

Untersuchungen zur Echtheitsfrage der Flora-Büste

R. ROTTLÄNDER, Archäochemisches Labor des Instituts für Urgeschichte, Universität Tübingen

Einleitung

Die Flora-Büste, ehemals Kaiser-Friedrich-Museum, wurde von OST in Köln als Arbeit des 19. Jhds. erklärt, nachdem gaschromatographisch in London Stearinsäure nachgewiesen worden war. Da die Herstellung von Stearin erst um 1830 gelang, nahm man den Nachweis des 'Stearins' als Hinweis für die Herstellung nach 1830, wobei Kerzenreste als Ausgangsmaterial diskutiert wurden.

Weil das seit dem Altertum bekannte und benutzte Bienenwachs aber zwischen 10 % und 15 % Stearinsäure enthält, ist ein Stearinsäurenachweis als solcher nicht zwingend ein Nachweis einer Fälschung. Das Handelsprodukt 'Stearin' besteht aus ca. 45 % Stearinsäure und 55 % Palmitinsäure (OSTEROTH, D., *Natürliche Fettsäuren als Rohstoffe für die chemische Industrie*. Stuttgart 1966, Seite 50). Eine genaue gaschromatographische Untersuchung sollte hier klären, ob 'Stearin', natürliches Bienenwachs oder Walrat bei der Herstellung der Büste verwendet wurde.

Bericht über die Untersuchung des Wachses der Florabüste

A. Gang der Untersuchung

Die Proben wurden in einem Gemisch Benzol/Methanol 1 : 1 gelöst. Dieses Gemisch löst Bienenwachs, Kolophonium, Paraffin und tierische sowie pflanzliche Fette (also auch nicht polymerisierte Anteile von Leinöl). Polymerisate und Kalksalze der Fettsäuren bleiben ungelöst. Ohne irgendwelche Trennoperationen wird in einem Reaktionsansatz mit Natriummethylat umgeestert. Dies bringt einige Vorteile mit sich:

1. Verluste bei der Handhabung von Kalksalzen der Fettsäuren werden vermieden.
2. Oxidationen bei der Handhabung oberflächenreicher Stoffe werden vermieden.
3. Die Fettalkohole bleiben im Estergemisch und werden so mit nachgewiesen.

Von der auf ein kleines Volumen eingengten Lösung, die die Fettsäuremethylester und Fettalkohole (ggf. Cholesterin) enthält, wird zur Trennung auf zwei gaschromatografische Säulen verschiedener Belegung aufgegeben.

A 6 FT 10P UCC W982 Chromosorb W AWD MCS 80–100

B 16 FT 10P D E G S Chromosorb W AWD MCS 80–100 (Diäthylenglykolsuccinat)

Die eine Säule trennt hauptsächlich nach Siedepunkten. Palmitoleinsäure wird nicht von Cetylalkohol, Ölsäure nicht von Linolsäure und Linolensäure, die alle drei koinzidieren, getrennt. Arachinsäure (C 20) wird von anderen getrennt.

Die andere Säule trennt zwar Palmitoleinsäure von Cetylalkohol und die ungesättigten C-18-Säuren voneinander, nicht aber Linolensäure (C 18–3) von Arachinsäure (C 20).

Aus den Prozentwerten beider Säulen ist eine eindeutige Identifizierung und Berechnung aller interessierenden Säuren möglich. Aus dem Bereich der registrierten Substanzen werden alle unverzweigten Säuren und Alkohole zwischen C 12 und C 24 identifiziert.

B. Vergleichssubstanzen

Als Vergleichssubstanzen dienen einmal die kommerziell erhältlichen Fettsäuremethylester im Bereich zwischen C 12 und C 24. Andererseits wurden im gegebenen Falle zum Vergleich herangezogen: Paraffin, Wachs aus Bienenwaben, Wachs aus Mozambique und sog. Atelier-Wachs. Vom Walrat konnte nur noch eine authentische unverfälschte Probe beschafft werden, da heute ausschließlich synthetische Ersatzstoffe Verwendung finden. Da alle biogenen Stoffe in ihrer Zusammensetzung schwanken, ist bei der Auswertung zu berücksichtigen, daß die Schwankungsbreite in der Zusammensetzung von Walrat uns nicht bekannt ist.

Dank einer jüngst erschienenen Publikation über einen Eskimo-Wohnplatz ist eine mittlere Zusammensetzung von drei verschiedenen Wal-Fetten bekannt geworden. Leider ist der Publikation nicht zu entnehmen, ob Palmitoleinsäure (C 16-1) von Cetylalkohol (C 16-01) gaschromatografisch getrennt wurde; doch ist im Zweifelsfalle davon auszugehen. (MORGAN, E. D.)

