

**Berliner Beiträge**  
**zur**  
**Archäometrie, Kunsttechnologie**  
**und Konservierungswissenschaft**

Band 23

Berlin 2015



**Rathgen-Forschungslabor**  
Staatliche Museen zu Berlin

Herausgeberin:

Dr. habil. Ina Reiche  
Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin –  
Stiftung Preußischer Kulturbesitz  
Schloßstraße 1 a  
14059 Berlin

Redaktionsassistentin:

Sabrina Buchhorn  
Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin –  
Stiftung Preußischer Kulturbesitz

© 2015 Staatliche Museen zu Berlin –  
Stiftung Preußischer Kulturbesitz

Herstellung:

Buch- und Offsetdruckerei H. Heenemann GmbH & Co. KG  
Bessemerstraße 83–91  
12103 Berlin  
Printed in Germany

ISSN: 0344-5089

# Inhalt

<b>Scanning macro-X-ray fluorescence analysis and Neutron Activation Auto Radiography: Complimentary imaging methods for the investigation of historical paintings</b>	9
MATTHIAS ALFELD, CLAUDIA LAURENZE-LANDSBERG, ANDREA DENKER, KOEN JANSSENS AND PETRIA NOBLE	
<b>Analysen von Gelbpigmenten in Gemälden der Deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts im Bestand der Berliner Gemäldegalerie</b>	15
CRISTINA LOPES AIBÉO, SABINE SCHWERDTFEGER, INA REICHE, UTE STEHR, SANDRA STELZIG	
<b>Prussian Silk Dyeing in the 18th Century – Scientific Analysis of the Colourants</b>	29
JENS BARTOLL	
<b>Untersuchung der Maltechnik und der Alterungsphänomene einer buddhistischen Wandmalerei aus der Tempelruine Alpha (10./11. Jahrhundert, Chotscho, Xinjiang, China) vom Museum für Asiatische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin</b>	41
ELLEN EGEL, ANGELA MITSCHKE, TORALF GABSCH, INA REICHE	
<b>Die Skulpturen des Triumphkreuzes der Naumburger Moritzkirche – Untersuchungen zur Restaurierungsgeschichte und Kunsttechnologie Teil 1</b>	53
DIETER KÖCHER	
<b>Investigation of Ancient Egyptian Metallic Artefacts by Means of Micro-Computed Tomography</b>	79
GIULIA DI MATTEO, ANDREAS STAUDE, ROBERT KUHN, IRIS HERTEL, FRIEDERIKE SEYFRIED AND INA REICHE	
<b>Die Haaranalysen aus dem Skythengrab Olon-Kurin-Gol 10, Kurgan 1</b>	85
SONJA KRUG, KLAUS HOLLEMEYER, ACHIM UNGER, STEFAN SIMON, HERMANN PARZINGER, VJACESLAV IVANOVIC MOLODIN	
<b>Comparative study between four consolidation systems suitable for archaeological bone artefacts</b>	103
AZZURRA PALAZZO, BARTOLOMEO MEGNA, INA REICHE, JULIETTE LEVY	
<b>Study on the indoor air quality in six museums in Berlin, Tehran and Mumbai</b>	109
MANIJEH HADIAN DEHKORDI, STEFAN RÖHRS, CHRISTOPH HERM, STEFAN SIMON, CRISTINA LOPES AIBÉO	
<b>Fakultativ materialschädigende und invasive Schadinsekten in den Sammlungen der Staatlichen Museen zu Berlin</b>	119
BILL LANDSBERGER	

# Analysen von Gelbpigmenten in Gemälden der Deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts im Bestand der Berliner Gemäldegalerie

Cristina Lopes Aibéo<sup>1</sup>, Sabine Schwerdtfeger<sup>1</sup>, Ina Reiche<sup>1</sup>, Ute Stehr<sup>2</sup>, Sandra Stelzig<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz

<sup>2</sup> Gemäldegalerie, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz

## Zusammenfassung

Aus dem Bereich der deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts im Bestand der Berliner Gemäldegalerie, Staatliche Museen zu Berlin (SMB) wurden an einer Auswahl von Gemälden auf Leinwand und Kupfer die maßgeblich verwendeten Gelbpigmente identifiziert.

Da Künstler dieser Epoche vielfach im Ausland arbeiteten, ergab sich die Fragestellung, ob an Hand der gelben bleihaltigen Pigmente eine Zuordnung einzelner Bilder in eine spezifische Kunstlandschaft möglich sei, wie es jüngere Forschungen nahe legten.

Vor allem mittels zerstörungsfreier Techniken, wie der Raman Spektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse, lassen sich Pigmente in Gemälden identifizieren.

Im folgenden Artikel werden auch die reinen Pigmente Blei-Zinn-Gelb Typ I und Typ II, Blei-Antimon Gelb und das bisher wenig bekannte Pigment Blei-Zinn-Antimon Gelb mit Raman Spektroskopie, Röntgendiffraktion und ESEM-EDX charakterisiert. Da die genaue chemische Zusammensetzung des Gelbpigmentes beispielsweise von den benutzten Rohstoffen oder der Verarbeitungstemperatur abhängt, ist die Identifizierung nicht immer einfach.

Die Ergebnisse sollen den Forschungsstand über die kunsthistorisch und technologisch bisher wenig untersuchte deutsche Malerei des 17. Jahrhunderts vertiefen und zu weiteren Forschungen anregen.

## 1 Einleitung

Die Deutsche Malerei des 17. Jahrhunderts gehört zu den sowohl von der kunsthistorischen als auch von der kunsttechnologischen Forschung bisher weniger beachteten Bereichen. Für einen Aufsatz über diese Forschungsproblematik wählte Andreas Tacke, Universität Trier, den bezeichnenden Titel „Das tote Jahrhundert. Anmerkungen zur Forschung über die deutsche Malerei des 17. Jahrhunderts“ (DVfK, 1997). Große Regionen des deutschsprachigen Raums waren vom Dreißigjährigen Krieg und den politischen Umwälzungen der Zeit betroffen. In der Folge wurden die Künstler verstärkt zu „Wanderkünstlern“. Bedeutende Vertreter der deutschen Barockmalerei arbeiteten wiederholt längere Zeit im Ausland, wie beispielsweise Adam Elsheimer, Johann Liss, Hans Rottenhammer und Johann Heinrich Schönfeld in Italien oder Johan Spilberg d.J. in den Niederlanden.

Auf grundlegende Publikationen über systematische kunsttechnologische Untersuchungen an Gemälden deutschsprachiger Künstler des 17. Jahrhunderts kann man bisher nicht zurückgreifen. Vergleichsbeispiele für die Interpretation maltechnischer Befunde finden sich in der Literatur nur vereinzelt, wie beispielsweise maltechnische Beiträge zu Adam Elsheimer (Poll-Frommel, 2005), Hans Rottenhammer (Deichsel, 2008) oder kurze Notizen zu Einzelbefunden in Bestandskatalogen (z.B. Tacke, 1998).

Die Erarbeitung eines aktuellen Bestandskataloges der Deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts in der Berliner Gemäldegalerie durch Rainer Michaelis, Andreas Tacke, Sandra Stelzig und Ute Stehr gab Anlass, an 14 Bildern

aus dieser Kunstepoche die maßgeblich verwendeten Gelbpigmente zu identifizieren. Die Untersuchung verfolgte die Frage, ob auf dieser Grundlage eine Zuordnung von Gemälden in eine spezifische Kunstlandschaft möglich sein könnte. Im Museo del Prado, Madrid, konnte man beispielsweise 1993 an zwei Bildern von Velázquez das Pigment Blei-Zinn-Antimon-Gelb nachweisen, das in unmittelbarem Zusammenhang mit der Entstehung dieser beiden Gemälde in Italien steht (Newman, 1993). An der National Gallery, London identifizierte man wiederum dieses Pigment an einer Reihe von Bildern aus dem 17. Jahrhundert, deren Künstler nachweislich zeitweise in Rom gearbeitet haben, wie u.a. Nicolas Poussin (Roy & Berrie, 1998).

### 1.1 Aktuelle Forschungen über gelbe Bleipigmente

Seit Anfang der 1990-er Jahre wurden zahlreiche Forschungsergebnisse über bleihaltige Gelbpigmente in der europäischen Malerei publiziert, auf die an dieser Stelle nur punktuell hingewiesen werden kann. Von besonderem Interesse war neben Blei-Zinn-Gelb und Neapelgelb das „neu entdeckte“ Blei-Zinn-Antimon Gelb, auf das sich in der Literatur seit 1959 Hinweise finden (Turner & Rooksby, 1959; Kühn, 1967; Bomford & Roy, 1982). Auf Grund umfangreicher Untersuchungen konnten Ashok Roy und Barbara H. Berrie „A new lead-based yellow in the seventeenth century“ der Fachwelt vorstellen (Roy & Berrie, 1998). In einer umfassenden Fallstudie war das Pigment Neapelgelb ein wesentlicher Forschungsgegenstand (Dik, 2003). Die historische Herstellung und die Identifizierung des Blei-Zinn-Antimon

Gelbs ( $\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$ ) in Gemälden italienischer Meister des 17. Jahrhunderts standen im Mittelpunkt der Forschungsarbeit von Carmen Sandalinas und Sergio Ruiz-Moreno (2004). Über Analysen von bleihaltigen Gelbpigmenten publizierten 2007 tschechische Wissenschaftler, die eine größere Gruppe von Gemälden aus dem 15. bis 19. Jahrhundert in Museen und Sammlungen untersuchten. Sie konnten u.a. das „neue“ gelbe Pigment in fünf Bildern vom Ende des 18. und des 19. Jahrhunderts nachweisen (Hradil et al., 2007).

Ein italienisches Forscherteam veröffentlichte 2010 neue Erkenntnisse über verschiedene gelbe Bleipigmente, die nach Rezepturen aus italienischen Quellenschriften hergestellt und mit spektroskopischen Analysemethoden vergleichend charakterisiert wurden (Pelosi et al., 2010).

Die differenzierten Forschungen erweiterten die Anzahl der bekannten und eindeutig analysierten bleihaltigen gelben Pigmente auf nunmehr vier: Blei-Zinn-Gelb Typ I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ), Blei-Zinn-Gelb Typ II ( $\text{PbSnO}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_3$ ), Neapelgelb ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) oder ähnliche wie z.B.  $\text{Pb}_{2,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_{6,75}$ ;  $\text{Pb}_{3+x}\text{Sb}_2\text{O}_{8+x}$ ;  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  (synthetisch, ähnlich zu Rosiaite) oder  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH})$  (Bindheimite) und Blei-Zinn-Antimon-Gelb. Das nicht lichtstabile Bleioxid Massicot wird an dieser Stelle ausgenommen.

## 1.2 Gelbe Farbmaterialien in deutschsprachigen maltechnischen Quellen des 17. Jahrhunderts

Konzentriert man den Blick speziell auf die deutschsprachigen Quellen über die Technik der Ölmalerei und die dafür gebräuchlichen gelben Farbmaterialien, findet man im Vergleich zum niederländischen, italienischen, spanischen und französischen Sprachraum nur wenige Schriften aus dem 17. Jahrhundert (Schießl, 1989; Zindel, 2010). Erst 1719 erschien eine deutschsprachige Anleitung über die Malerei mit Ölfarben (Cröker, 1719). Übersetzungen in die deutsche Sprache aus dem 17. Jahrhundert existieren in geringfügiger Zahl und betreffen überwiegend die Miniaturmalerei (Goeree, 1677; Boutet, 1688; Beurs, 1693).

