

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft

Die „Ultramarinkrankheit“.

Studien zu Veränderungen in ultramarinhaltigen Farbschichten an Gemälden

Jörg Klaas

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Architektur
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Philosophie
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: apl. Prof. Dr. Andreas Burmester

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Erwin Emmerling

2. Priv.-Doz. Dr. Heike Stege

Die Dissertation wurde am 29.07. 2010 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Architektur
am 21.02. 2011 angenommen.

noch bezeugen lasulsteine,
daz mit lust der nutzen auch
in denselben sich vereine
durch vernünftigen gebrauch.
diese steine sind es eben,
die uns viel vergnügen geben,
woraus wir ultramarin,
die so rare farbe, ziehn.

(Bartholomäus Hinrich Brockes, 1680–1747)

DIE „ULTRAMARINKRANKHEIT“
STUDIEN ZU VERÄNDERUNGEN IN
ULTRAMARINHALTIGEN FARBSCHICHTEN AN GEMÄLDEN

Zusammenfassung

Ultramarin ist ein blaues Farbmittel, welches seit frühster Zeit in der europäischen Malerei Verwendung findet. Bis zur Entdeckung seiner künstlichen Herstellung 1826 ließ sich das Pigment ausschließlich durch Pulverisieren des Gesteins Lapislazuli gewinnen. Dessen Hauptbestandteil ist das Mineral Lasurit, ein schwefelhaltiges Natrium-Aluminium-Silicat mit der allgemeinen chemischen Formel $\text{Na}_3 \text{Ca} (\text{Si}_3 \text{Al}_3 \text{O}_{12}) \text{S}$. Der gerüstsilicatische Lasurit baut sich aus dreidimensional verknüpften Aluminium- und Siliciumoxidtetraedern auf, welche in Form von gekappten kubischen Oktaedern ein von Hohlräumen (β -Käfige) durchzogenes Netzwerk bilden. In den Hohlräumen sind Polysulfidionen, S_3^- (blau) und S_2^- (gelb), mit den Natrium- oder Calciumionen eingeschlossen und verleihen dem Lasurit seine meist tiefblaue, seltener grünliche Färbung. Die farblosen Begleitminerale des natürlichen Ultramarins lassen sich durch spezielle Reinigungsverfahren reduzieren. Das Pigment ist lichtecht, hitzestabil, alkalibeständig, wird aber bereits durch schwache Säuren unter Bildung von Schwefelwasserstoff entfärbt.

Farbige Veränderungen ultramarinhaltiger Schichten in der Malerei werden seit dem 19. Jahrhundert als „Ultramarinkrankheit“ bezeichnet. Das tiefe Blau wird im Laufe der Zeit heller oder vergraut, erscheint gelblich, weißlich oder getrübt, gelegentlich verlieren plastisch gemalte Darstellungen ihre Tiefenwirkung und erscheinen flach. Das Phänomen ist vornehmlich in der Tafel- und Leinwandmalerei zu beobachten und wurde hierfür 1870 erstmals beschrieben. Seit dieser Zeit werden auch die möglichen Ursachen der Farbveränderung kontrovers diskutiert. Es ist ungewiss, ob der Farbverlust auf einer chemischen Zersetzung der chromophoren Polysulfidionen beruht oder ob er durch veränderte Lichtbrechung und erhöhte Lichtstreuung infolge von Mikrorissen im Bindemittel hervorgerufen wird.

Ziel der Arbeit war, eine erstmalige, systematische Beschreibung der vielfältigen farblichen Veränderungen zu erstellen und die Ursache der „Ultramarinkrankheit“ in der Tafel- und Leinwandmalerei zu bestimmen.

Ausgehend vom Bestand der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen, Alte Pinakothek, wurden Gemälde unterschiedlicher Regionen aus dem Zeitraum von 1300–1720 mit veränderten ultramarinhaltigen Farbschichten typologisiert. Neben den charakteristischen, verflacht wirkenden, aufgehellten und vergrauten Malschichten fanden sich auch Gemälde, deren Ultramarinschichten eine sichtliche Verdunklung der Farbigkeit zeigten. Ferner wiesen Ultramarinschichten einiger Bilder eine ausgeprägte Borkenbildung auf. Die verschiedenartigen Veränderungen ließen sich weitgehend auf maltechnische Eigenheiten zurückführen. So wurden die veränderten ultramarinhaltigen Malschichten durch die Dicke des Auftrags, die Qualität des Pigments, die Farbigkeit der Unterlegung sowie von Firnissschichten erheblich beeinflusst.

Zur Klärung der Ursachen für die Farbveränderungen wurden Proben an 14 Gemälden entnommen und mittels Lichtmikroskopie, REM/EDX und Raman-Spektroskopie untersucht. Ergänzende Studien wurden an künstlich gealterten und bewitterten Aufstrichtafeln sowie durch chemische Testreihen mit dem nach historischen Vorschriften gewonnenen Pigmentmaterial vorgenommen.

Mikroskopisch zeigten sich in allen ultramarinhaltigen Malschichten sowohl farblose als auch blaue Partikel in unregelmäßiger Verteilung. Es fanden sich keine Indizien für eine exogene oder endogene Säureeinwirkung. So konnten weder Häufungen farbloser Partikel an den Oberflächen der Malschichten noch Partikel mit blauem Kern und farblosem Rand festgestellt werden.

Die Bestimmung der Si/S-Verhältnisse von farblosen und farbigen Partikeln ergab keine Anhaltspunkte für eine chemisch bedingte Entfärbung. Der überwiegende Teil aller farblosen Partikel wurde sicher als Begleitmineral identifiziert, lediglich ein geringer Anteil (7,6 % aller farblosen Partikel) könnte aufgrund seiner „lasuritartigen“ Zusammensetzung bei gleichzeitig hohem Si/S-Verhältnis durch Säuren entfärbt worden sein. Diese Anzahl erscheint für den Farbverlust auf den Gemälden zu gering. In Anbetracht der inhomogenen Konstitution von Lasurit aus Lapislazuli sind hier bildungsbedingte Schwankungen wahrscheinlicher.

In den REM-BSE-Bildern der Querschliffe von zehn Gemälden wurden Kavernen und Mikrorisse entdeckt. Sowohl die Risse, welche entlang den Grenzflächen von Partikel zu Bindemittel verlaufen, als auch die Kavernen im Bindemittel führen zu einer Veränderung der Farbwirkung, da sie den Strahlengang des Lichts innerhalb der Malschicht beeinflussen. Durch die Hohlräume entstehen Grenzflächen mit hoher Differenz der Brechungsindices, das Licht wird stärker gebrochen und vermehrt gestreut. Besonders lasierend aufgetragene Ultramarinschichten wirken dadurch zunehmend opak und erscheinen heller.

Als Ursache für die vermehrte Rissbildung in Ultramarinfarben wurden verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Für die chemophysikalischen Eigenschaften ist das niedrige Silicium-Aluminium-Verhältnis des Lasurit-Netzwerks verantwortlich. Es erzeugt eine säureempfindliche aber auch hydrophile Oberfläche mit geringer Affinität zu unpolaren Bindemitteln. Möglicherweise verursachen bereits hohe Schwankungen von Temperatur und relativer Luftfeuchte eine Pigment-Bindemittel-Trennung. Die Trennungen könnten jedoch auch durch Säuren initiiert werden. Da Säuren zunächst auf die Oberfläche der Lasuritpartikel wirken, verursachen sie primär einen Haftungsverlust von Pigment und Bindemittel. Durch die weitere Alterung des Bindemittels sowie klimatisch bedingte Bewegungen könnten sich die Risse leicht vergrößern. Zudem entstünden durch die Abbauprodukte des Lasurits weitere Streuzentren. Tests belegten eine sehr langsame Zersetzung von Lasurit durch schwach saure Abbauprodukte öliger Bindemittel wie Azelain- und Stearinsäure.

Durch die analytische Untersuchung der Malschichten von 14 „ultramarinkranken“ Gemälden konnte gezeigt werden, dass die häufig postulierte Theorie der Säureentfärbung nur eine nachgeordnete Rolle spielt. Die Farbveränderungen sind primär auf Trennungen von Pigment zu Bindemittel und dem Abbau des Bindemittels zurückzuführen, welche lasierende Ultramarinschichten opaker und heller erscheinen lassen.

Abstract

Ultramarine is a blue colourant, which has been used since the early days of European painting. The pigment could only be prepared by grinding the rock lapis lazuli until artificial production was developed in 1826. Its main component is the mineral lazurite, a sulfur-containing sodium aluminum silicate with the general chemical formula $\text{Na}_3 \text{Ca} (\text{Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12}) \text{S}$. The tectosilicate lazurite has a three-dimensional aluminosilicate lattice which forms truncated Octahedrons. These so called β -cages enclose sodium, calcium and the polysulfide ions S_3^- (blue) and S_2^- (yellow), which mostly confer a deep blue, rarely a greenish colour. The amount of associated colourless minerals of natural ultramarine can be reduced by special purification methods. The pigment is lightfast, heat stable, alkali-resistant, but is decolorized even by weak acids with concomitant generation of hydrogen sulfide.

Color changes of ultramarine containing layers in paintings have been termed "ultramarine sickness" since the 19th Century. The deep blue color gets brighter, turns gray, whitish or yellowish, sometimes causing vividly painted depictions to lose their depth and appear flat. This phenomenon is mainly observed in easel paintings and was described in 1870 for the first time. Since that time, the possible causes of color changes have been discussed controversially. It is uncertain whether the loss of color is due to a chemical decomposition of the polysulfide chromophores or whether it is an apparent discoloration of the paint layer brought about by changes in the refractive index and increased light scattering due to micro-cracks in the binder. The aim of this study was to systematically describe the diverse colour changes and to determine the cause of ultramarine sickness in easel paintings.

Paintings of different regions from the period 1300–1720 with altered ultramarine containing paint layers were characterised. They were selected mainly from the collection of the Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Alte Pinakothek. Besides the typical seemingly flat, lightened and grayed paint layers, there were also paintings whose ultramarine layers showed a darkening of the colour. Furthermore, ultramarine layers of some paintings showed distinct shrinking. These phenomena could mostly be attributed to differences in painting techniques, such as thickness of the paint layer, pigment quality, colour of the supporting layer and varnish.

To identify the causes of color changes, samples were taken from 14 paintings and examined by light microscopy, SEM/EDX and Raman spectroscopy. Additional studies were performed on artificially aged and weathered paint samples as well as chemical tests on pigment material extracted according to historical methods.

Microscopically, colorless and blue particles were irregularly distributed throughout all paint layers containing ultramarine. There were neither clusters of colourless particles on the surfaces nor particles with a blue center and a colourless rim. Determinations of the Si/S ratio of colorless and colored particles produced no evidence of chemically induced discoloration nor were there indications of exogenous or endogenous acid exposure. Thus the vast majority of colorless particles were identified with certainty as accompanying minerals. Only a small proportion (7.6% of colorless particles) may have been discolored by acids due to its lazurite like composition with concomitant high Si/S ratio. However, given the heterogeneous composition of natural lazurite,

fluctuations of the sulphur content due to the formation of lapis lazuli are more likely. Micro-cracks and cavities were observed in the SEM-BSE images of cross sections of ten paintings. Both the cracks that run along the interface of particles to binder as well as the cavities contribute to a change in colour effect by influencing the light path in the paint layer. Interfaces with a high differential in refractive indices are generated due to the entry of air. Light gets refracted and scattered more causing especially glazed ultramarine layers to appear increasingly opaque and brighter.

Different possibilities have been discussed as causes for the increased formation of cracks in ultramarine paints. The low Si/Al ratio of the lazurite framework is responsible for the chemophysical properties of the pigment. It produces an acid-sensitive and hydrophilic surface with low affinity to non polar binders. High fluctuations of temperature and relative humidity may already lead to a separation of pigment and binder. The separation, however, could also be initiated by acids. Acids primarily cause a loss of adhesion between pigment and binder since they initially dissolve the surface of the lazurite particle. Cracks could easily enlarge by further aging of binder and climate induced movements. Additionally, new scattering centers could be generated by degradation products of the lazurite. Tests proved a slow disintegration of lazurite through slightly acidic degradation products of oily binders such as azelaic and stearic acid.

The analytical study of paint layers from 14 "ultramarine sick" paintings could show that the commonly postulated acid decoloration only plays a minor role. The colour changes are primarily due to the separation of binder and pigment, which causes ultramarine layers to appear more opaque and brighter.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit bietet erstmals eine systematische und vergleichende Untersuchung der sogenannten Ultramarinkrankheit am Beispiel der Farbveränderungen von Ultramarin in der Tafel- und Leinwandmalerei. Die Arbeit hätte ohne die Hilfe zahlreicher Personen nicht entstehen können.

Mein besonderer Dank gilt PD. Dr. HEIKE STEGE, Leiterin der naturwissenschaftlichen Abteilung des Doerner Instituts der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen, die dieses Thema anregte und mir während der Arbeit mit großem Engagement und profunder Sachkenntnis stets hilfreich und freundlich zur Seite stand.

Für die Vergabe des Themas, fachlichen Rat und geduldige Unterstützung gebührt ein großer Dank Prof. Dipl. Restaurator ERWIN EMMERLING, Ordinarius am Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft.

Ein großer Dank gilt Frau Dipl. Chemikerin CORNELIA TILENSCHI, Doerner Institut, für hilfreiche Diskussionen und ihre unermüdliche Arbeit am Rasterelektronenmikroskop. Auch danke ich sehr herzlich Herrn Dipl. Restaurator JAN SCHMIDT, Leitender Restaurator der Alten Pinakothek, für die fachlichen Diskussionen zur Auswahl der Gemälde, Probenentnahme und Durchsicht der Restaurierungs-akten. Besonders möchte ich Prof. Dr. ANDREAS BURMESTER, Direktor des Doerner Instituts und seinen Mitarbeitern für die uneingeschränkte Unterstützung des Instituts danken: SYBILLE FORSTER, Dr. PATRIK DIETEMANN, URSULA BAUMER, VERONIKA POLL-FROMMEL, RENATE POGGENDORF, LARS RAFFELT, KERSTIN MÜRER.

Ebenso danke ich Frau Dipl. Restauratorin BETTINA SCHWABE, Koordinatorin des Fachbereichs Gemälde und Skulpturen des Restaurierungszentrums der Bayerischen Verwaltung der staatlichen Schlösser, Gärten und Seen, für die Unterstützung und wichtigen Hinweisen zur Restaurierungsgeschichte.

Für die Raman-Spektroskopie danke ich Prof. Dr. JANINA KNEIPP, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung und Dr. MANFRED TORGE am gleichen Haus, für die künstliche Alterung. Für instrumentelle Unterstützung danke ich Prof. Dr. URSULA HALLER, Hochschule für Bildende Künste Dresden und Prof. Dr. CHRISTOPH KREKEL, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart. Für weitere Hilfe danke ich Dr. GÜNTHER GRUNDMANN, TUM sowie den Dipl.-Restauratorinnen MARIA SEEBERG, MARIA WIMMER, SUSANNE GRÖBEL, ANNETTE LILL-RASTERN, EVA EIS und DAGMAR DRINKLER.

Ein besonders herzlicher Dank für Ihre bereitwillige Hilfe gilt meinen Kolleginnen Dr. CRISTINA THIEME, SIMONE MILLER und LAURA RESENBERG sowie SOPHIE EICHNER, die mich über die Zeit sehr unterstützt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	9
2	ÜBER ULTRAMARIN, LAPISLAZULI UND LASURIT.....	13
2.1	ZUR MINERALOGIE UND FARBE.....	15
2.1.1	Lasurit.....	16
2.1.2	Lagerstätten und Gewinnung von Lapislazuli.....	24
2.2	ZUR HERSTELLUNG VON ULTRAMARIN AUS LAPISLAZULI	29
2.2.1	Verfahren zur Zerkleinerung.....	29
2.2.2	Methoden zur Reinigung.....	30
2.2.3	Schönung und Verschnitt von Ultramarin.....	35
2.3	ZUR VERWENDUNG VON LAPISLAZULI UND ULTRAMARIN.....	36
2.4	ZUR SYMBOLIK DER FARBE BLAU.....	39
2.5	KÜNSTLICHES ULTRAMARIN.....	39
2.5.1	Allgemeine physikalische und chemische Eigenschaften.....	41
2.5.2	Säurebeständige Ultramarine.....	42
3	ZUR CHEMISCHEN BESTÄNDIGKEIT UND ENTFÄRBUNG VON ULTRAMARIN (GESCHICHTE UND STAND DER FORSCHUNG).....	43
3.1	HISTORISCHE BETRACHTUNG.....	43
3.2	ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR FARBVERÄNDERUNG VON ULTRAMARIN – STAND DER FORSCHUNG.....	53
4	THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER ANGEWENDETEN UNTERSUCHUNGS METHODEN.....	57
4.1	PROBENENTNAHME UND PRÄPARATION.....	57
4.2	GRUNDLAGEN DER MIKROSKOPIE IM AUFLICHT-DUNKELFELD UND UNTER ANREGUNG IM ULTRAVIOLETTEN LICHT.....	58
4.3	GRUNDLAGEN DER RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE.....	58
4.4	GRUNDLAGEN DER ENERGIEDISPERSIVEN RÖNTGENMIKROANALYTIK.....	60
4.5	GRUNDLAGEN DER RAMAN-SPEKTROSKOPIE.....	61
5	TECHNOLOGISCHE UND ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON GEMÄLDEN UND QUERSCHLIFFEN.....	65
5.1	ZUR METHODIK UND PROBENAUSWAHL.....	67
5.2	ZU DEN GEMÄLDEN.....	69
5.2.1	Toskanisch: Maria der Verkündigung.....	71
5.2.2	Leonardo da Vinci: Madonna mit der Nelke.....	73
5.2.3	Francesco Francia: Maria mit Kind, den hll. Sebastian und Antonius.....	78
5.2.4	Jan Gossaert: Danae im Goldregen.....	85
5.2.5	Hans Rottenhammer: Die hl. Familie.....	88
5.2.6	Peter Candid: Der hl. Wilhelm vor der Madonna.....	93
5.2.7	Flämisch: Diana entdeckt das Vergehen der Callisto.....	101
5.2.8	Valentin De Boulogne: Die Dornenkrönung.....	106
5.2.9	Bertholet Flémalle: Die Bestattung des Hephaistos.....	111
5.2.10	Nicolaes Berchem: Italienisierende Landschaft mit der Ruine Schloss Brederode.....	115

5.2.11	Gabriel Metsu: Die Köchin.....	120
5.2.12	Frans van Mieris: Dame vor dem Spiegel.....	124
5.2.13	Cornelis van Poelenburgh: Anbetung der Hirten.....	127
5.2.14	Adriaen van der Werff: Ruhe auf der Flucht.....	131
5.2.15	Johann Andreas Trubillio: Der hl. Renatus vor der Madonna.....	136
5.2.16	Johann Heiss: Der Hl. Matthäus.....	138
5.2.17	Johann de Cordua: Judith mit dem Haupt des Holofernes.....	143
5.2.18	Deutsch: Bildnis einer fürstlichen Witwe.....	149
5.3	ERGEBNISSE UND QUANTITATIVE AUSWERTUNG DER ENERGIEDISPERSIVEN RÖNTGENMIKROANALYSE VON LASURPARTIKELN.....	153
5.4	ERGEBNISSE DER MIKROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN.....	156
5.4.1	Beobachtungen zum Ultramarin.....	156
5.4.2	Veränderungen anderer Farbmittel.....	157
5.4.3	Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie.....	158
5.5	TYPLOGIE DER OPTISCHEN VERÄNDERUNGEN ULTRAMARINHALTIGER FARBSCHICHTEN.....	161
5.5.1	Aufhellung.....	163
5.5.2	Vergrauerung.....	163
5.5.3	Inselbildung/Borkenbildung.....	164
5.5.4	Verdunkelung.....	165
6	HERSTELLUNG, KÜNSTLICHE ALTERUNG UND UNTERSUCHUNG VON ULTRAMARINEN.....	167
6.1	HERSTELLUNG VON ULTRAMARIN AUS LAPISLAZULL.....	167
6.2	STABILITÄT VON ULTRAMARIN GEGENÜBER SÄUREN.....	169
6.2.1	Material und Versuchsdurchführung.....	170
6.2.2	Ergebnisse.....	170
6.3	AUFSTRICHE.....	171
6.3.1	Farbmessung.....	172
6.3.2	Ergebnisse.....	172
6.4	SIMULATION VON KLIMASCHWANKUNGEN UND BEWITTERUNG MIT SCHADGASEN.....	174
6.4.1	Versuchsdurchführung.....	174
6.4.2	Ergebnisse der Temperatur- und Luftfeuchtewechsel.....	175
6.4.3	Ergebnisse der Schadgas-Bewitterung.....	175
6.5	MIKROSKOPIE DER AUFSTRICHE UND REM/EDX-ANALYSE.....	177
6.5.1	Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen.....	177
6.5.2	Ergebnisse der EDX-Untersuchung.....	179
7	RAMAN-SPEKTROSKOPIE VON ULTRAMARIN.....	183
7.1	QUALITATIVE AUSWERTUNG DER RAMAN-SPEKTREN.....	184
7.2	AUSWERTUNG DER PEAKHÖHEN-VERHÄLTNISSE.....	188
7.3	ERGEBNISSE DER RAMAN-SPEKTROSKOPIE.....	191
8	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION.....	195
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	209
10	ANHANG: VERGLEICHSBEISPIELE ULTRAMARINKRANKER GEMÄLDE UND RAMAN-SPEKTREN.....	229

1 Einleitung

Natürliches Ultramarin ist ein schwefelhaltiges Natrium-Calcium-Aluminium-Silicat mit der allgemeinen chemischen Formel $\text{Na}_3 \text{Ca} (\text{Si}_3 \text{Al}_3 \text{O}_{12}) \text{S}$. Es wird seit spätestens dem 6. Jahrhundert durch Pulverisieren des Gesteins Lapislazuli gewonnen und erlangte als blaues Farbpigment in der Wand-, Buch- und Tafelmalerei große Bedeutung.

