

## NATURWISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN

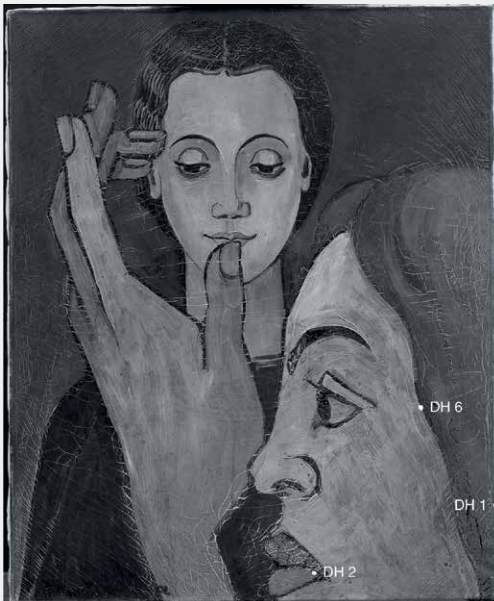
Die materialtechnologischen Untersuchungen erfolgten durch Dr. Stefan Zumbühl und Dr. Nadim Scherrer am Kunsttechnologischen Labor der Hochschule der Künste Bern. Ihre Berichte werden hier auszugsweise präsentiert. Die Mikroproben wurden durch Nathalie Bäschlin im Kunstmuseum Bern entnommen. Der primäre Fokus lag auf der Bestimmung der Bindemittelkomponenten mit Infrarotspektroskopie FTIR. Für die Charakterisierungen der anorganischen Komponenten wurden an gewissen Proben Elementanalysen mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie REM/EDS vorgenommen. Für die Infrarotspektroskopie FTIR (Perkin Elmer System 2000-IR Mikroskop) wurden mit einer Wolframnadel Sekundärproben von ca. 20µm Grösse separiert. Anschliessend wurden diese auf einen CVD Diamanten transferiert und mit einer Präparationswalze planiert. Die Messungen erfolgten in Transmission mit einer spektralen Auflösung von 4cm<sup>-1</sup> und mit 16 Scans. In einigen Fällen wurden die Probe zusätzlich mit Schwefeltetrafluorid SF<sub>4</sub> derivatisiert. Dazu wurde das Probematerial während 12h dem reaktiven Gas ausgesetzt und anschliessend nochmals gemessen. Dadurch lassen sich spektrale Bandenüberlagerungen gewisser Absorptionsbanden eliminieren, was eine spezifischere Charakterisierung der Bindemittelkomponenten erlaubt (Zumbühl/Scherrer/Eggenberger 2014). Für die Elementmessung wurden die Mikroproben auf einem Carbonkleber fixiert und eingemessen. Die Analysen erfolgten bei einer Anregungsspannung von 20kV und einer Messzeit von 100Sec. (REM: Zeiss EVO MA10, EDS: Noran Instruments, Voyager 4).

Die Materialanalytik an Proben des Gemäldes, *Un violon accroché au mur* von Pablo Picasso führte Dipl. rest. Henrike Mall im Rahmen ihrer Diplomarbeit im Kunsttechnologischen Labor der Hochschule der Künste Bern in Zusammenarbeit mit Dr. Stefan Zumbühl sowie am Forschungszentrum Karlsruhe in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Andreas Gerdes durch. Die Analyseergebnisse sind in der Diplomarbeit dokumentiert (Mall 2007).