Das „Illuminierbuch“ des Valentin Boltz von Ruffach, dessen Erstausgabe 1549 in Basel gedruckt wurde, erfuhr im 17. Jahrhundert zahlreiche Nachauflagen (Boltz von Ruffach, 1549). Obgleich diese Quelle die Malerei mit wässrigen Bindemitteln auf Papier und Pergament beschreibt, soll sie an dieser Stelle im Hinblick auf die gebräuchlichen gelben Pigmente der Zeit erwähnt sein. Unter der Rubrik „Von gälen Farben“ sind aufgezählt: „Ruschgäl, Auripigmentum gen. Opermentgäl, Plygel, Beergäl, Erbselengäl, Schüttgäl, Safrangäl, Goldgäl, Oergäl“ (Boltz von Ruffach, 1549).

Ein grundlegender Quellentext zur Malerei des 17. Jahrhunderts ist die „Teutsche Academie“ des Malers Joachim von Sandrart (TA 1675–1680). Sandrart (1606–1688) arbeitete anfänglich in den Niederlanden, später in Italien und in Deutschland. In der „Teutschen Academie“, im 1. Teil, „Über die Malerei“, finden sich vereinzelte maltechnische Angaben über die bei der Ölmalerei gebräuchlichen Pigmente, deren Herkunft und Verwendung. Als gelbe Farbmaterialien kannte Sandrart: das „liechte und dunkle Bley-Gelb“, „schöne gute Gelbe Ocker“, „Schitt

Gelb“ sowie „Gelb orpiment, als ein wahres Gift/ gänzlich zu meiden.“ (TA 1675, I, Buch 3 (Malerei), S. 87 linke und rechte Spalte, <http://ta.sandrart.net/-text-174> und S. 85 linke Spalte, <http://ta.sandrart.net/-text-172>).

In Ermangelung einer deutschsprachigen Schrift speziell über die Technik der Ölmalerei soll hier auf die Übersetzung einer bedeutenden und vergleichsweise detailreichen Quelle zurückgegriffen werden: Die Erstausgabe von Wilhelmus Beurs, *De Groote Waereld in 't Kleen Geschiedert*, erschien 1692 in Amsterdam (zum Praxisbezug dieser Quellenschrift vgl. Wallert, 2012). Da bereits ein Jahr später eine deutsche Übersetzung gedruckt wurde, liegt eine Relevanz für diesen Sprachraum nahe (Beurs, 1693). Der Maler Willem Beurs (1656–1700) lebte und arbeitete in Dordrecht, Amsterdam und Zwolle.

Beurs zählt fünf gelbe Farben auf: „Was nun die Hauptfarben belangt/so nimbt man zur gelben Farbe Königsgelb/welches/nach dem es bekand worden ist/das Paris gelb meistens in Abgang gebracht hat: Weiter gebraucht man auch lichten und brauen Ocker/Masticot/Rauschgelb/in gleichen licht und braun Schüttgelb/ und dieses seyn die Materien/ derer die Mahlers sich zur gelben Farbe zu bedienen wissen.“ (Beurs, 1693). Der Autor gibt an anderer Stelle kurze Hinweise auf die Verarbeitung, die Qualität und Mischbarkeit der gelben Farben. Diese erlauben u.a. Rückschlüsse aus den vom Übersetzer gebrauchten Handelsnamen auf die Pigmente oder Farblacke: „Hier kompt uns nun/ zum ersten das Königs-gelb vor. Es wird von den schönsten gelben Stücken Oppement gemacht und in Kinder-Urin gerieben [...]“ (Beurs, 1693). Königsgelb als Handelsname für Auripigment war in Würzburg 1727 gebräuchlich (Correll, 2012).

Da sich über „Rauschgelb“ der Hinweis findet, dass es in „gantzen Stücken“ gekauft wird, wie Königsgelb zu verarbeiten sei und gleichfalls nur mit „Lack/ Zinnober und lichte und braune Schüttgelb“ (Beurs, 1693); gemischt werden darf, muss es sich bei „Rauschgelb“ um eine andere Qualität oder um die synthetische Form von Auripigment (Rötter et al. 2007) handeln. Rauschgelb verzeichnete man u.a. in der Liegnitz Taxe von 1662 (Burmester et al., 2010).

Über „Masticot“ vermerkt Beurs, dass es besonders von Landschaftmalern viel gebraucht wird, rät aber dazu, es durch Königsgelb zu ersetzen, da es „sehr grob ist/ und beschwerlich zu bearbeiten/ auch mit der Zeit gantz schwarz wird“ (Beurs, 1693). Ausdrückliche Erwähnung findet die gute Trocknungsfähigkeit der gelben Ocker, für die als Qualitätskriterium angeführt wird, dass sie nicht „sandig seyn“ dürfen. Beurs Anmerkungen über die Mischbarkeit der gelben Farben bestätigen den bekannten vegetabilen Ursprung des „Schüttgelbs“ (verlackter Pflanzenfarbstoff aus Kreuzbeerenextrakt, in Ölbindemitteln oder wässrigen Bindemittellösungen verwendet. vgl. Kühn, 1984; Schramm & Hering, 1988). Über „Parisgelb“ konnten keine Angaben in den Quellen gefunden werden.

Der in den Niederlanden tätige Beurs favorisierte Auripigment als gelbe Künstlerfarbe und riet von bleihaltigen Pigmenten ab. Im Gegensatz dazu erwähnte Sandrart das Auripigment nur unter den Giften, verwies auf die gute Qualität der gelben Ocker und riet zum sparsamen Gebrauch der zu Veränderungen neigenden bleihaltigen

gelben Pigmente (TA 1675, I, Buch 3 (Malerei), S. 87 rechte Spalte, <http://ta.sandrrart.net/-text-174>). Sandrart kannte Bleigelb in zwei Helligkeitswerten, während in der Übersetzung der Schrift von Beurs der Begriff „Masticot“ undifferenziert steht. Die den beiden Künstlern vertrauten Stabilitätsprobleme bleihaltiger Gelbpigmente können auch als Hinweis auf unterschiedliche Produkte unter gleichem Namen interpretiert werden.

Christoph Krekel und Andreas Burmester hinterfragten neben deutschen maltechnischen Quellenschriften auch den Handel mit gelben Bleipigmenten an Hand von Apothekertaxen (Krekel & Burmester, 2000). Ihren Erkenntnissen zufolge ist über die Herstellung und den Handel mit gelben Bleipigmenten im deutschsprachigen Raum wenig bekannt. Aus der Zeit bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts existieren fast keine Rezepte für deren Herstellung. In den Apothekertaxen zwischen 1550 und 1800 werden die gelben Bleipigmente allgemein als „pleygelbs“ gehandelt (Krekel & Burmester, 2000). Man unterschied sie nach Qualität, Farbschattierungen und europäischen Herkunfts-orten, wie beispielsweise in der Liegnitz Taxe von 1662 als „Bleygelb“ und „Englisches Bleygelb“ verzeichnet (Burmester et al., 2010). Als professionelle Zentren der Herstellung durch spezialisierte Handwerker ließen sich Venedig und Nürnberg nachweisen. In beiden Städten existierte eine tradierte Glasproduktion, die mit der Herstellung von gelben Bleipigmenten eng verbunden war. In einer Schrift des erfolgreichen Glasmachers Johannes Kunckel (um 1630–1703) finden sich beispielsweise Farblack- und Pigmentrezepturen sowohl für Glasmacher als auch für „die Mahler“, wie schon auf der Titelseite des Buches angegeben (beispielsweise für gelben Farblack, für Ultramarin, für roten Farblack: Kunckel, 1679, 1. Teil). Kunckels Schrift enthält eine Vielfalt an Angaben für die Herstellung von gelben Gläsern, von gelben Glasmalfarben und Keramikglasuren, die nahelegen, dass gelbe Bleipigmente unterschiedlicher Zusammensetzung auch außerhalb Italiens verbreitet gewesen sein können (Rezepturen für gebrannte und ungebrannte gelbe Glasmalfarben, für elf gelbe Keramikglasuren nach holländischen Quellen, die in unterschiedlichem Maße Blei, Zinn und/oder Antimon enthalten können: Kunckel, 1679, 2. Teil). Sowohl in den maltechnischen Quellen als auch in den Apothekertaxen werden die gelben Bleipigmente begrifflich nicht differenziert, wie Burmester und Krekel treffend anmerkten: „Die Auftrennung des Bleigelbs in vier verschiedene Pigmente ist somit ein moderner Ansatz, der den historischen Gegebenheiten nicht gerecht wird. Für den Maler waren Farbton und Stabilität entscheidender als die chemische Zusammensetzung.“ (Krekel & Burmester, 2000).

### 1.3 Übersicht über die analytisch identifizierbaren Bestandteile gelber Pigmente

Dem Künstler standen verschiedene gelbe Farbmittel zur Verfügung, die von Pflanzenfarbstoffen, über mineralische Pigmente hin zu künstlich hergestellten Farbmitteln auf Bleibasis eine breite Palette von Materialien reichten.

Gelber Ocker ist ein eisenhaltiges Erdpigment, das aufgrund seiner Verfügbarkeit weit verbreitet und preiswert war. Als charakteristischer mineralischer Bestandteil des

gelben Ockers ist Goethit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) im Raman-Spektrum sichtbar. Da es ein recht schwaches Raman-Signal aussendet, ist es mitunter schwer nachweisbar. Roter Ocker dagegen hat den färbenden Bestandteil Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), das teilweise von geringen Mengen Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) begleitet werden kann.

Auripigment ist ein gelbes Arsensulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), das natürlichen mineralischen Ursprungs sein kann und auch künstlich hergestellt wurde. Es ist bereits in der Antike weltweit bekannt und wird im 17. Jahrhundert in verschiedenen Quellenschriften genannt. Ihm wird eine Instabilität in Mischung mit bleihaltigen Pigmenten nachgesagt, dennoch gibt es auch entgegengesetzte Empfehlungen für Mischungen mit Mennige, um warme Farbtöne zu erhalten (West Fitzhugh, 1986).

Gelbes Bleioxid ( $\text{PbO}$ ) kann als Litharge (tetragonale Struktur) oder Massicot (orthorhombische Struktur) vorliegen (Burgio & Clark, 2001). Es wird in der Tafelmalerei nur selten nachgewiesen, da es, vor allem leimgebunden, relativ instabil ist (Kühn, 1993). Im Gegensatz zu der amorphen Form ist die kristalline Form vom Bleioxid von Gelb bis Orangenrot (Schramm & Hering, 1988). Massicot als Pigmentname bezeichnet in der modernen Terminologie ausschließlich gelbes Bleioxid. Diese Bezeichnung kann sich in historischen Quellen jedoch auf jede Art von bleihaltigem Gelbpigment beziehen und wird, offenbar besonders nördlich der Alpen, auch häufig für Blei-Zinn-Gelb verwendet (West Fitzhugh, 1986). Durch diese unpräzise Verwendung der Pigmentbezeichnungen wird es in besonderem Maße erschwert, Informationen über den Gebrauch der unterschiedlichen Gelbpigmente aus den historischen Quellen abzuleiten.

Das häufig in der Tafelmalerei verwendete Blei-Zinn-Gelb ist die Verbindung zweier Metalle in einem komplexen Herstellungsverfahren aus unterschiedlichen Rohstoffen und Zuschlägen. Dementsprechend verschiedenartige Endprodukte sind zu erwarten, die in Abhängigkeit von Herstellungstemperatur und Verunreinigungen auch unterschiedliche Farbnuancen ergeben können (Pelosi et al., 2010).