Der Terminus „Ultramarinkrankheit“ bezeichnet in der Kunsttechnologie allgemein Farbveränderungen ultramarinhaltiger Malschichten. Da solche Veränderungen am häufigsten auf Gemälden der Spätgotik, Renaissance und des Barock zu beobachten sind, beschränkt sich diese Studie auf die Staffeleimalerei dieses Zeitraums mit der schwerpunktmäßigen Behandlung von natürlichem Ultramarin. Verändertes Ultramarinpigment aus der Wandmalerei wurde nicht untersucht, Beispiele aus der Buch- oder Fassmalerei lagen nicht vor.

Die Farbveränderungen auf Gemälden betreffen nicht pauschal alle Ultramarinschichten, sondern treten sporadisch bei wenigen auf. Die ursprüngliche blaue Farbigekeit der Malschicht wird dabei zunehmend blaugrau, grau, gelblich-grau, weißlich, milchig, trüb, blind oder verblasst.¹ Bei plastisch gemalten Darstellungen führt die Ultramarinkrankheit oft zum Verlust der Tiefenwirkung, sodass beispielsweise Gewänder wie „*grau-blau angestrichene*“² Flächen erscheinen. Die Ursache dieser Farbveränderung ist unklar. In der Literatur werden zwei Theorien genannt, die unterschiedliche Ansätze verfolgen:

1. Es handelt sich um eine scheinbare Entfärbung der Malschicht, verursacht durch Mikrorisse im Bindemittel;
2. Das Ultramarin wird durch Säuren entfärbt.

Die Theorie zur Mikrorissbildung wurde im Jahr 1870 von MAX VON PETTENKOFER aufgestellt.³ Mikrorisse, auch als „Trübung“ oder „Krepierung“ bekannt, führen in Farbschichten zu vermehrter Lichtstreuung und zu einer Veränderung des Brechungsindex. Solche Mikrorisse können bei ultramarinhaltigen Malschichten zu einem scheinbaren Verblässen führen, da einerseits die Lasurfähigkeit des tief brechenden Pigments reduziert wird und andererseits die erhöhte Opazität ein weißliches, trübes Erscheinungsbild bedingt. Die Ursachen, die zur Entstehung von Mikrorissen in Ultramarinschichten führen, sind unklar. Nach PETTENKOFER handle es sich bei Ultramarin um ein tonerdehaltiges Silicat, welches auf Schwankungen der relativen Luftfeuchte mit Quell- und Schrumpfbewegungen reagiere. Die Bewegungen des Pigments seien der Auslöser für einen Adhäsionsverlust im Medium und die daraus resultierende Krepierung der Malschicht.⁴ Auch andere Autoren führen die Veränderung auf physikalische Ursachen zurück.

¹ Blindwerden [EIBNER 1909, S. 150]; Verblässen [KÜHN 1974, Sp. 35]; graublau, grau bis gräulich-weiß [KÜHN 1984, S. 37]; grau oder grau-gelblich gefleckt [PLESTERS 1966, S. 68]; grau-blau [GETTENS/STOUT 1966, S. 166]; weißgrau [Nicolaus 1998, S. 185].

² PETTENKOFER 1870, S. 32.

³ PETTENKOFER, MAX VON: *Über Ölfarbe und Conservirung der Gemälde-Gallerien durch das Regenerations-Verfahren*, Braunschweig 1870.

⁴ Vgl. PETTENKOFER 1870, S. 11 ff.

Hess äußerte 1965, dass die Ultramarinkrankheit nur bei ölgebundenen Malschichten auftritt, die während der Trocknungszeit Wasser adsorbieren und die Malschicht anschwellen und opak werden lassen.⁵ Auch der strukturelle Abbau eines wässrigen Bindemittels wird genannt.⁶

Die zweite Theorie zur Ultramarinkrankheit findet sich ab etwa 1900 in der Literatur und gründet auf der allgemein bekannten Empfindlichkeit von Ultramarin gegenüber Säuren. Bei Kontakt mit Säuren wird der farbgebende Schwefelanteil des Ultramarins freigesetzt und das Pigment irreversibel entfärbt. Fraglich ist jedoch die Quelle und der Säurebelastung bei gebundenen Farbschichten. Erstmals nannte ROHLAND 1906 eine Entfärbung des Ultramarins durch „Kohlensäure im Verein mit der Feuchtigkeit der Luft“ als mögliche Ursache der Ultramarinkrankheit.⁷ Andere Autoren vermuten eine erhöhte Schwefeloxidbelastung,⁸ saure Malmittelzusätze wie Essig, Alaun und Karbolsäure⁹ oder das Bindemittel und seine Abbauprodukte selbst als mögliche Säurequellen.¹⁰

Sowohl für die Theorie der Entfärbung durch Säure als auch für die Theorie der scheinbaren Entfärbung durch ein Mikrocracquelé sind nachvollziehbare Gründe postuliert, weshalb bis heute beide Theorien in der Literatur als Ursache für die Farbveränderungen ultramarinhaltiger Malschichten angeführt werden. Die Ursachenforschung beschränkt sich dabei meist auf die Untersuchung von losem Pigmentmaterial oder künstlich gealterten Farbaufstrichen. So auch die jüngst publizierten Arbeiten von DEL FEDERICO et al., welche einen Reaktionsmechanismus von Ultramarin mit Säuren und Laugen beschreiben.¹¹ Die Ergebnisse beruhen aber auf einer künstlichen Umsetzung des Pigments und wurden für reale Kunstwerke nicht bestätigt.

Bisher wurde keine vergleichende Studie zur Ursache der Ultramarinkrankheit an Gemälden vorgenommen. Die Untersuchung der betroffenen Malschichten ist zur Lösung der zentralen Frage jedoch unabdingbar: wird die Ultramarinkrankheit auf Gemälden durch eine chemische Entfärbung des Pigments verursacht, liegt eine scheinbare Entfärbung durch ein Mikrocracquelé vor oder handelt es sich möglicherweise um eine Kombination beider Ursachen? Auch fehlen in der Literatur bisher fotografische Dokumentationen ultramarinkranker Gemälde. Wie sehen ultramarinkranke Malschichten eigentlich aus und wie wirken sich unterschiedliche Maltechniken auf das Erscheinungsbild aus?

Nach einer Einführung zur Geschichte und Chemie von Ultramarin wird im Rahmen der Arbeit eine Typisierung der Veränderungen anhand von Fallbeispielen erstellt. Weiterführende Untersuchungen ausgesuchter Gemälde durch Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse und Ramanspektroskopie erlauben Aussagen über den strukturellen Zustand der Farbschicht, der Farbigeit einzelner Ultramarinpartikel sowie deren chemische Zusammensetzung und Konstitution. Hierdurch können die in der Literatur angesprochenen Theorien verifiziert oder negiert werden.

⁵ Vgl. HESS 1965, S. 69. Dieser Vorgang wird auch als „Weißanlaufen“ bezeichnet [vgl. DIN ISO 4618-2; 1999].

⁶ Vgl. WARD 2008, S. 504.

⁷ ROHLAND 1906, S. 123.

⁸ Vgl. EIBNER, 1909, S. 113; VAN DER SLEEN 1922; DE WILD 1929, S. 14–16.

⁹ Vgl. DOERNER 1922, S. 64.

¹⁰ Vgl. TRILLICH 1925, S. 81; DE WILD 1929, S. 14–16.

¹¹ Vgl. DEL FEDERICO et al. 2005, 2006 und 2007.

Ein weiterer Ansatz zur Ursachenforschung ist die Simulation extremer Umweltbedingungen. Da Temperatur-/Luftfeuchtewechsel und saure Schadgasbelastung häufig als Auslöser für die Farbveränderung genannt werden, wird der Versuch unternommen, die Schadenbilder der Gemälde durch eine künstliche Alterung von Proben tafeln nachzustellen. Hierfür wurde Ultramarin nach historischen Rezepturen aus Lapislazuli hergestellt und in verschiedenen Bindemitteln aufgestrichen. Ebenso werden die Einflüsse saurer Bindemittelzusätze und der seit dem 13. Jahrhundert praktizierten Reinigungsverfahren für Ultramarin untersucht.

Als Ausgangspunkt der Studie diente die Alte Pinakothek der Bayerische Staatsgemäldesammlungen, wo dank großzügiger Unterstützung des Doerner Instituts¹² Gemälde aus dem Bestand gesichtet und untersucht werden konnten. Ferner konnten von der Bayerische Verwaltung der Staatlichen Schlösser, Gärten und Seen¹³ und dem Staatlichen Museum Schwerin¹⁴ Gemälde mit veränderten Malschichten für die Untersuchung hinzugewonnen werden.

¹² Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Barer Straße 29, 80799 München.

¹³ Restaurierungszentrum der Bayerische Verwaltung der Staatlichen Schlösser, Gärten und Seen, Werkstätten für Gemälde und Skulpturen, Schloss Nymphenburg, 80638 München.

¹⁴ Staatliches Museum Schwerin, Lennéstr. 1, 19053 Schwerin

2 Über Ultramarin, Lapislazuli und Lasurit

Ultramarin ist das aus dem Gestein Lapislazuli durch Pulverisieren gewonnene oder künstlich durch Schmelzen von Natrium, Aluminium, Silicium und Schwefel hergestellte Pigment. Die beiden Produkte sind durch den Zusatz „natürlich“ oder „künstlich“ zu unterscheiden.¹⁵ Da auf die künstlichen Varietäten nicht weiter eingegangen wird, ist im Folgenden das natürliche Ultramarin so benannt.

Die Bezeichnung *Ultramarin* leitet sich aus der lateinischen bzw. italienischen Umschreibung *az(z)ur(r)um ultramarinum*¹⁶ oder *az(z)or(r)o oltramarino*¹⁷ ab, welche ab dem 14. Jahrhundert schriftlich belegt sind. Andere frühe Benennungen benutzen das lateinische Präfix *trans* statt *ultra*.¹⁸ Das *azurum transmarinum* ist in europäischen Quellen spätestens ab dem 13. Jahrhundert belegt.¹⁹ Beide beziehen sich auf die Herkunft des Lapislazulis und können mit „Blau von jenseits des Meeres“ übersetzt werden.²⁰ Die deutsche Glosse „*fîn gut lasur als mans übermeer macht*“²¹ ist ab dem 14. Jahrhundert nachweisbar.²² Solche Herkunftsbezeichnungen halfen, die übergreifend als *Lasur*, *Azur* etc. bezeichneten blauen Farbmittel zu präzisieren und unterscheidbar zu machen.²³ Antike Namen für das Pigment sind nicht bekannt.

Lapislazuli ist die Bezeichnung für das Gestein, aus welchem Ultramarin durch Pulverisieren gewonnen wird. Der Name setzt sich aus dem lateinischen *Lapis* für Stein und dem Farbwort *Lazuli* zusammen. Letzteres leitet sich ursprünglich aus dem persischen Wort für Blau *lāzward* ab und gelangte nach PLOSS infolge der Beziehungen des Byzantinischen Reichs zu Persien in die mittelgriechische Sprache.²⁴ So ließ der griechische Astronom Leontius im 6. Jh. eine Himmelskugel mit einer Farbe Namens *lazurion* anstreichen.²⁵ In arabischen Texten existiert die Bezeichnung *ḥaḡer al-lāzward* (blauer Stein).²⁶ Das Farbwort *Azur*, welches in alle europäischen Sprachen Eingang gefunden hat, entstand nach GOLTZ durch fehlerhaftes Transkribieren arabischer Schriften. Zunächst seien die arabischen Schriftzeichen für *w* und *u* gleich dargestellt, des weiteren erfolgte eine gelegentliche Auslassung des Buchstaben *L* von *Lāzward*, da er als

¹⁵ Im Farbenhandel wird natürliches Ultramarin auch unter der Bezeichnung Lapislazuli angeboten.

¹⁶ Vgl. Neapler Codex, Ed. THOMPSON/HAMILTON 1933.

¹⁷ Vgl. CENNINI, Kap. 62: Von der Natur und Bereitung des *Azzurro oltramarino* [Ed. ILG 1871, S. 37 f.].

¹⁸ Die Bezeichnung *Azurium citramarinum* ist hingegen Azurit und kommt erstmals bei SIMON VON GENUA im *Clavis sanationis*, Venedig 1514 vor [vgl. PLOSS 1955, S. 289].

¹⁹ Vgl. den MICHAEL SCOTUS (1175–1235) zugeschriebenen *Tractatus Alkimi* (Cambridge, Gonville and Caius College MS 181): „*Notandum quod duplex est azurum et sic duplex est eius affinitio. Est enim lombardicum et transmarinum.*“ [Ed. SINGER 1929, S. 15]; So auch das ALBERTUS MAGNUS (1200–1280) zugeschriebene Werk *De Alchemia*: „*Videmus enim ex argento generari azurum, quod dicitur transmarinum.*“ [In: *Theatrum Chemicum*, Bd. 2, Straßburg 1602, S. 490].

²⁰ Mit Meer ist das östliche Mittelmeer gemeint, da Lapislazuli hauptsächlich über den Seeweg nach Venedig gehandelt wurde [vgl. PLESTERS 1966, S. 63].

²¹ Vgl. Straßburger Manuskript, Ed. BORRADAILE/BORRADAILE 1966, S. 80.

²² SIR CHARLES EASTLAKE datierte das Straßburger Manuskript in das erste Viertel des 14. Jh. Nach BERGER stammt es jedoch aus dem 15. Jh. [vgl. BORRADAILE/BORRADAILE 1966, S. 8].

²³ So ist im *Ars Alchemie* neben dem *Azurum Transmarinum* ein *Azurum lombardicum* genannt [THOMPSON 1938, S. 556]. CENNINI erwähnt das *Azzurro della Magna* [ILG 1871, S. 36].

²⁴ Vgl. PLOSS 1955, S. 286 f.

²⁵ J. COMMELINUS: *Astronomica veterum scripta*, 1599 [zitiert nach PLOSS 1955, S. 287; vgl. auch GOLTZ 1972, S. 264].

²⁶ Der Name stammt aus einer arabischen Übersetzung des Steinbuchs von Aristoteles [vgl. GOLTZ 1972, S. 264].

Artikelbestandteil aufgefasst worden sei.²⁷ Hierdurch entstanden verschiedene Formen wie *Lasur*, *Lazuri*, *Lazurin*, *Lasuli*, *Azur*, *Azurium*, *Azorium* usw.²⁸ Unklar ist, ob sich das arabische Wort für Blau (*lāzward*) aus der persischen (*lāzward*) oder aus der griechischen Bezeichnung *lazurion* (*λαζούριον*) ableitet.²⁹

Über die antiken griechischen und römischen Benennungen für das Gestein Lapislazuli ist viel spekuliert worden. Die in der Literatur häufig vermuteten Namen *cyano(u)s* (*κυανος*)³⁰ oder *caerul(e)um*³¹ sind Farbtonbezeichnungen und gelten übergreifend für alle blaue Mineralien. Auch die bei THEOPRASTUS, PLINIUS und VITRUV angegebene Herkunftsbezeichnung *caerul(e)um scythicum* kann nicht als Lapislazuli gedeutet werden.³² THEOPHRASTUS beschrieb aber einen Stein Namens *sapphirus*, der sich vom *cyanus* wenig unterscheidet und wie mit Gold gesprenkelt sei.³³ Auch PLINIUS bezeichnete einen aus dem Orient stammenden Stein mit goldenen Einschlüssen als *sappiro*,³⁴ und unterschied die *sappiri* vom *cyanos*: „Zuweilen enthält der *Cyanos* auch Goldstaub; nicht von der Art wie in den Saphieren; in diesem leuchtet das Gold nämlich in Punkten.“³⁵ Die Herkunft und Beschreibung dieses „*sappiro*“ lassen bei ihm Lapislazuli vermuten.³⁶

In seinem Werk *Mineralia* bezeichnete ALBERTUS MAGNUS den Stein als *zemech*: „*zemech* ist ein Stein, der *lazuli* heißt: in ihm ist eine geringe gelbe Farbe mit goldenen Teilchen. Daraus entsteht *azurium*.“³⁷ Nach LÜSCHEN sind die Namen *zemech*, *zimech*, *zunich* oder auch *zimieth* auf ISIDOR VON SEVILLAS Bezeichnung *cyanea* (lat. *cyaneus*) zurückzuführen.³⁸

Der deutsche Name Lasurstein taucht vermutlich erstmals 1349/50 in KONRAD VON MENGENBERGS *Buch der Natur* auf: „*Von dem Lazurstain. Zunich haizt lasürstain und haizt auch ze latein lapis lazurii. der ist himelvar, wan er ist plâ mit golt\varben -Seitenwechsel- sprekeln. von dem stain macht man quot lasür.*“³⁹

²⁷ Vgl. GOLTZ 1972, S. 264.

²⁸ Vgl. GOLTZ 1972, S. 264; ROOSEN-RUNGE 1984, S. 93–95.

²⁹ GOLTZ 1972, S. 263: „Die Geschichte und Etymologie des Wortes Lapislazuli lassen sich nicht ganz klären, da verschiedene Ableitungen bestehen.“ S. 264: „Zu prüfen wäre einerseits, ob zwischen diesem persischen Wort und dem griechischen *λαζούριον* eine gemeinsame Beziehung vorliegt, oder andererseits, ob sich das arabische Wort nicht von dem griechischen ableitet.“

³⁰ THEOPHRASTUS: *De lapidibus*, V, §31; VIII, §55 [Ed. EICHHOLZ 1965, S. 69, 79]; PLINIUS: *Historia naturalis*, Buch 37, Kap. 38, §119 [Ed. KÖNIG 1994].

³¹ PLINIUS: *Historia naturalis*, Buch 33, Kap. 57, §161, 163 u. 164 [Ed. KÖNIG 1984]; Das bei VITRUV Buch 7, Kap. 11 mit *caeruli* überschriebene Rezept ergibt ein blaues Kupferglaspigment oder Ägyptisch Blau [Ed. FENSTERBUSCH 1981, S. 349].

³² ROOSEN-RUNGE und SCHMAUDERER sehen hier eine Verwechslung mit blauen Kupferfarben gegeben [vgl. ROOSEN-RUNGE, 1984, S. 93; SCHMAUDERER 1969 a, S. 148]; Andere Autoren sind dagegen überzeugt, dass es sich bei dem *caeruleum scythicum* um Ultramarin bzw. Lapislazuli handelt. „Theophrast und Plinius beschreiben eine Malerfarbe, das *Caeruleum Scythicum*, das ohne Zweifel mit natürlichem Ultramarin identisch ist.“ [LESCHIEWSKI 1935, S. 533]; So auch WAGNER 1939, S. 196: „Die Griechen nannten ihn [den Lapislazuli] *Kyanos* (*κυανος*), die Römer *Caeruleum scythicum* zum Unterschied von ägyptischen und cyprischen *Caeruleum*. Nur von den beiden Letzten weiß man sicher, dass sie als Farbe Verwendung fanden.“ Auch SEEL et al. 1974, S. 65.

³³ THEOPHRASTUS: *De lapidibus*, IV, §23 und VII, §37 [Ed. EICHHOLZ 1965, S. 65, 71].

³⁴ PLINIUS: *Historia naturalis*, Buch 33, Kap. 21, §68: „*Quod puteis foditur, canalicium vocant, alii canaliense mamoris glareae inhaerens, non illo modo, quo in Oriente sappiro atque Thebaico aliisque in gemmis scintillat, sed micans amplexu mamoris.*“ (Das aus den Schächten gebrabene Gold heißt *canalicium* oder *canaliense* und hängt an dem Marmorstein, aber nicht auf jene Weise, wie es im Orient am Lasurstein und am thebanischen Stein und an anderen Edelsteinen funkelt, sondern es schimmert aus der Marmorumfassung.) [Ed. KÖNIG 1984, Bd. 33 S. 54 f.].

³⁵ PLINIUS: *Historia naturalis*, Buch 37, Kap. 38, §120: „*Inest ei aliquando et aureus pulvis, non qualis sappiris; in his enim aurum punctis conlucet.*“ [Ed. KÖNIG 1994, Bd. 37, S. 86 f.].

³⁶ Vgl. PLOSS 1955, S. 286; EICHHOLZ 1965, S. 102; KÜHN 1984, S. 36.

³⁷ ALBERTUS MAGNUS: *Mineralia*, Buch 2, Tract. II, Kap. XX, S. 47B: „*Zemech est lapis qui vocatur lazuli: huic inest tenuis color flavus cum corpusculis aureis. Fit autem inde azurium.*“ [Ed. BORGNET 1890, Bd. 5].

³⁸ Vgl. LÜSCHEN 1979, S. 256, Stichwort: Lasurstein. Die Bezeichnung *cyanea* nach ISIDOR VON SEVILLA: *Isidori Etymologiarum sive Originum Libri XVI*, 9, 7 [Ed. LINDSAY 1957].

³⁹ KONRAD VON MENGENBERG: *Das Buch der Natur*, Buch IV, Strophe 81 [Ed. PFEIFFER 1861, S. 465 f.].

