenntnis litt, die den Zwischenhändler wie den Verbraucher, oft wohl auch den Produzenten selbst an einer sachgemäßen Beurteilung der Qualitäten hinderte“, machte es sich diese zur Aufgabe, die gegenwärtige Nomenklatur der Anstrichfarbstoffe, Binde-, Bedeckungs- und Malmittel einer Revision zu unterziehen, deren Ergebnisse in den *Technischen Mitteilungen* und später im *Deutschen Farbenbuch* niedergelegt werden sollten [22, 23]. Letzteres wurde schließlich 1923 von Trillich [24] herausgegeben.

Alexander Eibner – Professor und Leiter der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik an der Technischen Hochschule in München – vertrat die Ansicht, dass Farben und Malmaterialien „von jeher ähnlich den Nahrungsmitteln Objekte waren, an welchen zu Ungunsten ihrer Qualität zu verdienen gesucht wurde“. Als Folge publizierte er 1909 als Grundlage der Maltechnik seine Malmaterialienkunde für Kunststudierende, Künstler, Maler, Lackierer, Fabrikanten und Händler [25]. Auch Herstellern von Künstlermaterialien wie H. Schmincke & Co., Düsseldorf-Grafenberg war Materialkunde ein Anliegen. Sie veröffentlichten *Maltechnische Mitteilungen*, durch die sie helfen wollten „zahlreiche Schwierigkeiten abzubiegen, widerspenstige Stoffe zu zähmen und zu einer bewusst sicheren Maltechnik zu gelangen“ [26]. Somit führte die geringe Lichtechtheit zwar einerseits zu gewaltigen Diskussionen, andererseits auch zu den ersten wissenschaftlichen Untersuchungen und Qualitätskriterien für die Hersteller. Eine Sonderstellung nahm synthetischer Alizarinkrapplack ein, seine Lichtechtheit wurde ab 1921 sogar als Norm für Künstlerfarbentauglichkeit anderer synthetischer organischer Farbstoffe herangezogen [27].

Daten zum Zeitpunkt und genauen Umfang der Einführung von synthetischen organischen Farbstoffen für hochwertige Künstlerfarben sind entweder schwer zugänglich oder teilweise überhaupt nicht vorhanden. Durch gezielte

naturwissenschaftliche Untersuchungen lassen sich allerdings die Wissenslücken auf diesem Gebiet verringern.

Im Laufe des 20. Jahrhunderts hat sich die Bedeutung der anorganischen und organischen Pigmente grundlegend verändert. Bei den anorganischen Pigmenten sind vor allem Weißpigmente, rote Cadmiumpigmente, Mischphasenpigmente vom Spinell- und Cobaltblau-Typ sowie Eisenoxide heute noch von Bedeutung, generell ist ihre Relevanz jedoch zurückgegangen. Von den heute hergestellten mehreren hundert synthetischen organischen Pigmenten werden um die 100 als Bestandteile regulärer Künstlerfarben verwendet [28]. Sie sind den traditionellen Pigmenten vielfach überlegen und weit verbreitet. Vergessen darf man jedoch nicht, dass moderne Künstler auch normale Haushaltsfarben, Graffiti-Farben, Autolacke und andere pigmentierte Materialien verwenden, wodurch sich die mögliche Pigmentpalette erheblich erweitert.

3. Systematik der Farbmittel - Der Colour Index International

Die in früherer Zeit verwendeten, zwischen 1888 und 1931 in sieben Auflagen erschienen und gelegentlich noch genannten *Farbstofftabellen* von G. Schultz [29] wurden inzwischen weltweit vom *Colour Index International* [4] abgelöst, der vor allem durch die Verwendung der Colour Index Nummer (Abkürzung C.I.) bekannt geworden ist. Bei dem *Colour Index*, der von der British Society of Dyers and Colourist und der American Association of Textile Chemists and Colorists herausgegeben wird, handelt es sich um ein Nachschlagewerk für alle gebräuchlichen Farbmittel und Farbstoffbasis-Chemikalien. Inzwischen gilt er als Standardwerk auf dem Gebiet der Farbstoffchemie.

Im *Colour Index* werden die Farbmittel nach C.I. Gattungsnamen und Konstitutionsnummer aufgeführt, wobei sich der Gattungsname nur auf den Farbton (Yellow, Orange, Red, Violett, Blue, Green, Brown, Black und White) eines Produkts bezieht. „PO 5“ bedeutet beispielsweise Pigment Orange 5. Die Konstitutionsnummer hängt mit den chemischen Eigenschaften der Farbmittel zusammen und wird vergeben, sobald vom Hersteller die chemische Struktur offen gelegt wird. Da die Colour Index Nummern – anders als die diversen Handelsnamen – eindeutig mit einer chemischen Konstitution des Farbmittels verknüpft sind, dienen sie heutzutage

II. Experimenteller Teil

Im Vordergrund dieser Forschungsarbeit stand die Erarbeitung eines Analysenwegs, der mit kleinsten Probenmengen routinemäßig eine möglichst genaue Identifizierung von synthetischen organischen Pigmenten in Künstlerfarben des 20./21. Jahrhunderts erlaubt. Dabei galt zu beachten, dass (a) möglichst zerstörungsarm gearbeitet wurde, (b) die Anzahl der Probenvorbereitungsschritte möglichst gering gehalten wurde, um Verluste zu vermeiden und (c) sich die ausgewählten Methoden in durchschnittlich gut ausgestatteten Laboratorien im Kunstbereich etablieren können.

Langfristig ist es das Ziel, Gemälde möglichst zerstörungsfrei untersuchen zu können. Mit den gegenwärtigen Methoden ist die Charakterisierung der synthetischen organischen Pigmente jedoch so noch nicht zu leisten. Portable IR-Spektrometer, die prinzipiell verfügbar wären, sind nur oberflächensensitiv, so dass bei gefirnissten Gemälden nicht oder nur an zufälligen Fehlstellen Informationen zu den Pigmenten gewonnen werden können. Die mobilen Raman-Spektrometer geraten aufgrund der Ausstattung mit typischerweise nur einem Laser an ihre Grenzen.