Grundsätzlich sind zwei Blei-Zinn-Gelb-Sorten als Typ I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) und Typ II ( $\text{PbSnO}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_3$ ) zu differenzieren. Technologisch ist Blei-Zinn-Gelb Typ II die ältere Verbindung. Sie wird in der europäischen Malerei seit 1300 als Pigment verwendet, konnte aber bereits erheblich früher in Glasuren antiker Keramik analytisch nachgewiesen werden (Sandalinas & Ruiz-Moreno, 2004). Im Laufe des 2. Viertels des 15. Jahrhunderts wird sie in Italien als Pigment zunehmend von Typ I abgelöst (Sandalinas & Ruiz-Moreno, 2004). Dieser Prozess vollzieht sich langsam, so dass über längere Zeit auch beide Typen nebeneinander existierten und nachweislich von Künstlern in Venedig sogar parallel im selben Gemälde verwendet wurden (Penny et al., 1996). Der Ursprung des neueren Typs I wird nördlich der Alpen gesehen, da das Pigment in Italien als „giallo tedesco“ (Kühn, 1993) oder „Giallo di Fiandria“ (Wallert, 1999) bezeichnet wurde. In alten Preislisten und Verzeichnissen werden unterschiedliche Gelbpigmente gelistet, deren Namen nicht eindeutig verschiedenen Substanzen zuzuordnen sind. Mehr-

fach sind zwei Pigmente nebeneinander genannt, von denen das eine erheblich teurer ist als das andere. Kühn nennt den aufwendigeren Herstellungsprozess des Blei-Zinn-Gelbs Typ II als mögliche Ursache für den Preisunterschied und identifiziert dementsprechend das teurere Farbmittel mit Typ II (Kühn, 1993). Ein solcher Preisunterschied könnte unter Umständen auch ein Grund für die Verdrängung des Typs II gewesen sein. Im Laufe des 18. Jahrhundert wird Blei-Zinn-Gelb zunehmend weniger verwendet und verschwindet bald ganz von der Pigmentpalette der europäischen Tafelmalerei, bis es 1941 von Jacobi analytisch nachgewiesen wurde.

Antimonhaltige Gelbpigmente spielen seit dem 17. Jahrhundert eine zunehmend wichtige Rolle in der Tafelmalerei. Frühe Rezepte für antimonhaltiges Gelb erscheinen bereits 1548 in Piccolpassos Manuskript und 1540 bei Vannoccio Biringuccio (Kühn, 1993). Neapelgelb als Bleiantimonat ( $Pb_2Sb_2O_7$ ) wird im Laufe des 17. Jahrhunderts in der Malerei gebräuchlich und verdrängt allmählich im 18. Jahrhundert die Blei-Zinn-Gelbverbindungen. Neben dem Neapelgelb tritt im Laufe der maltechnischen Entwicklungsgeschichte ein Blei-, Zinn- und Antimonhaltiges Pigment auf, dessen Besonderheit in der Verbindung dieser drei Elemente liegt. Es hat wie Neapelgelb und Blei-Zinn-Gelb seinen Ursprung ebenfalls in der Glas- und Keramikindustrie. Die Eingrenzung seiner zeitlichen und regionalen Verwendung ist bislang noch nicht ausreichend geklärt. Newman gelang erstmals 1993 der Nachweis dieses kubischen ternären Oxids von Blei, Zinn und Antimon in einer glasartigen Matrix aus Blei und Silicium (Sandalinas & Ruiz-Moreno, 2004).

## 2 Analytik

### 2.1 Methoden

Für die vergleichende Pigmentanalyse sind die Rohpigmente mittels Röntgenbeugung (XRD) in Pulverform sowie als Pille gepresst mit Hilfe der Niedrig-Vakuum Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiven

Röntgenanalysator (ESEM-EDX), und mikro-Raman-Spektroskopie untersucht worden. Die Pigmente der Gemälde wurden ausschließlich mittels der zerstörungsfreien Techniken Raman-Spektroskopie und mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) analysiert.

Die Rasterelektronenmikroskopie (ESEM) erfolgte mit dem Gerät Quanta 200 der Fa. Fei und die Elektronenstrahlerzeugung mit einer Wolframkathode. Die Röntgenstrahlen werden im integrierten energiedispersiven Röntgenanalysator (EDX) XFlash 4010 der Fa. Bruker ax registriert.

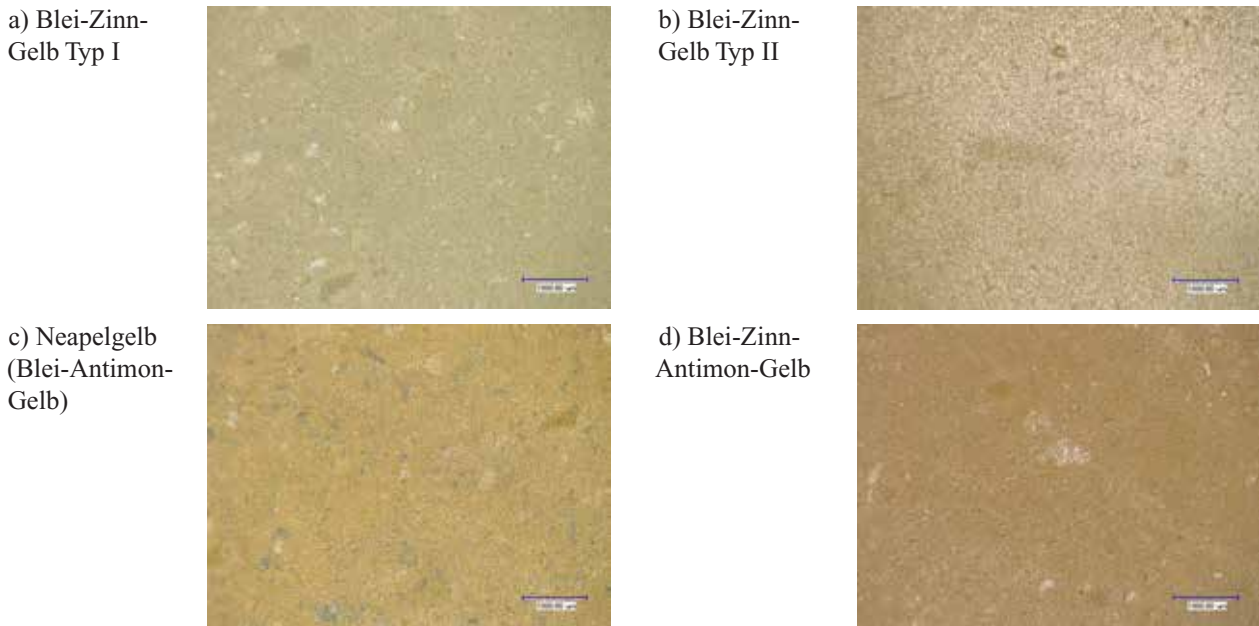
Die Röntgenbeugungsdiagramme (XRD) wurden mit einem Phillipsgerät gemessen. Das Gerät besteht aus einem PW 1729 Röntgengenerator und einem PW 1820 Goniometer. Angesteuert wird das Gerät über einen PC mit dem Programm ADM von Wassermann Software. Die Röntgenröhre ist mit einer Kupfer-Langfokusröhre ausgestattet, die mit 30 kV und 30 mA betrieben wird. Gemessen wird von  $3^\circ$ – $73^\circ$ , kontinuierlich  $1,2^\circ/\text{min}$ . mit einem Goniometerorschub von  $0,02^\circ/\text{sec}$  und einer Messzeit von einer Sekunde. Insgesamt dauert eine Messung eine Stunde. Die Impulse werden von einem Durchflussdetektor registriert. Die Detektionsgrenze für mineralogische, kristalline Phasen liegt bei 3–5 %.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Horiba XploRa Raman-Mikroskop gemessen, welches mit Lasern der Wellenlängen 532 nm, 638 nm und 785 nm ausgestattet ist. Die Laserleistungen liegen bei 25 mW (532 nm), 24 mW (638 nm) und 90 mW (785 nm). Die maximale räumliche Auflösung liegt bei 1  $\mu\text{m}$ . Die Kalibrierung des Spektrums ist auf ca. 2 Wellenzahlen genau.

Die RFA erfolgte mit einem transportablen ArtTAX Pro (ehemals Fa. Röntec GmbH, jetzt Bruker). Das Gerät ist ein energie-dispersives Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analysegerät mit Molybdän-Röhre (30 W), stickstofffreiem SDD-Detektor und Polykapillarlinse (80–100  $\mu\text{m}$  Spot). Die Messfläche hat ca. 0,1 mm. Elemente mit einer Ordnungszahl größer 11 können bei Verwendung einer

**Tabelle 1:** analysierte Gemälde

Künstler	Titel	Bildträger
Deutsch. Um 1600 („Dürer-Renaissance“)	Hausaltärchen mit sechs Szenen aus dem Leben Mariä	Kupfer
Deutsch (1626)	Sophie von Einsiedeln	Leinwand
Deutsch (1657)	Agnes von Einsiedeln	Leinwand
Elsheimer, Adam	Die Heilige Familie mit dem kleinen Johannes	Kupfer
Hulsmann (?), Johann	Das Martyrium der Hl. Ursula	Leinwand
König, Johann	Landschaft mit Christus, der Samariterin und den Jüngern	Kupfer
	Das Dankopfer Noahs	Kupfer
	Landschaft mit Johannes dem Täufer	Kupfer
	Landschaft mit badender Nymphe	Kupfer
Liss, Johann	Die Verzückerung des Hl. Paulus	Leinwand
Loth, Carl	Der Wettstreit zwischen Apollo und Pan	Leinwand
Rottenhammer, Hans	Die Allegorie der Künste	Kupfer
Schönfeld, Johann Heinrich	Der Triumph der Venus	Leinwand
Spilberg d. J., Johan	Jael mit Hammer und Nagel	Leinwand



**Abb. 1:** Mikroskopische Aufnahmen von als Pillen vorbereitetem reinem **a)** Blei-Zinn-Gelb (Typ I), **b)** Blei-Zinn-Gelb (Typ II), **c)** Neapelgelb und **d)** Blei-Zinn-Antimon-Gelb (50×).

lokalen Helium-Atmosphäre (Heliumspülung) nachgewiesen werden. Messbedingungen: 45 kV, 500  $\mu$ A, 100 s Life-Time im Heliumstrom, 0–50 keV spektraler Bereich, Untergrundanpassung durch 60 Glättungszyklen.

## 2.2 Materialien

Für die vergleichende Pigmentanalyse sind die reinen Pigmente Bleizinn gelb Typ I und Typ II von der Firma Kremer Pigmente und das Neapelgelb von der Firma Wilhelm Düll erworben worden. Das Bleizinnantimon gelb ist nicht mehr käuflich zu erwerben und wurde von Claudia Pelosi (nach Pelosi et al., 2010) synthetisiert. Da in verschiedenen Veröffentlichungen unterschiedliche Ergebnisse für die charakteristischen Raman-Banden und chemischen Verbindungen (s. Tabelle 1) für diese Pig-

mente zu finden sind, wurden auch die reinen Pigmente analysiert. Besonders wichtig ist, dass die Raman-Analysen von den Gemälden mit Parametern so vergleichbar wie möglich (vor allem der gleichen Laser-Wellenlänge) wie die Spektren der Rohpigmente gemessen werden.

### 2.2.1 Gemälde-Beschreibung

Es wurden 14 Gemälde zur Untersuchung ausgewählt. Dabei handelt es sich um ölhaltige Malerei aus dem 17. Jahrhundert auf Leinwand oder Kupfer. Die Gelbpigmente wurden an allen Bildern mit der RFA analysiert, zusätzlich konnte an sieben, auf Kupfer gemalten Tafeln Raman-Spektren der gelben Bestandteile gemessen werden. Die Tabelle 1 gibt eine detaillierte Übersicht über die untersuchten Objekte.

**Tabelle 2:** Zusammenfassung der vier Gelbpigmente und ihre Identifizierungsmöglichkeiten aus bisherigen Veröffentlichungen [nach: 1) Pelosi et al. (2010); 2) Bell et al. (1997); 3) Eastaugh et al. (2004); 4) Borgia et al. (2007); 5) Kühn (1993); 6) Wainwright (1986)].