Übersetzungen aus anderen Sprachen finden sich in CHRISTIAN KEFERSTEINS 1849 erschienenem Werk *Mineralogia Polyglotta*.⁴⁰

„*tchingt-chan* im Chinesischen, ist der dunkle, *zuisang* der hellere.

nilaa (d.i. der blaue) im Hindu;—*whidurga* in Bengalen;—*vaidurga*, *viduradscha* im Sanscrit, auch *nilopala* (der blaue Edelstein), *balaradscha*, *balawajadscha*, *balasurga*, *ganwarka*, *kaitawa*, *keturatna*, *abrahoba*.

lazuverdi im Malaiischen, auch *godschasr*;—*ladvery* im Türkischen (*latschmore* ist Veilchenblau);—*ladschiverd* im Persischen, auch *langswerd* und *lazuard*, mit den Arten: a) *bedadschi*;—b) *gurdsci*;—c) *dermar*;—d) *kermar*.— (*lazur* ist das Ultramarin). Am Fundorte, in Badakschan unterscheidet man 3 Arten: a) *ladschword nili*, den indig-blauen;—b) *-asmani*, den hellblauen;—c) *susi*, den grünlichen;—*landschiver* im Arabischen, auch *asurad*, *zemech*, *zumelazuli* (von *azul*, der Himmel), *alzagar*, *hagjar alzemar*, *maha* (lazur ist Ultramarin);—*lasrad* im Syrischen, auch *saphiros* (von *saphilo*, blau).

samper im Aethiopischen, auch *sofor*, *sophor*;—*saphir* im Chaldäischen, auch *esphor*, *schabsis* wird mit *sapphirus* übersetzt;—*saphir* im Hebräischen; bey den Rabbinen auch *sampurian*, *sampurina*;—*σαπφειρος* der Griechen (daher unser Name Sapphir für einen ganz andern Stein);—*sapphirus* der Römer;—*ζαφειρος* im Mittelalter, auch *ζηφροος*, *ζαφρηη*, *cyaneus*, *lazur*, *lazurium*, *lapis armenius*;—*llasur* im Wälschen, *azura* im Gälischen;—*πετρα λαζουλη* im Neu-Griechischen; *lapis lazuli* im Neuern Latein.

iasurick im Russischen, auch *lazouewoi kamene*; *lazur* im Polnischen; *lasura* im Windischen;—*sagasilje* im Bosnischen;—*lazukö* im Magyarischen;—*azur* im Französischen;—*azurstone* im Englischen;—*lazursteen* im Holländischen, Dänischen, Schwedischen.“

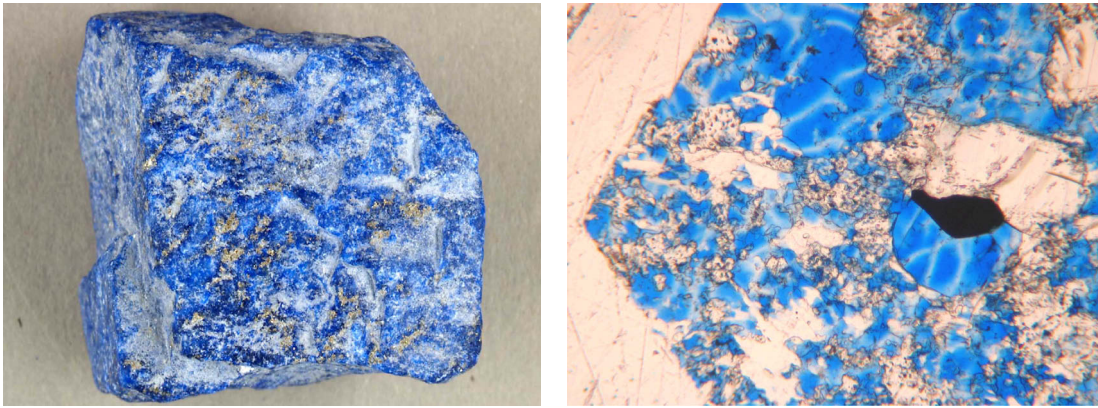
2.1 Zur Mineralogie und Farbe

Lapislazuli ist ein aus verschiedenen Mineralien gebildetes Gefüge. Hauptbestandteil ist das meist tiefblaue Mineral Lasurit, welches mit mehr oder weniger weißem Calcit und goldglänzendem Pyrit verwachsen das charakteristische Aussehen des Gesteins bestimmt (Abb. 1). Lasurit kann auch in hellblauen bis farblosen, seltener in grünlichen oder violetten Farbtönungen auftreten.⁴¹ Neben Lasurit und den oft groben Calcit- und Pyriteinschlüssen können im Lapislazuli eine Vielzahl weiterer Minerale wie Sodalith, Nosean, Häüyn, Diopsid, Wollastonit, Forsterit, Humit, Muscovit und Phlogopit vorliegen (Tab. 1). Die Minerale sind oft mikrokristallin miteinander verwachsen. Besonders die eng verwandten Minerale der Sodalithgruppe, zu welcher Sodalith, Nosean, Häüyn und Lasurit selbst zählen, bilden aufgrund ihrer gleichartigen Struktur isotype Mischkristalle.⁴² Dieser Umstand erschwert eine genaue Bestimmung der Kristallstruktur erheblich.

⁴⁰ KEFERSTEIN 1849, §6, Blaue Gemmen und verwandte Gesteine, Abschnitt B, Die Gattung Lasurstein mit Ultramarin.

⁴¹ Vgl. DANA/GAINES 1997, S. 1628; ANTHONY/BIDEAUX et al. 1990–2003.

⁴² Vgl. HASSAN/GRUNDY 1984, S. 6; HASSAN/PETERSON et al. 1985, S. 828.



▲ **Abbildung 1:** Links: Lapislazuli-Handstück aus Afghanistan mit goldfarbenen Pyrit- und weißen Calcitverwachsungen. Rechts: Dünnschliff des Lapislazulis im Durchlicht-Mikroskop. Gut erkennbar sind lichtundurchlässige Pyriteinschlüsse (schwarz) sowie transparente, farblose und blaue Mineralien.

Tabelle 1: In Lapislazuli vorkommende Minerale, deren Farbe, Dichte und chemische Zusammensetzung⁴³

Mineral	Farbe	Strichfarbe	Formel	Dichte ⁴⁴ (g/cm ³)
Lasurit	dunkel-hellblau, grünlichblau, violett-blau, farblos	hellblau	Na ₃ Ca (Al ₃ Si ₃ O ₁₂) S	2,39–2,42
Calcit	weiß, farblos, grau, gelb, grün	weiß	Ca CO ₃	2,711
Pyrit	messinggelb, metallisch	braunschwarz	Fe ₂ S	5,013
Sodalith	farblos, weiß, gelblich, grünlich, rötlich, hell-dunkelblau,	weiß	Na ₄ (Al ₃ Si ₃ O ₁₂) Cl	2,31
Nosean	weiß, grau, graubraun, blau, schwarz	—	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄) · H ₂ O	2,21
Häüyn	blau, grünblau, weiß, grau, braun, grün, gelb, rot	blassblau, weiß	Na ₃ Ca (Al ₃ Si ₃ O ₁₂) SO ₄	2,44–2,50
Diopsid	farblos, weiß, gelb, grün, schwarz	weiß, grau	Mg Ca (Si ₂ O ₆)	3,278
Wollastonit	weiß, farblos, braun, rot, gelb, blassgrün	weiß	Ca Si O	2,90
Forsterit	weiß, grau, gelb, grün, blaugrau	weiß	Mg ₂ Si O ₄	3,271
Humit	weiß, gelb, orange, braun	—	(Mg;Fe ²⁺) ₇ (SiO ₄) ₃ (F;OH) ₂	3,301
Muscovit	farblos, grau, braun, grün, gelb, rosa	weiß	K Al ₂ (OH,F) ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)	2,83
Skapolith	farblos, grau, rötlich	weiß	Ca ₃ (Al ₂) ₂ Si ₆ O ₂	2,6–2,8
Orthoklas	farblos, weiß, gelblich, grünlich	weiß	K AlSi ₃ O ₈	2,563
Phlogopit	braun, rotbraun, gelbbraun, grün, weiß	weiß	K Mg (OH,F) ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)	2,79

2.1.1 Lasurit

Das Mineral Lasurit bildet den Hauptbestandteil des Gesteins Lapislazuli. Es handelt sich um ein Gerüstsilicat und gehört zur Sodalith-Gruppe. Die Minerale dieser Gruppe besitzen eine identische Kristallstruktur und werden zu den Zeolithen⁴⁵ gezählt. Zeolithe bestehen aus dreidimensional verknüpften Aluminium- und Siliciumoxiddtetraedern, welche ein mikroporöses

⁴³ Vgl. ANTHONY/BIDEAUX et al. 1990–2003; SCHWARZ 1969, S. 25; DANA/GAINES 1997, S. 1628; BARIAND 1979, S. 11.

⁴⁴ Kalkulierte Dichte nach ANTHONY/BIDEAUX et al. 1990–2003.

⁴⁵ Die Bezeichnung Zeolithe stammt von dem schwedischen Mineralogen AXEL FREDRIK CRONSTEDT (1722–1765) und leitet sich aus dem griechischen *zein* = sieden und *Lith(o)* = Stein ab. Die „Siedesteine“ geben beim Erhitzen im Kristall gebundenes Wasser ab und werden dadurch, wie kochendes Wasser, in Bewegung versetzt.

Netzwerk bilden. Bestimmte Zeolithtypen sind in der Lage, Wasser, Ionen oder kleinere Moleküle in ihre Hohlräume einzubinden.⁴⁶ Die variable Struktur des Netzwerks und die Art der eingelagerten Ionen führen zu einer Vielzahl unterschiedlicher Zeolith-Mineraie, die natürlich vorkommen oder künstlich hergestellt werden können. Bereits im Jahr 1760 wird der Lasurstein zu den Zeolithen gezählt.⁴⁷

Lasurit lässt sich auch künstlich herstellen. Der strukturelle Aufbau beider Typen ist gleich.⁴⁸ Geringfügige Unterschiede können jedoch bei der Art der eingelagerten Ionen bestehen. So beinhaltet künstlicher Lasurit der chemischen Idealformel nach nur Natrium- und Schwefelionen in den Gitterhöhlen. In natürlich gebildeten Varietäten ist dagegen immer ein Teil der Natriumionen durch Calciumionen ersetzt.⁴⁹

Künstlicher Lasurit

- $\text{Na}_8 (\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}) \text{S}_4$ Idealformel [CLARK/FRANKS 1975]
- $\text{Na}_{6,9} (\text{Si}_{6,4} \text{Al}_{5,6} \text{O}_{24}) \text{S}_2$ [REINEN/LINDNER 1999]
- $\text{Na}_{7,7} [(\text{Al}, \text{Si})_{12} \text{O}_{24}] (\text{SO}_4)_{0,9} (\text{S}_3)_{0,8}$ [CLIMENT-PASCUAL et al. 2008]

Natürlicher Lasurit

- $\text{Na}_6 \text{Ca}_2 (\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}) \text{S}_2$ Idealformel [HASSAN 1985]
- $(\text{Na}, \text{Ca})_8 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} (\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$ [STRUNZ 1970]
- $\text{Na}_3 \text{Ca} (\text{Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12}) \text{S}$ [DANA/GAINS 1997]
- $\text{A}_n [(\text{Al}, \text{Si})_{12} \text{O}_{24}] \text{X}_2$ Generelle chemische Formel: A repräsentiert die Kationen wie Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , und X repräsentiert die Anionen wie S_2^- , S_3^- , SO_4^{2-} , etc. [CLIMENT-PASCUAL et al. 2008]

In Tabelle 2 ist die chemische Zusammensetzung von fünf natürlich gebildeten Lasuriten aufgeführt. Die Elementgehalte der von verschiedenen Lagerstätten stammenden Minerale schwanken zwischen 13,9–14,4 Gew.% Aluminium, 14,6–16,5 Gew.% Silicium, 11,7–14 Gew.% Natrium, 3,5–6,24 Gew. % Schwefel und 3,8–5,7 Gew.% Calcium. Desweiteren sind auch geringe Anteile Chlor, Kalium, Eisen und Magnesium enthalten. In der Literatur werden ferner Mangan, Rubidium, Caesium und Strontium als mögliche Inhaltsstoffe genannt.⁵⁰ Diese Elemente sind jedoch als Spurenelemente zu betrachten und finden in den chemischen Formeln deshalb keine Berücksichtigung.

⁴⁶ Vgl. HOLLEMAN/WIBERG 1995, S. 939 f.

⁴⁷ Vgl. CORNSTEDT/WIEDEMANN 1760, 112 f.; Vgl. auch: HAHNEMANN 1798, 2. Abt., 1. Teil, S. 11–12: „Lasurstein, *Lasurus orientalis*, Gm. (*Lapis Lazuli*), Zeolithes Lapis Lazuli, Wall. eine Art Zeolith von verschiedenen Graden himmelblauer Farbe [...]“

⁴⁸ Vgl. DANA/GAINS 1997, S. 1628.

⁴⁹ Vgl. BRUNI/CARIATI et al. 1999, S. 23; OSTICOLI/MENDES et al. 2008, S. 2.

⁵⁰ Vgl. HASSAN/PETERSON et al. 1985, S. 828; PLESTERS 1993, S. 42.

Tabelle 2: Quantitative Zusammensetzung von Lapislazuli

Autor	FLEET 2005	TAYLOR 1967	HOGARTH 1976	TAUSON 2003	TAUSON 2003
Quelle	Afghanistan	Afghanistan, Sare-Sang	Kanada, Baffin Island	Russland, Baikalsee (hell)	Russland, Baikalsee (dunkel)
Methode	Elektronenstrahl- mikrosonde	?	Nasschemische Analyse	Elektronenstrahl- mikrosonde	Elektronenstrahl- mikrosonde
SiO₂ (Gew. %)	35,35	31,34	33,3	33,57	33,12
Si	16,50	14,63	15,54	15,67	15,46
O	18,85	16,71	17,76	17,90	17,66
Al₂O₃ (Gew. %)	26,92	26,27	26,4	27,24	27,23
Al	14,25	13,91	13,98	14,42	14,42
O	12,67	12,36	12,42	12,82	12,81
Na₂O (Gew. %)	18,51	15,75	18,8	18,05	18,48
Na	13,74	11,69	13,95	13,39	13,71
O	4,77	4,06	4,85	4,66	4,77
S (Gew. %)	—	1,84	1,72	0,22	1,36
SO₃ (Gew. %)	15,62⁵¹	8,71	10,91	13,14	11,69
S	(6,24)	3,48	4,36	5,23	4,68
O	(9,38)	5,23	6,55	7,91	7,01
CaO (Gew. %)	6,30	7,97	5,3	7,01	7,00
Ca	4,54	5,69	3,79	5,01	5,00
O	1,76	2,28	1,51	2,00	2,00
andere (Gew. %)	FeO: 0,02 MgO: 0,03 K ₂ O: 0,82 Cl: 0,39	Fe ₂ O ₃ : 0,27 K ₂ O: 1,02 MgO: 2,47 Cl: 0,78 H ₃ O ⁺ : 3,87	K ₂ O: 0,02 Cl: 0,20	K ₂ O: 0,03 Cl: 0,35 H ₂ O: 0,58	Cl: 0,35 H ₂ O: 1,52
Σ (%)	103,97	100,29	96,83	100,19	100,75

1891 entdeckten BRÖGGER und BÄCKSTRÖM das Mineral Lasurit durch mikroskopische Methoden. Sie fanden Übereinstimmungen mit den Strukturen von Nosean, Häüyn und Sodalith, klassifizierten es als schwefelhaltigen Häüyn und ordneten das bis dato unbeschriebene Mineral der Sodalith-Gruppe zu. Aufgrund seines Vorkommens im Lapislazuli bezeichneten sie es als „Lasurit“.⁵²

Eine erste, genauere Identifizierung der Kristallstruktur gelang FRANS MAURITS JAEGER im Jahr 1929 durch Röntgenstrukturanalyse von Pulverdiffraktogrammen künstlicher Ultramarine nach dem Debye-Scherrer-Verfahren und Drehkristallaufnahmen von natürlichem Häüyn und Nosean. Er beschrieb die Kristallstruktur des Ultramarins als ein Netzwerk von [SiO₄]- und [AlO₄]-Tetraedern, die einen Gitterhohlraum umschließen.⁵³ Ausgehend von den Arbeiten F. M. JAEGERs ergänzten und präzisierten in den Folgejahren weitere Autoren die Kristallstruktur.⁵⁴

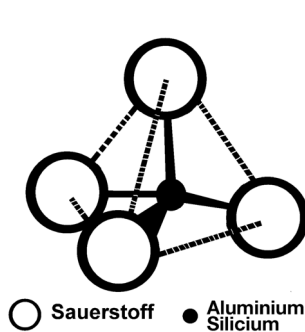
⁵¹ Anteile von S und SO₃ zusammengefasst [FLEET 2005, S. 1594].

⁵² BRÖGGER/BÄCKSTRÖM 1891, S. 209–276.

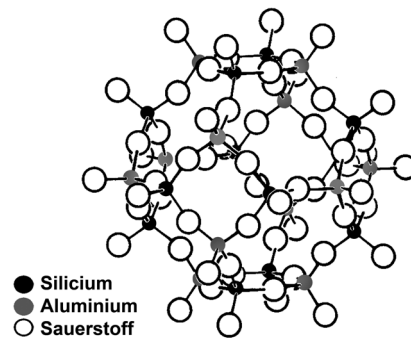
⁵³ JAEGER 1929, S. 320–345.

⁵⁴ BAUR und FISCHER geben einen historischen Abriss über die Entdeckungsgeschichte des Sodalith-Netzwerks [BAUR/FISCHER 2008, S. 1–3].

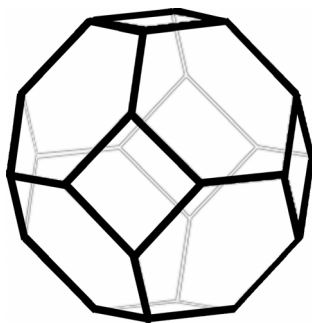
Die Minerale der Sodalith-Gruppe sind Alumosilicate, deren Grundeinheit aus dreidimensional verknüpften $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern besteht (Abb. 2). Dabei gehören die vier Sauerstoffatome eines Tetraeders gleichzeitig den vier benachbarten Tetraedern an. Vierundzwanzig solcher $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder sind zu einem kubischen Oktaeder mit sechs quadratischen und acht sechseckigen Flächen gefügt (Abb. 3, 4). Dieser Kubo-Oktaeder, auch Sodalith- oder β -Käfig genannt, bildet den Grundbaustein aller Mineralien der Sodalith-Gruppe. Die Elementarzelle besitzt eine Seitenlänge von $9,105 \text{ \AA}$ und gehört der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ an (Tab. 3).⁵⁵ Die β -Käfige sind über ihre quadratischen Flächen direkt miteinander verbunden und bilden ein von Hohlräumen durchzogenes Netzwerk, welches zunächst farblos ist (Abb. 5).



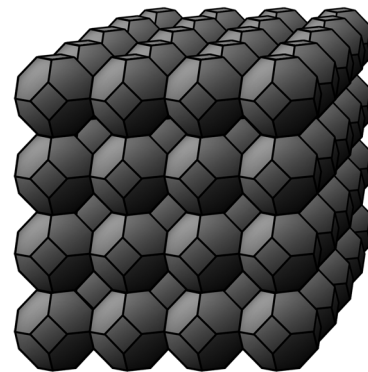
▲ Abbildung 2: Einfacher $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Aluminium bildet analog $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder aus. Letztere weisen aufgrund des dreiwertigen Aluminiums eine negative Ladung auf.



▲ Abbildung 3: Tetraederverband aus je zwölf $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern bilden ein dreidimensionales Gitter, den sogenannten Sodalith- oder β -Käfig (nach WEISS/GIESEN 1972).



▲ Abbildung 4: Schematische Darstellung des β -Käfigs (nach WEISS/GIESEN 1972).



▲ Abbildung 5: Verknüpfung von β -Käfigen über die quadratischen Flächen der Kubo-Oktaeder.

In natürlichem Lasurit sind die Al^{3+} - und Si^{4+} -Kationen des Netzwerks in einem Verhältnis von etwa 1:1 mit einem $[\text{Al}-\text{O}]$ -Abstand von $1,73 \text{ \AA}$ und einem $[\text{Si}-\text{O}]$ -Abstand von $1,63 \text{ \AA}$ alternierend verteilt.⁵⁶ $[\text{Al}-\text{O}-\text{Al}]$ -Bindungen sind aufgrund der negativen Ladung des Aluminiumtetraeders ausgeschlossen,⁵⁷ was ein minimales Si/Al-Verhältnis von ≤ 1 zulässt. Jedoch zeigten TARLING, BARNES et al. durch Kernspinresonanzspektroskopie, dass synthetisch her-

⁵⁵ Vgl. DANA/GAINES 1997, S. 1627.

⁵⁶ Vgl. HASSAN/GRUNDY 1984, S. 10.