Mehr und mehr Pigmente, besonders die nach dem zweiten Weltkrieg entwickelten polycyclischen Pigmente, sind hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr stabil, so dass sie sich selbst in stark polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid nicht mehr lösen lassen. Aus diesem Grund werden sich flüssigkeitschromatographische Methoden höchstwahrscheinlich nie als universelle Identifizierungsmethoden eignen. Andererseits lassen sich viele synthetische organische Pigmente in idealer Weise mit Hilfe der DC und der HPLC trennen und identifizieren, so dass diese Verfahren als komplementäre Methoden eine wichtige Rolle spielen werden.

Erfolg versprechend für diese Arbeit erschien die Konzentration auf festkörperanalytische Verfahren, besonders die Py-GC/MS und die Raman-Mikroskopie. Bei der Py-GC können feste Proben direkt untersucht werden. Was diese Kopplungsmethode zudem äußerst interessant macht ist, dass sich mit ihr gleichzeitig Pigmente und moderne Bindemittel auf der Basis synthetischer Polymere bestimmen lassen und möglicherweise beide Probenbestandteile in einem Schritt identifiziert werden können. Auch die Raman-Mikroskopie eignet sich hervorragend

für Mikroproben. Sie kann unmittelbar an der Probe durchgeführt werden, ohne diese dabei zu zerstören, d.h. der Partikel steht im Anschluss noch für komplementäre Methoden, wie z.B. REM/EDX, zur Verfügung.

Da Künstlerfarben oft Mischungen mehrerer organischer Pigmente enthalten, liegt es nahe, dass eine Kombination chromatographischer Trenntechniken mit schwingungsspektroskopischen Methoden die besten Ergebnisse für die Identifizierung der Einzelpigmente in der Farbprobe liefert. Die relativ aufwendigen massenspektrometrischen Verfahren wie LDMS und DTMS wurden, trotz ihres scheinbar großen Potentials, nicht weiter evaluiert, da sie momentan aufgrund ihrer relativ hohen Kosten am Doerner Institut nicht routinemäßig eingesetzt werden können.

7. Probeentnahme und Analysengang

Proben von wertvollen Kunstwerken zu entnehmen, ist immer eine diffizile Aufgabe. Zum einen sollte die entnommene Probemenge möglichst klein sein (einige Mikrogramm), zum anderen sollte sie eine Größe besitzen, die repräsentativ ist und so bei der Untersuchung noch zu sinnvollen analytischen Ergebnissen führt. Aus diesem Grund sind Probenminimierung und zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden immer wichtige Diskussionsthemen unter den im Kunst- und Archäologiebereich arbeitenden Naturwissenschaftlern. Speziell im Fall organischer Materialien ist es bis dato aber leider oft nicht möglich, mit mobilen, zerstörungsfrei arbeitenden Geräten zu den gewünschten Ergebnissen zu gelangen.

Die nötige Probemenge für aussagekräftige Ergebnisse bei den anorganischen Pigmenten und Füllstoffen ist bekannt. Diese wird größer, sobald auch organische Pigmente vorliegen, und ist zudem von der Methode abhängig, mit der die diese identifiziert werden sollen. Relativ unproblematisch sind großformatige Gemälde mit vielen Pastositäten, Farbe am Spannrand und Farbspritzern auf der Rückseite. Zwar ist diese Situation bei einigen modernen Gemälden gegeben, jedoch nicht die Regel. Da eine Farbprobe eines zeitgenössischen Kunstwerks nicht zwingend synthetische organische Pigmente beinhaltet, stellt sich die Frage, wie während der Probenahme über eine sinnvolle Probemenge entschieden werden kann.

Ein weiteres Problem, das in diesem Projekt gelöst werden musste, stellt der „Museumsalltag“ dar. Durch moderne Depottechnik wird der zur Verfügung stehende

Raumbestand kompensiert, d.h. die Gemälde hängen, verpackt in Pergamin oder LuPo-Folie⁵ auf gasgedämpften Ziehschienen. Die Verpackung dient vor allem dem Staubschutz, da viele der Gemälde ungefirnisst sind, aber auch dem mechanischen Schutz der sehr empfindlichen Werke. Um die Bilder im Depot abzuhängen, auszupacken und zu entrahmen, benötigt man die Hilfe des für die Ausstellungsbetreuung zuständigen Personals. Diese Mitarbeiter sind sehr ausgelastet und stehen für derartige Zusatzarbeiten nicht beliebig zur Verfügung. Hängt das Bild in der Galerie, müssen zudem die Öffnungszeiten des Museums in die Planung miteinbezogen werden. Technologische Untersuchung sowie die Entnahme der Proben müssen zeitnah beginnen und in einer Untersuchungskampagne zu Ende geführt werden, so dass die Bilder anschließend sofort wieder versorgt, d.h. gerahmt, verpackt, gehängt werden können. Darüber hinaus sind die in einem Museum herrschenden Sicherheitsanforderungen zu beachten, die den Personenkreis, der überhaupt Zugang zu den Kunstwerken hat, massiv einschränken. Daran zeigt sich, dass es ungünstig ist, die Proben erst auf anorganische Pigmente und Füllstoffe zu analysieren und nach den abgeschlossenen Untersuchungen das Gemälde erneut zu beproben. Die Abläufe in der Pinakothek der Moderne können als typisch für Museen moderner und zeitgenössischer Kunst gelten.

Aus diesen Gründen wurde für die Gemäldeuntersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden, eine spezielle Vorgehensweise entwickelt, die im täglichen Museumsbetrieb möglichst praktikabel erscheint. Zunächst wurden noch im Depot oder der Galerie die Objekte maltechnisch untersucht und gleichzeitig fand eine erste Probeentnahme statt. Diese Proben wurden an Ort und Stelle auf ihr mikrochemisches Verhalten und ihre Lösungseigenschaften hin untersucht, um zu entscheiden, ob überhaupt synthetische organische Pigmente Bestandteile der Künstlerfarbe sind und wie analytisch weiter vorgegangen werden soll. Anschließend kam es zu einer zweiten gezielten Probeentnahme. Die zusätzlich entnommenen Proben wurden dann im Labor mittels Dünnschichtchromatographie (DC), Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) sowie Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) und Raman-Mikroskopie weiter analysiert. Ergänzt wurden die Untersuchungen durch Lichtmikroskopie, REM/EDX und ggf. andere Methoden für die anorganischen Pigmente.