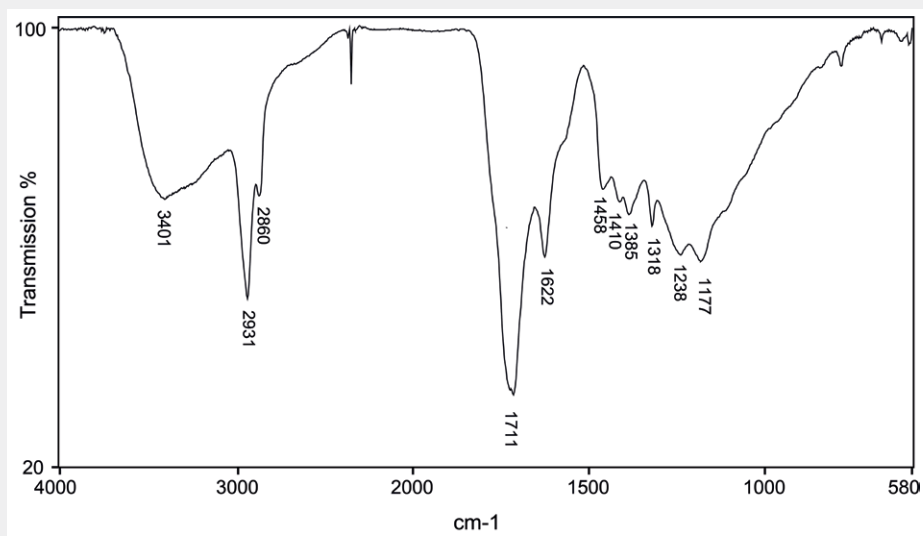
## 1. FRANCIS PICABIA, DIE HAND

Die Untersuchung des Firnismaterials erfolgte mittels Infrarotspektroskopie FTIR. Es handelt sich dabei um einen braunes, oxidiertes Firnis-material, welches eigenartig weich, aber dennoch brüchig ist. Das Analyse-ergebnis zeigt, dass es sich dabei um einen klassischen, stark oxidierten Öllack handelt (Spektren DH1 und DH1 SF4). Durch die Derivatisierung mit Schwefeltetrafluorid SF4 lassen sich die verschiedenen überlagerten  $\nu\text{C=O}$  Carbonylbanden spektroskopisch trennen. Das trocknende Öl ist sehr stark degradiert. Der hohe Säuregehalt (Signal bei  $\approx 1840\text{cm}^{-1}$ ) im Verhältnis zu den Estern der Glyceride (Signal bei  $1740\text{cm}^{-1}$ ) zeigt, dass die Hydrolyse und die oxidative Fragmentation enorm stark fortgeschritten sind (Spektrum DH1 SF4). Bei der Harzkomponente handelt es sich um Kolophonium. Dieses lässt sich an den charakteristischen Signalen um  $\approx 1685\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone  $\approx 1685\text{cm}^{-1}$ ) und  $\approx 1610\text{cm}^{-1}$  (spezifische Doppelbindungen) zuweisen (Zumbühl u.a. 2017). Dieser Degradationszustand erklärt auch die „Weichheit“ des Materials. Stark fragmentierte Öle zeigen in Abwesenheit von stabilisierenden Kationen grundsätzlich ein solches Alterungsverhalten.