⁵⁷ Eine direkte Verknüpfung von zwei AlO_4 -Tetraedern ist nach der Paulingschen Verknüpfungsregel nicht möglich [vgl. LOEWENSTEIN 1954, S. 95; WEISS/GIESEN 1972, S. 158; PAULING 1929, S. 1026].

gestellte Ultramarine eine unregelmäßige Verteilung der Netzwerk-Kationen aufweisen können, bei der auch [Al–O–Al]-Bindungen vorkommen. Diese Ausnahme führen sie auf sehr hohe Temperaturen bei der Synthese zurück.⁵⁸

Tabelle 3: Allgemeine kristallografische Daten für Lasurit [nach DANA/GAINES 1997]

Klassifizierung nach Dana: VII.76.2.3.4	VIII: Silicate; 76: Gerüstsilicate mit Al-Si-Gitter; 2: Feldspäte und verwandte Minerale; 3: Sodalith-Gruppe; 4: Lasurit
Klassifizierung nach Strunz: 9.F.B.10	9: Silicate; F: Gerüstsilicate ohne zeolithisches Wasser; B: Gerüstsilicate mit weiteren Anionen; 10: Sodalith-Gruppe
Kristallsystem	kubisch, monoklinisch oder triklinisch
Kristallklasse	$\bar{4}3m$
Raumgruppen-Nr.	218
Raumgruppe ISO	$P\bar{4}3n$
Elementarzelle	9,105 Å
Zellvolumen	754,8 Å ³
Morphologie	Dodekaeder oder Würfel, massiv, körnig oder feinverteilt
Bindungswinkel	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Mohshärte	5,0–5,5
Spaltbarkeit	{110} unvollkommen
Dichte	2,39 g/cm ⁻³
Tenazität	brüchig
Brechungsindex	n = 1,500–1,522
Anisotropie	isotrop
Chelsea-Filter	rot

Durch den Einbau von dreiwertigem Aluminium in das Grundgerüst entsteht ein negativer Ladungsüberschuss, der durch eine äquivalente Menge von Kationen ausgeglichen werden muss. Nach der allgemeinen chemischen Formel $(Al_3Si_3O_{12})^{3-}$ sind hierfür pro Kubo-Oktaeder drei Kationen notwendig. Die Kationen, meist Na⁺, Ca²⁺, aber auch K⁺, Mg²⁺ und andere, sind in den β -Käfigen eingeschlossen.⁵⁹ Der Aluminiumanteil ist auch für die hydrophilen Eigenschaften des Lasurits verantwortlich. Durch die elektrische Ladung wird das Alumosilicatgitter für polare Moleküle affin. Die hohe Polarität sinkt mit steigendem Si/Al-Verhältnis und wechselt erst bei einem Verhältnis zwischen 10–20 von hydrophil zu hydrophob.⁶⁰

Die Minerale der Sodalithgruppe enthalten allerdings mehr Kationen als für die Neutralisierung des Ladungsüberschusses notwendig wäre. Diese überschüssige positive Ladung wird im Lasurit durch Schwefel-Anionen ausgeglichen, welche ebenfalls in die β -Käfige eingelagert sind und die aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften für die Farbigkeit der Ultramarine ursächlich sind.⁶¹

Die Frage nach der farbgebenden Substanz im Ultramarin war Gegenstand jahrzehntelanger Forschung und ist bis heute nicht vollständig geklärt. Im 18. Jahrhundert wurde die Farbwirkung

⁵⁸ TARLING/BARNES et al. 1988, S. 128–135; Vgl. GORDILLO/HERRERO 1992, S. 424; GORDILLO/HERRERO 1992, S. 8315.

⁵⁹ Vgl. CLIMENT-PASCUAL/SAEZ-PUCHE et al. 2008, S. 344; BARRER und RAITT stellen in einer Studie weitere Kationen wie Ag⁺, Li⁺, Ti⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ vor, die sich künstlich einbringen lassen [BARRER/RAITT 1954, S. 4641–4651].

⁶⁰ Nach FLANIGAN wechselt der Oberflächencharakter von hochpolar zu nichtpolar bei einem Si/Al-Verhältnis von 10, nach ROLAND und KLEINSCHMIT erst bei etwa 20 [vgl. FLANIGAN 1980, S. 2196; ROLAND/KLEINSCHMIT 2005, S. 6].

⁶¹ Vgl. HOFMANN/HERZENSTIEL 1964, S. 103.

einem vermeintlichen Eisen- oder Kupfergehalt zugeschrieben.⁶² Die erste genauere Bestimmung der Inhaltsstoffe durch DESORMERS und CLEMENT im Jahr 1806 ließ aber eine nicht näher identifizierte Schwefelverbindung als Chromophor vermuten. JAEGER kam 1929 zu dem Schluss, dass frei im Gitter bewegliche Natrium- und Schwefel-Ionen für die blaue Farbe verantwortlich seien.⁶³ PODSCHUS, HOFMANN und LESCHEWSKI sprachen sich 1936 nach einer Neuberechnung der Kristallstruktur gegen „*vagabundierende*“ Atome aus und wiesen Schwefel und Natrium feste Plätze im Gitter zu.⁶⁴ Im selben Aufsatz postulieren die Autoren auch, dass „*für das Zustandekommen der blauen Farbe nach den Ergebnissen der heutigen Ultramarinforschung die Anordnung von polysulfidischem Schwefel und von Alkali im Ultramaringitter erforderlich ist.*“⁶⁵

GARDNER und FRAENKEL bemerkten 1955 bei Untersuchungen mittels Elektronenspinresonanz eine paramagnetische Aktivität im Ultramarin und führten diese auf Schwefel in radikalischer Form zurück.⁶⁶ HOFMANN, HERZENSTIEL et al. gelang 1969 der Nachweis von radikalischen Di- und Trisulfidionen (S_2^- und S_3^-) in künstlichen Ultramarinen mithilfe nasschemischer Analysen, Reflexionsspektroskopie und Elektronenspinresonanz.⁶⁷ HOLZER, MURPHY und BERNSTEIN wiesen im selben Jahr das S_3^- -Ion im blauen Ultramarin mittels Raman-Spektroskopie nach.⁶⁸

Da natürlicher und synthetischer Lasurit in blauen, grünen, roten und violetten Farbtönen vorkommt, müssen unterschiedlich beschaffene Chromophore existieren. Es gilt als gesichert, dass es sich bei den Chromophoren des blauen und grünlichen Lasurits und den künstlichen Produkten Ultramarinblau und Ultramaringrün um die Polysulfidradikale S_3^- und S_2^- handelt. Diese Aussage ist durch umfangreiche Untersuchungen mit verschiedenen spektroskopischen Methoden wie Elektronenspinresonanz, UV-Absorptions-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie sowie theoretische quantenchemische Kalkulation belegt.⁶⁹

Das Trisulfidradikal S_3^- erscheint blau. Es zeigt ein Absorptionsmaximum im gelb-orangen Wellenlängenbereich bei 590 nm und ein Reflexionsmaximum zwischen 450–460 nm Wellenlänge. Das S_2^- absorbiert dagegen im blau-violetten Bereich bei einem Maximum von 400 nm und erscheint gelb (Abb. 6). In blauen und grünen Ultramarin-Varietäten sind beide Chromophore

⁶² HENCKEL, GELLERT und WALLERIUS ordneten den Lasurstein unter die Kupfererze [HENCKEL 1744, S. 571; GELLERT 1750; WALLERIUS 1750, S. 131]. Bereits 1758 widerlegte MARGGRAF die Behauptung, dass Lapislazuli Kupfer enthalte. Er fand Kalk, Schwefelsäure, Kieselerde und geringe Eisengehalte. Letztere schrieb er dem „*Schwefel-Kies*“ zu [MARGGRAF 1768, S. 130–143]; MACQUER postulierte jedoch, MARGGRAF habe Eisen als färbendes Prinzip erkannt. [MACQUER 1789-91, 2. Aufl.]; 1795 wies KLAPROTH Tonerde nach [KLAPROTH 1795, S. 194 ff.].

⁶³ JAEGER 1929, S. 345: „*Now in such Ultramarines as, for instance, the colouring pigment of the lapis lazuli, the S atoms cannot have “fixed” positions, as we have seen, but are wandering constituents - be it as atoms or ions - within the big cavities of the structure in the centre and corners of each elementary cell.*“

⁶⁴ PODSCHUS/HOFMANN et al. 1936, S. 305–333.

⁶⁵ PODSCHUS/HOFMANN/LESCHESKI 1936, S. 331. Die Autoren beziehen sich auf frühere Untersuchungen an Ultramarinen, in denen Sie eine Vielzahl von Indizien zusammentrugen [vgl. LESCHESKI/MÖLLER 1932a; LESCHESKI/MÖLLER 1932b; LESCHESKI/MÖLLER 1933; LESCHESKI/MÖLLER/PODSCHUS 1934].

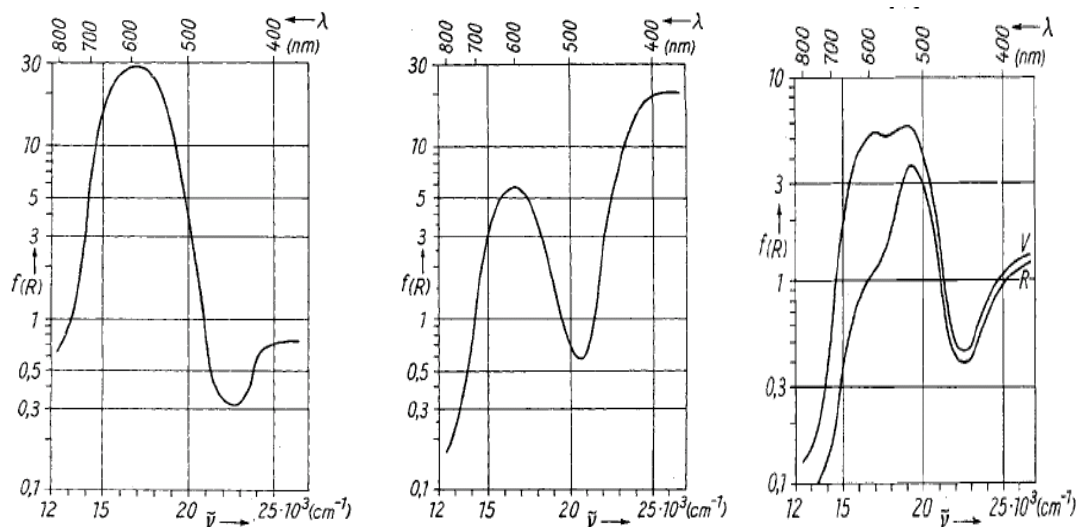
⁶⁶ GARDNER/FRAENKEL 1955, S. 6400.

⁶⁷ HOFMANN/HERZENSTIEL et al. 1969, S. 119–129.

⁶⁸ HOLZER/MURPHY/BERNSTEIN 1969, S. 18.

⁶⁹ Übereinstimmende Ergebnisse erzielten HOLZER et al. 1969 sowie CLARK und FRANKS 1975 durch Raman-Spektroskopie [HOLZER/MURPHY/BERNSTEIN 1969, S. 14; CLARK/FRANKS 1975, S. 70]. Untersuchungen zum Bindungswinkel und zu Bindungslängen der Polysulfidradikale erfolgten durch CLARK/COBBOLD 1978, S. 3169 sowie CLARK/DINES 1983, S. 2766; KOCH et al. führten quantenchemische Untersuchungen zur Geometrie von S_3^- durch [KOCH/NÄTTERER/HEINEMANN 1995, S. 6159–6167].

vorhanden, wobei im blauen Ultramarin der Anteil des S_3^- überwiegt. Steigt der Anteil des gelben Chromophors im Verhältnis zum Blauen, ergibt sich ein grüner Farbeindruck durch optische Mischung beider Chromophore. Dies erklärt die seltene grünliche Form von Lapislazuli.



▲ **Abbildung 6:** Reflexionsspektrum von Ultramarinblau (links), Ultramaringrün (Mitte) sowie Ultramarinrot und Ultramarinviolett (beide rechts). Gemessener Bereich von 380–800 nm (HOFMANN et al. 1969, S. 122).

Die Konstitution des roten Chromophors ist bisher nicht gesichert.⁷⁰ Als farbigend für rote Ultramarine werden verschiedene Spezies, wie S_2O , S_4 , S_4^- oder S_3Cl diskutiert.⁷¹ Die β -Käfige der Zeolithe lassen sich auch mit Anionen versetzen, welche nicht natürlich vorkommen. So zeigen die künstlich hergestellten, roten Selen-Ultramarine mit Se_2^- als Chromophor die Austauschbarkeit der Anionen im Farbzentrum.⁷²

Radikalische Schwefelionen sind unter normalen Umgebungsbedingungen nicht stabil und würden an der Luft sofort dimerisieren. In den β -Käfigen des Lasurits liegen sie in der Form von Sulfiden vor, sodass die S_3^- - und S_2^- -Anionen von vier Kationen umgeben und damit stabilisiert sind (Abb. 7).⁷³

GOBELTZ, LELIEUR et al. untersuchten 1998 den Bildungsmechanismus der Chromophore an künstlichen Ultramarinen. Sie stellten fest, dass die Polysulfide bei der Entstehung der β -Käfige eingebaut werden, aber auch in bereits geschlossene Käfige durch Diffusion eindringen können.⁷⁴

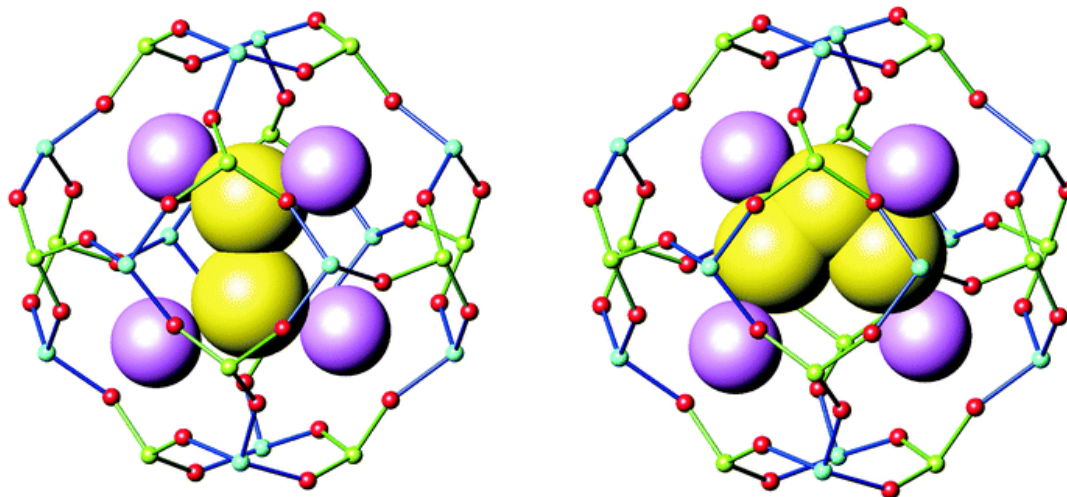
⁷⁰ Vgl. CLIMENT-PASCUAL et al. 2008, S. 344.

⁷¹ SCHWARZ und HOFMANN vermuteten aufgrund der mittleren Oxidationszahl von 1,25 und 1,37 ein rotes S_2O -Molekül als Chromophor [SCHWARZ/HOFMANN 1970, S. 155]. SEEL et al. bestimmten durch Elektronenspinresonanz ein S_4^- als Farbträger [SEEL/SCHÄFER et al. 1974, S. 70]. CLARK und COBBOLD fanden Übereinstimmungen in den Raman-Spektren von S_4 in DMF-Lösung und rotem Ultramarin [CLARK/COBBOLD 1978, S. 3173].

⁷² REINEN und LINDNER untersuchten Ultramarin mit Se_2^- als Farbzentrum. Dieses wurde in natürlich vorkommenden Spezies bisher nicht nachgewiesen [REINEN/LINDNER 1999, S. 78].

⁷³ Vgl. GOBELTZ/LELIEUR et al. 1998b, S. 2260; GOBELTZ-HAUTECOEUR/DEMORTIER et al. 2002, S. 2848.

⁷⁴ Vgl. GOBELTZ/LELIEUR et al. 1998b, S. 2257–2260.



▲ Abbildung 7: Darstellung der β -Käfige des Lasurits mit eingeschlossenen Chromophoren S_2^- links und S_3^- rechts. Die Polysulfidionen (gelb) sind jeweils von vier Kationen (violett) umgeben. Silicium (blau) und Aluminium (grün) sind über Sauerstoffatome (rot) miteinander verbunden. Darstellung nach WELLER 2007.⁷⁵

Aufgrund der Idealformel für natürliches Ultramarin wird ein theoretischer Wert von maximal einem Schwefelatom pro β -Käfig angenommen.⁷⁶ Die polysulfidischen Chromophore können folglich nicht in jedem Käfig vorhanden sein. GOBELTZ-HAUTECOEUR, DEMORTIER et al. zeigten durch Raman- und Elektronenspinresonanz-Messungen, dass in synthetischem Ultramarin weniger als die Hälfte der β -Käfige mit dem S_3^- -Chromophor belegt sind.⁷⁷ Der Gehalt des S_2^- konnte mit den Methoden nicht bestimmt werden. Da aber im blauen Ultramarin das S_3^- -Chromophor dominant sein muss, wäre entweder ein Großteil der β -Käfige leerstehend oder mit einer bisher nicht entdeckten Spezies besetzt. Da beim Erhitzen von Ultramarin im Vakuum eine ansteigende Konzentration von S_3^- und S_2^- gemessen wurde, diskutieren die Autoren ein farbloses S^{2-} -Anion als Quelle für die ansteigende Polysulfidkonzentration.⁷⁸

Die Höhe des Schwefelanteils in Form von S_3^- - und S_2^- -Ionen in Ultramarinen ist variabel und bestimmt den Farbton und die Intensität der Farbe. Deshalb lassen sich künstliche Ultramarine durch Veränderungen der Rohstoffanteile und Produktionsabläufe in verschiedenen Farbtönen und Farbtiefen herstellen.

In natürlich gebildetem Lasurit sind die Farbvariationen jedoch ein Produkt zufälliger Umgebungsbedingungen. Lasurit in Reinform existiert, mit Ausnahme sehr seltener, bis zu 5 cm großer Einkristalle, nicht. Lasurit entsteht nahezu immer in enger Verwachsung mit den Begleitmineralien als Lapislazuli. Dennoch scheint ein Großteil des in Afghanistan gewonnenen Materials eine relativ homogene, blaue Farbigekeit zu besitzen, die gelegentlich minimal ins grüne oder rötliche zieht. Wirklich grüne oder rote Varietäten sind ebenfalls selten, und eine Verwendung solcher Spezies als Pigment in der Kunsttechnik ist nicht bekannt.

⁷⁵ WELLER, MARC: *Inorganic Materials – Ultramarine*, <<http://www.soton.ac.uk>> Stand: Aug. 2007.

⁷⁶ CLIMENT-PASCUAL/SAEZ-PUCHE et al. 2008, S. 344.

⁷⁷ „The maximum value of the absolute concentration of S_3^- in our samples is equal to $53,5 \cdot 10^{19} \pm 1,3 \% \text{ spins/g}$, that is, approximately $0,43 S_3^- / \text{cage}$.“ [GOBELTZ-HAUTECOEUR/DEMORTIER et al. 2002, S. 2852].

⁷⁸ Vgl. GOBELTZ-HAUTECOEUR/DEMORTIER et al. 2002, S. 2854.

2.1.2 Lagerstätten und Gewinnung von Lapislazuli

Die ältesten bekannten Lapislazuli-Lagerstätten finden sich in der Provinz Badakhshan, Afghanistan (Abb. 8). Die im Nordosten des Landes zwischen den Ausläufern des Hindukusch-, Pamir- und Karakorum-Gebirges gelegene Provinz grenzt an Tadschikistan, China und Pakistan.

Die frühesten Beschreibungen Badakhshans finden sich in chinesischen Schriftstücken aus dem 6. und 8. Jahrhundert⁷⁹ und in den Reiseberichten von MARCO POLO. POLO, der das Land im Jahr 1271 durchquert haben will, erwähnt die Lapislazuli-Lagerstätten: „*Es gibt auch Berge im Land, in welchen man Adern des blauen Lapislazulis (bei RAMUSIO: Azurro) findet, welcher die Azurfarbe gibt. Sie sind die Besten der Welt.*“⁸⁰ Ob die Gruppe um Marco Polo die Minen selbst aufsuchte, kann aus der kurzen Notiz nicht geschlossen werden.

Erst für das 19. Jahrhundert sind Expeditionen zu den Lapislazuli-Lagerstätten gesichert. Diese befinden sich in einer unwegsamen Hochgebirgsregion im Distrikt Kuran va Munjan am Unterlauf des Flusses Koktscha. „*If you wish not to go to destruction, avoid the narrow valley of Koran [Koktcha]*“⁸¹, schrieb der englische Captain JOHN WOOD, der im Jahr 1837 vermutlich als erster Europäer das Abbaugelände in Sare-Sang⁸² besuchte.⁸³ In seinem Reisebericht sind die Minen und Abbautechniken für Lapislazuli beschrieben.

Detaillierte geologische und bergbauliche Studien in der Region unternahmen russische Expeditionen in den Jahren 1963 und 1964,⁸⁴ sowie französische Expeditionen in den Jahren 1965 und 1968.⁸⁵ Im Rahmen einer Forschungsreise der Universität Oxford besuchte GEORGINA HERRMANN 1964 die Lagerstätten im Distrikt Kuran va Munjan. Sie kartographierte die Lage einzelner Minen (Abb. 9, 10) und verglich das vor Ort gewonnene Probenmaterial mit archäologischen Realien.⁸⁶

Das enge Tal des Flusses Koktscha verläuft in Nord-Süd-Richtung. Die steilen Gebirgszüge erheben sich zu beiden Seiten auf Höhen von 3500–5500 m über dem Meeresspiegel.⁸⁷ Ein Bericht des afghanischen Ministeriums für Minen und Industrie nannte 1958 vier Lagerstätten im Kuran-va-Munjan-Tal: Chilmak, Shaga-Darra-i-Robat-i-Paskaren, Stromby und Sare-Sang.⁸⁸ Nach HERRMANN wurde 1964 lediglich in Sare-Sang geschürft.⁸⁹

⁷⁹ Die chinesischen Quellen beschreiben die Provinz Badakhshan als einen Teil Turkharištans [vgl. BARTHOLD 2010].

⁸⁰ BENNEKE 2004, S. 88.

⁸¹ Das Zitat wird dem Propheten Mohamed zugeschrieben [vgl. WOOD 1872, S. 170].

⁸² Auch Sar-e-Sang, Sari-Sang, etc. Nach KULKE bedeutet Sare-Sang wörtlich übersetzt „Steinkopf“ und benennt eine Felsformation an den Lapislazuliminen im Koktscha-Tal. Mit Sare-Sang wird auch das Gebiet bei den Lapislazuli-Minen allgemein, das Dorf der Arbeiter und der aus dem östlichen Gebirge kommende Sturzbach bezeichnet [vgl. KULKE 1976a, S. 43 ff.].