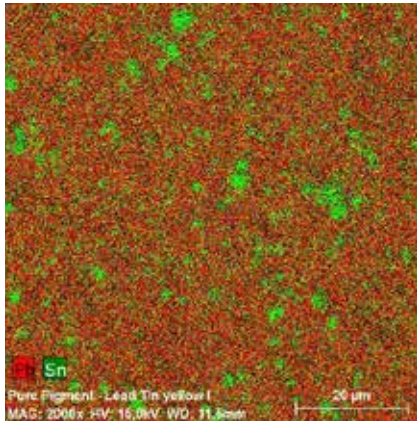
Pigmente	Chemische Formel (mittels XRD identifiziert)	Raman Banden / Wellenlänge ( $\text{cm}^{-1}$ )	Hauptelemente (mittels RFA / ESEM-EDX identifiziert)
Blei-Zinn-Gelb Typ I	$\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ <sup>1,3,5</sup>	129, 195, 274, 291, 455 <sup>1</sup> oder 135, 195, 460, 546 <sup>4</sup>	Pb, Sn
Blei-Zinn-Gelb Typ II	$\text{PbSnO}_3$ <sup>1,5</sup> oder $\text{Pb}(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_3$ <sup>1,2,3,4,5</sup>	136, 322, 449 <sup>1</sup> oder 145, 325 <sup>4</sup>	Pb, Sn, Si
Neapelgelb	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ <sup>1,3,6</sup> $\text{Pb}_{2,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_{6,75}$ <sup>1</sup> $\text{Pb}_{3+x}\text{Sb}_2\text{O}_{8+x}$ <sup>1</sup> $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ <sup>1,3</sup> (synthetisch, ähnlich zu Rosiaite) $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH})^3$ (Bindheimite)	124–146, 211, 294–298, 324, 351, 380, 406, 450, 516, 652, 810 <sup>1</sup>	Pb, Sb
Blei-Zinn-Antimon-Gelb	$\text{Pb}_2\text{SnSbO}_6$ <sup>1</sup>	137, 334, 505 <sup>1</sup>	Pb, Sn, Sb



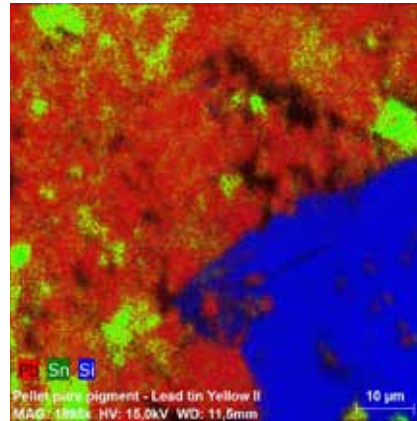
### 2.2.2 Gelbe Bleipigmente

Die Identifizierung und Unterscheidung von Blei-Zinn-Gelb (Typ I), Blei-Zinn-Gelb (Typ II), Neapelgelb und Blei-Zinn-Antimon-Gelb (Tabelle 2) in Gemälden ist nicht einfach. Zunächst hängen ihre genauen chemischen Formeln von den Herstellungsparametern ab. Beispielsweise haben Temperatur und die Anteile von verschiedenen gemischten Stoffen einen Einfluss auf die letztendliche Zusammensetzung (Pelosi et al., 2010).

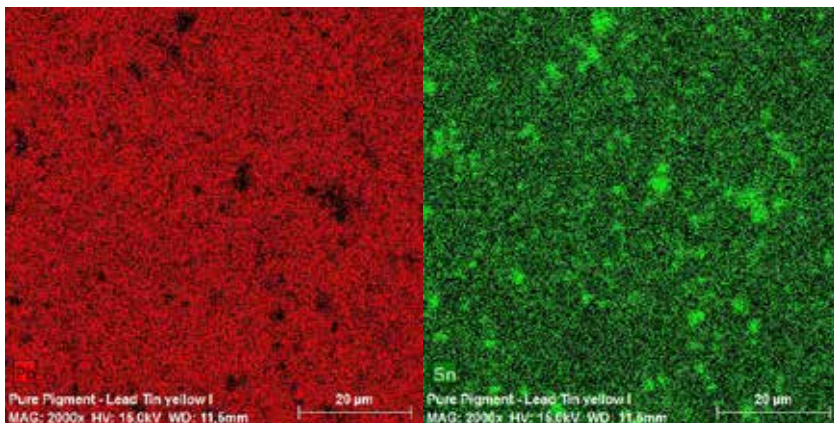
Falls diese Pigmente mit anderen blei-, zinn- oder antimonhaltigen Pigmenten gemischt oder gegebenenfalls direkt auf die Metalltafel aufgetragen worden sind, kann die Zuordnung der zu identifizierenden Pigmente (z.B. mittels RFA) kompliziert sein. Die folgende Tabelle 2 fasst die bisher veröffentlichten Informationen über die Gelbpigmente und ihre mögliche Identifizierung zusammen.



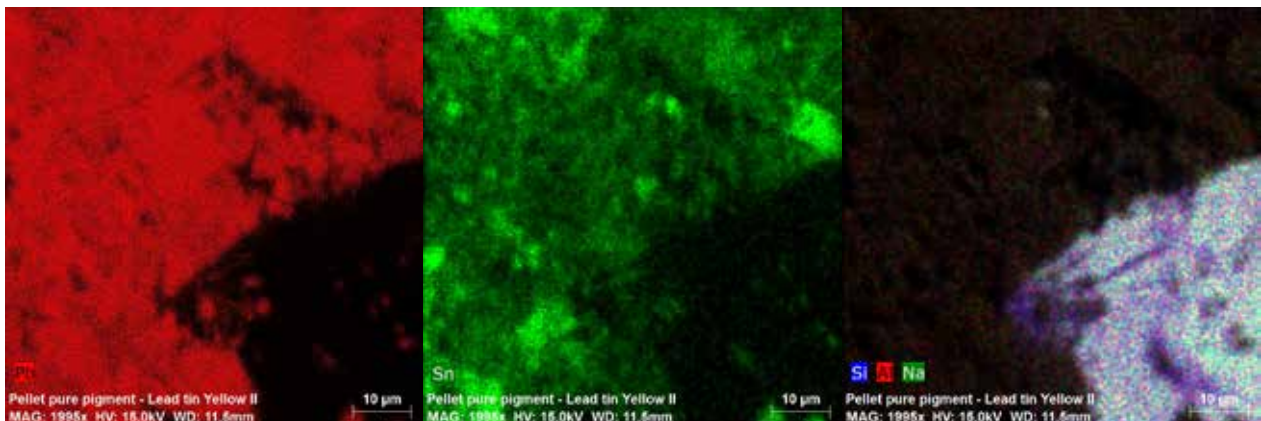
**Abb. 2:** Elementverteilungsbild des Pigments Blei-Zinn-Gelb Typ I, Vergrößerung 2000×. Blei (Pb, rot), Zinn (Sn, grün).



**Abb. 4:** Elementverteilungsbild des Pigments Blei-Zinn-Gelb Typ II. Vergrößerung 1995×. Blei (Pb, rot), Zinn (Sn, grün), Silizium (Si, blau)



**Abb. 3:** Elementverteilungsbilder der einzelnen Elemente von Blei-Zinn-Gelb Typ I. Vergrößerung 2000×. Links Elementverteilung Blei (Pb), rechts Elementverteilung Zinn (Sn).



**Abb. 5:** Elementverteilungsbild der einzelnen Elemente des Pigments Blei-Zinn-Gelb Typ II. Vergrößerung 1995×. Links Blei (Pb, rot), Mitte Zinn (Sn, grün), rechts Silizium (Si, blau)

### 3 Ergebnisse

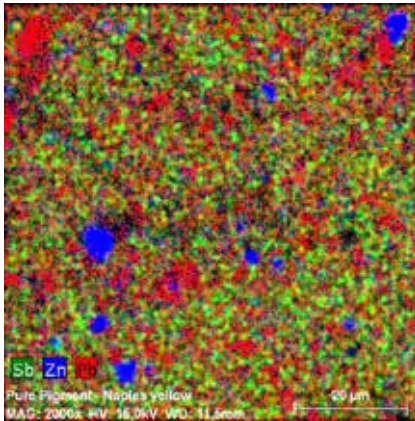
#### 3.1 Rohpigmentanalyse

##### 3.1.1 Chemische Verteilungsbilder der Rohpigmente mittels ESEM-EDX

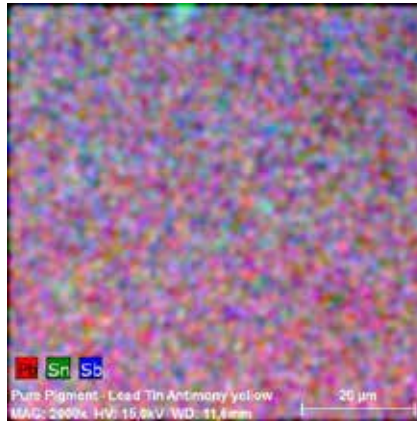
Um darzustellen, wie die verschiedenen chemischen Elemente im Pigment verteilt sind, wurden Elementverteilungsbilder mittels ESEM-EDX erzeugt.

Nach den Elementverteilungsbildern sind Blei-Zinn-Gelb Typ I; Neapelgelb und Blei-Zinn-Antimon-Gelb

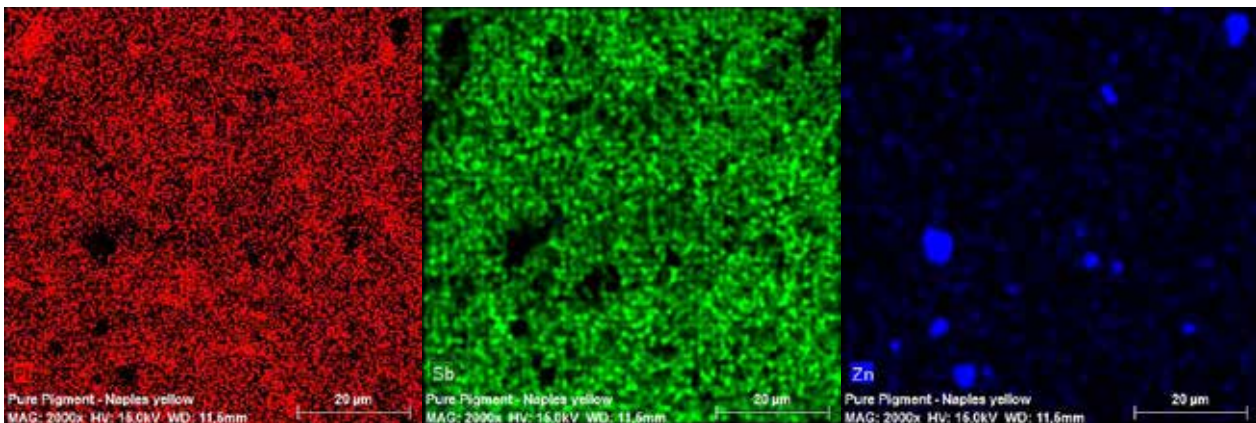
homogene Mischungen auf der Mikroebene. Im Neapelgelb wurden zusätzlich einige Zinkpartikeln identifiziert. Im Blei-Zinn-Gelb Typ II wird deutlich, dass Silizium in einer anderen Phase als Blei und Zinn vorhanden ist. Das heißt wahrscheinlich, dass Silizium eigentlich nicht Bestandteil der Blei-Zinn-Verbindung mit der chemischen Formel  $PbSnO_3$  und nicht  $Pb(Sn_{1-x}Si_x)O_3$  ist. Der Nachweis von Silizium stammt wahrscheinlich von der Anwesenheit von Aluminosilikaten.