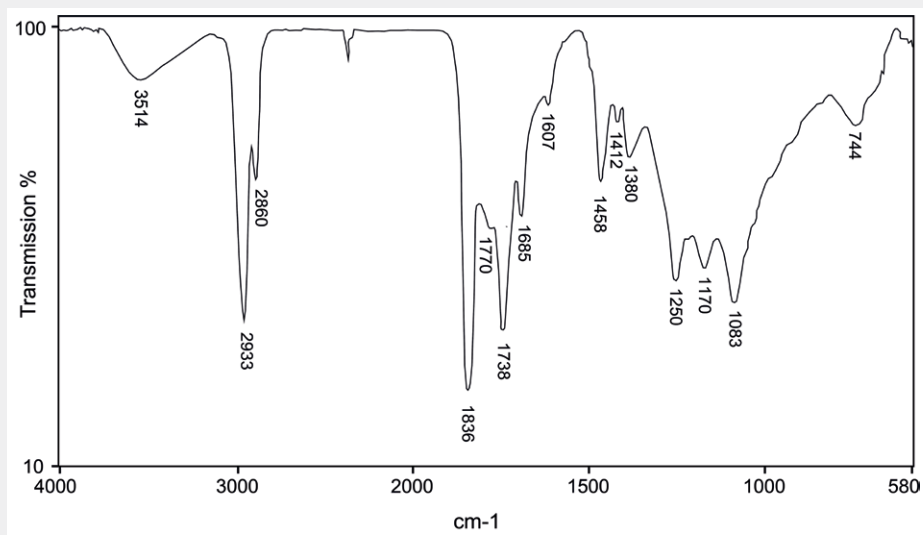
### Probenplan



## Proben



## DH1



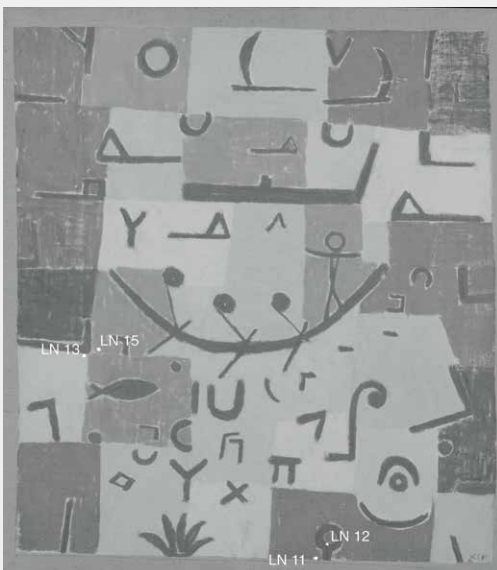
## DH1 SF4

## 2. PAUL KLEE, LEGENDE VOM NIL

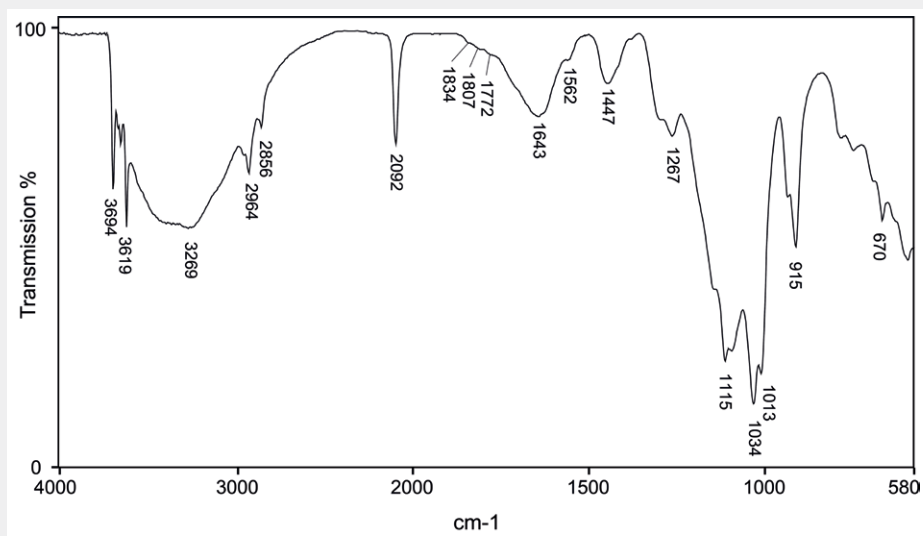
Der Fokus der Untersuchungen lag auf der Bestimmung des Bindemittels mittels Infrarotspektroskopie FTIR. Es erfolgten keine zusätzlichen Untersuchungen zur Charakterisierung der Farbmittel. In den Farben ist meist nur wenig Bindemittel enthalten. Alle Proben enthalten viel Kaolin, Quarz und Calciumcarbonat in variierendem Mengenverhältnis. Als Pigmente wurden Ocker, Berlinerblau und Cobaltblau nachgewiesen. Als Bindemittel lässt sich in allen Proben ein geringer Ölanteil mit einer gesättigten Kohlenwasserstoffverbindung nachweisen. Der Nachweis weiterer Bindemittelbestandteile ist aufgrund spektraler Bandenüberlagerungen mit den Füllstoffen erschwert. Bei den Proben LN10-LN15 wurde daher zusätzlich eine Derivatisierung mit SF<sub>4</sub> vorgenommen, was eine bessere Charakterisierung der Bindemittelbestandteile erlaubt. Mit dieser Probenbehandlung lässt sich das Calciumcarbonat CaCO<sub>3</sub> in das nicht IR-aktive Calciumfluorid CaF<sub>2</sub> überführen. Die Elimination der Carbonatbanden ermöglicht die Detektion der Amid I- ( $\approx 1650\text{cm}^{-1}$ ) und der Amid II-Bande ( $\approx 1550\text{cm}^{-1}$ ). In allen Proben liess sich auf diese Weise ein Proteinanteil nachweisen (Spektren LN 11 SF<sub>4</sub>, LN 12 SF<sub>4</sub>, LN 13 SF<sub>4</sub>, LN 15 SF<sub>4</sub>). Daher handelt es sich beim Bindemittel um eine Art von Tempera, wie sie für den Künstler bekannt ist (Zeppetella/Zumbühl/Bäschlin 2019).

Die Auswirkung der Derivatisierung mit SF<sub>4</sub> ist hier exemplarisch an der blauen Probe (LN 15 und LN15 SF<sub>4</sub>) dargestellt. Zudem konnte in allen SF<sub>4</sub>-behandelten Proben Spuren von Schellack nachgewiesen werden. Dieses Material zeigt nach der Derivatisierung charakteristische  $\nu\text{C}=\text{O}$  Banden der Acylfluoride C(O)OF von primären Säuren ( $\approx 1840\text{cm}^{-1}$ ) und zyklischen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren ( $\approx 1805\text{cm}^{-1}$ ) (Zumbühl et al. 2017). Ein weiteres  $\nu\text{C}=\text{O}$  Signal um  $\approx 1775\text{cm}^{-1}$  lässt sich charakteristischen Oxidationsprodukten (Persäuren) zuordnen.