⁸³ WOOD, JOHN: *A Journey to the Source of the River Oxus*, London 1872, 2. Aufl.

⁸⁴ MAIOROV/SUDERKIN 1965.

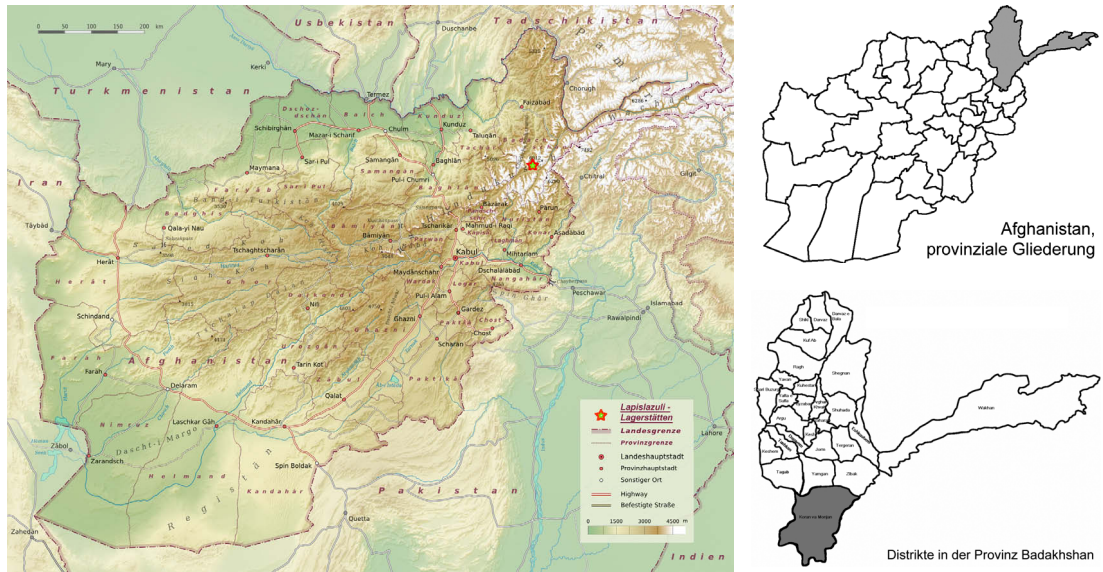
⁸⁵ Expeditionen der Mission Géologique Française en Afghanistan. Der französische Mineraloge PIERRE BARIAND unternahm auf der Suche nach homogenen Kristallen 1967, 1971 und 1977 Reisen nach Badakhshan [vgl. BARIAND 1979, S. 10 f.].

⁸⁶ HERRMANN 1968. Siehe auch: HERRMANN, GEORGINA: *The Source, Distribution, History and Use of Lapis Lazuli in Western Asia from the earliest times to the end of the Seleucid era*, Diss. Universität Oxford 1966.

⁸⁷ BARIAND 1979, S. 10 f.

⁸⁸ GHAUS, E. G.: *Afghan Lapis Lazuli* in: Afghan Ministry of Mines and Industries Magazine 3, 1958, S. 1–6 [zitiert nach HERRMANN 1968, S. 24, Anmerkung 12].

⁸⁹ HERRMANN 1968, S. 24 f. Nach BOWERSOX und CHAMBERLIN befindet sich die Lagerstätte Sare-Sang bei den geografischen Koordinaten 36°10'N bis 36°12'N und 70°47'E bis 70°49'E [BOWERSOX/CHAMBERLIN 1995, S. 196].



▲ **Abbildung 8, links: Afghanistan, physisch mit Kartierung der Lagerstätten für Lapislazuli. Rechts: Lage der Provinz Badakhshan (grau) in Afghanistan und Lage des Distrikts Kuran-va-Munjan (grau) innerhalb der Provinz Badakhshan.**

Die Lagerstätte Sare-Sang gilt als die weltweit größte und ergiebigste Quelle für Lapislazuli. Das Gebiet befindet sich unmittelbar am Bergbach Sare-Sang, der aus dem östlichen Gebirge kommend in den Koktscha fließt.⁷⁴ Die Talsohle mit dem Camp der Arbeiter befindet sich auf 2330 m, die Lagerstätten selbst liegen in Höhen von 2700–3400 m.⁹⁰ Die Eingänge zu den Minen sind nur über steile Fußpfade zu erreichen und aufgrund der Hochgebirgslage nicht mehr als fünf Monate im Jahr zu zugänglich.⁷⁶

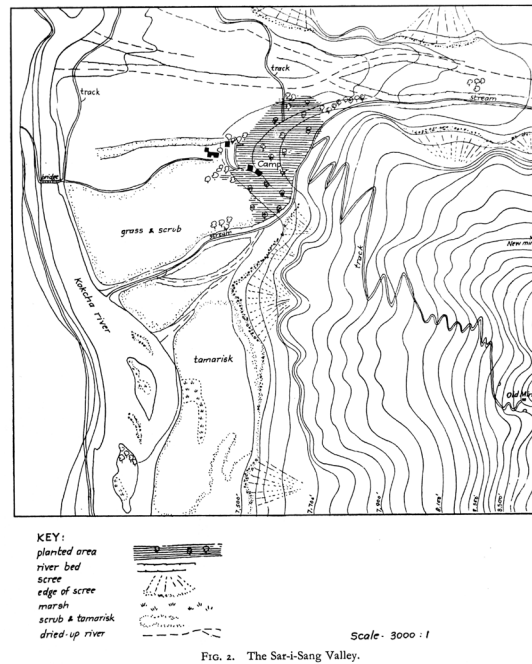
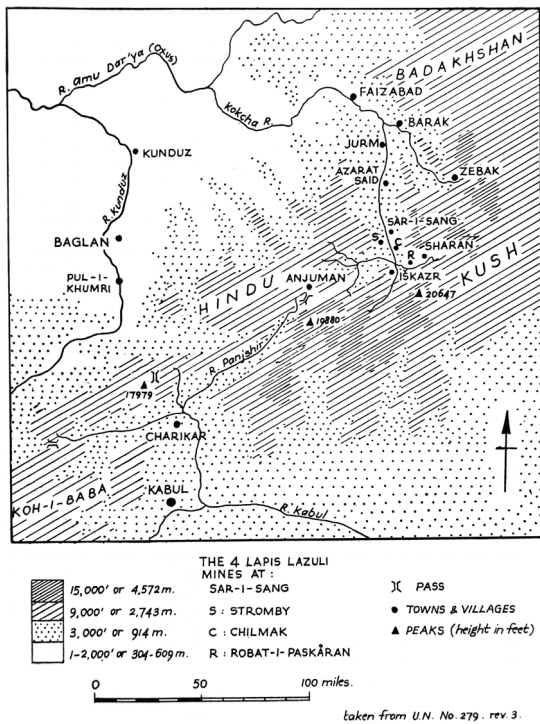
Der Gebirgskomplex im Sare-Sang-Gebiet ist von stark metamorphisierten Gesteinen gebildet.⁹¹ Hier finden sich Gneise, Marmore, Amphibolite und Skarngesteine mit Gängen und Adern aus Graniten, Pyroxeniten und Hornblenditen.⁹² Der Gneis wird überlagert von Marmoren, die bis zu 400 m Mächtigkeit erreichen können und im Zentrum ein ca. 40 m dickes, graues Band aus Skarngesteinen enthalten. In diesem findet sich Lapislazuli in Linsen und Lagen von 1–4 m Höhe und 20–400 m Länge. Bei den abbauwürdigen Zonen handelt es sich um kalkige und dolomitische Lagen, in denen Lapislazuli vor allem mit Forsterit, Diopsid, Skapolith, Phlogopit und Pyrit vergesellschaftet ist.⁷⁹ Das Gewicht der gebrochenen Stufen kann über 100 kg betragen, aber nur kleinere Stücke bis etwa 10 kg weisen eine homogene Farbe auf.⁷⁶ Die Farbigkeit des Lapislazulis aus Sare-sang reicht von hell- bis dunkelblau, violettblau, türkisblau bis grünlich.⁷⁴ Nach WOOD unterschied man am Fundort in Badakschan drei Arten: „*These are the Neeli, or indigo colour, Asmani, or light blue; and the Sumsi, or green.*“⁹³

⁹⁰ Vgl. KULKE 1976a, S. 43.

⁹¹ KULKE 1976a, S. 43.

⁹² Vgl. BARIAND 1979, S. 11

⁹³ WOOD 1872, S. 171; KEFERSTEINS *Mineralia Polyglotta* nennt die gleichen Namen: „*a) nili, den indig-blauen; b) asmani, den hellblauen; c) sumsi, den grünlichen*“ [vgl. KEFERSTEIN 1849].



▲ Abbildung 9, oben: Kartierung der Lagerstätten in Badakshan, Afghanistan nach HERRMANN 1968. Unten: die Lagerstätten im Satellitenbild unter Verwendung geographischer Koordinaten nach KULKE 1976a sowie BOWERSOX/CHAMBERLAIN 1995 [google.earth.com] Stand: Nov. 2009].

▲ Abbildung 10, oben: Skizzierung der Lagerstätte Sare-Sang im Maßstab 1:3000 nach HERRMANN 1968. Unten: vergleichbarer Ausschnitt im Satellitenbild. Gut sichtbar sind die hellen Abraumhalden, welche von den Mineneingängen hinab ins Flußtal reichen. [google.earth.com] Stand: Nov. 2009].

Der Abbau des Lapislazulis erfolgt heute mit Dynamit.⁷⁶ HERRMANN beschrieb die historische Methode des Feuerlegens nach Berichten des afghanischen Minenleiters aus dem Jahr 1964: „*Fuel and water were carried up the 1100 foot ascent to the old mine and a fire was lit near the rock face which was to be worked. When this face was sufficiently heated, cold water was thrown on to, thus splintering the rock and enabling further work to be done with the available tools – pick, hammer and chisel – to extract the lapis lazuli from its marble matrix.*“⁹⁴ Die Beschreibung deckt sich im Prinzip mit der von WOOD aus dem Jahr 1835. Anstelle von Benzin wurde das Feuer mit trockenen Sträuchern genährt und der Fels nicht mit kaltem Wasser abgeschreckt. WOOD: „*Under the spot to be quarried a fire is kindled and its flame fed*

⁹⁴ HERRMANN 1968, S. 24, 26.

by dry *furze*⁹⁵ [!] is made to flicker over the surface. When the rock has become sufficiently soft or to use the workman's expression, "nurim", it is beaten with hammers and flake after flake is knocked off, until the stone of which they are in search, is discovered. Deep grooves are then picked out round the lapis-lazuli, into which crow-bars are inserted, and the stone and part of its matrix are detached.⁹⁶

Tabelle 4: Lagerstätten für Lapislazuli

Nr.	Lagerstätte(n)	Lokalisierung	Vorkommen/Anmerkung	Quelle
1	Afghanistan, Badakhshan	Kuran-va-Munjan	Forsterit-Diopsid-Zone in Phlogopitmarmor	HERRMANN 1968, S. 24; VON ROSEN 1988, S. 7–17
2	Tadschikistan, Pamirgebirge	Lyadzhuar-Darinsk	Diopsidzone in Marmor, 1930 durch FERSMAN entdeckt, blassblau	VON ROSEN 1988, S. 7–17; O'DONOGHUE 2006, 329–331; GOLDSTEIN 1981, S. 17; HOGARTH/GRIFFIN 1976, S. 40
3	Russland, Baikalsee	a) Sljudjanka, süd- westl. des Sees— b) Malaja Bystraja, südl. des Sees	Diopsidzone in Phlogopit- marmor; 1785 prospektiert und ab Mitte 19. Jh. bis 1970 abgebaut	KORZINSKIJ 1947; HOGARTH/GRIFFIN 1976, S. 40; WEINER/WEISE 2000, S. 38;
4	Myamar	Mogok Region, Nordburma und Pakistan	Diopsidzone in Marmor; hellblau	HOGARTH/GRIFFIN 1976, S. 40;
5	Canada, Baffin Island	nördlich des Lake Harbour	Diopsidzone in Marmor, 1971 beschrieben. Tief- bis blassblau, grau- und grünblau	HOGARTH 1971, S. 1210; HOGARTH/GRIFFIN 1976, S. 40; VON ROSEN 1988, S. 7–17
6	USA, Staat New York	Edwards, Zink- Mine	1969 entdeckt	JENSEN 1976, S. 155.
7	USA, Wyoming, Colorado, Utah	a) Italian Mountains, Gun- nison County—b) Green River Formation	a) Diopsid-Forsteridzone in Marmor, blassblau—b) intensive blaue Farbe, mit durchschnittlich 6–8 µm vergleichsweise feines Material	BRADLEY 1964, S. 778; HOGARTH/GRIFFIN 1976, S. 40; VON ROSEN 1988, S. 7–17; O'DONOGHUE 2006, 329–331
8	USA, Californien	a) Cascade Canyon, San Bernadino—b) San Gabriel Mountain, Big Horn Mine	a) Diopsid-Forsteridzone in Marmor, Vorkommen 1884 er- wähnt, Farbe: hellblau und grün- blau—b) tieflauer Farbe, gleichmäßige Pyritintrusionen, wenig Calcit	ROGERS 1938, S. 111; HOGARTH/GRIFFIN 1976, S. 40; SPEERSTRA 1979, S. 1208; VON ROSEN 1988, S. 7–17; O'DONOGHUE 2006, 329–331
9	Chile, Anden	a) Ovalle Coquimbo —b) Antofagasta	a) Wollastonit-Skapolith-Zone in Marmor, seit 1905 abgebaut, meist blassblau	HOGARTH/GRIFFIN 1976, S. 40; O'DONOGHUE 2006, 329– 331; VON ROSEN 1988, S. 7– 17; COENRAADS 2000, S. 28;
10	Nordafrika	Atlas Gebirge	—	KULKE 1976b, S. 132; VON ROSEN 1988, S. 7–17
11	Angola	Dattawa Tal, Lobito Bucht	—	VON ROSEN 1988, S. 7–17; O'DONOGHUE 2006, 329–331;
12	Italien	a) Monte Somma, Vesuv—b) Albano Gebirge	a) Diopsidmarmor-Xenolithe in Leucitit, tiefblau—b) Diopsid- marmor-Xenolithe in Nosean- Häüyne-Tuff, tiefblau	HOGARTH/GRIFFIN 1976, S. 40; VON ROSEN 1988, S. 7–17

⁹⁵ Viele Autoren zitieren hier das englische Wort *furze* (= Felle). In der 2. Ausgabe von 1872 steht das Wort *furze* (= Ginster oder Stechginster) geschrieben [vgl. WOOD 1872, S. 171]. In Anbetracht des geringen Brennwertes und der starken Geruchsentwicklung brennender Felle ist eine Verwendung von trockenen Sträuchern wahrscheinlicher.

⁹⁶ WOOD 1872, S. 265.

Nach KULKE findet sich Lapislazuli auch in dem durch Verwitterung entstandenen Geröll an den Berghängen. Ein bergmännischer Abbau sei somit nicht zwangsläufig für die Gewinnung von Lapislazuli erforderlich und könne die äußerst frühe Nutzung von Lapislazuli erklären.⁹⁷

Der Abtransport des Lapislazulis kann durch das Tal in nördliche oder südliche Richtung erfolgen. Der Weg Richtung Süden führt in das einen Tagesmarsch entfernte Iškazr⁹⁸. Hier mündet das Koktscha-Tal in das west-östlich verlaufende Tal des Penjchir. In westlicher Richtung gelangt man über den unbefahrbaren, 4200 m hohen Anjuman-Pass nach Charikir und Kabul.⁸⁶

Nach BARIAND wurden der gewonnene Lapislazuli in den 1970er Jahren mit Eseln ins 40 km nördlich gelegene Dorf Hazrat-Said transportiert. Ab hier existierte eine befahrbare Piste entlang des Koktscha über Jurm in die Provinzhauptstadt Faizabad.⁹⁹ Der Koktscha mündet schließlich in den Amu Darja, durch dessen Tal bereits in antiker Zeit ein Handelsweg von China und Tibet über die Pässe des Hindukusch nach Persien verlief.¹⁰⁰

Außerhalb Afghanistans existieren weltweit mindestens elf weitere Regionen mit Lapislazuli-Lagerstätten (Tab. 4).¹⁰¹ Alle diese Fundstellen wurden erst nach 1785 bekannt, viele führen nur geringe Mengen an Lapislazuli oder befinden sich in unzugänglichem Gelände. Heute findet ein Abbau lediglich in den Vorkommen in Ovalle Coquimbo, Chile sowie San Bernadino- und Gunnison County, USA statt. Die Förderung am Baikalsee, Russland, wurde 1970 eingestellt.¹⁰²

⁹⁷ KULKE 1976a, S. 43.

⁹⁸ Andere bekannte Schreibweisen: Iškazr, Eškazr, Sakazar, Skarzan.

⁹⁹ BARIAND 1979, S. 11.

¹⁰⁰ Vgl. WEINER/WEISE 2000, S. 37.

¹⁰¹ Eine Übersicht der meisten Lagerstätten gibt VON ROSEN 1988, S. 7–17; Siehe auch: O'DONOGHUE 2006, 329–331; DANA/GAINES 1997; ANTHONY/BIDEAUX et al. 1990–2003.

¹⁰² Vgl. KULKE 1976a, S. 43.

2.2 Zur Herstellung von Ultramarin aus Lapislazuli

Um ein Pigment aus dem Stein Lapislazuli zu erhalten, muss dieser zerstoßen und gemahlen werden. Nach dem Pulverisieren wirkt das Material allerdings blaugrau, da die Farbintensität der Partikel infolge der höheren Lichtstreuung abnimmt und auch farblose Begleitminerale feiner verteilt vorliegen. Die Farbintensität des Ultramarins wird primär durch die Reinheit der Lapislazuli-Stufe bestimmt. Dabei sind weniger grobe Calciteinschlüsse ausschlaggebend, da diese nach dem Zerkleinern händisch ausgelesen werden können. Entscheidend ist das Verhältnis von blauem Lasurit zu den mikrokristallin verwachsenen, farblosen Mineralien. So zeigen besonders reine Mineralstufen nach dem Pulverisieren bereits einen sichtlich intensiveren Blauton gegen- über stärker verunreinigten, graueren Varietäten. Solche Stufen werden zu einem deutlich höheren Preis gehandelt.¹⁰³

Durch das Entfernen der farblosen Bestandteile lässt sich der Anteil blauer Minerale aufkonzentrieren und die Farbqualität des Pigments erheblich verbessern. Angesichts der hohen Festigkeit des Gesteins und des geringen Dichteunterschieds von Lasurit zu seinen Begleit- mineralien wurden für die Zerkleinerung und Reinigung von Lapislazuli in den Werkstätten spezielle Verfahren entwickelt. Die Rezepturen zur Gewinnung und Verarbeitung von Ultramarin aus der Quellenliteratur des 13.–19. Jahrhunderts sind durch KURELLA und STRAUSS 1983 um- fassend publiziert. Sie klassifizierten die Methoden zur Reinigung von Ultramarin und prüften ausgewählte Verfahren auf ihre Effizienz.¹⁰⁴

2.2.1 Verfahren zur Zerkleinerung

Die Zerkleinerung von Lapislazuli kann mit oder ohne thermische Behandlung erfolgen. So finden sich in den kunsttechnologischen Quellen Rezepte, den Stein in einem Mörser aus Bronze, Kupfer oder Eisen zu zerstoßen und anschließend auf einem Stein aus Marmor oder Porphyrt zu zerreiben.¹⁰⁵ Gelegentlich wird die Empfehlung gegeben, dem Pulver ein Bindemittel beizugeben, damit es sich einfacher reiben lässt.¹⁰⁶

Parallel existieren auch Anweisungen, Lapislazuli vor dem Zerkleinern auf einem Holzkohlefeuer zu rösten oder bis zur Rotglut zu erhitzen und in kaltem Wasser oder Essig abzuschrecken.¹⁰⁷ Der hohe Temperaturgradient zermürbt den Stein und macht ihn spürbar leichter pulverisierbar. Auch geht Pyrit bei Temperaturen ab 570 °C unter Schwefel-Abscheidung in braungelbes Pyrrhotin (FeS) über, ab 700 °C erfolgt eine Zersetzung zu Schwefeldioxid und Hämatit.¹⁰⁸ Die

¹⁰³ Lapislazuli bester Qualität wurde auf der Mineralienmesse München in den Jahren 2004 und 2005 zu einem Preis von 1000,- €/kg angeboten, die mittlere Qualität zu 150,- €/kg.

¹⁰⁴ KURELLA/STRAUSS 1983, S. 34–54.

¹⁰⁵ Vgl. CENNINI, Kap. 62 [Ed. ILG 1871, S. 37]; LE BEGUE, 111, 117, 118 [Ed. MERRIFIELD 1999, S. 96, 102, 105]; Sloane MS 342, fol. 132 [Ed. THOMPSON 1935, S. 458]; Bologneser MS, Nr. 6, 7, 8, 11, 19, 20 [Ed. MERRIFIELD 1999, S. 350 f, 356, 370 f].

¹⁰⁶ Vgl. Bologneser MS, Nr. 11: weißer Honig oder starkes Gummiwasser; Nr. 13: Tragant [Ed. MERRIFIELD 1999, S. 356 f, 360 f].

¹⁰⁷ Bologneser MS, Nr. 3, 9, 13, 24 [Ed. MERRIFIELD 1999, S. 344, 352, 360, 374].