C. Analysenergebnisse

Die Ergebnisse der Analysen finden sich unmittelbar in den Grafiken wieder. Sie zeigen die aus den Werten beider Säulen gemittelten Werte, wobei die Summe der identifizierten Substanzen zu 100 % gesetzt wurde.

Bemerkenswert sind folgende Resultate:

In allen vier Proben fand sich Cetylalkohol (C 16-01) (zwischen 17 und 44 %).
In allen vier Proben fand sich Myristoleinsäure (C 14-1) zwischen 1,8 und 3,6 %.
In drei der Proben fand sich Gadoleinsäure (C 20-1) zwischen ca. 2 und 22 %.
In allen vier Proben fehlen Arachinsäure (C 20) und Lignocerin säure (C 24).
In keiner Probe konnte Linolensäure (C 18-3) nachgewiesen werden.
In keiner Probe überschreitet Palmitinsäure (C 16) 35 %.

Da sich der Abietinsäuremethylester bei der von uns verwendeten Umesterungsmethode nur schwer bildet, stand kein Hinweis auf die An- oder Abwesenheit der Abietinsäure (Kolophonium) zu erwarten.

Hinweise auf Paraffin fanden sich in keiner der vier Proben.

D. Befund

Der Befund bezieht sich nur auf die Stoffe, die in den Gaschromatogrammen sichtbar werden. Paraffin als Haupt- oder Nebenbestandteil scheidet aus. Bienenwachs als Hauptbestandteil oder wesentlicher Nebenbestandteil scheidet aus, da C 16 mit maximal 31,6 % zu gering ist, C 20 und C 24 nicht vorhanden sind. Zu evtl. geringeren Wachsbeimengungen siehe weiter unten. Der Walrat unserer authentischen Probe zeigt die am nächsten liegende Zusammensetzung, insbesondere wegen des Cetylalkohols, der Myristoleinsäure und Gadoleinsäure. Walrat ist demnach der Hauptbestandteil der vier Proben der Florabüste.

Probe 1 Weißes Wachs von der Oberfläche

Gegenüber unserer Walratprobe mit 24 % Palmitinsäure ist hier mit 31,6 % Palmitinsäure der höchste Wert vorgegeben. Allerdings ist keine Gadoleinsäure nachweisbar gewesen. Der Anteil an Cetylalkohol ist mit 26 % im Walrat und der Probe 1 gleich. Daher kann kein Bienenwachs zugemischt sein, da eine Erhöhung des Prozentanteils Palmitinsäure mit einer Verringerung des Prozentanteils Cetylalkohol einhergehen muß. Die Erhöhung des Palmitinsäureanteils ist also, falls nicht biologisch bedingt, ein Resultat des Abbaus höherer ungesättigter Fettsäuren. (DEN DOOREN DE JONG)

Probe 2 Gelbes Wachs von einer unter der Oberfläche liegenden Schicht

Die Probe zeigt den höchsten aufgefundenen Prozentanteil Cetylalkohol: 44,6 %. Aus rein rechnerischen Gründen müssen alle anderen Prozentwerte nach unten gedrückt sein.

Für den hohen Anteil Cetylalkohol gibt es eine mögliche Erklärung: Walrat wurde früher auch aus vom Meer angeschwemmten Brocken gewonnen. Außerdem wurde früher (nach Auskunft eines Lexikons von 1792) Walrat durch Auskneten mit Kalk verbessert, besonders dann, wenn er schon teilweise verdorben war, was der Geruch anzeigte. Das Kneten mit Kalk beseitigte den Geruch; natürlich auch den bereits durch Hydrolyse freigesetzten Anteil von Fettsäuren. Cetylalkohol muß sich so anreichern. Die gelbe Farbe spricht für leicht verdorbenes Fett.

Probe 3 Gelbes Wachs vom Kern

Der Anteil an Palmitinsäure ist mit ca. 15 % gering. Ganz auffällig dagegen ist der Gehalt an Ölsäure mit 22 % (Walrat ca. 3 %) und Gadoleinsäure mit 22 % (Walrat ca. 5 %). Als Erklärung bietet sich hier an, daß diese Portion Walrat mit anderem Walfett gestreckt war oder auch nur nicht gereinigt, d. h. daß ein minderes Produkt vorliegt. Walfett hat nach MORGAN im Mittel rund 28 % Ölsäure und 22 % Gadoleinsäure.