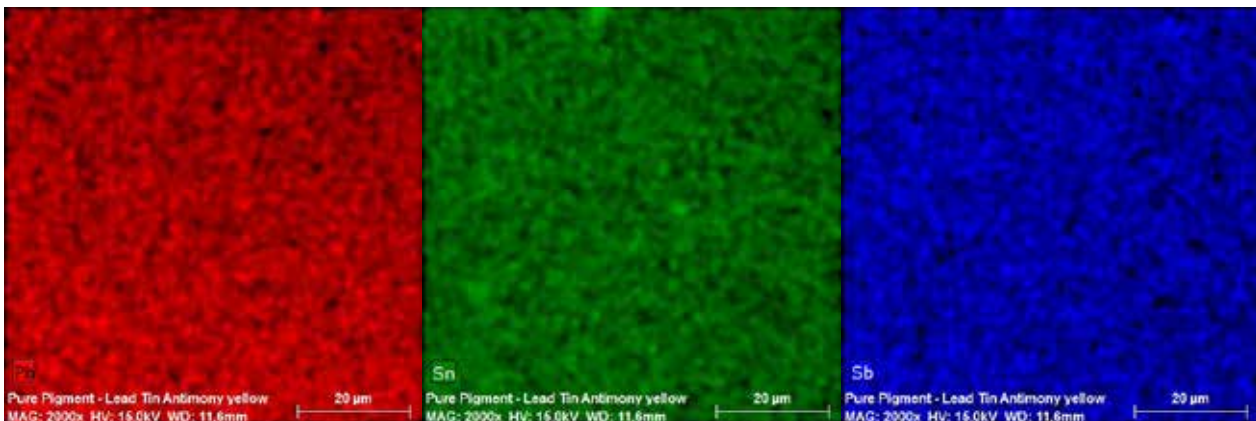
**Abb. 6:** Elementverteilungsbild des Pigments Neapelgelb. Vergrößerung 2000×. Antimon (Sb, grün), Zink (Zn, blau), Blei (Pb, rot).



**Abb. 8:** Elementverteilungsbild des Pigments Blei-Zinn-Antimon-Gelb. Vergrößerung 2000×. Blei (Pb, rot), Zinn (Sn, grün), Antimon (Sb, blau).



**Abb. 7:** Elementverteilungsbild der einzelnen Elemente des Pigments Neapelgelb. Vergrößerung 2000×. Links Blei (Pb, rot), Mitte Antimon (Sb, grün), rechts Zink (Zn, blau).



**Abb. 9:** Elementverteilungsbild der einzelnen Elemente des Pigments Blei-Zinn-Antimon-Gelb. Links Blei (Pb, rot), Mitte Zinn (Sn, grün), rechts Antimon (Sb, blau)

### 3.1.2 Phasenanalyse der Rohpigmente

Die Röntgenbeugungsanalyse bestätigte mittels XRD die erwartete Zusammensetzung der Pigmente. Bei Blei-Zinn-Gelb Typ II wurde jedoch kein  $\text{Pb}(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_3$  oder eine andere chemische Verbindung, die Pb und Sn enthält, gefunden. Als Nebenbestandteile wurden Bleizinnoxid Hydrat ( $\text{PbSn}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{0,7}$ ) und ein Anteil von Blei-Zinn-Gelb Typ I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) identifiziert. Weiterhin konnten keine zinkhaltigen chemischen Verbindungen im Neapelgelb gefunden werden, obwohl dieses Element per ESEM-EDX identifiziert worden ist (Tabelle 3).

### 3.1.3 Analyse per Raman-Spektroskopie

Da die chemischen Verbindungen der vier erwähnten Pigmente sehr ähnlich sind, sind auch die entsprechenden Raman-Spektren ähnlich. In der Abb. 10 sind die

Raman-Spektren im Vergleich gezeigt. Bei den Raman-Spektren von drei Pigmenten sind ihre typischen Banden zu erkennen:

- Für Blei-Zinn-Gelb Typ I:  $126\text{ cm}^{-1}$ ;  $194\text{ cm}^{-1}$ ;  $272\text{ cm}^{-1}$ ;  $290\text{ cm}^{-1}$  und  $454\text{ cm}^{-1}$
- Für Blei-Zinn-Gelb Typ II:  $138\text{ cm}^{-1}$  und  $325\text{ cm}^{-1}$  und
- Für Blei-Zinn-Antimon-Gelb:  $137\text{ cm}^{-1}$ ;  $334\text{ cm}^{-1}$  und  $505\text{ cm}^{-1}$

Die Spektren von Blei-Zinn-Gelb Typ II und Blei-Zinn-Antimon-Gelb sind sehr ähnlich und deswegen kann eine deutliche Differenzierung beider Pigmente mittels Raman Spektroskopie schwierig sein.

Die Identifizierung von Neapelgelb mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ist dagegen sehr schwierig, weil die chemische Formel von den Synthese-Parametern wie beispielsweise der Temperatur abhängig ist und Neapelgelb meist in einer Mischung unterschiedlicher chemischer Verbindungen vorliegt. Die folgenden Banden sind im Spektrum zu sehen:  $121\text{ cm}^{-1}$ ;  $135\text{ cm}^{-1}$ ;  $198\text{ cm}^{-1}$ ;  $324\text{ cm}^{-1}$  sowie  $508\text{ cm}^{-1}$ .

Die Ergebnisse der Analysen der Rohpigmente sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

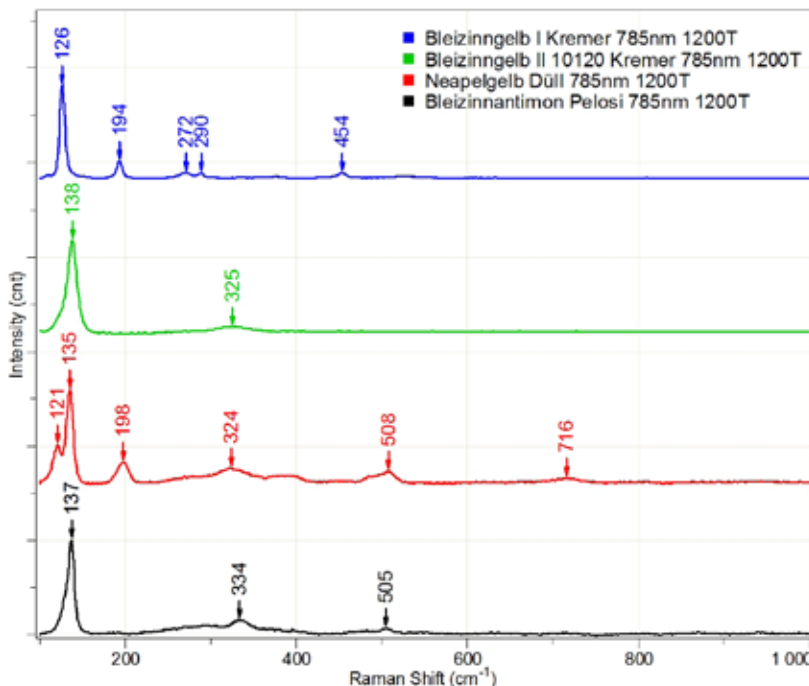


Abb. 10: Raman-Spektrenvergleich: Blei-Zinn-Gelb I (blau); Blei-Zinn-Gelb II (grün); Neapelgelb (rot) und Bleizinnantimongelb (schwarz).

## 3.2 Auswertungen der Befunde an Objekten der Gemäldegalerie

Gelbe Farbbereiche sind in den untersuchten Gemälden in ganz unterschiedlichem Ausmaß zu finden. Einzelne Gemälde kommen ganz ohne gelbe Farbbereiche aus. Sie fielen dadurch aus der Untersuchungsreihe heraus. In anderen Werken sind nur einzelne Details in Gelbpigmenten ausgeführt, wie etwa einzelne Gewänder oder Schnallen, aufgesetzte Laubtupfen oder kleinteiliger Blumenschmuck. Wenige Gemälde zeigen

Tabelle 3: chemische Formeln, die mittels Phasenanalyse in den Rohpigmenten bestimmt wurden.

Blei-Zinn-Gelb Typ I	Blei-Zinn-Gelb Typ II	Neapelgelb	Blei-Zinn-Antimon-Gelb
$\text{Pb}_2\text{SnO}_4$	1 – $\text{PbSnO}_3$ 2 – $\text{PbSn}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{0,7}$ 3 – $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ (Typ I)	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	$\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der vier Rohgelbpigmente.

Pigmente	Chemische Formel (mittels XRD identifiziert)	Raman Banden / Wellenlänge ( $\text{cm}^{-1}$ )	Hauptelemente (mittels ESEM-EDX identifiziert)
Blei-Zinn-Gelb Typ I	$\text{Pb}_2\text{SnO}_4$	126, 194, 272, 290, 454	Pb, Sn
Blei-Zinn-Gelb Typ II	$\text{PbSnO}_3$ $\text{PbSn}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{0,7}$ $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ (Typ I)	138, 325	Pb, Sn (Partikeln aus Si+Al+Na)
Neapelgelb	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	121, 135, 198, 324, 508	Pb, Sb (Partikeln aus Zn)
Blei-Zinn-Antimon-Gelb	$\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$	137, 334, 505	Pb, Sn, Sb

auch großflächige gelbe Bereiche in Darstellungen von Aureolen oder in leuchtend gelben Himmelsbereichen.

Die Farbtöne variieren zwischen fahlem Hellgelb und leuchtendem Goldgelb. Seltener wurden orangefarbene Nuancen verwendet. Die jeweiligen Farbaufträge sind dünn und glatt bis hin zu dickeren körperhaften Strichen. Die untersuchten Bereiche sind aber meist deckend ausgeführt. Bereiche mit möglichen gelben Lasuren oder deren Reste wurden nicht in die Untersuchungen einbezogen.

Die Analysen der gelben Farbbereiche mittels mikro-RFA und mikro-Raman Spektroskopie konnten im Wesentlichen die Verwendung zweier Pigmente belegen. Blei-Zinn-Gelb und eisenhaltige gelbe Ocker treten erwartungsgemäß häufig auf. In allen festgestellten Blei-Zinn-Gelb-Analysen wurde Typ I ermittelt. Typ II wurde in keinem Gemälde nachgewiesen. Eisenhaltiger gelber Ocker ist in der mikro-RFA durch einen erhöhten Eisengehalt nachweisbar. Im Raman-Spektrum lässt sich teilweise das für gelben Ocker charakteristische Goethit nachweisen. Die Verwendung von Massikot oder Litharge, gelbem PbO, ist durch mikro-RFA nicht immer auszuschließen, da bleiweißhaltige Grundierungen, die vor allem bei den Gemälden auf Kupfer die Regel sind, stets einen hohen Blei-Peak im RFA-Spektrum zeigen. In den mikro-Ramanmessungen ist Massikot in keinem einzigen Fall nachgewiesen worden.