¹⁰⁸ Die Zersetzung von Pyrit zu Schwefeldioxid und Hämatit erfolgt nach der Reaktion: $4\text{Fe}_2\text{S} + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$. Letzterer wird auch als Kiesbrand bzw. Purpurerz bezeichnet [vgl. HOLLEMAN/WIBERG 1995, S. 563, 582, 1505, 1527; OKRUSCH 2005, S. 38].

calcitischen Bestandteile werden bei Temperaturen ab 900 °C zu Calciumoxid und Kohlendioxid zersetzt und können durch das anschließende Wasserbad ausgewaschen werden. Da aber die in den Rezepten geforderte Rotglut des Lapislazulis bereits zwischen 700–750 °C einsetzt, ist es fraglich, ob dieser Effekt zum Tragen kam.¹⁰⁹

2.2.2 Methoden zur Reinigung

Vor dem Pulverisieren sollte der Lapislazuli grob zerstoßen werden, um unreine Bruchstücke von Hand auslesen zu können. Die Reinigung durch physikalische Trennverfahren nach dem Sedimentationsprinzip ist aufgrund des geringen Dichteunterschieds zwischen Lasurit und seinen Begleitmineralien wenig wirksam (vgl. Tab. 1). Lediglich Pyrit und Diopsid besitzen eine signifikant höhere Dichte und lassen sich durch Dekantieren der Suspension entfernen. Dennoch werden die Schwemmverfahren in der Quellenliteratur gelegentlich empfohlen.¹¹⁰ Einige Anweisungen sehen vor, das Pulver mit organischen Mitteln wie Tragant, Eigelb, Eiweiß, Honig, Gummi oder Pech anzureiben und in Wasser oder Lauge auszuwaschen. Auch moderne Weiterentwicklungen versuchen, die Reinigungswirkung durch die Zugabe von Hilfsmitteln zu verbessern. KUNY und KUNZMANN beschreiben ein mehrstufiges Flotationsverfahren, bei dem Lapislazulipulver zunächst Pyrit mit Xanthaten¹¹¹ und handelsüblichen Schäumern sowie carbonatische Verbindungen mit Fettsäuren und ionischen Tensiden entzogen wird. Anschließend wird Lasurit durch direkte Flotation der Suspension mit Reagenzien auf der Basis von Alkylamin und Fluorid ausgeschwemmt.¹¹²

Als effektivste Methode zur Reinigung von Ultramarin hat sich im Laufe der Jahrhunderte das sogenannte Pastillenverfahren etabliert. Das Prinzip ist durch drei Niederschriften des 13. Jahrhunderts überliefert: *Liber claritatis totius alkimicae artis*¹¹³, *Sloane Manuskript* 342¹¹⁴ und *Caius Manuskript* 181¹¹⁵. Da die deutschsprachigen Übersetzungen bisher nur auszugsweise veröffentlicht sind, werden die drei frühesten Rezepturen hier erstmals in vollständiger Übersetzung publiziert. Die Übersetzungen erfolgten durch Dr. THOMAS REISER, München.

¹⁰⁹ Vgl. KURELLA/STRAUSS 1983, S. 42.

¹¹⁰ KURELLA und STRAUSS stellen 12 Rezepte zu Schwemm- und Waschverfahren vor [KURELLA/STRAUSS 1983, S. 43].

¹¹¹ Xanthate oder Xanthogenate sind Salze oder Ester der Xanthogensäuren, die systematisch als Derivate der Dithio-kohlensäure-O-ester oder Dithiocarbonate zu bezeichnen sind. In der Erzaufbereitung werden Kalium- und Natriumxanthogenate in großem Umfang als sogenannte Sulphydryl-Sammler zur Flotation verwendet [Römp-Online, Stand Feb. 2010].

¹¹² KUNY/KUNZMANN 1999, S. 139. Vgl. auch: *Verfahren zur Herstellung von hochreinem Lapislazuli-Pigment aus Lapislazuli enthaltenden Rohstoffen*, Patentschrift 1996, Deutsches Patentamt, Nr. DE 196 10 920 A1.

¹¹³ Ed. DARMSTAEDTER 1928. Sprachlich wird der *Liber claritatis* in das letzte Drittel des 13. Jahrhunderts datiert.

¹¹⁴ Ed. THOMPSON 1935.

¹¹⁵ Ed. SINGER 1929. Das Manuskript des Gonville and Caius College, Ms. 181, Cambridge wird dem schottischen Alchemisten MICHAEL SCOTUS zugeschrieben [SINGER 1929, S. 15].

„Accipe uenam azuli, et conficiatur cum tanta aqua quod teneat se scint cenum non multum balneatum. Sed prius uena azuli sit bene trita. Postea tere ipsam supra porfidum, et postquam erit bene tritum, ponas in paraside ampla per totum, et dimitte desiccari ad umbram. Deinde claude eam in isto leuamento. Accipe picem grecam, masticem, uernicem, ceram et oleum, sed oleum parum ponatur prius in olla, et calefac eum. Et super oleum probice de uernice grossa, et super uernicem probice grecam VI. partem, et supra picem probice parum de mastice, supra masticem parum de cera. Et hec omnia bulliant simul. Et ante erunt bene liquefacta cola cum panno delino super unam scutellam in qua sit aqua frigida; et proba sic: Accipe unam guttam de eo, et probice in aquam, et ducas ipsam inter manus, et si retinet manus, adde ei parum de pice. Postea probice ipsum in aqua frigida sicut dixi. Et quando erit infrigidatum ut possis ducere inter manus, incorpora ipsum cum uena supradicta, ut totum leuamentum uideatur azolinum. Et duc inter manus tuas. Postea pone in scutella cum aqua calida ita ut coperiatur de aqua, et duc fortiter leuamentum uel cum baculo uel cum manibus donec uideas aquam azolinam. Postea colla eam per pannum subtile, et leuamentum remanebit sine azulo. Colaturam fac residere per diem et supernatantem aquam collige cum spongia. Et azolum desicca ad umbram, et repone, quia est perfectum.“

Nimm Lapislazuligestein.^[116] Und es soll mit soviel Wasser versetzt werden, dass es sich anfühlt wie nicht sehr nasser Schlamm. Doch zuvor soll das Lapislazuligestein gut zerrieben sein. Hernach zerreibe es auf Porphyr. Und nachdem es gut zerrieben sein wird, gib [es] im Ganzen in eine weite kleine Schüssel,^[117] und lass es im Schatten austrocknen. Dann bedecke es mit folgendem Ferment.^[118] Nimm Koloophonium, Mastix, Firnis, Wachs und Öl. Doch soll ein wenig Öl zuvor in den Topf gegeben werden, dann erhitze es. Und auf das Öl gib ein wenig dicken Firnis, und über den Firnis gib vom Kolophonium den 6. Teil, und über das Pech gib ein wenig Mastix, über den Mastix ein wenig Wachs. Und diese sollen alle zugleich aufkochen. Und bevor sie gut verflüssigt sein werden, seibe sie mit einem Leintuch über einer Schüssel, in der kaltes Wasser sein soll. Und wende es so an: Nimm einen Tropfen davon, und gib [ihn] in Wasser, und wenn die Hand anhaftet, füge ihm ein wenig Pech hinzu. Dann gib dies in kaltes Wasser, so wie ich es gesagt habe. Und wenn es abgekühlt sein wird, sodass du es in die Hand nehmen kannst, vermenge es mit dem oben genannten Gestein, so dass das ganze Ferment azurfarben aussieht. Und nimm es zwischen deine Hände. Hernach lege es so in die Schüssel mit heißem Wasser, dass es vom Wasser bedeckt wird, und rühr solange kräftig das Ferment entweder mit einem Stab oder mit den Händen, bis du siehst, dass das Wasser azurfarben ist. Hernach seibe es durch einen feinen Lappen, und das Ferment wird ohne den Azur bleiben. Las das Filtrat sich einen Tag lang absetzen und nimm das überbleibende Wasser mit einem Schwamm fort. Dann trockne den Azur im Schatten aus, und bewahre ihn auf, denn er ist vollkommen.

¹¹⁶ Das ‚azul/azum‘ (und ähnlich) sind Nebenformen von ‚azurium‘. Die ‚vena‘ ist eigentlich die Gesteins- oder Mineralader, hier metonymisch für Lapislazuli aus dem Bergwerk [vgl. MlatWB (Mittellateinisches Wörterbuch), 1967, Bd. 1, Sp. 1298].

¹¹⁷ Die ‚parasis‘ ist synonym für die kleine Dessertschüssel ‚paropsis‘ [vgl. Du CANGE 1845, Bd. 5, S. 86].

¹¹⁸ Mit ‚leuamentum‘ kann – neben dem bekannten ‚Linderungsmittel‘ – auch, hier wahrscheinlicher, ein ‚fermentum‘ (Hefe, Gärmittel; allgemein: Mittel, das etwas aus einer Sache herauszieht) gemeint sein [vgl. Du CANGE 1845, Bd. 4 S. 74].

„Si vis facere Azurium, accipe lapidem lazuli et tere subtilissime in mortario. Deinde mole ipsum super marmorem cum aqua ultima et completissima molitione. Hoc facto, permittite desiccari; et cum fuerit bene siccum, iterum tere et pulveriza. Deinde accipe colofoniam, et pone in patellam ferream quantitatem unam qua tibi visum fuerit, et cum pauco oleo illam liquefac; et ipsa liquefacta cola per pannum et mundifica bene; et fac ut cadat dum colatur in vas aque fere plenum. Postmodum cum baculo lingneo de aqua extrabe, et permittite exsiccari; et cum exsiccata fuerit, cum predicto pulvere incorpora bene, mediante baculo predicto. Deinde sic permittas per quindecim dies in umbra desiccari; et cum extrahere volueris, in bacino mediante aqua frigida et ductione materie cum baculo per bacinum poteris extrahere azurium. Ipso extracto et separato a colofonia, lava illud cum urina vel lexivia ter vel quater. Deinde permittite in umbra[m] desiccari, et ipso sicco usui reserva. Est enim optimum.“

Wenn Du Azur¹¹⁹⁾ machen willst, nimm Lapislazuli und zerreibe [ihn] auf das Allerfeinste im Mörser. Dann mahle diesen auf Marmor; mit Wasser das letzte und vollständigste Mahlen. Ist dies gemacht, lass ihn ganz trocknen. Und sobald er gut trocken sein wird, zerreibe ihn wiederum und pulverisiere ihn. Dann nimm' Kolophonium¹²⁰⁾ und gib in eine eiserne Pfanne eine Menge, wie du sie brauchst, und verflüssige sie mit ein wenig Öl. Und sobald es verflüssigt ist, seibe es durch ein Tuch und reinige es gut. Und mach', dass es, während es geseiht wird, in ein mit Wasser fast volles Gefäß tropft. Ziehe es hernach mit einem Holzstab aus dem Wasser, und lass es ganz trocknen. Und sobald es ganz getrocknet sein wird, vermenge es mithilfe des vorgenannten Stabes mit dem vorgenannten Pulver. Dann also las es für fünfzehn Tage im Schatten austrocknen. Und wenn du ihn herauslösen möchtest, wirst du in einem Becken¹²¹⁾ mit Hilfe von kaltem Wasser und durch Umrühren der Masse mit einem Stab (durch das Becken) den Azur herauslösen können. Ist jener gelöst und getrennt vom Kolophonium, wasche ihn drei oder vier Mal mit Urin oder Laugen.¹²²⁾ Dann lass ihn im Schatten austrocknen, und sobald dieser trocken ist, bewahre ihn für die Verwendung auf. Er ist nämlich der Beste.

¹¹⁹⁾ Das ‚azur‘ oder ‚azurium‘ steht als Pigment für den Farbton ‚Azur‘ beziehungsweise ‚Himmelsblau‘ [vgl. MlatWB 1967, Bd. 1, Sp. 1298].

¹²⁰⁾ Im Mittelalter ist das ‚colophonium‘ (Kiefernharz und dessen Pech) üblicherweise als ‚colophonia‘ weiblich [vgl. MlatWB 1999, Bd. 3, Sp. 887].

¹²¹⁾ Das ‚bacinum‘ oder ‚bacinium‘ (auch ‚bacinus‘ oder ‚bacina‘) bezeichnet im Mittelalter allgemein ein Becken oder eine Schüssel [vgl. MlatWB 1967, Bd. 1, Sp. 1307].

¹²²⁾ Das ‚lexivium‘ oder ‚lixivium‘ steht allgemein für ‚Lauge‘ [vgl. RULAND, S. 307].

„Azurum transmarinum hoc modo per pastillum
afinatur. Accipe masticem calapponum (?)
resinam cepum arietinum terram albam
virgineam, que dissolue in oleo lini calido uel
terebintino, quibus omnibus insimul bene
incorporatis, funde in aquam frigidam. Postea
pastillo indurato collige ipsum, reserua, donec
corpus fuerit. Cum autem ipso uti uolueris ipsum
molifica aqua tepida, post incorpora ipsum
azurio transmarino subtiliter trito, quod extrabe
mediante aqua calida, mouendo pastillum cum
baculo, post quam coloris etherei cola per
pannum lineum et aqua depurata ipsum effunde
et puluerem in funde patelle plumbee remanentem
collige et reserua.“

Ultramarin wird auf diese Weise aus einer
Pastille gelöst.^[123] / Nimm Mastix, Kolo-
phonium, Harz, Hammeltalg,^[124] unberührte
weiße Erde.^[125] Die löse auf in heißem Leinöl
oder Terpentin. Sobald diese alle zusammen gut
vermischt sind, gieß' [sie] in kaltes Wasser. Ist
hernach die Pastille hart geworden, nimm' diese
auf, verwahre sie solange, bis es eine feste Masse
sein wird. Wenn du diese nun benutzen möchtest,
weiße sie in lauwarmem Wasser auf, dann ver-
binde sie mit fein zerriebenem Ultramarin,
welches du mit Hilfe von heißem Wasser heraus-
löst, indem du die Pastille mit einem Stock
bewegst. Danach seihe das himmelblaue^[126]
[Wasser] durch ein Leintuch. Und, sobald das
Wasser abgegossen ist, gieße dieses aus, und
schütte das Pulver in eine bleierne Schale, das
Verbleibende sammle und bewahre es auf.

THOMPSON vermutete, dass die Extraktion „per pastillum“ in Arabien entwickelt wurde,¹²⁷ und DARMSTAEDTER schrieb das Rezept „de azulo faciendo“ des *Liber claritatis* dem im 8. Jahrhundert tätigen, arabischen Alchimisten GEBER¹²⁸ zu.¹²⁹ Das erfolgreiche Verfahren kam in Italien bereits im 14. Jahrhundert zur Anwendung¹³⁰ und liegt seit 1390 durch CENNINO CENNINI *Il libro del Arte* in italienischer Vulgare vor.¹³¹

Für das Pastillenverfahren wird pulverisierter Lapislazuli in eine thermoplastische Masse, die zumeist aus Harz, Wachs und Öl besteht, eingerührt und dann einige Tage unter Wasser aufbe-
wahrt. Anschließend wird die kittartige Substanz in Wasser oder Pottaschenlauge geknetet. Dabei trennen sich die blauen Bestandteile schneller und leichter aus der Pastille als die farblosen. Nach mehreren Wiederholungen entstehen Fraktionen mit abnehmender blauer Farbintensität und Korngröße, die in der Regel zu drei Farbqualitäten zusammengefasst werden.¹³² Nach LE BEGUE ist die erste Qualität ihr Gewicht in Gold wert, die Zweite ihr Gewicht in Silber und die Dritte sei

¹²³ Das Verb ‚af[fi]nare‘ hier in der Bedeutung von ‚purgare‘ (‚auslösen/leutern‘) gebraucht [vgl. MlatWB 1967, Bd. 1, Sp. 359].

¹²⁴ Das mittellateinische ‚cepum/sebum‘ (oder ähnlich) rührt her vom klassischen ‚sebum‘ [vgl. BLAISE, S. 167; GESNER 1749, Bd. 4, Sp. 425].

¹²⁵ Die ‚terra alba‘ als ‚Tonerde‘ (Aluminiumsilicat) wird jedoch in alchemischen Rezeptbüchern auch als gleichbedeutend mit der ‚creta alba‘ (weiße Kreide/Calciumcarbonat) geführt [vgl. ERNSTING 1741, Bd. 2, S. 295 und ERNSTING 1741, Bd. 1, S. 269].

¹²⁶ Der ‚color aethereus‘ (von ‚aether‘ – ‚Himmel‘) entspricht dem ‚caeruleus‘ (von ‚caelum‘ – ebenso ‚Himmel‘) als ‚Himmelblau‘ [vgl. MlatWB 1967, Bd. 1, Sp. 342].

¹²⁷ Vgl. THOMPSON 1935, S. 459 und THOMPSON/HAMILTON 1933, S. 38 f.

¹²⁸ Der unter dem lat. Namen bekannte Alchimist GEBER, eigentlich ABŪ MŪSĀ DŠCHĀBIR IBN HAYYĀN, soll in der zweiten Hälfte des 8. Jh. gewirkt haben [vgl. SEZGIN 1964 S. 256 f].

¹²⁹ Vgl. DARMSTAEDTER 1928, S. 79: „Die hier in Kapitel 21 vorliegenden Vorschriften dürften die frühesten Ultramarin-Rezepte sein, die bisher bekannt wurden.“

¹³⁰ Vgl. THOMPSON 1956, S. 147.

¹³¹ CENNINO CENNINI, *Il libro del arte*, Kap. 62: Von der Natur und Bereitung des Azzurro oltramarino [Ed. ILG 1871, S. 37 f.]; s. auch DENNINGER 1964, S. 2–5.

¹³² Vgl. PLESTERS 1966, S. 63; KURELLA/STRAUSS 1983, S. 39.

gut für Grundierungen.¹³³ Der in der Pastille verbleibende Rest kann durch Verseifung mit Lauge zurückgewonnen werden. Er besteht überwiegend aus farblosen Mineralien, hat eine helle, grau-blaue Farbigkeit und wird als „Ultramarinasche“ bezeichnet.¹³⁴

Das schnellere Auswaschen von Lasurit aus dem Mineralgemenge der Pastille wird mit seiner Hydrophilität begründet.¹³⁵ Lasurit ist aufgrund des alumosilicatischen Kristallgitters in der Lage, Wassermoleküle zu adsorbieren.¹³⁶ Dies führt zu einer guten Benetzung der Oberflächen und die zeolithischen Partikel können während des Knetprozesses im Wasser leicht ausgeschwemmt werden.¹³⁷ Das gleichzeitige Ausschwemmen farbloser Teilchen lässt sich allerdings nie vollständig unterbinden, zumal auch einige der farblosen Begleitminerale wie Häüyne oder Nosean über vergleichbare Oberflächeneigenschaften verfügen. Dennoch kann in den ersten Fraktionen ein deutlich erhöhter Anteil blauer Partikel mikroskopisch nachgewiesen werden.¹³⁸

FUCHS und OLTROGGE bezweifeln jedoch den Reinigungseffekt durch Separation und schreiben die Farbvertiefung einer stark lichtbrechenden Bindemittelschicht zu, die die Partikel durch das Kneten in der Wachs-Harz-Masse erhalten sollen.¹³⁹

Die Methode erfuhr im Laufe der Jahrhunderte unwesentliche Veränderungen in Bezug auf die Menge und Art der Bindemittel sowie Auswaschtechniken.¹⁴⁰ Auch die vermutlich jüngste und patentrechtlich geschützte Entwicklung aus dem Jahr 2001 basiert auf dem Pastillenprinzip. Das „*Verfahren zur Gewinnung von hochreinem Lasurit*“ sieht vor, pulverisierten Lapislazuli in ein Gemisch aus Tallöl, Tallharz, Teelichtwachs aus Paraffin und Stearin sowie Kolophonium und Palmitinsäure zu geben. Die Extraktion des Lasurits erfolgt allerdings nicht mehr durch Kneten der Mischung unter Wasser, sondern rein mechanisch auf einem Rütteltisch mit Sieb unter Zugabe von erwärmter Pottaschenlauge.¹⁴¹

¹³³ LE BEGUE Nr. 349: „*Le premier vault son poiz dor, le second son pois dargent, et le tiers est bon pour faire assiete.*“ [Ed. MERRIFIELD 1999, S. 318].

¹³⁴ Mit dem Zusatz „Asche“ werden gemeinhin ins Graue gehende, geringe Farbqualitäten bezeichnet. PALOMINO führt „*Ultramarino y sus cenizas*“ (Ultramarin und seine Asche) als Farbe für die Ölmalerei auf [vgl. BERGER 1901, S. 86]. Auch RUBENS bemerkt: „*Ultramarinaschen eignen sich vortreflich um Fernen zu vollenden.*“ [Nach BERGER 1901, S. 333]. GOETHE schätzte auf seiner Reise in die Schweiz im Jahr 1797 die Himmelsfarbe nach Ultramarin: „*Ein Nebel überzog den Himmel und die Gipfel der Berge; nur ein wenig blauer Himmel sah durch. Da wir kein Kyanometer* [Anm. Gerät zur Bestimmung der Himmelsfarbe] *bei uns hatten, so schätzten wir die Erscheinung nach Ultramarin. Die Gegenwärtige ward nur für die Ultramarinasche gehalten.*“ [GOETHE, J. W. VON: *Aus einer Reise durch die Schweiz*, in: KURZ, HEINRICH (Hrsg.): *Goethes Werke*, Leipzig und Wien 1868, S. 118].

¹³⁵ Vgl. KURELLA/STRAUSS 1983, S. 39; WALLERT 1991, S. 17.

¹³⁶ Vgl. ROLAND/KLEINSCHMIT 2005, S. 6.

¹³⁷ Ob es zu den von WALLERT beschriebenen, reversiblen Ionenaustauschprozessen zwischen dem Mineral und der umgebenden Flüssigkeit kommt, ist fraglich [WALLERT 1991, S. 17].