⁵ Luftpolster-Folie

8. Mikrochemische und Löslichkeitstests

Reagieren synthetische organische Pigmente mit konzentrierten Säuren oder konzentrierten alkoholischen Laugen, kommt es zu charakteristischen Farbumschlägen. Die Durchführung und Ergebnisse mikrochemischer Tests für die Identifizierung synthetischer organischer Pigmente sind durch die Publikationen von Schweppe [121], de Keijzer [45, 46, 47, 48] und Kalsbeek [49] bereits ausführlich in der Literatur beschrieben. Am Doerner Institut wurden in Anlehnung an de Keijzer und Kaalsbeek immer wieder mikrochemische Tests mit vier Testreagenzien an Reinpigmenten durchgeführt, die Ergebnisse notiert und mit den Ergebnissen von Kalsbeek und de Keijzer verglichen. Frowein beschreibt die Ergebnisse von 22 ausgewählten Pigmenten in ihrer Diplomarbeit [28].

In Anlehnung an Billmeyer [110, 111] hat Strauß [9] Pigmente auf ihre Löslichkeit in zunehmend polaren Lösemitteln geprüft. Bei stufenweisem Einsatz von Chloroform, Toluol, Methanol-Salzsäure (1%), Dimethylsulfoxid (DMSO) ergab die Löslichkeit einen Aufschluss über die vorliegende Pigmentgruppe und die Chromatographierbarkeit.

Im Rahmen dieses Projekts wurden mikrochemische und Löslichkeitstests primär als Entscheidungshilfe für die Probenahme und das weitere analytische Prozedere an den Proben der Gemälde, die speziell für diese Arbeit untersucht wurden, durchgeführt.

8.1. Reagenzien und Durchführung

Mit folgenden Testreagenzien wurden die mikrochemischen Tests durchgeführt:

- konzentrierte (98 w/w%) Schwefelsäure (H_2SO_4)
- konzentrierte (65 w/w%) Salpetersäure (HNO_3)
- eine gesättigte Lösung von Kaliumhydroxid (KOH) in 96% Ethanol (EtOH)
- eine Lösung von Kaliumiodat (KIO_3) in konzentrierter H_2SO_4 (2 g KIO_3 in 300 ml konzentrierter H_2SO_4)

Für die Löslichkeitstests wurden verwendet:

- Chloroform (CHCl_3)
- Toluol

- Methanol/Salzsäure (1%) (MeOH/HCL (1%))
- Dimethylsulfoxid (DMSO)

Jeweils ein Probenpartikel wurde auf eine Porzellantüpfelplatte aufgebracht und mit einem Tropfen eines der Reagenzien versetzt. Die Reaktionen wurden über einen Zeitraum von 3 Minuten unter dem Mikroskop beobachtet, Veränderungen notiert und kommentiert. Stand nur sehr wenig Probe zu Verfügung, wurde zunächst ein Partikel mit H_2SO_4 versetzt, da die Reaktionen der synthetischen organischen Pigmente mit diesem Reagenz am aufschlussreichsten waren. Als Nächstes wurde das Verhalten mit DMSO überprüft, um generell eine Information zur Löslichkeit zu bekommen. DMSO wurde gewählt, da sich die chloroformlöslichen Pigmente auch in diesem lösen, aber nicht umgekehrt die in DMSO löslichen in Chloroform. War die Probemenge groß genug, wurde mit den übrigen Reagenzien weitergearbeitet. Hilfreiche Informationen gab das Verhalten mit KIO_3 in H_2SO_4 und die Löslichkeit in MeOH/HCL (1%): in letzterem lösten sich vor allem verlackte Pigmente.

Es war sehr wichtig, sauber zu arbeiten. Selbst kleine Verunreinigungen, wie z.B. geringe Wasserrückstände auf der Tüpfelplatte, können die Farbreaktion in großem Maße beeinflussen. Es war ebenso erforderlich, die KOH-Lösung stets frisch anzusetzen, da sie sich sehr schnell verdunkelte. Dies liegt wahrscheinlich an der durch OH^- katalysierten Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd und anschließender Aldolkondensation, die zu braunen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht führt [49].

Bei dem verwendeten Mikroskop handelt es sich um ein MZ6 Stereomikroskop (Leica, Wetzlar) mit 6:1 Zoom. Mit Objektiv 1x und Okularen 10x konnten Vergrößerungen von 6,3x bis 40x gewählt werden. Sieben Rastpositionen bei 0,8, 1, 1,25, 1,6, 2, 2,5 und 3,2 konnten eingeschaltet werden. Bei der dazugehörigen Lampe handelte es sich um ein KL 1500 LCD zweiarmliges Schwanenhalslicht, eine 150 W Kaltlichtquelle mit Tageslichtfilter.

8.2. Ergebnisse

Tabelle 2 zeigt exemplarisch, in welcher Form die Ergebnisse der mikrochemischen und Löslichkeitstests dokumentiert wurden.

III. Anwendungsteil

Im vorangegangenen experimentellen Teil wurden unterschiedliche analytische Methoden im Hinblick auf ihr Potential, mit ihnen synthetische organische Pigmente zu identifizieren, beschrieben und diskutiert. Des Weiteren wurde der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Analyseweg vorgestellt, der einen möglichst genauen Nachweis dieser Pigmente in Künstlerfarben des 20./21. Jahrhunderts erlaubt. Der nun folgende Anwendungsteil bezieht sich auf den zweiten wesentlichen Schwerpunkt der Arbeit, dessen Ziel in der Vertiefung des Wissens um die Verwendung der modernen Pigmente durch einzelne Künstler und innerhalb bestimmter Perioden lag. Erst die genaue Kenntnis, wann und in welchem Umfang ein Pigment nach seiner technischen Entwicklung, Patentierung oder Markteinführung tatsächlich auf der Künstlerpalette auftaucht, erlaubt eine gesicherte Aussage in Fälschungsfragen.

Im Folgenden werden nun die für Künstlerfarben relevanten Pigmente in ihrem – soweit recherchierbar – pigmenthistorischen Kontext vorgestellt. Zudem werden die Ergebnisse der Untersuchungen ausgewählter Werke deutscher Künstler aus dem 20. Jahrhundert zusammenfassend dargestellt und besprochen. Für nicht identifizierte Pigmente wird überlegt, ob die Ursachen der Nichtidentifikation eher methodisch begründbar sind oder ob diese Pigmente eine eher untergeordnete Rolle für Künstlerfarben spielen. Da in diesem Teil der Arbeit wiederholt Künstlerfarbenhersteller sowie Pigmenthersteller genannt werden, ist dem Anhang eine Liste der Firmensitze beigelegt (S. 425).