Das „Dankopfer Noahs“ von Johann König zeigt eine Landschaft vor Sonnenaufgang mit großflächig hellgelbem Himmel und aufgesetztem doppeltem Regenbogen (Abbildung 11). Rein optisch sind bei der mikroskopischen Untersuchung die beiden gelben Farbmittel als

vergleichbar eingeordnet worden. Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen zeigten, dass der großflächige Himmel mit gelbem Ocker ausgeführt wurde und nur in einzelnen Punkten Spuren von Blei-Zinn-Gelb enthält. Der aufgesetzte Regenbogen besteht dagegen eindeutig aus Blei-Zinn-Gelb Typ I, wie das Raman-Spektrum zeigt. Auch in einem weiteren Gemälde Königs mit hellgelbem Himmel wurde mittels mikro-RFA Eisen detektiert, das auf gelben Ocker als Gelbpigment hinweist (Johann König, Landschaft mit badender Nymphe, Kat. Nr. 664A). Blei-Zinn-Gelb wurde in diesem Gemälde nicht nachgewiesen, auch Mangels weiterer gelber Details. In der Darstellung der Verzückung des Heiligen Paulus von Johann Liss, einer barock bewegten Komposition mit Putten und aufbrechendem, leuchtend gelbem Himmel, lässt sich dagegen in mehreren Himmelsbereichen die Verwendung von gelbem Ocker ablesen und nur in einer Messung etwas Blei-Zinn-Gelb nachweisen, wobei es sich eventuell um letzte aufgesetzte Akzente handeln könnte auf dem zunächst großflächig in Ocker ausmodellierten Himmel.

Ein weiteres Beispiel ist ein kleines Hausaltärchen aus vier bemalten Kupfertafeln (Deutsch. Um 1600 („Dürer-Renaissance“), ehemals Adam Elsheimer zugeschrieben, Hausaltärchen mit sechs Szenen aus dem Leben Mariä, Kat. Nr. 664). Auf seiner Mitteltafel wurde in der hellen Aureole um die Taube des Heiligen Geistes herum ein deutlicher Eisenanteil mittels mikro-RFA detektiert, wodurch auf gelben Ocker zu schließen ist. Blei-Zinn-Gelb wurde dort weder mittels mikro-RFA noch mikro-Raman-Messung festgestellt. Das Gewand des Gottvaters unmittelbar neben der Aureole besteht dagegen eindeutig aus Blei-Zinn-Gelb Typ I.

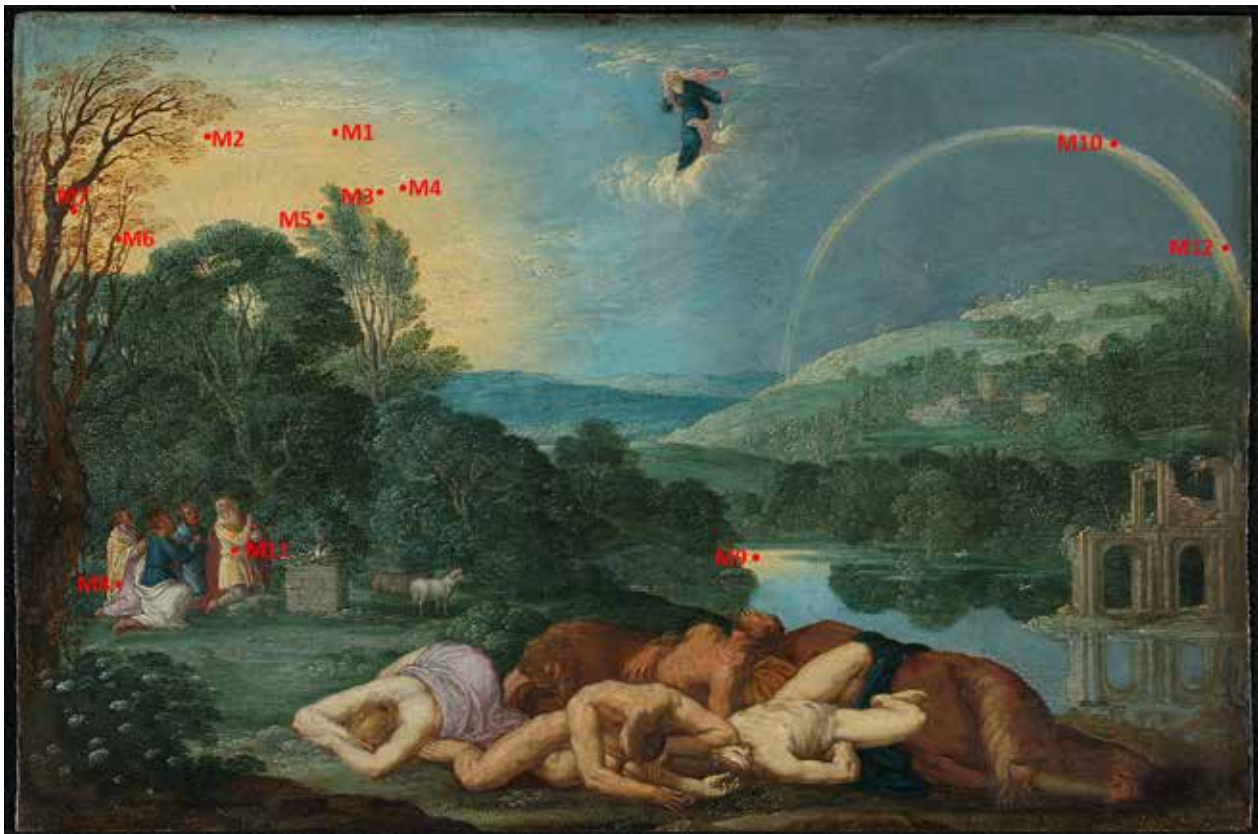


Abb. 11: Johann König, Das Dankopfer Noahs: Gesamtaufnahme mit den Messpunkten der  $\mu$ -Raman-Untersuchungen.

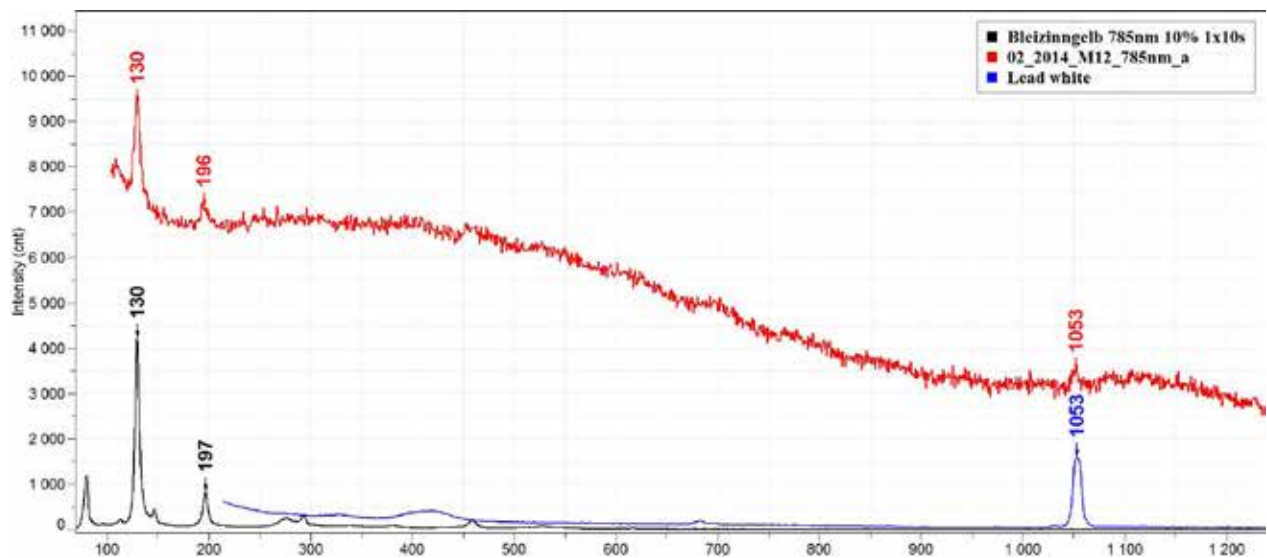


Abb. 12: Johann König, Das Dankopfer Noahs: Raman-Spektrenvergleich, rot: Messung 12 im Gemälde, schwarz: Referenz Bleizinnigelb I, blau: Referenz Bleiweiß.

In weiteren Gemälden wurden kleinteilige gelbe Details untersucht. Sie bestehen nachweislich aus Blei-Zinn-Gelb Typ I. Dazu gehören die gelben Blättchen in Adam Elsheimers Heiliger Familie (Adam Elsheimer, Die Heilige Familie mit dem Johannesknaben und Engeln, Kat. Nr. 2039) oder die Gewänder der Jünger in Johann Königs Landschaft mit Christus und der Samariterin (Johann König, Landschaft mit Christus, der Samariterin und den Jüngern, signiert und datiert 1620, Kat. Nr. 1941). Auch in den Werken von Spilberg, Schönfeld und in zwei anonymen Portraits sind die sparsam gesetzten gelben Akzente mit Blei-Zinn-Gelb ausgeführt (Johann Spilberg, d.J., Jael mit Hammer und Nagel, Kat. Nr. 1928; Johann Heinrich Schönfeld, Der Triumph der Venus, Kat. Nr. 1947; Deutsch. 1626, Sophie von Einsiedel, Kat. Nr. 2212 und Deutsch. 1657, Agnes von Einsiedel, Kat. Nr. 2209). Die Differenzierung zwischen Typ I und II des Blei-Zinn-Gelb mittels Raman-Spektroskopie zeigte die einheitliche Verwendung von Typ I in den hier untersuchten Gemälden. Typ II wurde in keinem Beispiel nachgewiesen.

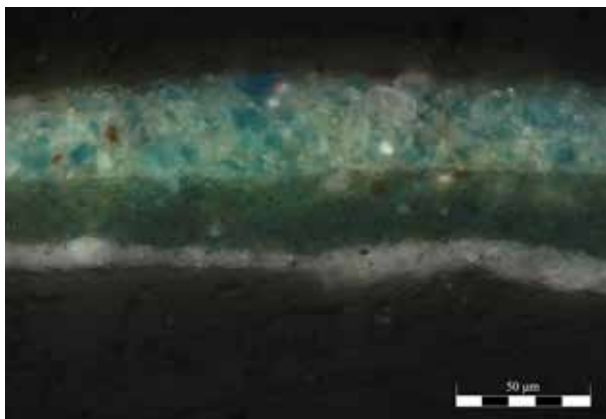


Abb. 13: Johann König, Das Dankopfer Noahs: Querschliff aus dem Bereich der Landschaftsdarstellung im Lichtmikroskop ( $\times 500$ ).

Insgesamt zeigen die hier vorliegenden Untersuchungsergebnisse die Tendenz, dass großflächige gelbe Partien eher mit gelbem Ocker ausgeführt wurden und kleinteilige Details dagegen häufiger gezielt mit Blei-Zinn-Gelb aufgesetzt wurden. Dieser differenzierte Einsatz der beiden Gelbpigmente könnte vor dem Hintergrund sehr unterschiedlicher Preise als bewusste wirtschaftliche Entscheidung der Künstler gewertet werden, in großen Flächen den preiswerten gelben Ocker zu verwenden. Weitere Untersuchungen wären nötig, um die Tendenz zu bestätigen und zu sichern.

Zur Herstellung grüner Farben sind Pigmentmischungen wie Blei-Zinn-Gelb mit blauen Pigmenten geläufig (Kühn, 1993). Dieses Vorgehen lässt sich in Querschliffen und mit Hilfe von ESEM-EDX und den gewonnenen Elementverteilungsbildern ablesen (Abbildungen 13 und 14).