Probe 4 Graues Wachs vom Kern

Der hohe Anteil Palmitinsäure läßt auf ein teilweise abgebautes Wachs wie in Probe 1 schließen, der hohe Anteil Cetylalkohol auf eine Reinigungsoperation wie bei Probe 2. Die den Anteil von Ölsäure im Walrat (ca. 3 %) übersteigenden Anteile dürften auf schlechte Reinigung des Ursprungsprodukts zurückzuführen sein.

E. Interpretation

Ganz offensichtlich nimmt die Qualität des Walrats von außen nach innen ab, doch ist mit unseren Hilfsmitteln keine andere Vermengung als mit Walfett (Probe 3) feststellbar.

Eine Zugabe von Bienenwachs (ca. 60 % Palmitinsäure) ist unwahrscheinlich. Eine Vermengung mit Leinöl scheidet mit aller Wahrscheinlichkeit aus: Leinöl hätte in einem Überschuß an sonstigem Fett nicht polymerisieren können. Vor Luft geschützt, hätte Linolensäure gefunden werden müssen, da sie in frischem Leinöl bis zu 60 % vorhanden sein kann und selbst in neolithischen Proben noch um 1 % auftritt.

In diesem Punkte hat sich G. PINKUS geirrt, ansonsten wurde sein Befund 'Walrat' durch die neuen Analysen bestätigt.

Um 1792 wird in England Walrat allgemein zu Kerzen verwendet. Walratkerzen gelten als die besten. Daher ist zu dieser Zeit Walrat ein Massenprodukt.

Walfang wurde seit der ausgehenden Würmeiszeit betrieben. Zur Zeit wird eine Walfangstation von um 1500 AD auf Neufundland ausgegraben. (Pers. Mitt. Prof. H. MÜLLER-BECK).

Zu den Einwänden von R. KISSLING zu den Analysen von G. PINKUS ist festzustellen, daß sie am Kern vorbeigehen. Schon das von PINKUS ermittelte Schmelzverhalten hätte KISSLING von seiner Kritik abhalten sollen. Die von PINKUS ermittelte Säurezahl kann nicht so hart interpretiert werden, wie KISSLING das tut, weil 'alte' Fette hydrolysieren, wodurch natürlich die Säurezahl bei unveränderter Verseifungszahl ansteigt. Das Verkneten mit Kalk zwecks Reinigung (wie oben bereits erwähnt) senkt natürlich die Verseifungszahl.

Was aber unter 'alt' zu verstehen ist, bleibt zweideutig:

1. Kann die Alterung des Walrats stattgefunden haben, als das Produkt aus einem verwesenden Walkadaver freigesetzt wurde?
2. Kann die Alterung erst stattgefunden haben, als die Büste bereits hergestellt war?

Wenn man nun berücksichtigt, daß die oberste Schicht (also Probe 1) den weißesten und qualitativ besten Walrat darstellt, muß sich die Interpretation hierauf stützen. Falls also, wie angeführt, der recht hohe Palmitinsäureanteil nicht biologisch bedingt ist, worauf allerdings kein Hinweis vorliegt, ist er durch alterungsbedingten Abbau verursacht. Hierauf weist nun die fehlende Gadoleinsäure hin. Der schwach erniedrigte Anteil Ölsäure ist wohl nicht hinreichend signifikant, als daß sich hierauf ein Beweis eines stärkeren Fettabbaus gründen ließe. Allerdings spricht der gegenüber der Walratprobe (2 % C 16 – 1) erhöhte Palmitoleinsäureanteil (7,3 %) wieder für Fettabbau.

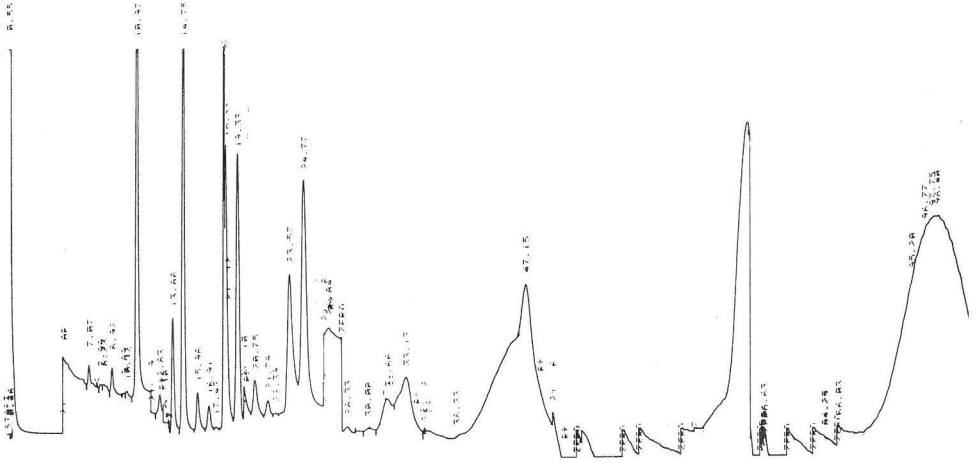
Das Wachs der Probe 1 zeigt also Alterungserscheinungen. Geht man davon aus, daß für Probe 1 ursprünglich ganz frischer Walrat verwendet wurde, so läßt sich jetzt eine gewisse Alterung konstatieren.