14. Verwendungsgeschichte synthetischer organischer Pigmente in Künstlerfarben

Im *Colour Index International* [4], herausgegeben von der British Society of Dyers and Colourist und der American Association of Textile Chemists and Colorists, sind mehrere hundert synthetische organische Pigmente erfasst. Herbst und Hunger haben in ihrer Monographie zu industriellen organischen Pigmenten [2] ca. 400 davon nach Gesichtspunkten ihrer industriellen Bedeutung beschrieben und anwendungstechnisch bewertet. Nicht alle spielen auch für Künstlerfarben eine Rolle, Eingang fanden schätzungsweise 150 verschiedene handelsübliche

organische Pigmente. Als Folge der Überarbeitung der Sortimente durch Künstlerfarbenhersteller ergibt sich, dass einige dieser Pigmente jedoch nur in einen gewissen Zeitraum verwendet wurden. Recherchen der Produktinformationen von europäischen Künstlerfarbenherstellern zu ihren Farben ergeben zurzeit eine Zahl von ca. 90 für Künstlerfarben relevante organische Pigmente. Diese Zahlen beruhen auf eigenen Recherchen sowie auf Publikationen von Billmeyer, Strauß, Sonoda, De Keijzer, Frowein und Kalsbeek [9, 10, 28, 49, 78, 110]. Zu beachten ist allerdings, dass Strauß, um die Trennleistung ihrer chromatographischen Systeme beurteilen zu können, für ihre Untersuchungen mehr Reinpigmente einsetze, als in Künstlerfarben zu erwarten sind. In der nachfolgende Tabelle 13 sind, nach Klassen sortiert, diejenigen Pigmente aufgeführt, die Bestandteile von Künstlerfarbe sind oder waren. Sie basiert primär auf der zusammenfassenden Tabelle zur Entwicklung und Markteinführung synthetischer organischer Pigmente, die Frowein im Rahmen ihrer Diplomarbeit 2004 erstellte. Die Daten zur Entdeckung sowie der Markteinführung sind Herbst und Hunger, dem *Colour Index* [4] sowie De Keijzer entnommen. Fehlende Jahresangaben in den Spalten bedeuten, dass die Daten nicht ermittelt werden konnten. In Bezug auf die Analytik ist es allerdings wichtig, nicht zu vergessen, dass der moderne Künstler für seine Werke ebenso Malmaterialien verwendet, die nicht explizit für den Anwendungsbereich Kunst produziert wurden, d.h. Graffiti-Farben, Haushaltsfarben etc..

Außerdem wurde durch die Autorin das oder die ersten Handelsprodukte sowie die erste Registrierung im *Colour Index* mit Hilfe der Heritage Edition des *Colour Index* [30] recherchiert. Dies soll dazu dienen, den Zeitpunkt der Markteinführung und somit der frühesten Verwendung in Künstlerfarben besser einzugrenzen. Allerdings gilt es zu beachten, dass die erste Auflage des *Colour Index* erst im Jahre 1924 publiziert wurde, gefolgt von einer Ergänzung im Jahre 1928. Die in den Jahren 1928 bis 1956 entwickelten und patentierten Pigmente sind somit frühestens in der zweiten Edition (ab 1956) erfasst. Des Weiteren wurde erst in dieser 2. Auflage das heute gültige System der CI Gattungsnamen sowie der CI Konstitutionsnummern eingeführt, so dass die Pigmente, die bereits in der ersten Auflage registriert waren, nur unter Handelsnamen, chemischen Namen oder Trivialnamen zu finden sind. Diese sind – soweit sie recherchierbar waren - jeweils in der Tabelle in Klammern hinter dem Jahr 1924 genannt. Es ist nicht auszuschließen, dass einige Verbindungen bereits 1924 bzw. 1928 registriert wurden, jedoch das Jahr 1956 bei

ihnen als Erfassungsdatum angegeben ist. In diesem Fall war keine alte Bezeichnung ermittelbar oder keine Strukturformel publiziert. Ebenso wichtig ist die Angabe, ob für das aufgelistete Pigment noch ein Hersteller bekannt ist bzw. seit wann dies nicht mehr der Fall ist. Ist dem nicht so, sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass das entsprechende Pigment in den Folgejahren noch von großer Relevanz war. Als Beispiel wäre das Anthrachinon PR 89 zu nennen. Dieses Pigment, für das im *Colour Index* seit 1983 kein Hersteller mehr aufgeführt ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit in zwei Tubenfarben, beide mit der Bezeichnung Echttrosa, der Firmen Schmincke und Kasper & Co nachgewiesen. Erstgenannte Tube wurde in den Jahren 1913 – 1933 hergestellt²¹. Eine Datierung der Tube von Kaspar & Co, gegründet 1897, war nicht möglich, da die Firma 1998 Konkurs ging und Produktunterlagen höchstwahrscheinlich nicht mehr existieren. Das Aussehen der Tube und des Etiketts der Schachtel (Abb. 57) lassen eine Herstellung in den 1950er Jahren vermuten. 2008 waren keine Künstlerfarbenhersteller mehr bekannt, die PR 89 einsetzen. Dieses Pigment ist ein typischer Fall eines Künstlerpigments, welches definitiv eine Rolle gespielt hat, dies aber heute nicht mehr tut.



Abb. 57: Tube der Künstler-Ölfarbe „Echttrosa“ der Firma Kaspar & Co, Wien, III (links) und das Etikett der Schachtel (rechts).

In der Spalte „Beispiele früher (oder später) Verwendung in Künstlerfarben“ bleiben noch viele Lücken zu füllen. De Keijzer wertete für seinen Aufsatz Daten aus dem Archiv und der Bibliothek der Firma Talens aus. Seine Angaben wurden im Rahmen dieser Arbeit sehr punktuell durch Anfragen bei Schoenfeld, Schmincke und Talens ergänzt. Insbesondere für die in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelten Pigmente wäre es wünschenswert, diese Informationen noch durch weitere Recherchen bei den Künstlerfarbenherstellern zu ergänzen. Dies gilt ebenso für die Frage, ab welchem Jahr bestimmte Pigmente nicht mehr eingesetzt wurden.