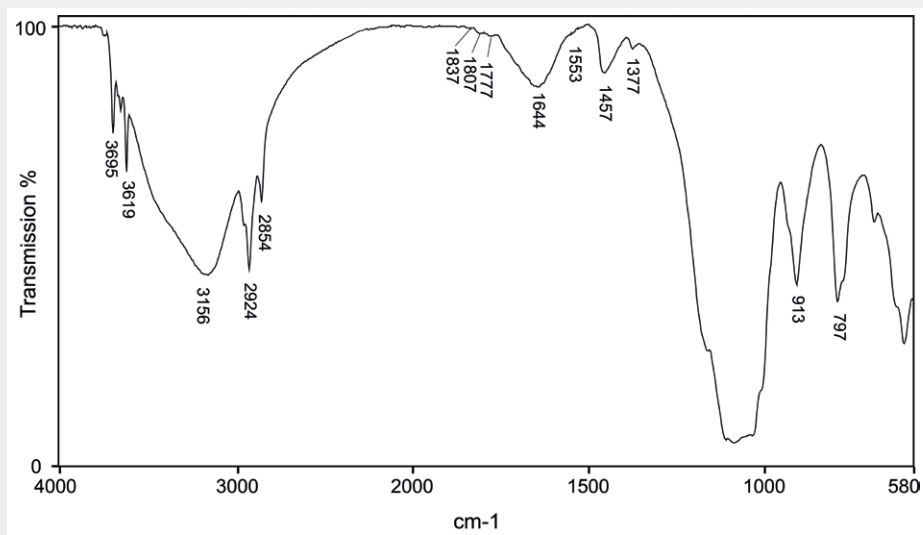
### Probenplan



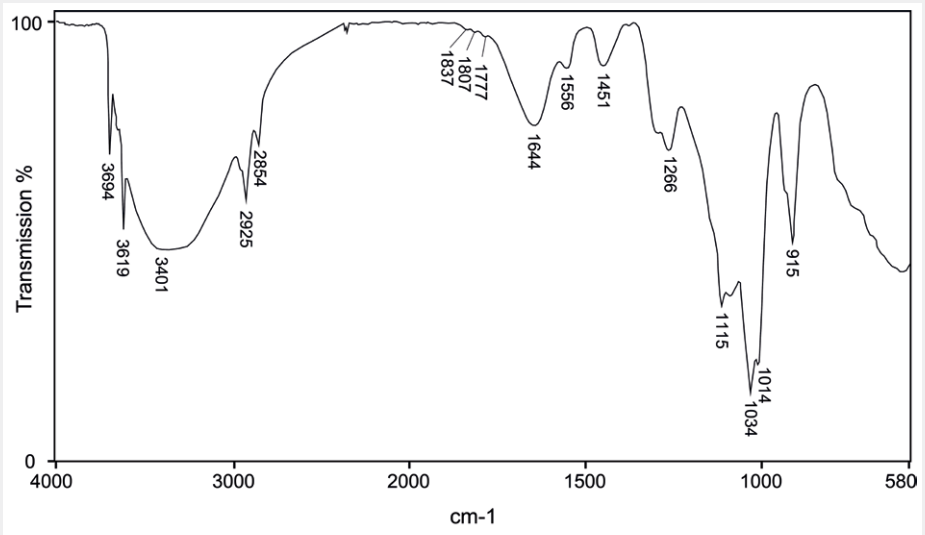
## Proben



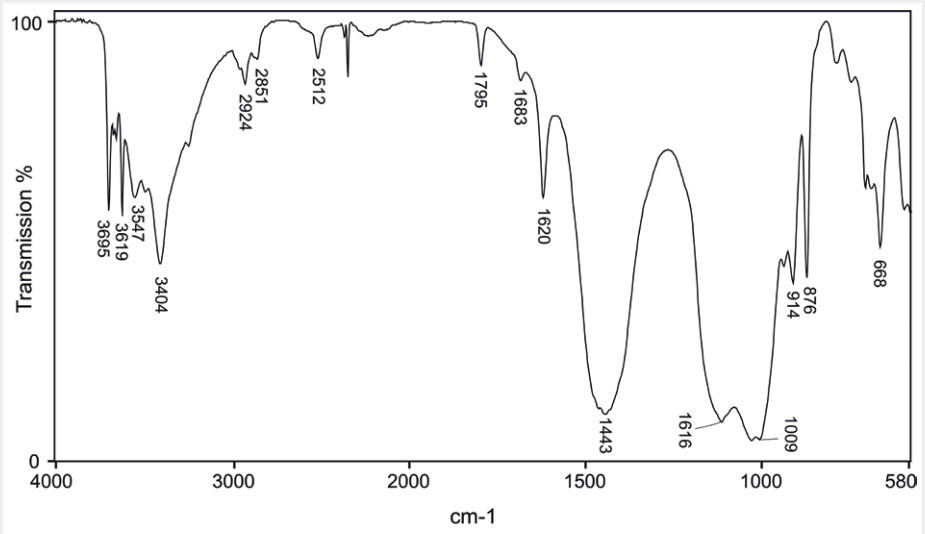
LN11 SF4



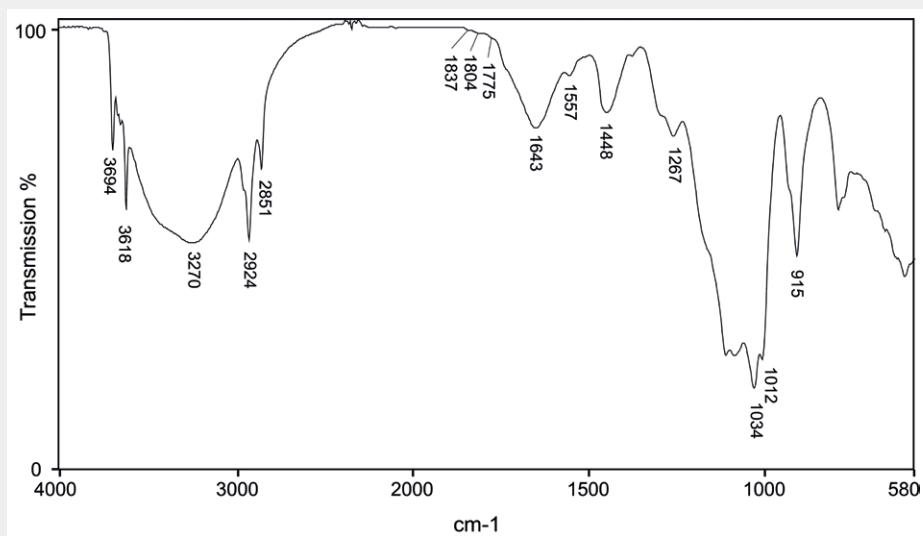
LN12 SF4



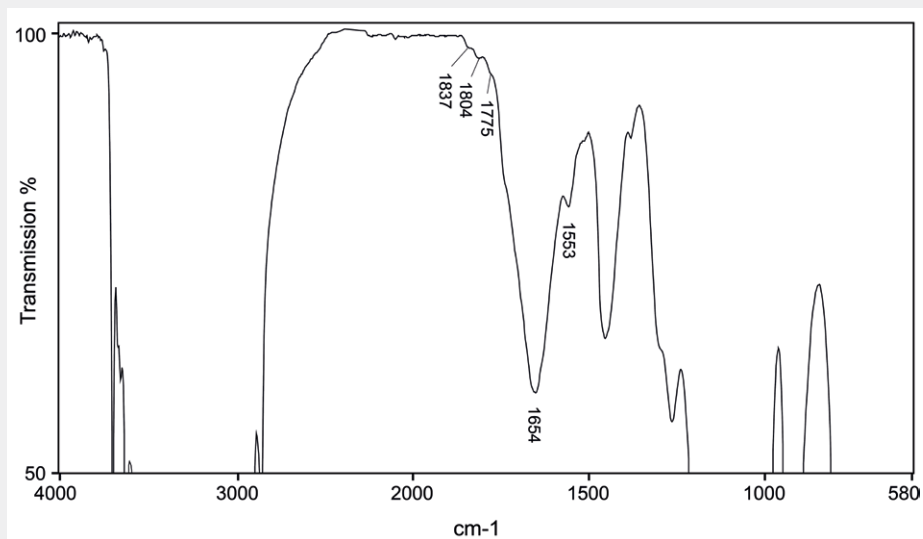
LN13 SF4



LN15



LN15 SF4



LN15 SF4 64Scans (Detail)

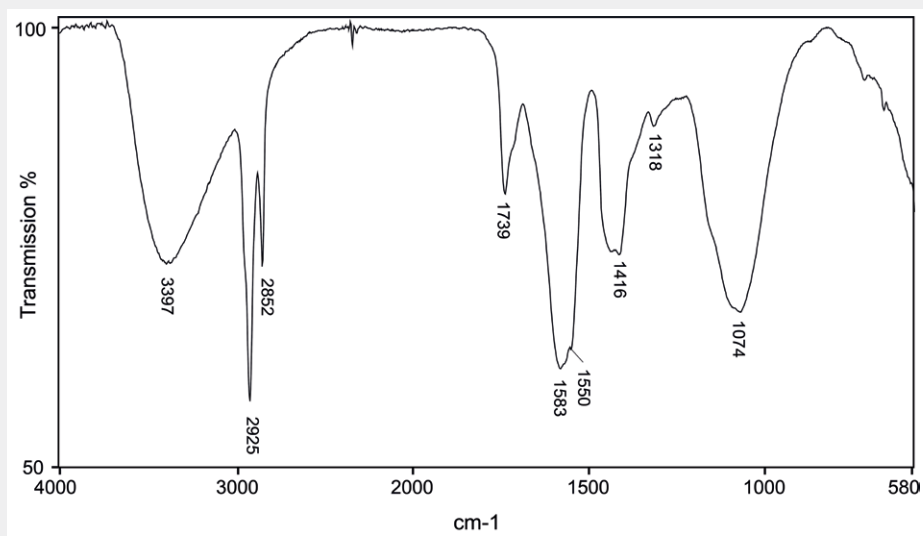
### 3. PIET MONDRIAN, TABLEAU N: II, 1925

Der Fokus der Untersuchungen lag auf der Bestimmung des Bindemittels und des Firnismaterials mittels Infrarotspektroskopie FTIR. Es erfolgten keine zusätzlichen Untersuchungen zur Charakterisierung der Farbmittel. Es wurden drei Proben aus dem weissen und grauen Farbbereichen untersucht. Beim Bindemittel handelt es sich in allen Proben um ein teilweise hydrolysiertes und stark verseiftes Öl. Es gibt aber charakteristische Unterschiede zwischen den Proben. Die Probe TN 1 (Spektrum TN 1) zeigt die charakteristischen Carboxylatbanden  $\nu_{\text{COO}}$ - (Spektrum TN 1) und  $\nu_{\text{COO}}$ -  $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$  der Zinkseifen. Daher kann von einer Pigmentierung mit Zinkweiss ausgegangen werden. Die Schulter  $\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$  weist auf einen Anteil an Zinkstearat hin. Die Probe TN 2 und TN 5 enthalten als Pigment basisches Bleiweiss und haben einen unterschiedlichen Füllstoffgehalt. Die  $\nu_2$ -Signale um  $873 \text{ cm}^{-1}$  und  $855 \text{ cm}^{-1}$  weisen wohl auf ein Calcit/Aragonit-Gemisch als Zuschlag hin (Spektrum TN 2). Die Probe TN 5 zeigt einen bedeutend grösseren Anteil an Zinkstearat  $\approx 1540 \text{ cm}^{-1}$  (Spektrum TN 5) als sie Probe TN 2. Die beiden Firnisproben zeigen ein proteinisches Beschichtungsmaterial (Spektrum TN 5 und TN 10). Da die Oberflächenschicht sehr dünn ist, war eine selektive Beprobung limitiert und das Material enthält daher etwas Malschichtbestandteile (Kontaminierung).