Weil nun aber keine Unterlagen darüber existieren, wie schnell Walrat an der Luft altert – evtl. hat auch der Farbauftrag geschützt –, läßt sich nur schwer sagen, ob die Alterung seit dem vermuteten Fälschungsdatum am Ende des vorigen Jahrhunderts stattgefunden hat oder seit den Tagen Leonardo da Vinci's. Weil aber offensichtlich die Wachsschichten bei der Herstellung der Florabüste aufgeschmolzen worden waren und daher – von evtl. Luftbläschen abgesehen – keine Poren vorhanden sein dürften, sollte eine Fettumänderung nur äußerst langsam ablaufen, worauf sich eher ein höheres Alter der Florabüste abschätzen läßt, ohne daß jedoch ein eindeutiger Beweis zu führen wäre.

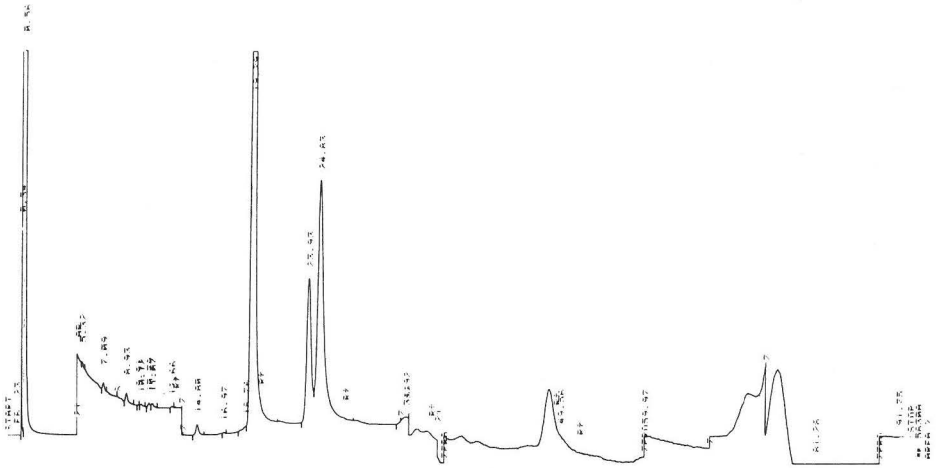
Literatur:

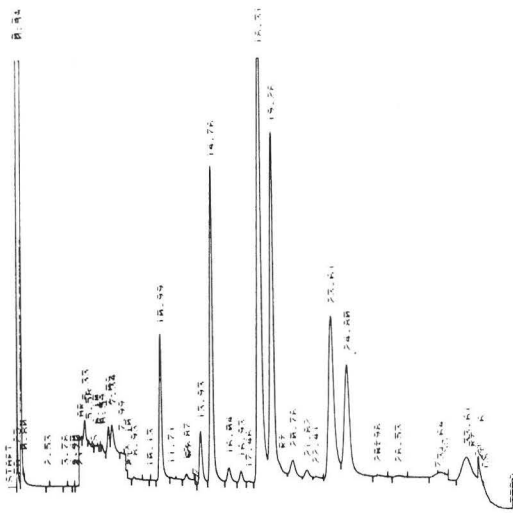
- OSTEROTH, D.: *Natürliche Fettsäuren als Rohstoffe für die chemische Industrie.* Stuttgart 1966.
- MORGAN, E.D., TITUS, L., SMALL, R.J., EDWARDS, C.: *Gas chromatographic analysis of fatty material from a Thule Midden.* *Archaeometry* 26 (1984) 43 – 48.
- DEN DOOREN DE JONG: *Antonie v. Leewenhoek* 27 (1961) 337.
- PINKUS, G.: *Das Wachs der Florabüste.* *Chemiker-Zeitung* 34, 38 (1910) 277.
- KISSLING, R.: *Zum Streite um die Echtheit der Florabüste.* *Chemiker-Zeitung* 34, 56 (1910) 493.