²¹ Persönliche Mitteilung Dr. Wolfgang Müller, H. Schmincke & Co. GmbH & Co. KG, Erkrath.

Neben der Verwendung in Tubenfarben geben vor allem Nachweise auf Kunstwerken einen Anhaltspunkt, ab wann welche synthetischen organischen Pigmente Bestandteile von Künstlerfarben wurden. Daher wurde der früheste bekannte Nachweis auf einem Kunstwerk in die letzte Spalte der Tabelle aufgenommen. Nicht weniger als 28 der 63 aufgelisteten Nachweise erfolgten dabei im Rahmen dieser Arbeit (in Tabelle 13 mit blauer Schrift). Generell ist die Verwendungsgeschichte der in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelten Pigmente aus mehreren Gründen schwer zu rekonstruieren. Das Hauptproblem stellt sicherlich die Tatsache dar, dass es bis 1956 noch keine CI-Nummern und auch keine einheitlichen Bezeichnungen für diese Pigmente gab. So wurden sie unter diversen – oftmals heute unbekanntem - Handelsnamen vertrieben. Aber auch die bereits erwähnten massiven Probleme mit der Lichtechtheit vieler Teerfarbstoffe trugen dazu bei, dass die damals neuen Pigmente in Künstlerfarben teilweise bis in die 1970er Jahre unzureichend bzw. unter Phantasienamen oder als anorganische Pigmente deklariert wurden. Zudem sind die Archive der Tubenfarbenhersteller kriegsbedingt oftmals lückenhaft. Durch die verbesserten analytischen Möglichkeiten wird die Spalte „Bisher bekannter frühester Nachweis“ sicherlich in naher Zukunft immer wieder ergänzt werden können. Auch Angaben zum spätesten bekannten Nachweis sollten künftig Eingang finden, so dass sich nach und nach die Zeiträume der Verwendung bestimmter synthetischer organischer Pigmente besser eingrenzen lassen.

Die in Tabelle 13 zusammengetragenen Informationen fassen den aktuellen Forschungsstand zur Einführung und Verwendung synthetischer organischer Pigmente in Künstlerfarben zusammen. Durch die erfreulich vermehrten Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet – von denen diese Arbeit einen Teil darstellt – klärt sich unser Bild von der tatsächlichen Bedeutung der synthetischen organischen Pigmente in der Malerei der Klassischen Moderne und der zeitgenössischen Kunst immer mehr.

Tabelle 13: Überblick über die für Künstlerfarben relevanten synthetischen organischen Pigmente mit dem Jahr der Entdeckung, der Markteinführung, der Registrierung im Colour Index sowie der Verwendung in Künstlerfarben und soweit bekannten Nachweisen auf Kunstwerken oder in Künstlerfarben. Unzitierte Nachweise erfolgten am Doerner Institut, die in kursiver Schrift erscheinenden resultieren aus dieser Arbeit.

Klas- se	Name	Entdeckung [Jahr]	Marktein- führung / Pro- duktions- beginn [Jahr]	Erste Registrierung im Colour Index [Jahr] (erstes Handelsprodukt oder Bezeichnung)	Beispiele früher (oder später) kommerzieller Verwendung in Künstlerfarben	Bisher bekannter(r) frühester(r) Nachweis(e)
Azopigmente						
PY 1		1909	1910	1924 (Hansa Yellow G)	1912 Schmincke [7] 1924 Daler-Rowney 1931 Talens	Lithographische Tinte, Poster "Mallinson's" (USA, 1918) [97] Alexander Rodchenko, „Konstruktivistische Komposition“, (RUS, 1919) Ludwig Meidner, „Der Krieg“, (D, 1919) Marianne Ullmann, „Komposition mit zwei Akten“, (A, 1925) [27]
PY 2		1910	1928	1924 (Hansa Yellow GR)	1931 Talens	
PY 3		1910	1912	1924 (Hansa Yellow 10G Plv)	1927 Talens	Vaclav Vytlacil, „Construction No. 3“, (USA, 1935) [6] Max Beckmann, „Stilleben mit Ausblick auf den Wannensee“ (D, 1936) Pablo Picasso, "Portrait of Dora Marr", (E, 1938) [6]
PY 5		1909	1910	1924 (Hansa Yellow 5G)		Hans Schmithals, "Bazillenball" (Replique), (D, 1953-55)
PY 6		1909		1928 (Hansa Yellow 3G)		
PY 10			um 1930	1924 (Hansa Yellow R)		Alexej von Jawlensky, <i>Palette mit Farbresten aus dem Nachlass des Künstlers (unbezeichnet, vor 1941)</i>
PY 65		1936	vor 1939	1970 (Hansa Yellow 3RN)		