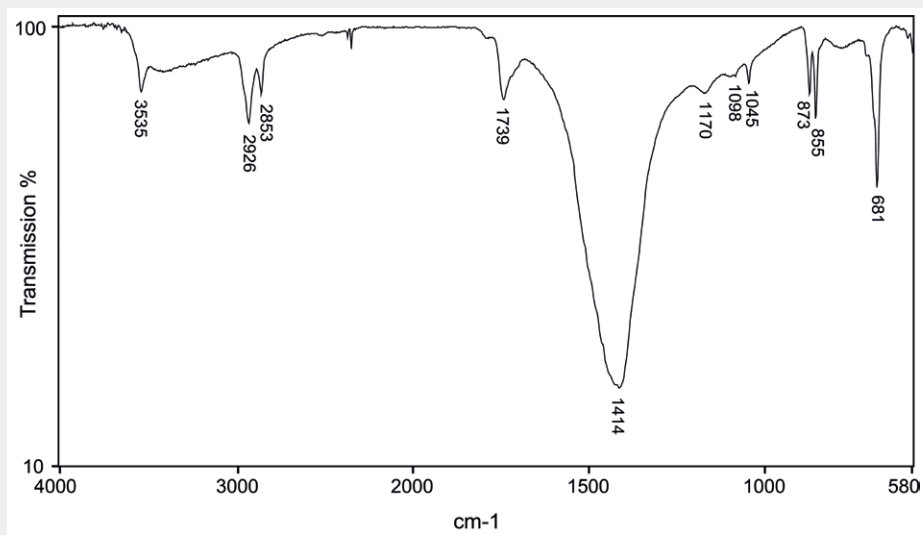
#### Probenplan



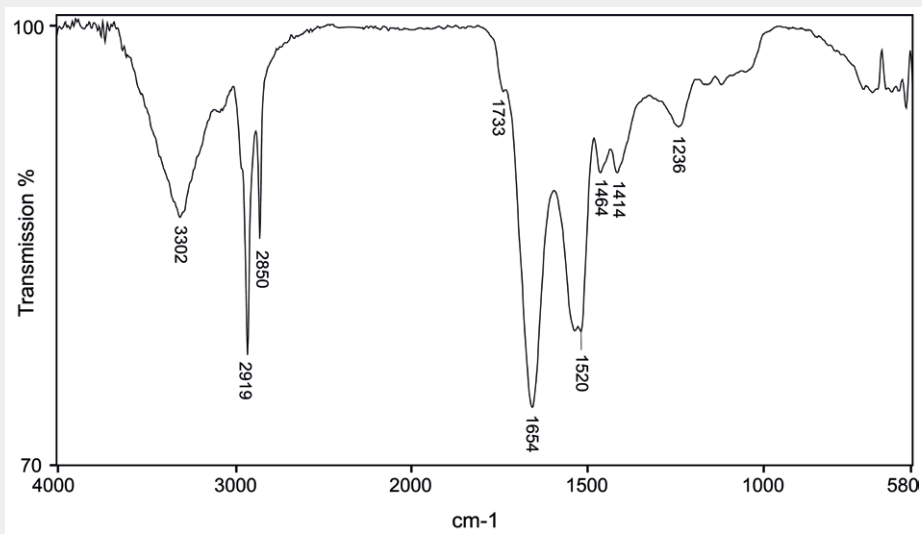
## Proben



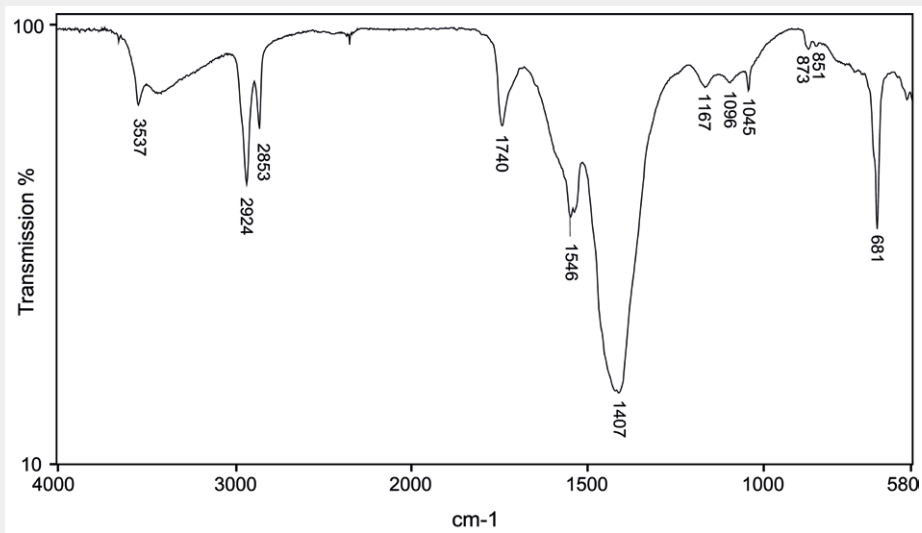
TN1



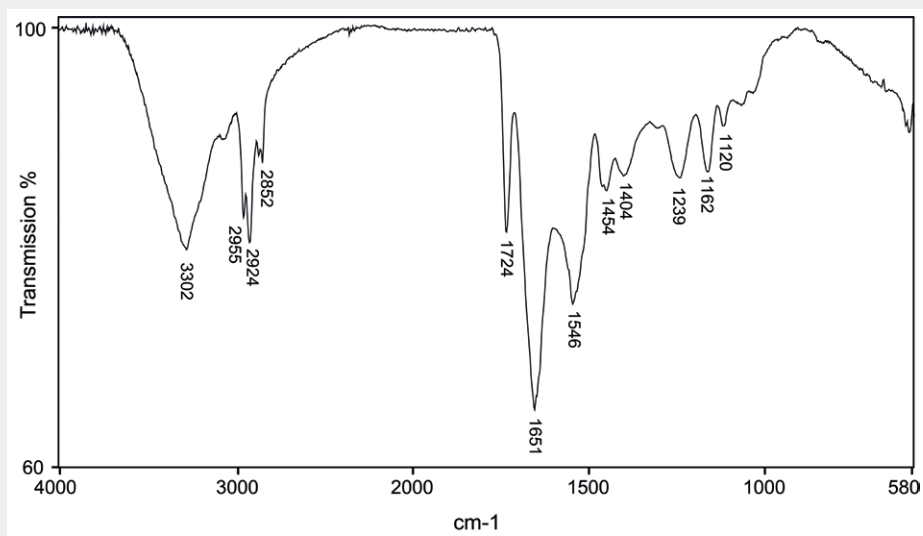
TN2



TN3



TN5



TN 10 (Transparenter Bereich)

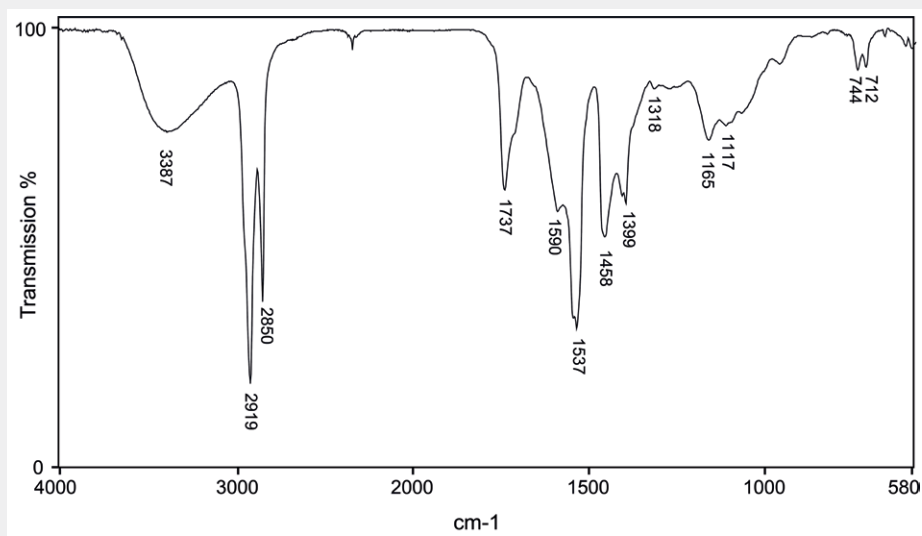
#### 4. MERET OPPENHEIM, EIN ABEND IM JAHRE 1910

Es wurden zwei Proben aus zwei unterschiedlichen gelben Farbbereichen entnommen. Diese zeigen eine unterschiedliche Fluoreszenz. Die Probe AT 15 fluoresziert grünlich, während die Probe AT 16 eine orange Fluoreszenz aufweist. Das Bindemittel wurde mit Infrarotspektroskopie FTIR untersucht. Beide Proben zeigen prinzipiell die gleiche Zusammensetzung. Das Öl ist stark verseift und zeigt die charakteristischen Carboxylatbanden  $\nu\text{aCOO}^- \approx 1580\text{cm}^{-1}$  und  $\nu\text{aCOO}^- \approx 1400\text{cm}^{-1}$ . Neben den Zinkseifen des Öles ist auch ein variierender Gehalt an Zinkstearat auszumachen  $\nu\text{aCOO}^- \approx 1540\text{cm}^{-1}$ . Beide Proben zeigen einen hohen Anteil dieses Additives, wobei dieser bei der Probe AT 15 (Spektrum AT 15) noch bedeutend grösser ist als in Probe AT 16 (Spektrum AT 16). Zudem zeigen sich Oxalate als Alterungsprodukte. Die anorganischen Komponenten wurden mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie REM/EDS untersucht. Als Farbmittel sind hauptsächlich Zinkweiss und Cadmiumgelb enthalten. Der unterschiedliche Gehalt an Zinkverbindungen erklärt auch die variierende Fluoreszenz, da diese Zinkverbindungen eine grünliche Fluoreszenz zeigen, während gewisse Cadmiumpigmente eine orange Fluoreszenz aufweisen können.