077

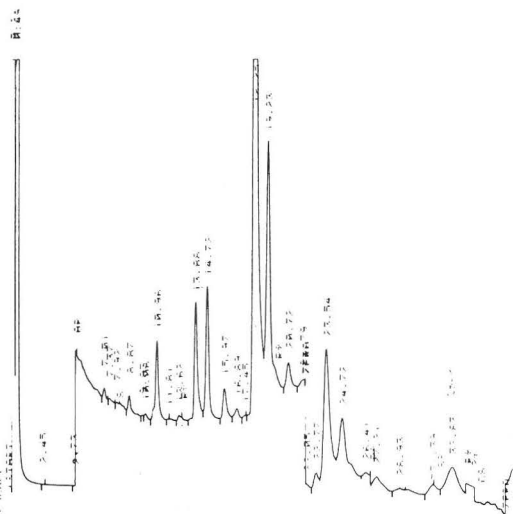


104





096



055

RT	AREA	NAME
1.81	1000000	CH4
2.85	1000000	H2O
3.72	1000000	N2
4.44	1000000	O2
5.14	1000000	CO2
6.07	1000000	...
7.26	1000000	...
8.15	1000000	...
9.11	1000000	...
10.21	1000000	...
11.21	1000000	...
12.94	1000000	...
14.99	1000000	...
16.76	1000000	...
17.42	1000000	...
18.29	1000000	...
19.75	1000000	...
21.76	1000000	...
23.84	1000000	...
24.65	1000000	...
26.42	1000000	...
28.53	1000000	...
30.44	1000000	...
32.54	1000000	...
34.64	1000000	...
36.74	1000000	...
38.84	1000000	...
40.94	1000000	...
43.04	1000000	...
45.14	1000000	...
47.24	1000000	...
49.34	1000000	...
51.44	1000000	...
53.54	1000000	...
55.64	1000000	...
57.74	1000000	...
59.84	1000000	...
61.94	1000000	...
64.04	1000000	...
66.14	1000000	...
68.24	1000000	...
70.34	1000000	...
72.44	1000000	...
74.54	1000000	...
76.64	1000000	...
78.74	1000000	...
80.84	1000000	...
82.94	1000000	...
85.04	1000000	...
87.14	1000000	...
89.24	1000000	...
91.34	1000000	...
93.44	1000000	...
95.54	1000000	...
97.64	1000000	...
99.74	1000000	...
101.84	1000000	...
103.94	1000000	...
106.04	1000000	...
108.14	1000000	...
110.24	1000000	...
112.34	1000000	...
114.44	1000000	...
116.54	1000000	...
118.64	1000000	...
120.74	1000000	...
122.84	1000000	...
124.94	1000000	...
127.04	1000000	...
129.14	1000000	...
131.24	1000000	...
133.34	1000000	...
135.44	1000000	...
137.54	1000000	...
139.64	1000000	...
141.74	1000000	...
143.84	1000000	...
145.94	1000000	...
148.04	1000000	...
150.14	1000000	...
152.24	1000000	...
154.34	1000000	...
156.44	1000000	...
158.54	1000000	...
160.64	1000000	...
162.74	1000000	...
164.84	1000000	...
166.94	1000000	...
169.04	1000000	...
171.14	1000000	...
173.24	1000000	...
175.34	1000000	...
177.44	1000000	...
179.54	1000000	...
181.64	1000000	...
183.74	1000000	...
185.84	1000000	...
187.94	1000000	...
190.04	1000000	...
192.14	1000000	...
194.24	1000000	...
196.34	1000000	...
198.44	1000000	...
200.54	1000000	...
202.64	1000000	...
204.74	1000000	...
206.84	1000000	...
208.94	1000000	...
211.04	1000000	...
213.14	1000000	...
215.24	1000000	...
217.34	1000000	...
219.44	1000000	...
221.54	1000000	...
223.64	1000000	...
225.74	1000000	...
227.84	1000000	...
229.94	1000000	...
232.04	1000000	...
234.14	1000000	...
236.24	1000000	...
238.34	1000000	...
240.44	1000000	...
242.54	1000000	...
244.64	1000000	...
246.74	1000000	...
248.84	1000000	...
250.94	1000000	...
253.04	1000000	...
255.14	1000000	...
257.24	1000000	...
2		