Monazogelb/-orange

Literaturverzeichnis

- [1] Zollinger, Heinrich (2003): Color Chemistry, 3. überarb. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-906390-23-3.
- [2] Herbst, Willy und Hunger, Klaus (1993): Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-26161-4.
- [3] Lewis, Peter A. und Patton, T. C. (1988): Pigment Handbook, Properties and Economics, 2. Auflage, John Wiley and Sons, New York, ISBN: 0471828335.
- [4] The Society of Dyers and Colourists (SDC) and the American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) (2001): Colour Index International, 2008, 02.06.2008, fourth edition online, <http://www.colour-index.org/>
- [5] Berrie, Barbara H. und Lomax, Suzanne Quillen (1997): Azo Pigments: Their History, Synthesis, Properties, and Use in Artists' Materials, Mills, Ulrike, Studies in the History of Art 57, Monograph Series II, Conservation Research 1996/1997 Seite 9-33, National Gallery of Art, Washington.
- [6] Lake, Susan und Lomax, Suzanne Quillen (2007): Arylide (Hansa) Yellow Pigments, Artists' Pigments - A Handbook of Their History and Characteristic Volume 4 Seite 179-222.
- [7] Fritsch, Annette (2006): Hansapigmente - Werkstoffgeschichte, Werkstofftechnologie und Analytik, Konservierung und Restaurierung, Hochschule der Künste Bern.
- [8] Lomax, Suzanne Quillen (2005): Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use, Reviews in Conservation 6, Seite 19-29.
- [9] Strauß, Irmgard (1984): Übersicht über synthetisch organische Künstlerpigmente und Möglichkeiten ihrer Identifizierung, Maltechnik Restaura 90 [4], Seite 29-44.
- [10] De Keijzer, M. (2002): The history of modern synthetic inorganic and organic artists' pigments, Mosk, Jaap A., Contributions to conservation, research in conservation at the netherlands institute for cultural heritage Seite 42-54, London.
- [11] Lomax, Suzanne Quillen und Learner, Tom (2006): A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments, Journal of the American Institute for Conservation 45, Seite 107-125.
- [12] Koller, Johann und Burmester, Andreas (1990): Blanching of Unvarnished Modern Paintings: A Case Study on a Painting by Serge Poliakoff, Cleaning, Retouching and Coatings, Technology and Practise for Easel Paintings and Polychrome Sculpture, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress, 3-7 September 1990, London.
- [13] Garfield, Simon (2001): Lila - Wie eine Farbe die Welt veränderte, Siedler Verlag, Berlin, ISBN: 3-88680-719-3.
- [14] Freundenhammer, Christoph Die Geschichte der Farbstoffe, <http://www.rossleben2001.werner-Knoben.de/doku/kurs72web/nod.>
- [15] Müller, W. (2003): Handbuch der Farbenchemie: Grundlagen, Technik, Anwendungen, 3. Ergänzungslieferung. Auflage, ecomed, Landsberg am Lech, ISBN: 3-609-72700-4.
- [16] Barnett, Jennifer C. (2007): Synthetic organic dyes, 1856 - 1901: an introductory literature review of their use and related issues in textile conservation, Reviews in Conservation 8, Seite 67-77.
- [17] Vogler, H. (2003): Die Entstehung der Farbstoffindustrie, Müller, W., Handbuch der Farbenchemie, ecomed verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech.

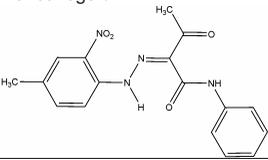
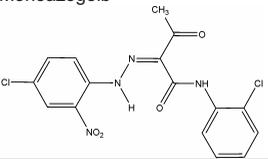
- [199] Pracher, Martin (2002): Studien zur Maltechnik von Markus Lüpertz, Diplomarbeit, Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaften, Technische Universität München, München.
- [200] Trillich, Heinrich (1925): Das Deutsche Farbenbuch, 2 Auflage, B. Heller, München.
- [201] De Keijzer, Matthijs. (1999): A survey of red and yellow modern synthetic organic artists' pigments discovered in the 20th century and used in oil colours, ICOM Committee for Conservation 12th triennial Meeting Lyon 29 August - 3 September 1999.
- [202] Jaffe, Edward E. (2002): Quinacridone Pigments, Smith, Hugh M., High Performance Pigments Seite 279-306, Wiley VCH, Weinheim.
- [203] Brostoff, Lynn B.; Centeno, Silvia A.; Ropret, Polonca; Bythrow, Peter; Pottier, Fabien und Lladó-Buisan, Virginia (2008): Complementary Application of Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction to the Identification of Synthetic Organic Pigments, Scientific workshop at the Doerner Institut: "Permanent Yellow, Iragzine Red, Heliogen Blue and Co.: Towards an improved micro-identification of organic synthetic pigments and dyestuffs in works of modern art", München.
- [204] Kirby, Dan (2008): LDMS: The identification of organic pigments in art, Scientific workshop at the Doerner Institut: "Permanent Yellow, Iragzine Red, Heliogen Blue and Co.: Towards an improved micro-identification of organic synthetic pigments and dyestuffs in works of modern art", München.

Anhänge

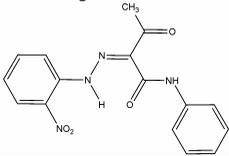
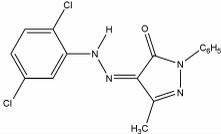
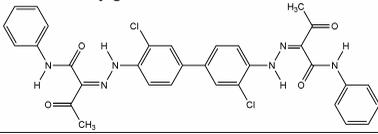
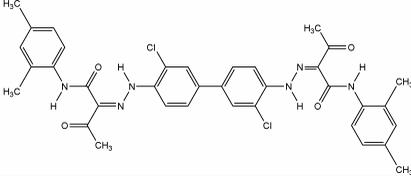
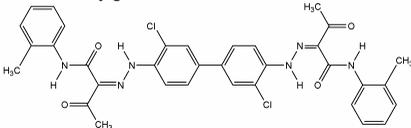
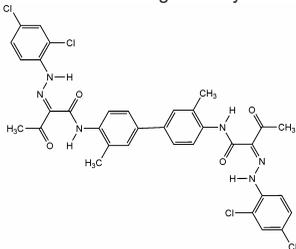
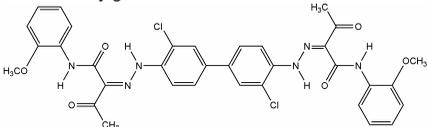
A Referenzpigmente

Die in der folgenden Tabelle 21 aufgeführten 118 synthetischen organischen Pigmente wurden im Rahmen dieser Arbeit für mindestens eine der im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen analytischen Untersuchungsverfahren als Referenz verwendet. Sie stammen, abgesehen von PR 1, PR 22, PR 58 und PV 3, alle aus der Materialsammlung des Doerner Instituts. Die PR 1 Referenz wurde von der Materialsammlung der Akademie der Bildenden Künste in Wien erhalten, PR 22, PR 58 und PV 3 gehören zur „Tate Pigment Collection“⁴⁸, die dazugehörigen Proben wurden vom Straus Center for Conservation in Boston zur Verfügung gestellt. Die Pigmente sind nach Farben und Nummern geordnet, den gelben Pigmenten folgen Orange, Rote, Violette, Blaue, Grüne, Braune und Schwarze.

Tabelle 21: C.I. Gattungsnummer, C.I. Konstitutionsnummer, chemische Klasse, Strukturformel sowie Handelsname und Hersteller derjenigen synthetischen organischen Pigmente, die im Rahmen dieser Arbeit als Referenzen verwendet wurden.