¹³⁸ Siehe Kap. zur Herstellung von Ultramarin.

¹³⁹ Vgl. FUCHS/OLTROGGE 1990, S. 108 f.

¹⁴⁰ Vgl. PLESTERS 1966, S. 64: „*The traditional mode of extraction was carried out virtually unchanged into the present century.*“

¹⁴¹ KUNZMANN, THOMAS; KUNY, STEFAN: *Verfahren zur Gewinnung von hochreinem Lasurit*, Patentschrift 2001, Deutsches Patentamt, Nr. DE 199 45 456 C2.

2.2.3 Schönung und Verschnitt von Ultramarin

In den Rezeptbüchern finden sich Anweisungen, die Farbigekeit der Ultramarine durch eine Zugabe von anderen Farbmitteln zu verbessern. Nach KURELLA und STRAUSS wurden vor allem rote Pflanzenlacke zugemischt.¹⁴² So finden sich in den Rezepten Brasilholz¹⁴³, Scharlachbeeren¹⁴⁴ oder Drachenblut¹⁴⁵. Die Zugabe roter Farbmittel soll nach BRACHERT den ohnehin etwas rötlichen Stich des Ultramarins gegenüber dem Azurit noch verstärken.¹⁴⁶ Laut CENNINI ist wie folgt zu verfahren:

„Und merke: wäre der genannte *Lapis lazari* nicht so vollkommen gewesen, oder wenn der *Azur* nach dem Reiben nicht durch seinen starken Ton entsprochen hätte, dann rathe ich dir, ihm ein wenig Farbe beizugeben. Nimm ein bischen gestossene Scharlachbeeren und etwas *Verzino* [Anm. Brasilholz], koche es zusammen, aber der *Verzino* muss mit dem Reibeisen oder mit Glas gerieben sein; koche dann alles Zusammen mit ein wenig Lauge und ein wenig Steinalaun. Und sobald sie kochen, so das du eine schöne Zinnoberfarbe gewahr wirst, bevor du den *Azur* aus dem Gefässe genommen (aber gut trocken von Lauge), so gib etwas von jenen Scharlachbeeren und *Verzino* dazu.“¹⁴⁷

KULKE berichtet, dass in Afghanistan heutzutage schwachfarbige Lapislazuli-Stücke mit blauen Farbmitteln geschönt werden.¹⁴⁸ Ein afghanischer Händler auf der Mineralienmesse in München im Jahr 2004 bestätigte diese Praxis. Gelegentlich würden Stücke von geringer Qualität mit Indigo gefärbt.¹⁴⁹ Die Literatur warnt vor verschnittenen Sorten.¹⁵⁰ So weiß FERNBACH: „*Der ächte und der nachgemachte Ultramarin werden (...) im Handel mit Bergblau, Indig, Smalte und Kobaltblau verfälscht.*“¹⁵¹

Verschnittene oder geschönte Sorten sind jedoch relativ leicht durch das Glühen des Pulvers zu identifizieren. Hierdurch verbrennen organische Beimengungen wie etwa Indigo oder Farblacke, Azurit und Preußisch Blau zersetzen sich und Smalte schmilzt bei Rotglut. Lediglich das ab 1802 verbreitete Kobaltblau ist durch die Glühprobe nicht zu unterscheiden, da es wie Ultramarin eine hohe Temperaturstabilität besitzt. Die Glühprobe wird bereits im Heraclius MS beschrieben und findet sich in vielen weiteren Traktaten.¹⁵² Da Smalte und Kobaltblau im Gegensatz zum Ultramarin eine hohe Säurestabilität besitzen, lassen sie sich durch Beträufeln mit Säure unterscheiden.¹⁵³

¹⁴² Vgl. KURELLA/STRAUSS 1983, S. 40.

¹⁴³ Vgl. Bologneser MS, Nr. 3, [Ed. MERRIFIELD 1999, S. 344]; CENNINO CENNINI, *Il libro del arte*, Kap. 62: „Verzino“ [Ed. ILG 1871, S. 39]; Paris MS latin 6749^b, *Tractatus Qualiter Quilibet Artificialis Color Feiri Possit*, Nr. 4, [Ed. THOMPSON 1935, S. 460]; DE MAYERNE MS, Nr. 151 [Ed. BISCHOFF 2004, S. 63].

¹⁴⁴ CENNINO CENNINI, *Il libro del arte*, Kap. 62, [Ed. ILG 1871, S. 39];

¹⁴⁵ DE MAYERNE MS, Nr. 151 [Ed. BISCHOFF 2004, S. 61].

¹⁴⁶ Vgl. BRACHERT 2001, S. 151.

¹⁴⁷ CENNINO CENNINI, *Il libro del arte*, Kap. 62: *Von der Natur und Bereitung des Azzurro ultramarino* [Ed. ILG 1871, S. 39].

¹⁴⁸ KULKE 1976a, S. 43.

¹⁴⁹ Mündliche Mitteilung von MOHSEN YARZADEH., *Lapis Gems Lapidary LDT*.

¹⁵⁰ Vgl. KRÜNTZ 1847, Bd. 193, S. 589, Stichwort: Ultramarin

¹⁵¹ FERNBACH 1843, S. 125.

¹⁵² Heraclius, III. Buch, Nr. 51 [Ed. ILG 1873, S. 81]; Die Prüfung durch Glühen wird auch beschrieben: Bologneser MS, Nr. 1, 24, 27 [Ed. MERRIFIELD 1999, Bd. II, S. 340 f., 374 f., S. 384]; GIAN BATISTA VOLPATOS *Modo da tener nel dipinger* von 1635 [Ed. MERRIFIELD 1999, Bd. II, S. 744]; Laut BRACHERT 2001 finden sich weitere Erwähnungen der Glühprobe im *Codex Clm. 20174* der Bayerischen Staatsbibliothek und bei LE BEGUE, Nr. 350. Letztere beschreibt allerdings ein Heilmittel für Pferde „*when a horse has bad and toubled eyes*“ [vgl. Ed. MERRIFIELD 1999, S. 318].

¹⁵³ Vgl. SCHMIDT 1847, S. 158.

2.3 Zur Verwendung von Lapislazuli und Ultramarin

Die bisher ältesten bekannten Fundstücke von Lapislazuli stammen aus der späten Ubaid-Periode (ab etwa 4000 v. Chr.) von den archäologischen Stätten in *Eridu*, *Tell Arpachiyah* und *Tepe Gawra* im Irak. Hier fanden sich Ketten sowie Stücke in Scheiben- und Zylinderform aus Lapislazuli.¹⁵⁴ Zahlreiche weitere Funde in Vorderasien belegen eine häufige Verwendung des Gesteins für kultische Zwecke und als Schmuck.¹⁵⁵ Auch in Ägypten ist die Verarbeitung von Lapislazuli als Schmuckstein seit vordynastischer Zeit gesichert.¹⁵⁶ „Der Lapislazuli erlangte besonders durch mythologische Vorstellungen eine Sonderstellung, da das mit goldglänzenden Pyritkristallen durchsetzte tiefblaue, weiß geaderte Mineral den sternreichen Himmelsraum symbolisierte.“¹⁵⁷ Geschätzt war Lapislazuli ferner als Farbstein für dekorative Einlegearbeiten wie Mosaik und Inkrustationen, aber auch Gemmen, Amulette, Pektoreale oder kleinere Gefäße wurden daraus gefertigt.¹⁵⁸

Obwohl antike Schriftsteller wie THEOPHRAST und PLINIUS den Lapislazuli beschreiben, fehlt ein Nachweis für die Verwendung von Ultramarin als Pigment in vorchristlicher Zeit.¹⁵⁹ Angeblich brachte Thutmosis III. (1486–1425 v. Chr.) Lasursteine seltener Größe sowie zerkleinertes, gepulvertes Material von seinen Kriegszügen aus Mesopotamien mit.¹⁶⁰ Im Thebener Schatzhaus Ramses III. (1221–1156 v. Chr.) zeigen Darstellungen möglicher Weise Lasursteinbrocken und einen Beutel, der einer Inschrift nach gestoßenen Lasurstein enthalten soll.¹⁶¹ Ferner soll ein Kilogramm des gepulverten Steins im Palast Sargons II. in Chorsabad, Assyrien (8. Jh. v. Chr.), gefunden worden sein.¹⁶² Die häufig erwähnte Nutzung von gepulvertem Lapislazuli als Relief-farbe in Ägypten ist umstritten und bisher nicht belegt.¹⁶³ Nach SCHMAUDERER sei Lapislazulipulver dagegen in Babylonien als Relieffarbe genutzt worden.¹⁶⁴

Die ältesten Nachweise für die Verwendung von Lapislazuli als Pigment stammen von Wandmalereien und polychromen Skulpturen der *nördlichen Wei* Dynastie¹⁶⁵ in China (386–535 n. Chr.) sowie von den Wandmalereien der Höhlentempel in *Bamiyan*, Afghanistan¹⁶⁶ und *Kizil*, Turkestan¹⁶⁷ aus dem 6./7. Jahrhundert. Die frühen Beispiele befinden sich in geographischer Nähe zu den bedeutenden Lapislazuli-Lagerstätten in Badakshan. Weitere frühe Beispiele für das Vorkommen von Ultramarin sind chinesische Malereien aus dem 10./11. Jahrhundert. So

¹⁵⁴ Vgl. VON ROSEN 1990, S. 21 f. VON ROSEN gibt eine Übersicht der frühen Fundstellen im vorderasiatischen Raum.

¹⁵⁵ Vgl. SCHMAUDERER 1969a, S. 147.

¹⁵⁶ Vgl. ASTON/HARRELL/SHAW 2000, S. 39.

¹⁵⁷ SCHMAUDERER 1969a, S. 147.

¹⁵⁸ Vgl. GETTENS 1950, S. 345; SCHMAUDERER 1969a, S. 148 f.; VON ROSEN 1990, S. 22.

¹⁵⁹ Vgl. THEOPHRASTUS: *De lapidibus*, V, §31; VIII, §55 [Ed. EICHHOLZ 1965, S. 69, 79]; PLINIUS: *Historia naturalis*, Buch 37, Kap. 38, §119 [Ed. KÖNIG 1994]; KÜHN 1974, Sp. 34.

¹⁶⁰ Vgl. LEPSIUS 1872.

¹⁶¹ Vgl. DUEMICHEN 1869, Tafel 32; PARTINGTON 1935, S. 47, 293f.

¹⁶² Vgl. LUCAS 1948, S. 395; KNOEPFLI/EMMENEGGER 1988, S. 48.

¹⁶³ Vgl. KNOEPFLI/EMMENEGGER 1988, S. 48; ASTON/HARRELL/SHAW 2000, S. 39.

¹⁶⁴ Vgl. SCHMAUDERER 1969a, S. 148; LUCAS 1948, S. 395.

¹⁶⁵ Vgl. WANG 2009, S. 396. Artikel in chinesischer Sprache mit englischer Zusammenfassung.

¹⁶⁶ Vgl. GETTENS 1937–1938a, S. 186.

¹⁶⁷ Vgl. GETTENS 1937–1938b, S. 281. Laut GETTENS stammen die Malereien in *Kizil* aus dem 5–8 Jh., KNOEPFLI und EMMENEGGER geben hierfür das 6./7. Jahrhundert an [KNOEPFLI/EMMENEGGER 1988, S. 48].

erwähnt PLESTERS zwei chinesische Seidenmalereien aus *Dun-huang* in der westlichen *Kansu*-Provinz.¹⁶⁸ In Indien wurde Lapislazuli an Wandmalereien des *Brihadisvara* Tempels in Tanjore (11.–12. Jh.) in großen Mengen entdeckt.¹⁶⁹

Die Nutzung von Ultramarin als Pigment im europäischen Kulturkreis beginnt vermutlich mit der frühmittelalterlichen Buchmalerei. So wurde das Blau bereits in byzantinischen Büchern des 7. Jahrhunderts nachgewiesen.¹⁷⁰ Eine systematische Untersuchung der Farbmittel von sieben angelsächsischen Manuskripten des 8.–11. Jahrhunderts durch BROWN und CLARK belegen die Verwendung von Ultramarin ab dem Jahr 920.¹⁷¹ GAETANI et al. wiesen Ultramarin an Wandmalereien in *San Saba* zu Rom nach. Diese stammen aus der ersten Hälfte des 8. Jahrhunderts und geben einen weiteren Beleg für die frühe Nutzung von Lapislazuli als Pigment in der abendländischen Kunst.¹⁷²

Die früheste schriftliche Erwähnung nördlich der Alpen steht in Zusammenhang mit dem Bau der 992 geweihten Benediktinerkirche *Petershausen* bei Konstanz, wo Ultramarin für die Wandgemälde und die Blaufärbung der Holzdecke gebraucht wurde.¹⁷³ Nachgewiesen wurde Ultramarin auf einem Fresko aus der Zeit nach 1130 in der romanischen *Sigwardskirche* in Idensen bei Hannover,¹⁷⁴ sowie an der Decke von *St. Michael* in Hildesheim um 1200.¹⁷⁵ Auch die Untersuchung des *Losinga-Zyklus* in der Kathedrale der *Heiligen und Ungeteilten Dreifaltigkeit* in Norwich, England, die auf das Ende des 12. Jahrhunderts datiert werden, ergab als Blaupigment Ultramarin.¹⁷⁶ Zahlreiche Vorkommen an Wandmalereien finden sich auch in den südlich orientierten Alpengebieten. Dabei ist die Klosterkirche *St. Johann* zu *Müstair*, Graubünden, hervorzuheben, wo MAIRINGER bei den um 800 datierten karolingischen Fresken Ultramarin auf einer Untermalung aus Ägyptischblau nachwies.¹⁷⁷ Die romanischen Wandmalereien in der Kapelle von *Berzé-la-Ville* im Burgund weisen ebenfalls Ultramarin auf.¹⁷⁸ Auch in der Fassmalerei wurde Ultramarin genutzt. Erwähnenswert sind die Nachweise am farbig gefassten *Freudenstädter Leseputz* von 1150,¹⁷⁹ und dem hölzernen Kruzifix in der *Hemse Kirka* auf Gotland, datiert um 1170/90.¹⁸⁰

Nach THIEME sind bereits die frühesten bekannten dalmatinischen Tafelbilder mit Ultramarin ausgeführt, wie beispielsweise die *Muttergottes aus der Kirche des Hl. Simon* und die *Muttergottes aus der Kathedrale von Zadar* aus dem 13. Jahrhundert. THIEME identifizierte das blaue Farbmittel auch auf

¹⁶⁸ Vgl. PLESTERS 1993, S. 53.

¹⁶⁹ Vgl. PLESTERS 1993, S. 53; KÜHN 1974, Sp. 34.

¹⁷⁰ Vgl. BALL 2005, S. 880.

¹⁷¹ Vgl. BROWN/CLARK 2004, S. 181. Für die systematische Bestimmung von Pigmenten wurden Buchmalereien aus der Zeit von 700–1100 ausgewählt.

¹⁷² Vgl. GAETANI/SANTAMARIA/SECCARONI 2004, S. 13–22.

¹⁷³ Vgl. KNOEPFLI/EMMENEGGER 1988, S. 48.

¹⁷⁴ Vgl. GEILMANN 1938, S. 71 f.

¹⁷⁵ Vgl. DENNINGER 1969, S. 93.

¹⁷⁶ Vgl. HOWARD/GASOL 1996, S. 12–24.

¹⁷⁷ Zitiert nach KNOEPFLI und EMMENEGGER 1984, S. 48, 171–173. Die Autoren nennen weitere Wandmalereien mit Ultramarinbefund aus dem 11.–13. Jahrhundert [siehe KNOEPFLI/EMMENEGGER 1988, S. 48].

¹⁷⁸ Vgl. FROMENT/COUPRY/ROLLIER-HANSELMANN 2002.

¹⁷⁹ Vgl. RICHTER 1988, S. 173.

¹⁸⁰ Vgl. PLAHTER/PLAHTER 1972, S. 131–138.

dem um 1270 entstandenen *Tafelbild von Trogir*. Das vermutlich als Altarbild verwendete Gemälde zeigt in der Darstellung der Muttergottes einen komplexen Farbschichtaufbau aus Azurit, rotem Farblack und Ultramarin.¹⁸¹

In der italienischen Tafelmalerei ist Ultramarin seit Mitte des 13. Jahrhunderts nachgewiesen. So wurde das kostbare Blau bei der *Madonna mit Kind* von 1262 des Meisters von San Bernardino gefunden. Am *Dossale di Meliore di Jacobo* in San Leolino in Panzano, 1260/80 bildet Ultramarin die Schlusslasur über einem Grundton aus Indigo und Bleiweiß.¹⁸²

Ab dem 14. Jahrhundert ist Ultramarin an italienischen Staffeleibildern häufig anzutreffen. HOENIGER berichtet von einer üppigen Verwendung in sienesischer Tafelmalerei bei Duccio, Guido da Siena und Simone Martini.¹⁸³ Nach MARTIN und BERGEON, die in früher italienischer Tafelmalerei auch häufig Azurit anstatt Ultramarin fanden, lassen sich innerhalb Italiens keine regionalen Vorlieben oder maltechnische Regeln für die Wahl des Blaupigments ableiten.¹⁸⁴

Auch außerhalb Italiens finden sich Belege für eine frühe Verwendung von Ultramarin in der Tafelmalerei. So zeigen das Fragment eines norwegischen Tafelbilds von 1260/1280 und norwegische Antependien aus der Zeit von 1260 bis 1300 den Gebrauch von Ultramarin in Skandinavien.¹⁸⁵ Am *Wilton Diptychon*, in England, möglicherweise von einem französischen Meister, um das Jahr 1395 gemalt, sind der Mantel Marias und die leuchtend blauen Gewänder der Engel mit Ultramarin ausgeführt.¹⁸⁶

Grundsätzlich wurde das kostbare Pigment in allen Kunstzentren Europas verwendet, jedoch mit regionalen und temporären Einschränkungen. Nach PLESTERS wurde in der frühen niederländischen und der deutschen Schule Azurit dem Ultramarin vorgezogen.¹⁸⁷ BURMESTER und KREKEL bestätigen, dass auf Gemälden deutscher Provenienz aus dem Zeitraum zwischen 1450 und 1550 nahezu ausschließlich Azurit als alleiniges Blaupigment verwendet wurde.¹⁸⁸ Zu den wenigen Ausnahmen gehören vereinzelte Gemälde von Albrecht Dürer, Jakob Elsner, Stefan Lochner und einem Tiroler Meister, bei denen vereinzelt Ultramarin nachgewiesen wurden.¹⁸⁹ Für die frühe niederländische Malerei belegen jüngere Forschungen dagegen einen vermehrten Gebrauch von Ultramarin. Hier ist es, oft als Lasur über dem Azurit, in Werken von Jan van Eyck, Dierc Bouts, Juan de Flandres, Hans Memling, Quinten Massys, Gerard David, Rogier van der Weyden oder Justus van Ghent nachgewiesen.¹⁹⁰

¹⁸¹ Vgl. THIEME 2007, S. 102–104, 117.

¹⁸² Vgl. BELLUCCI et al. 1990, S. 201–204.

¹⁸³ Vgl. HOENIGER 1991, S. 119; BOMFORD/DUNKERTON 1989, S. 71f.

¹⁸⁴ Vgl. MARTIN/BERGEON 1996, S. 86–88.

¹⁸⁵ Vgl. PLAHTER/PLAHTER 1972, S. 131–138.

¹⁸⁶ Vgl. ROY 1997, S. 126.

¹⁸⁷ Vgl. PLESTERS 1993, S. 40.

¹⁸⁸ Vgl. BURMESTER/KREKEL 1998a, S. 103.

¹⁸⁹ Nach BURMESTER und KREKEL konnte Ultramarin auf Jacob Elsners *Bildnistryptischbon des Conrad Imhof*, 1500, aus dem Bayerischen Nationalmuseum sowie auf mehreren Tafeln Dürers (*Vier Apostel* und *Selbstmord der Lucretia* aus der Alten Pinakothek München, *Madonna mit Kind* und *Salvator Mundi* aus dem Metropolitan Museum of Art, New York) nachgewiesen werden [vgl. BURMESTER/KREKEL 1998b, S. 75]; Auch auf der *Rosenkranzmadonna* aus der Nationalgalerie Prag ist „Ultramarin in erheblichen Mengen“ vorhanden [vgl. KOTKOVÁ 2002, S. 4]. SPRING wies bei Stefan Lochners *bl. Matthäus* und der *Maria Himmelfahrt* eines Tiroler Meisters, beide National Gallery London, Ultramarin nach [vgl. SPRING 2007, S. 138].

¹⁹⁰ Vgl. COREMANS/GETTENS/THISSEN 1952, S. 28; COREMANS 1954, S. 150; ASPEREN DE BOER 1974, S. 239; CAMPBELL/FOISTER/ROY 1997, S. 34–35.