In zwei Gemälden Johann Königs ist eine Mischung von Blei-Zinn-Gelb und Blaupigmenten nachweisbar. Im ersteren Fall (Johann König, Landschaft mit Christus, der Samariterin und den Jüngern, signiert und datiert 1620, Kat. Nr. 1941) ist in die Landschaft in grobkörnigem

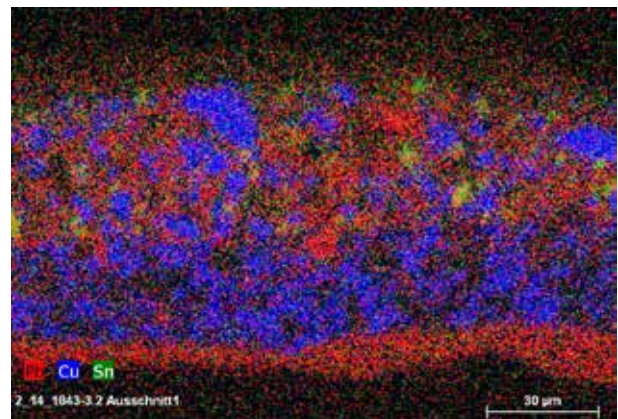


Abb. 14: Johann König, Das Dankopfer Noahs: Querschliff aus dem Bereich der Landschaftsdarstellung im ESEM, Elementverteilung von Pb, Cu, Sn. Die Überlagerung von Blei und Zinn erscheint durch additive Farbmischung gelb.

Farbmaterial in Grau- und Grünnuancen angelegt. Der Querschliff zeigt diesen Farbauftrag direkt auf der Grundierung. Er enthält Blei-Zinn-Gelb, kupferhaltiges Blaupigment und Kreide. Eine andere Probe aus dem Bereich der für König so charakteristischen getupften Laubdarstellung zeigt im Querschliff in der unteren Malschicht kleinteiligen Azurit mit Dolomit, kein Bleiweiß. Die darüber liegende Malschicht enthält weniger Dolomit, dafür etwas Bleiweiß und Blei-Zinn-Gelb, sowie große kupferhaltige Partikel, wahrscheinlich wiederum Azurit oder Malachit. Darüber liegen verbräunte Lasurreste und hellblaue aufgesetzte Laubtupfen aus Bleiweiß, kupferhaltigem Blaupigment und etwas Dolomit.

Auch gelbe organische Farbstoffe, häufig verlackt und als Pigment verwendet, wurden zum Erreichen grüner Farbwerte eingesetzt, sei es durch direkte, mechanische Mischung oder durch Auftragen gelber Lasuren über bläulichen Farbschichten, quasi in optischer Mischung. Die hohe Instabilität solcher organischer Farbstoffe führte häufig dazu, dass die Mischungen ihre Gelbnuancen verloren und bläustichige Partien in den Gemälden hinterließen. Auch Schäden an Malschichten durch Lösemittel und Bereibungen tragen zum Verlust empfindlicher aufliegender Lasuren bei, die heute meist nur noch rudimentär erhalten sind, und oftmals nur noch erahnt werden können.

Orangefarbene Nuancen können durch unterschiedliche Mischungen von gelben mit rötlichen Farbmitteln erzeugt werden. In den untersuchten Gemälden traten nur sehr wenige und kleine orangefarbene Details auf. In keinem dieser Bereiche wurde offenbar Blei-Zinn-Gelb in Ausmischung verwendet. So zeigte sich bei Spilberg,



Abb. 15: Johann Hulsmann (?), Das Martyrium der Hl. Ursula, Detail: großflächige gelbe Bereiche mit Ocker, im Blattwerk Neapelgelb.

Kat. Nr. 1928, dass er die orangefarbenen Federn der Jael aus Ocker und Zinnober aufgebaut hat (Johann Spilberg, d.J., Jael mit Hammer und Nagel, Kat. Nr. 1928, Bericht RF 16\_012315 GG). Das orangefarbene Gewand eines Königs im Hausaltärchen ist mit Auripigment in einer Mischung mit Mennige und Spuren von Zinnober ausgeführt. Dieser Befund ist vor dem Hintergrund der bereits oben erwähnten zeitgenössischer Quellen interessant, die teilweise vor der Mischung von Auripigment mit bleihaltigen Pigmenten warnten. Andererseits sind aber auch Empfehlungen überliefert, Auripigment mit Mennige zum Erzielen orangefarbener Farbtöne zu mischen, denen der Künstler in diesem Beispiel gefolgt ist (West Fitzhugh, 1986). Die gelblichen Höhungen des

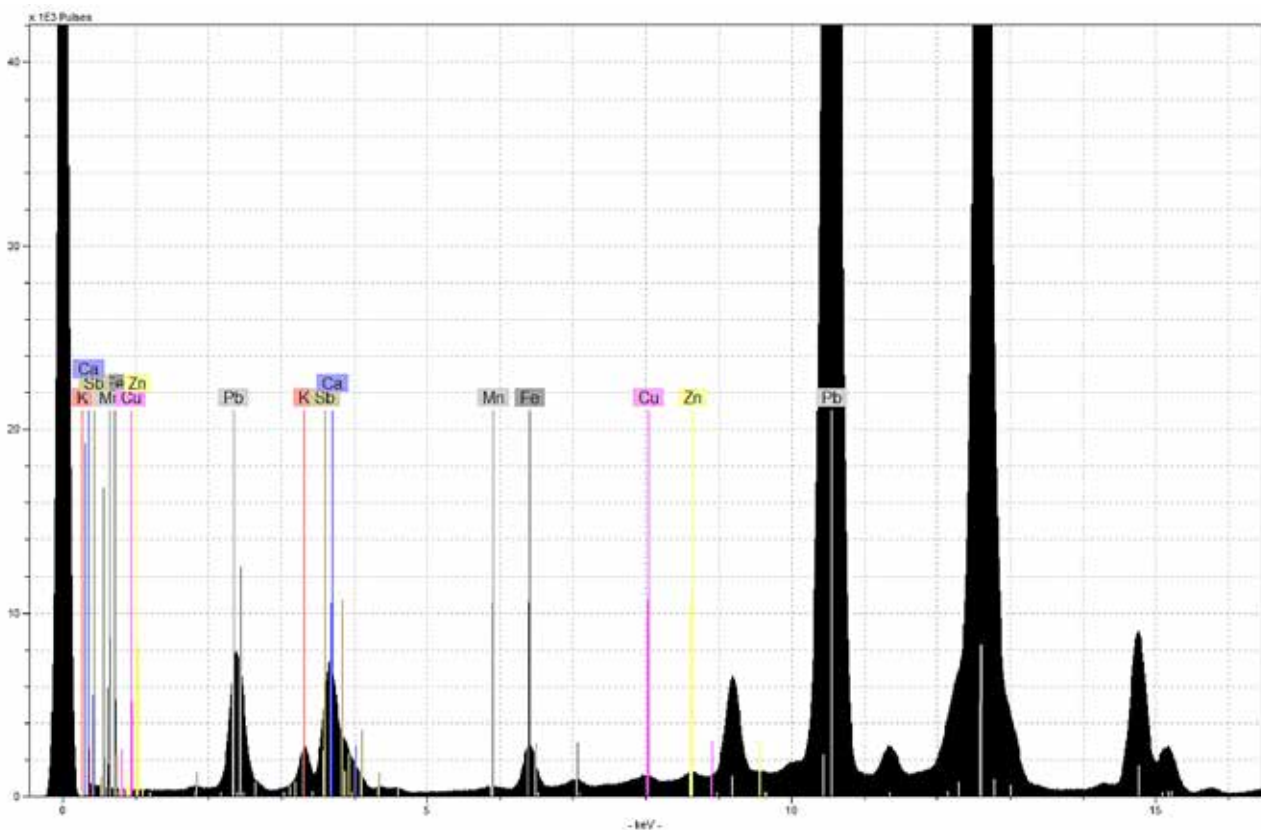


Abb. 16: Johann Hulsmann (?), Das Martyrium der Hl. Ursula: RFA-Spektrum, Messpunkt 3.

Faltenwurfes wurden wahrscheinlich in gelbem Ocker aufgesetzt (Deutsch. Um 1600 („Dürer-Renaissance), Hausaltärchen mit sechs Szenen aus dem Leben Mariä, Kat. Nr. 664, Bericht RF 7\_012315 GG). Für Auripigment ist dies der einzige Beleg in den hier untersuchten Gemälden geblieben.

Johann Hulsmanns *Martyrium der Heiligen Ursula*, Kat. Nr. 2282, datiert 1652, zeigte in verschiedenen gelben Details Befunde von blei- und antimonhaltigem Gelb, aber ohne nachweisbare Zinn-Komponente (Johann Hulsmann, Das Martyrium der Heiligen Ursula, Kat. Nr. 2282) (Abbildung 15 und 16). Dies ist offenbar ein Beispiel für die frühe Verwendung von Neapelgelb, das in sechs Messpunkten nachgewiesen werden konnte. Der hellgelbe Himmel wurde dagegen mit Ocker ausgeführt. Damit fügt sich das Gemälde in die Reihe der gelben, ockergefärbten Himmelsdarstellungen ein.

In keinem Messpunkt der untersuchten Gemälde deutscher Maler des 17. Jahrhunderts wurde Blei, Zinn und Antimon in derselben Probe festgestellt (Tabelle 5). Demnach konnte das gesuchte Blei-Zinn-Antimon-Gelb

in keinem Fall nachgewiesen werden. Ob das Pigment von den deutschen Malern dieser Epoche tatsächlich nicht verwendet wurde, kann weiterhin nicht ausgeschlossen werden.

#### 4 Schlussfolgerung

Die Untersuchungen ergaben Detailinformationen über die differenzierte Verwendung von gelbem Ocker und Blei-Zinn-Gelb in einer Reihe von Gemälden der deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts. Beide Pigmente sind visuell im Farbton nicht unterscheidbar und erscheinen auch mikroskopisch vielfach gleichartig. Die vorliegenden Befunde deuten die Tendenz an, dass für großflächige gelbe Bereiche häufiger gelber Ocker verwendet wurde, während man für kleine gelbe Flächen und Details eher Blei-Zinn-Gelb einsetzte.

Es konnten keine grundsätzlichen Unterschiede in der Verwendung von gelben Pigmenten zwischen den Künstlern innerhalb der untersuchten Werkgruppe der deutschen Maler des 17. Jahrhunderts festgestellt werden. Dies war weder in Hinblick auf die Autorenschaft

**Tabelle 5:** Zusammenfassung der untersuchten Gemälde und der jeweils nachgewiesenen Gelbpigmente.

Künstler, Titel. Kat. Nr. Bildträger	Datierung	Identifizierte Gelbpigmente
Deutsch („Dürer-Renaissance“), Hausaltärchen mit sechs Szenen aus dem Leben Mariä. Kat. Nr. 664 Kupfer	Um 1600	Ocker Blei-Zinn-Gelb Typ I Auripigment
Deutsch, Sophie von Einsiedeln. Kat. Nr. 2212 Leinwand	1626	Blei-Zinn-Gelb
Deutsch, Agnes von Einsiedeln. Kat. Nr. 2209 Leinwand	1657	Blei-Zinn-Gelb
Elsheimer, Adam, Die Heilige Familie mit dem kleinen Johannes. Kat. Nr. 2039 Kupfer	Um 1599	Blei-Zinn-Gelb Typ I
Hulsmann (?), Johann, Das Martyrium der Hl. Ursula. Kat. Nr. 2282 Leinwand	1. H. 17.Jh.	Ocker Neapelgelb
König, Johann, Landschaft mit Christus, der Samariterin und den Jüngern. Kat. Nr. 1941 Kupfer	1620	Blei-Zinn-Gelb Typ I
König, Johann, Das Dankopfer Noahs. Kat. Nr. 1843 Kupfer	Um 1620/30	Ocker Blei-Zinn-Gelb Typ I
König, Johann, Landschaft mit Johannes dem Täufer. Kat. Nr. 664C Kupfer	1. H. 17. Jh.	Blei-Zinn-Gelb Typ I
König, Johann, Landschaft mit badender Nympe. Kat. Nr. 664A Kupfer	1. H. 17. Jh.	Ocker
Liss, Johann, Die Verzückerung des Hl. Paulus. Kat. Nr. 1858 Leinwand	Um 1628/29	Ocker Blei-Zinn-Gelb
Loth, Carl, Der Wettstreit zwischen Apollo und Pan. Kat. Nr. 1962 Leinwand	Um 1685	Ocker
Rottenhammer, Hans, Die Allegorie der Künste. Kat. Nr. 690 Kupfer	Um 1604	Blei-Zinn-Gelb-Typ I
Schönfeld, Johann Heinrich, Der Triumph der Venus. Kat. Nr. 1947 Leinwand	1640/45	Ocker Blei-Zinn-Gelb
Spilberg d. J., Johan., Jael mit Hammer und Nagel. Kat. Nr. 1928 Leinwand	1644	Ocker Blei-Zinn-Gelb

und individuelle Maltechnik einzelner Künstler möglich, noch ließen sich Erkenntnisse in Hinblick auf die regionale Einordnung der Werke der reisenden und höchst mobilen Künstler ableiten.