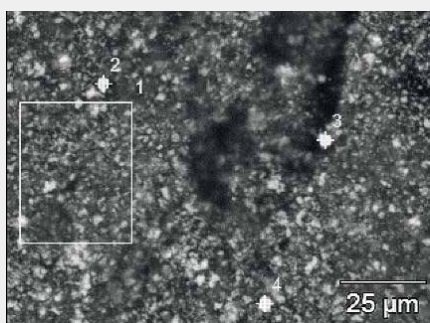
#### Probenplan



## Proben

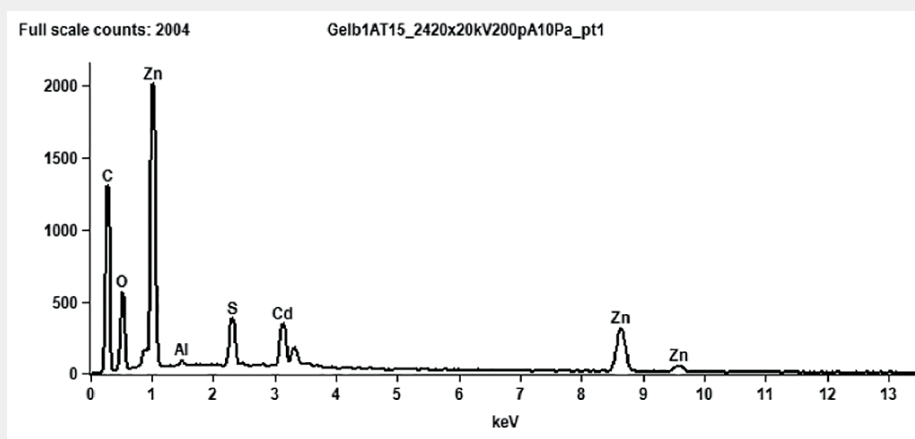


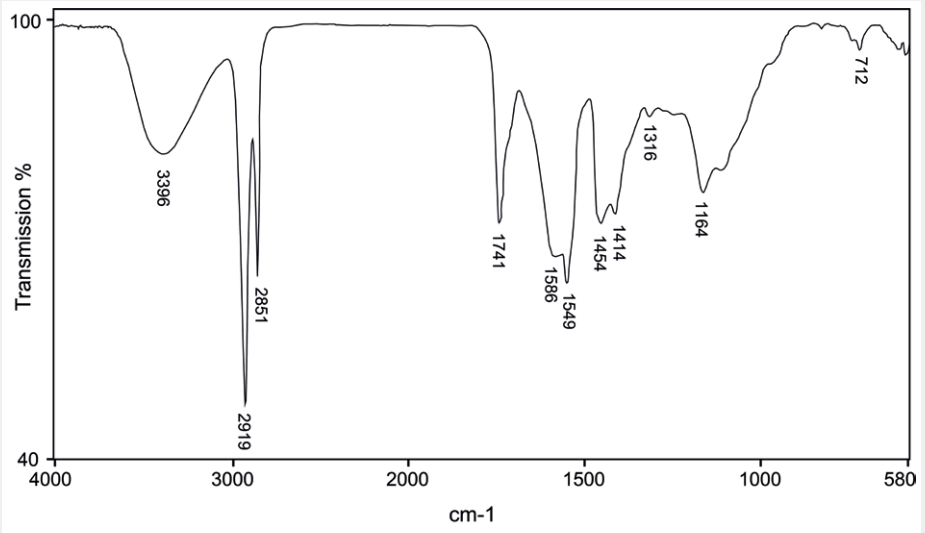
## AT15



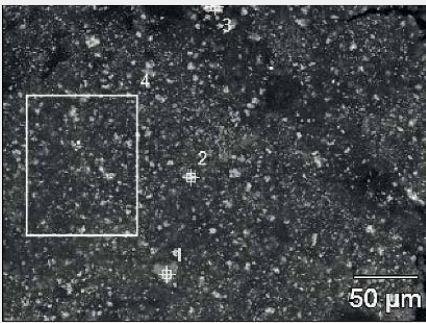
## AT15 EDS

Image Resolution: 2048 by 1536; Image Pixel Size: 0.06 μm; Acc. Voltage: 20.0 kV; Magnification: 2419  
 Detector: UltraDry





AT16



AT16 EDS

Image Resolution: 2048 by 1536; Image Pixel Size: 0.16 μm; Acc. Voltage: 20.0 kV; Magnification: 900  
 Detector: UltraDry