C.I. – Nr. / C.I. - Name	Klasse / Strukturformel	Handelsname, Hersteller
PY 1 / 11680	Monoazogelb 	Echtgelb rein RG, Rasquin
PY 3 / 11710	Monoazogelb 	Echtgelb rein R10G, Rasquin

⁴⁸ Die Pigmente stammen ursprünglich aus der an der Tate Modern in London zusammengestellten Referenzsammlung und wurde u.a. an das Straus Center for Conservation in Boston weitergegeben.

C.I. – Nr. / C.I. - Name	Klasse / Strukturformel	Handelsname, Hersteller
PY 5 / 11660	Monoazogelb 	Hansagelb 5G, IG Farben
PY 10 / 12775	Monoazogelb 	Paliotolgelb L 0830, BASF
PY 12 / 21090	Disazo-Diarylgelb 	Permanent-Gelb DHG, Hoechst
PY 13 / 21110	Disazo-Diarylgelb 	Benzidingelb K6222, Rasquin
PY 14 / 21095	Disazo-Diarylgelb 	Permanent Gelb G, Hoechst
PY 16 / 20040	Disazo-Bisacetessigsäurearylid 	Encelac-Gelb 1260, BASF
PY 17 / 21105	Disazo-Diarylgelb 	Permanent-Gelb GG02, Hoechst

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Für Tagesleuchtpigmente geeignete Fluoreszenzfarbstoffe in Anlehnung an Klein [39].	39
Tabelle 2: Beispiel für die Dokumentation der mikrochemischen und Löslichkeitstests.	52
Tabelle 3: Angaben zur quantitativen Zusammensetzung der mobilen Phase in Volumenanteilen.	56
Tabelle 4: Unpublizierte Rf-Werte synthetischer organischer Pigmente. Die Fließmittel I und II können für die jeweilige Pigmentklasse Tabelle 3 entnommen werden.	58
Tabelle 5: Retentionszeiten und Absorptionsmaxima der mit HPLC untersuchten Pigmente.	68
Tabelle 6: Liste der untersuchten Künstlertubenfarben.	71
Tabelle 7: Allgemeine Strukturformeln der synthetischen organischen Monoazopigmente verschiedener Klassen und ihrer durch Pyrolyse erhaltenen charakteristischen Fragmente.	85
Tabelle 8: Allgemeine Strukturformeln der synthetischen organischen Disazopigmente verschiedener Klassen und ihrer durch Pyrolyse erhaltenen charakteristischen Fragmente.	89
Tabelle 9: Allgemeine Strukturformeln der synthetischen organischen Metallkomplex-Pigmente, Isodoline und Isoindolinone sowie weitere Pigmente, die eine Azogruppe enthalten, und ihrer durch Pyrolyse erhaltenen charakteristischen Fragmente.	92
Tabelle 10: Allgemeine Strukturformeln der synthetischen organischen polycyclischen Pigmente und ihrer durch Pyrolyse erhaltenen charakteristischen Fragmente.	95
Tabelle 11: Ramanbanden der 48 Referenzpigmente. Die Buchstaben „w“, „m“, „s“ hinter den Wellenzahlen in der Tabelle stehen für weak, medium und strong, „v“ für very und „br“ für broad und beziehen sich auf die relativen Intensitäten der Banden.	136
Tabelle 12: Übersichtstabelle zu den nachfolgend diskutierten Fallbeispielen. – bedeutet, dass die entsprechende Methode nicht durchgeführt wurde. * hinter einer Substanz bedeutet, dass diese nur in geringen Mengen in der Probe vorlag.	152
Tabelle 13: Überblick über die für Künstlerfarben relevanten synthetischen organischen Pigmente mit dem Jahr der Entdeckung, der Markteinführung, der Registrierung im <i>Colour Index</i> sowie der Verwendung in Künstlerfarben und soweit bekannten Nachweisen auf Kunstwerken oder in Künstlerfarben. Unzitierte Nachweise erfolgten am Doerner Institut, die in kursiver Schrift erscheinenden resultieren aus dieser Arbeit.	173
Tabelle 14: Nachweise synthetischer organischer Pigmente auf den untersuchten Werken Fritz Winters.	201
Tabelle 15: Pigment- und Füllstoffnachweise auf den untersuchten Werken Georg Baselitz'. (x) steht für Substanzen, die in geringer Menge in der Probe enthalten sind. In Klammern sind Begleitkomponenten angegeben.	212

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Ungefähre Einführungsdaten der synthetischen organischen Pigmente.	9
Abb. 2: Übersicht zu den chemischen Klassen der synthetischen organischen Pigmente (in Anlehnung an Herbst und Hunger 1993) [28].	17
Abb. 3: Strukturen von Monoazopigmenten; diese werden nach der Kupplungskomponente benannt.	19
Abb. 4: Allgemeine Formeln der verlackten roten Azopigmente.	20
Abb. 5: Pigment Yellow 100.	21
Abb. 6: Benzimidazol-Gruppierung in der Kupplungskomponente (I); allgemeine Strukturen der gelben und roten Benzimidazol-Pigmente.	22
Abb. 7: Zentrale Strukturelemente und allgemeine Formeln der Disazo-Pigmente: Diaminodiphenyl-Abkömmling (I), Diaminophenylen (II), Diarylgelbpigment (III), Disazopyrazolon-Pigment (IV).	23
Abb. 8: Allgemeine Strukturen gelber (I) und roter (II) Disazokondensations-Pigmente.	24
Abb. 9: Formeln der Azometallkomplexe (I, II); Form der Azomethinmetallkomplexe (III).	25
Abb. 10: Charakteristisches Strukturelement der Isoindolin- und der Isoindolinon-Pigmente (I); allgemeine Formel Isoindolinon-Pigmente (II); allgemeine Formel Isoindolin-Pigmente (III).	26
Abb. 11: Phthalocyanin-System (I); Kupferkomplex eines Phthalocyanins (II).	27
Abb. 12: Allgemeine Formel der im Handel befindlichen Chinacridon-Pigmente (I) und von trans-Chinacridonchinon (II).	28
Abb. 13: Basisverbindung der Perylen-Pigmente (I); Basisverbindung Perinon-Pigmente (II); allgemeine Formel der Perylen-Pigmente (III); allgemeine Formel der Perinon-Pigmente (IV).	29
Abb. 14: Strukturformel von Indigo (I); allgemeine Formel der Thioindigo-Pigmente (II).	30
Abb. 15: Grundstrukturen der diversen Anthrachinon-Pigmente.	32
Abb. 16: Triphenyldioxazin-Gerüst (I); 9, Pigment Violet 23 – 9,10-Dichlortriphenyldioxazin.	33
Abb. 17: Grundkörper der DPP-Pigmente.	34
Abb. 18: Allgemeine Formel der Triarylcarbonium-Pigmente des Alkaliblautyps (I); Struktur des Parafuchsin (II); Struktur des Pararosanilin (III).	35
Abb. 19: Farbstoff-Kationen für Farbstoffsalze mit komplexen Anionen - Untergruppe der Triarylcarbonium-Pigmente.	36
Abb. 20: Chinophthalon – Grundkörper der Chinophthalon Pigmente (I); Pigment Yellow 138 (II).	37
Abb. 21: Struktur des Pigment Yellow 101.	40
Abb. 22: Strukturformel Anilinschwarz.	40
Abb. 23: Schematischer Aufbau einer HPLC-DAD Anlage mit quaternärer Pumpe.	63
Abb. 24: UV/Vis-Spektrum von Alizarin, das bei einer Messung mittels HPLC-DAD erhalten wurde.	64
Abb. 25: Schematische Darstellung der Pyrolyse-GC/MS.	74
Abb. 26: Curie-Punkt-Prinzip in Anlehnung an GSG [137].	76