Weitere Untersuchungen und Vergleichsbeispiele sind nötig, um größere Klarheit über die Einordnung der regionalen und zeitlichen Verwendung des Blei-Zinn-Antimon-Gelbs zu erlangen. Insbesondere wäre eine weitere systematische Untersuchung der italienischen Gemälde im Sammlungsbestand von großem Interesse, um an die bisherigen Ergebnisse anzuknüpfen.

## 5 Danksagung

Für die kritische Durchsicht des Manuskriptes herzlichen Dank an Dr. Rainer Michaelis und Dr. Dieter Köcher.

## Literatur

- Bell et al. (1997): Ian M. Bell, J.H. Clark, Peter J. Gibbs, *Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD)*, Spectrochimica Acta Part A 53, S.2159–2179.
- Beurs (1693): Wilhelm Beurs, *Die grosse Welt ins Klein abgemahlet, oder ein kurzer Unterricht von allen Gemalden in der Welt, in sechs Büchern abgefasset, worin die Haupt-Farben nebst ihren unterschiedlichen Vermischungen und deren Gebrauch abgehandelt werden. [...] Aus dem Holländischen ins Teutsche übersetzt. Zu Amsterdam, bey Johan und Gillis Janssons von Waesberge, 1693.*
- Boltz von Ruffach (1549): Valentin Boltz von Ruffach, *Illuminierbuch, wie man allerley farben bereitte, mischen, schattieren und ufftragen soll. Allen jungen und angehenden Molern und Illiuministen nutzlich und fürderlich [...].* Basel 1549. Neudruck hrsg. von C. J. Benziger, München 1913.
- Bomford & Roy (1982): David Bomford und Ashok Roy, *Hogarth's Marriage à la mode*. In: The National Gallery Technical Bulletin, 6 (1982), S. 44–67.
- Borgia et al. (2007): Ilaria Borgia, Brunetto Giovanni Brunetti, Costanza Miliani, Camilla Ricci, Claudio Seccaroni, Antonio Sgamellotti, *The combined use of lead tin yellow type I and II on a canvas painting by Pietro Perugino*, Journal of Cultural Heritage 8, 2007, S.65–68.
- Boutet (1688): Claude Boutet, *Grundmässige kurtze und sehr deutliche Anweisung zum Mignatur-Mahlen [...]. Anfangs beschrieben/ anjetzo das erstemal ins Teutsche gebracht.* Nürnberg, Hans Georg Endters, 1688.
- Burmester et al. (2010): Andreas Burmester, Ursula Haller, Christoph Krekel, *Pigmenta et colores: The Artist's Palette in Pharmacy. Price Lists from Liegnitz (Silesia)*. In: Jo Kirby, Susie Nash and Johanna Cannon (Ed.), *Trade in Artists' Materials. Markets and Commerce in Europe to 1700*, London 2010, S. 314–324.
- Burgio & Clark (2001): Lucia Burgio; Robin J. H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A, 57, 2001, S. 1491–1521.
- Correll (2012): Stefanie Correll, *Farbwarenhandel um 1800 – die Würzburger Kaufleute Venino / mit einem Beitrag von Andreas Burmester*, München 2012.
- Cröker (1719): Johann Melchior Cröker, *Der zur Oel-Farben-Mahlerey und zu vielen anderen Wissenschaften wol anführende Maler etc.*, Frankfurt und Leipzig 1719.
- Deichsel (2008): Eckehard Deichsel, *Öl auf Kupfer – Beobachtungen zur Maltechnik Rottenhammers*. In: Heiner Borggreffe, Lubomír Konečný, Vera Lüpkes, Vít Vlnas (Hrsg.), Hans Rottenhammer. *Begehrt-vergessen-neu entdeckt*. Weserrenaissance-Museum Schloss Brake, Nationalgalerie Prag, (München), 2008. S. 87–91.
- Dik (2003): Joris Dik, *Early production recipes of Lead-Antimonate yellow in Italian art*. In: Scientific analysis of historical paint and the implications for art history and art conservation. The case studies of naples yellow and discoloured smalt. PhD thesis, FNWI: Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences (HIMS), Chapter 2, S.17–45. (<http://hdl.handle.net/11245/2.28743>)
- DVfK (1997): *Zeitschrift des Deutschen Vereins für Kunstwissenschaft*, 51 (1997). S. 43–70.
- Eastaug et al. (2004): Nicholas Eastaugh, Valentine Walsh, Tracey Chaplin, Ruth Siddall, *Pigment Compendium – A dictionary of Historical Pigments*, Elsevier, 2004.
- Goeree (1677): Willem Goeree, *Illuminir- oder Erleuchterey-Kunst, oder der rechte Gebrauch der Wasserfarben, Darinnen derselbigen rechter Grunde und vollkommene Gebrauch sowohl zu der Mahlerey als Illuminierung und Erleuchterey kürztlich gezeigt wird. [...].* Aus dem Nieder- ins Hochdeutsche übersetzt von Johann Landen, Hamburg 1677.
- Hradil et al. (2007): David Hradil, Thomáš Grygar, Janka Hradilová, Petr Bezdička, Veronika Grünwaldová, Igor Fogaš, Constanza Miliani, *Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn-yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows*. In: Journal of Cultural Heritage 8 (2007), S. 377–386. ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com))
- Kellenbenz (1991): Hermann Kellenbenz, *Die Wiege der Moderne. Wirtschaft und Gesellschaft Europas 1350–1650*. Stuttgart 1991.
- Krekel & Burmester (2000): Christoph Krekel und Andreas Burmester, *Herstellung und Vorkommen gelber Bleipigmente in der Europäischen Malerei*. In: Schulze/ Horn (Hrsg.), *Jahrestagung des Arbeitskreises Archäometrie und Denkmalpflege*, Dresden 2000, S. 198–200.
- Kühn (1967): Hermann Kühn, *Blei-Zinn-Gelb und seine Verwendung in der Malerei*, in: *Farbe und lack* 73 (1967) S. 939.
- Kühn (1984): Hermann Kühn, *Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel*, in: *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*, Bd. 1, Stuttgart 1984.
- Kühn (1993): Hermann Kühn, *Lead-Tin-Yellow*. In: Ashok Roy (Hrsg.), *Artist Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 2, Washington 1993.
- Kunckel (1679): Johann Kunckel, *Ars Vitriaria Experimentalis, Oder Vollkommene Glasmacher-Kunst, [...]* Frankfurt und Leipzig, 1679.
- Newman (1993): Richard Newman, *Observaciones acerca de los materiales pictóricos de Velázquez en el Prado*, in:



- Ciencia e Historia del Arte. Velázquez en el Prado*, eds. G. McKim-Smith and R. Newman, Museo del Prado, Madrid (1993), 113–147.
- Pelosi et al. (2010): Claudia Pelosi, Giorgia Agresti, Ulderico Santamaria, Elisabetta Mattei, *Artificial yellow pigments: Production and characterization through spectroscopic methods of analysis*. Paper presented on the 9th international conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG) in Buenos Aires, Argentina, 3–6 March 2010. e-PS (e-PreservationScience), 2010, 7,S.108–115.
- Penny et al. (1996): N. Penny, A. Roy, M. Spring, *Veronese's paintings in the National Gallery: techniques and materials, Part II*. In: National Gallery Technical Bulletin 17 (1996), S. 40–43.
- Poll-Frommel (2005): Veronika Poll-Frommel, *Beobachtungen zur Maltechnik von Adam Elsheimers Flucht nach Ägypten*. In: R. Baumstark und M. Dekiert (Hrsg.), *Von neuen Sternen. Adam Elsheimers Flucht nach Ägypten*. Ausstellungskatalog München 2005, S.201–211.
- Rötter et al. (2007): Carolin Rötter, Günther Grundmann, Mark Richter, Annelies van Loon, Katrin Keune, Annetje Boersma, Klaus Rapp, *Auripigment/ Orpiment: Studien zu dem Mineral und den künstlichen Produkten*, München 2007.
- Roy (1993): Ashok Roy (Hrsg.), *Artist Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*. Vol. 2, Washington 1993.
- Roy & Berrie (1998): Ashok Roy, Barbara H. Berrie, *A New Lead-based Yellow in the Seventeenth Century*. In: A. Roy, P. Smith (Hrsg.), *Painting Techniques – History, Materials and Studio Practice*. International Institute for Conservation (IIC), Dublin Congress, 1998. S. 160–164.
- Sandalinas & Ruiz-Moreno (2004): Carmen Sandalinas, Sergio Ruiz-Moreno, *Lead-Tin-Antimony Yellow*. In: *Studies in Conservation*, Vol.49, Nr.1 (2004), S.41–52.
- Schießl (1989): Ulrich Schießl, *Die deutschsprachige Literatur zu Werkstoffen und Techniken der Malerei von 1530 bis ca. 1950*, Worms 1989.
- Schramm & Hering (1988): H.P. Schramm, B. Hering, *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung*, Graz, 1988.
- TA 1675–1680: Joachim von Sandrart, *Teutsche Academie der Bau-, Bild- und Mahlerey-Künste, Nürnberg 1675–1680*, Wissenschaftlich kommentierte Online-Edition, hrsg. von T. Kirchner, A. Nova, C. Blüm, A. Schreurs und T. Wübbena, 2008–2012. <http://ta.sandrart.net>
- Tacke (1998): Andreas Tacke (Hrsg.), *Die Gemälde des 17. Jahrhunderts im Germanischen Nationalmuseum Nürnberg*. Bestandskatalog, Mainz 1995.
- Turner & Roocksby (1959): Turner, W.E.S., and Roocksby, H.P., *A Study of the opalizing agents in ancient glasses throughout three thousand four hundred years*. In: *Glastechnische Berichte*, 32 (1959), S. 17–28.
- Wainwright (1986): I.N.M. Wainwright, J.M. Taylor, R.D. Harley, *Lead Antimonate yellow*. In: *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1, R.L. Feller (Ed.) Oxford University Press, 1986, S. 219–254
- Wallert (1999): Arie Wallert (Hrsg.), *Still Lifes: Techniques and Style. The Examination of paintings from the Rijksmuseum*. Rijksmuseum Amsterdam, 1999.
- Wallert (2012): Arie Wallert, *De Groote Waereld in 't Kleen Geschildert (The Big World Painted Small): a Dutch 17<sup>th</sup>-century treatise on oil painting technique*. In: Eyb-Green, S. et al., *The Artist's Process, Technology and Interpretations*. Proceedings of the 4. Symposium of the Art Technology Source Research Working Group. Wien 2012, S. 130–137.
- West Fitzhugh (1986): Elisabeth West Fitzhugh, *Red lead and Minnium*. In: Robert Feller (Hrsg.), *Artist's Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, Vol.1, Cambridge, 1986, S. 109–139.

Corresponding author:

Cristina Lopes Aibéo (c.aibéo@smb.spk-berlin.de)