Analytische Chemie

- Karin Lutzenberger: **Künstlerfarben im Wandel** · Synthetische organische Pigmente des 20. Jahrhunderts und Möglichkeiten ihrer zerstörungsarmen, analytischen Identifizierung
2009 · 441 Seiten · ISBN 978-3-8316-0903-1
- Harald Prestel: **Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz modular aufgebauter, faseroptischer Schwermetall-Sensoren für die Gewässerüberwachung**
2002 · 360 Seiten · ISBN 978-3-8316-0109-7
- Rüdiger Düsing: **Multidimensionale Fluoreszenzspektroskopie in der Umweltanalytik**
2002 · 228 Seiten · ISBN 978-3-8316-0092-2
- Angelika Matthias: **Aluminiumspezifizierung in Bodenlösungen mit Hilfe der [²⁷Al]-NMR-Spektroskopie, der Ionenaenchromatographie und einer membrangestützten Größenfraktionierungstechnik**
2002 · 241 Seiten · ISBN 978-3-8316-0087-8
- Isabelle Trapp: **Kühlschmierstoff-Analytik** · Screening von Aerosolen und Dämpfen sowie Quantifizierung toxikologisch relevanter Additive in Arbeitsplatzluft und Gebrauchslösungen
2001 · 362 Seiten · ISBN 978-3-8316-0078-6
- Andreas Taglauer: **Fluorimetrischer Nachweis von wassergelösten Schwermetallionen zur Entwicklung eines Sensorsystems**
2000 · 175 Seiten · ISBN 978-3-89675-724-1
- Daniel A. Schulz-Jander: **Entwicklung von immunologischen Methoden zum Nachweis von Nitroaromaten im aquatischen System**
1999 · 170 Seiten · ISBN 978-3-89675-670-1
- Martin Klein: **Ein Beitrag zur Erfassung von Emissionen bei der thermischen Belastung von Polyurethanhartschäumen**
1999 · 232 Seiten · ISBN 978-3-89675-658-9
- Michael Theisen: **Quellidentifizierung und Luftstaubanalytik unter Verwendung von Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie**
1999 · 216 Seiten · ISBN 978-3-89675-635-0
- Matthias Wiedenmann: **Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Trockendeposition von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH's) und vergleichende Messungen der Einträge (trockene und nasse Deposition) an zwei unterschiedlich belasteten Standorten**
1999 · 198 Seiten · ISBN 978-3-89675-582-7
- Birgit Fröschl: **Bildung und Nachweis von nitrerten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in realer und simulierter Atmosphäre**
1999 · 241 Seiten · ISBN 978-3-89675-549-0
- Barbara Krafka: **Neutronenaktivierungsanalyse an Boden- und Pflanzenproben** · Untersuchungen zum Gehalt an Lanthanoiden sowie Vergleich der Multielementanalytik mit aufschlußabhängigen Analysenmethoden
1999 · 156 Seiten · ISBN 978-3-89675-530-8
- Lenka Kimmel: **Charakterisierung von technischem Toxaphen und rückstandsanalytische Erfassung von relevanten Toxaphenkomponenten in Fischprodukten**
1999 · 168 Seiten · ISBN 978-3-89675-493-6

- Andreas Daxenberger: **Analytische Untersuchungen zum Nachweis der Behandlung von Kühen mit rekombinantem bovinem Somatotropin(bST) anhand von Milchproben**
1998 · 85 Seiten · ISBN 978-3-89675-437-0
- Frank Otto: **Diphenochinone: analytisch-chemische Methodenentwicklung zum Nachweis einer neuen, dioxinisomeren Stoffklasse in variablen Probenmatrices**
1998 · 180 Seiten · ISBN 978-3-89675-371-7
- Susanne Faulhaber: **Isotopenmassenspektrometrie und enantioselektive Analyse zur Authentizitätskontrolle ätherischer Öle** · ([i]Citrus reticulata[/i] Blanco, [i]Carum carvi[/i] L.)
1998 · 160 Seiten · ISBN 978-3-89675-369-4
- Barbara Weinert: **Zur Authentizitätsbewertung von Tee** · Isotopenmassenspektrometrische und enantioselektive Verfahren
1998 · 146 Seiten · ISBN 978-3-89675-335-9
- Dietmar Bartschat: **Chirale Lactone und Aldehyde – Struktur, Geruch, Analytik –**
1997 · 194 Seiten · ISBN 978-3-89675-264-2
- Astrid Kaunzinger: **Enantioselektivität und Isotopendiskriminierung als endogene Parameter für Verbindungen biogenen Ursprungs**
1997 · 216 Seiten · ISBN 978-3-89675-253-6

Erhältlich im Buchhandel oder direkt beim Verlag:
Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · info@utzverlag.de

Gesamtverzeichnis unter: www.utzverlag.de