Ab dem 16. Jahrhundert sind die Belege für Ultramarin zahlreich. PLESTERS gibt eine umfangreiche Liste mit Nachweisen, darunter Gemälde aus Italien, Spanien, Frankreich, Flamen und den Niederlanden.¹⁹¹ Auch DE WILD, der die Farbmittel flämischer und niederländischer Gemälde von 1430–1850 untersuchte, fand häufig Ultramarin als Blaupigment.¹⁹²

Infolge des neu aufgekommenen Preußisch Blau geht die Verwendung von natürlichem Ultramarin vom 2. Viertel des 18. Jahrhunderts an langsam zurück, doch wird es bis ins 19. Jahrhundert noch in geringem Masse genutzt.¹⁹³ So bemerkt FRIEDRICH NICOLAI 1775: „Das Ultramarin daraus zu breiten [Anm. aus dem Lasurstein] siebt der Verfasser für eine unnütze und ermüdende Arbeit an, da man diese Farbe in dem Berlinerblau leichter erhalten kann.“¹⁹⁴

2.4 Zur Symbolik der Farbe Blau

Die Farbe Blau steht in erster Linie als eines der vier Elemente für Luft und Himmel und galt bereits in der griechischen Kunst als Attribut für die Himmelsgottheiten Zeus und Hera. Als Farbe der Transzendenz bietet das sichtbare Blau des Himmels auch eine Verbindung zu Gott.¹⁹⁵

In der Farbsymbolik der christlichen Kunst existiert keine allgemeine Verbindlichkeit, doch wurde aufgrund mehrerer Bibelstellen die Farbe Blau dem Pantokrator, Herrscher über Mensch und Kosmos, zugeschrieben. Blau und Rot ersetzen bereits in Byzanz die Königsfarbe Purpur, worin die Verwendung von Blau als Herrschaftszeichen begründet liegt.¹⁹⁶ Die blaue Farbe weist über ihren christlichen Symbolwert hinaus auf den weltlichen Herrschaftsanspruch hin.¹⁹⁷

In der Malerei des frühen Mittelalters ist Ultramarin den ranghöchsten Heiligen vorbehalten. Doch wurden der himmelsgleichen Farbe auch moralische Werte zugeschrieben. Vor allem im Marienkult diente diese Auslegung der Hervorhebung der jungfräulichen Tugenden,¹⁹⁸ sodass Blau und Rot für die Gewänder Mariens bis in die Barockzeit die bevorzugten Farben blieben.¹⁹⁹

Das dunkle Blau galt aufgrund seiner Nähe zum Schwarz auch als Farbe der Trauer und des Todes, aber es konnte auch für das Dämonische und Böse stehen.²⁰⁰

2.5 Künstliches Ultramarin

Die oft zitierte Meinung, GOETHE habe bereits 1787 blaue Ablagerungen in Kalköfen als künstlichen Lasurstein interpretiert, ist nicht korrekt. Tatsächlich notierte er am Freitag, den 13. April 1787 nach dem Besuch eines Steinschleifers in Palermo:

¹⁹¹ Vgl. PLESTERS 1993, S. 53 f.

¹⁹² Vgl. De Wild 1928.

¹⁹³ Vgl. KÜHN 1984, S. 36; BRACHERT 2001, S. 151.

¹⁹⁴ NICOLAI 1775, S. 511.

¹⁹⁵ Vgl. BENDER 1990, S. 87; KIRSCHBAUM/BANDMANN et al. 1994, Bd. II, S. 10, Stichwort: Farbsymbolik.

¹⁹⁶ Vgl. KIRSCHBAUM/BANDMANN et al. 1994, Bd. II, S. 10, Stichwort: Farbsymbolik.

¹⁹⁷ Vgl. BENDER 1990, S. 103.

¹⁹⁸ Vgl. BENDER 1990, S. 97.

¹⁹⁹ Vgl. SACHS/BADSTÜBNER/NEUMANN 1980, S. 130–131.

²⁰⁰ Vgl. SCHUTH 1995, S. 126.

„Doch wissen sie außer diesen beiden sich noch viel mit einem Material, einem Feuerzeugnis ihrer Kalköfen. In diesen findet sich nach dem Brande eine Art Glasfluss, welcher von der hellsten blauen Farbe zur dunkelsten, ja zur schwärzesten übergeht. Diese Klumpen werden wie anderes Gestein in dünne Tafeln geschnitten, nach der Höhe ihrer Farbe und Reinheit geschätzt und anstatt Lapislazuli beim Furnieren von Altären, Grabmälern und andern kirchlichen Verzierungen mit Glück angewendet.“²⁰¹

GOETHE erwähnte lediglich, dass die blauen Glasflüsse anstelle von Lapislazuli für Einlegearbeiten verwendet werden. Nur wenige Jahre später, 1814, ließ TASSAËRT blaue Ablagerungen aus Soda-Öfen einer Glasmanufaktur in Saint Gobin beim Chemiker LOUIS-NICOLAS VAUQUELIN untersuchen. Der befand, dass die chemische Zusammensetzung der blauen Masse große Ähnlichkeit mit dem Lapislazuli aufzeige.²⁰² Nachdem die *Société Encouragement pour l'Industrie National* zu Paris den Hinweis auf die mögliche Existenz einer künstlichen Ultramarinform bekam, setzte sie 1824 ein Preisgeld von 6000 Franc für die Entdeckung eines Verfahrens zur künstlichen Herstellung aus. Der Preis 1828 wurde JEAN BAPTISTE GUIMET zugesprochen. GUIMET berichtete 1828 in den *Annales de Chimie et physique*, dass es ihm bereits im Frühjahr 1826 gelang, Ultramarin herzustellen.²⁰³ Seine Produkte seien schon im Juli 1827 an mehrere etablierte Maler ausgeliefert worden, darunter Ingres, der damit auch die Plafonds im Musée Charles X.²⁰⁴ bemalte. SCHMIDT berichtet 1847, dass GUIMET, der sein Herstellungsverfahren geheim hält, künstliches Ultramarin für 25 Francs pro Unze in Paris bei *Tardy et Blanchet* verkauft.²⁰⁵

Nach GUIMET gelang es im Jahr 1828 CHRISTIAN GOTTLOB GMELIN in Tübingen und FRIEDRICH AUGUST KÖTTIG in Meissen, Verfahren zur künstlichen Herstellung von Ultramarin zu entwickeln.²⁰⁶ KÖTTIG, Vorstand des Laboratoriums der königlichen Porzellan-Manufaktur zu Meissen, eröffnete dort 1829 die Lasursteinblaufarbenfabrik und begann mit der Produktion von Ultramarin.²⁰⁷ In den Folgejahren wurden zahlreiche Produktionsstätten begründet, darunter die bedeutende, 1834 in Wermelskirchen von CARL LEVERKUS errichtete, Ultramarin-Fabrik. 1878 existieren europaweit bereits 32 Betriebe, davon 23 in Deutschland.²⁰⁸

Eine technische Beschreibung der gegenwärtigen industriellen Produktion von Ultramarin-pigmenten geben KITTEL/SPILLE 2003 und BUXBAUM et al. 2003.²⁰⁹ Ausgangsrohstoffe sind im Wesentlichen Kaolin, Feldspat, Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Schwefel und Reduktionsmittel wie Öl, Pech oder Kohle. Zunächst wird das Kaolin bei einer Temperatur von etwa 700 °C calciniert und anschließend mit den weiteren Rohstoffen homogen vermahlen. Zum eigentlichen Brand werden die Öfen langsam, über einen Zeitraum von ca. 80 Stunden, auf 750–800 °C aufgeheizt, wobei eine reduzierende Brandatmosphäre notwendig ist. Hierbei wandelt sich das Kristallgitter des Kaolins zum Sodalithgitter um, gleichzeitig erfolgt der Einschluss von Natrium- und Polysulfid-Ionen in die Gitterhöhlen. Nach dem Abkühlen auf 500–400 °C schließt sich eine

²⁰¹ GOETHE, JOHANN WOLFGANG VON: *Italienische Reise*, Band 1, [Ed. Project Gutenberg, <www.gutenberg.org>].

²⁰² Vgl. VAUQUELIN 1814, S. 88.

²⁰³ Vgl. GUIMET 1828, S. 414.

²⁰⁴ Das Musée Charles X. befindet sich seit 1827 im Südflügel des Louvre und beherbergt die Ägyptische Sammlung.

²⁰⁵ Vgl. SCHMIDT 1847, S. 155 f., *Tardy et Blanchet, rue du Cimetière St. Nicolas Nro. 7 près la rue St. Martin*, Paris.

²⁰⁶ GMELIN 1828a; GMELIN 1828b; KÖTTIG veröffentlichte sein Verfahren nicht [vgl. HEINTZE 1891, S. 98 f.].

²⁰⁷ Vgl. HEINTZE 1891, S. 100.

²⁰⁸ Vgl. KITTEL 1960, S. 220. Die Zahl der Ultramarin-Fabriken reduzierte sich ab 1890 erheblich. Zur Geschichte der Ultramarinproduktion s. auch SCHMAUDERER 1969, S. 127–154.

²⁰⁹ Vgl. KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 126–127; BUXBAUM et al. 2009, S. 31–32.

kontrollierte Oxidation an, bei der überschüssiger Schwefel zu Schwefeldioxid umwandelt und die farbgebenden Polysulfidradikale gebildet werden. Die Öfen kühlen etwa 20 Tage lang herunter, bevor das sogenannte Rohultramarin herausgebrochen und auf ca. 0,1–10 µm Teilchengröße vermahlen werden kann. Die Pulver müssen gewaschen werden, um Restsalze und Schwefelverbindungen zu entfernen.

Durch Variation der Basisrezeptur und der Brandführung lassen sich rot- oder grünstichiges Ultramarinblau oder Ultramaringrün herstellen. Für die Gewinnung von Ultramarinviolett oder Ultramarinrot muss das Rohblau in einem weiteren Arbeitsschritt mit Ammoniumchlorid oder Chlorwasserstoff behandelt werden.

Künstliches Ultramarin besitzt zumeist eine intensivere Farbigkeit. Dies ist auf einen höheren Anteil Chromophore zurückzuführen. SCHWARZ und HOFMANN verglichen 1970 die absoluten Schwefelanteile natürlicher und künstlicher Varietäten. Im künstlichen Ultramarinblau lag der Schwefelgehalt um das 2,5fache höher als in einem Lapislazuli guter Qualität.²¹⁰

2.5.1 Allgemeine physikalische und chemische Eigenschaften

In Tabelle 5 sind allgemeine physikalische und chemische Eigenschaften für Ultramarin aufgelistet. Die der Literatur entnommenen Daten beziehen sich auf synthetisch hergestellte Pigmente und lassen sich in Hinblick auf die Stabilität vermutlich auf die natürliche Varietät übertragen.

Tabelle 5: Allgemeine physikalische und chemische Eigenschaften für natürliches und synthetisches Ultramarin.

Dichte	2,3–2,35 g/cm ³	[KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 127]
Schüttdichte	0,5–0,9 g/cm ³ (Abhängig von Korngröße)	[BUXBAUM/PFAFF 2004, S. 139 f.]
Ölzahl	30–56 (nach DIN EN ISO 787-5)	[KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 127]
Spezifische Oberfläche	6–45 m ² /g	[KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 127]
Mittlere Teilchengröße	0,7–5,0 µm	[KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 127]
Flüchtige Anteile bei 105 °C	0,05–2,0 % (nach DIN-ISO 782-2)	[KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 127]
Flüchtige Anteile bei 235 °C	zuzüglich 1,0 %	[BUXBAUM et al. 2003, S. 31]
Wasserlösliche Anteile	0,5–1,0 %	[KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 127]
Lichteinheit	7–8 Vollton u. Aufhellung (Wollskala ²¹¹)	[BUXBAUM et al. 2003, S. 31]
Hitzestabilität	400 °C (blau); 250 °C (violett); 200 °C (rot)	[BUXBAUM et al. 2003, S. 31]
Säurebeständigkeit ²¹²	schlecht	[KITTEL 1960, S. 227 f.]
Kalkeinheit ²¹³	gut	[KITTEL 1960, S. 227 f.]

²¹⁰ Vgl. SCHWARZ/HOFMANN 1970, S. 154.

²¹¹ Die *Wollskala* ist ein Lichteinheitsmaßstab für die Bestimmung der Lichteinheit von Materialien. Als Maß dienen eine Reihe genormten Typfärbungen mit blauen Farbstoffen auf Wollgewebe, die nach steigender Lichteinheit geordnet und durch die Kennzahlen 1 (niedrigste Lichteinheit) bis 8 (höchste Lichteinheit) bezeichnet sind [vgl. Römpf-Online, Stichwort: *Lichteinheitsmaßstab*, Stand: August 2006].

²¹² Nach KITTEL wird die Säurebeständigkeit wie folgt ermittelt: „0,5 g Ultramarin mit 50 ml Mischlösung von n/100 AgNO₃ und n/2 H₂SO₄ in 250 ml Bercherglas in Thermostaten bei 400 umschwenken und zersetzen. Die Zeit vom Einschütten der Farbe bis zum ersten Auftreten des H₂S-Geruchs wird mit der Stoppuhr gemessen.“ Die Dauer wird nicht kategorisiert [vgl. KITTEL 1960, S. 227].

²¹³ Nach KITTEL wird die Kalkeinheit wie folgt ermittelt: „Ansatz einer gewogenen Menge Ultramarin, 0,1 g Ultramarin mit 10 ml Kalkbrühe (Ca(OH)₂) im Reagenzglas bei 50 °C 30 min und Vergleich nach 24 Stunden.“ [Vgl. KITTEL 1960, S. 227].

Ultramarin gilt als vollkommen lichtecht, farbecht und zeigt sich mit allen Pigmenten verträglich.²¹⁴ Synthetische blaue Produkte sind bis lediglich 400 °C hitzestabil, rote und violette sogar weniger.²¹⁵ Lapislazuli kann dagegen bis zur Rotglut erhitzt werden und verliert erst bei Weißglut seine Farbe.²¹⁶ Diesen Umstand nutzte HERTEL bereits 1857 als Unterscheidungskriterium für natürliche und künstliche Varietäten.²¹⁷ Natürliche und künstliche Ultramarine besitzen eine exzellente Lichtehtigkeit und erzielen auf der Wollskala höchste Bewertungen. Die Säurebeständigkeit wird übereinstimmend als schlecht bezeichnet, ausgenommen sind speziell behandelte, säurebeständige Sorten. Dagegen wird Ultramarinen eine gute Alkalistabilität und eine gute bis ausreichende Kalkechtheit bescheinigt.²¹⁸ Diese Aussage ist zu überprüfen, da in der Praxis häufig eine gegenteilige Meinung herrscht.²¹⁹ Ultramarine sind unlöslich in Wasser und organischen Lösemitteln. Hervorzuheben ist der hohe Anteil flüchtiger Bestandteile. Hierbei handelt es sich um, je nach Partikelgröße, etwa 0,05–2 % oberflächlich angelagertes Wasser,²²⁰ welches bei 105 °C verdunstet werden kann. Hinzu kommt 1 % Feuchtigkeit aus dem Inneren der Partikel.²²¹

Ultramarine sind physiologisch unbedenklich und als Lebensmittelfarbe zugelassen. Die orale Toxizität (LD₅₀ Ratte, Maus) liegt bei über 10000 g/kg Körpergewicht. Sie sind nicht haut- und schleimhautreizend, dürfen wegen der Schwefelwasserstoff-Entwicklung nicht mit Säure gemischt werden.²²²

2.5.2 Säurebeständige Ultramarine

Künstliche Ultramarinsorten mit dem Prädikat „säurebeständig“ werden seit etwa 1950 gehandelt.²²³ Die Säurebeständigkeit lässt sich durch sogenannte „Coating-Verfahren“ verbessern. Unter „Coating“ sind nachträgliche Oberflächenbehandlungen von Pigmenten oder Füllstoffen zu verstehen. Dabei werden die Oberflächen während oder nach der Synthese chemisch oder physikalisch modifiziert. Der Begriff umfasst sowohl die aufgebrachte Umhüllung (coat = Schicht) der Partikel als auch das entsprechende Beschichtungsverfahren.²²⁴ Das Coating erfolgt bei Ultramarinpigmenten heute zumeist nachträglich in Form von dünnen, silicathaltigen Überzügen.²²⁵ Säurebeständige Typen sind gegen 10 %ige kochende Salzsäure stabil.²²⁶

²¹⁴ Vgl. KITTEL 1960, S. 229. Berichte über unverträgliche Pigmentmischungen mit Schweinfurter Grün, Bremer Blau, Kupferfarben oder Bleifarben wie bei WEHLTE dargestellt, bestätigen sich in der Praxis nicht [vgl. WEHLTE 1981, 4. Aufl., S. 152].

²¹⁵ Vgl. BUXBAUM et al. 2003, S. 31.

²¹⁶ Vgl. PLESTERS 1993, S. 44. In eigenen Versuchen wurde Lapislazuli ohne Farbverlust mehrfach auf 800 °C erhitzt.

²¹⁷ Vgl. HERTEL 1857, S. 53.

²¹⁸ Nach Kittel ist die Kalkechtheit gut, nach Römpf ausreichend. Die Zementbeständigkeit sei kritisch [vgl. KITTEL 1960, S. 227; Römpf-Online, Stichwort *Ultramarin-Pigmente*, Stand: August 2006].

²¹⁹ Eigene Versuche zeigten eine vollständige Entfärbung von künstlichem Ultramarin in Calciumhydroxid-Lauge nach drei Tagen. Cabonatisiert die Kalkfarbe rechtzeitig, bleibt ein blauer Farbeindruck bestehen.

²²⁰ In Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße.

²²¹ Vgl. BUXBAUM et al. 2003, S. 31; KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 127

²²² Vgl. BUXBAUM et al. 2003, S. 33; Römpf-Online, Stichwort *Ultramarin-Pigmente*, Stand: August 2006.

²²³ Vgl. KITTEL 1960, S. 228. Zwar wurde bereits im 19. Jahrhundert mit dem Prädikat geworben, aber schon DOERNER befand: „Säurefeste Ultramarine verdienen den Namen nicht!“ [vgl. DOERNER 1922, S. 64].

²²⁴ Vgl. Römpf-Online, Stichwort *Oberflächennachbehandlung*, Stand: November 2005.

²²⁵ Vgl. GUIQIN/XIAOZENG 1997, S. 57–62; HIGUCHI/MORITA/YAMASHITA 1986, Patentschrift, JP 61083258.

²²⁶ Vgl. Römpf-Online, Stichwort *Ultramarin-Pigmente*, Stand: August 2006.

3 Zur chemischen Beständigkeit und Entfärbung von Ultramarin (Geschichte und Stand der Forschung)

„Er ist der Diamant aller Farben wegen seiner unvergänglichen Güte.“²²⁷

Kaum ein anderes Farbpigment findet in der Quellenliteratur, in Kunst- und Malerbüchern sowie chemisch-technischen Aufsätzen so häufig Erwähnung wie das Ultramarin. Nachfolgend werden empirische und nicht empirische Aussagen zur Farbbeständigkeit von Ultramarin zitiert. Anhand der chronologischen Zusammenstellung kann nachvollzogen werden, wann die Ultramarin-krankheit erstmals wahrgenommen wurde und wie sich die unterschiedlichen Theorien zu seiner Farbveränderung entwickelten.

3.1 Historische Betrachtung

Die Haltbarkeit des Ultramarins wird in nahezu allen maltechnischen Quellen und Nachschlagewerken hervorgehoben und gelobt. So schreibt CENNINI um 1390: „*Azzurro ultramarino ist wahrlich eine edle Farbe, schön, vollkommen über alle Farben, von demselben kann man nicht leicht zuviel Rühmens machen.*“²²⁸ MATTHIOLI meint 1565, dass das Azur aus dem echten Lapislazuli alle anderen Azzurri der Welt in Farbe und Vollkommenheit überträfe.²²⁹ Nach DE MAYERNE „*verblasst*“ oder „*vergeht*“ das Ultramarin niemals.²³⁰ „*Er ist der Diamant aller Farben wegen seiner unvergänglichen Güte.*“ JOACHIM VON SANDRART bezeichnet Ultramarin im 1680 erschienenen dritten Band der *Teutschen Academie* als eine „*perfecte beständige Blaue Farb*“.²³¹

WILLIAM HOGARTH bewertet 1753 allgemein die Probleme der Farbveränderung von Pigmenten und klagt: „[...] *that one changes darker, another lighter, one quite to a different colour, whilst another as ultramarine, will keep its natural brightness even in the fire.*“²³² Das Handbuch über Ölmalerei von OSBOURNE und BOUVIER fordert 1849 gar, „[...] *die Brillanz des überlegenen Pigments Ultramarin in Anbetracht seiner Stabilität durch Beimischungen zu brechen.*“²³³ Hiermit ist wohl die von anderen Autoren als „Auswachsen“ oder „Überwachsen“ beschriebene relative Farbstabilität des Ultramarins gegenüber anderen Pigmenten gemeint.²³⁴ FRIMMEL definiert: „*Das sogenannte ‚Auswachsen‘ des Ultramarins, das ist sein starkes Vorwiegen über die weniger beständigen Farben, mit denen es vermischt oder*

²²⁷ „*Auch ist er vorteilhaft für das Gehirn und deshalb sehr günstig gegen Wahnsinn, Schwindel, Herzklopfen, Melancholie und andere Geisteskrankheiten.*“ DE MAYERNE MS, Nr. 169 [Ed. BERGER 1901, S. 241].

²²⁸ CENNINI, Kap. 62: Von der Natur und Bereitung des *Azzurro ultramarino* [Ed. ILG 1871, S. 37].

²²⁹ Vgl. MATTHIOLI 1565, S. 1354; MERRIFIELD 1846, S. XLVII.

²³⁰ DE MAYERNE MS, Nr. 184, 186 [Ed. BERGER 1901, S. 249, 253].

²³¹ „*Die ultra-marina oder Blau-Azur, von Lasur gemacht / ist eine perfecte beständige Blaue Farb / und je höher in Schönheit / je beständiger. Dem Teutschen Blau und allerley Berg-Blau / ist nicht wol zu trauen / weil sie sehr versterben / dunkler und grün werden.*“ [SANDRART 1680, Buch 3, TA 1675, I, S. 87, <<http://ta.sandrart.net/174>> Stand: Okt. 2008].

²³² HOGARTH 1810, S. 119.

²³³ OSBORNE/BOUVIER 1849, S. 24 f.: „*We may add to this observation, that considering the permanency of its character, it will in general be necessary to break its brilliancy by some admixture, because were its used pure, the other colors that neighbor it changing in time thier character [...].*“

²³⁴ „Überwachsen“ [vgl. HERTEL 1857, S. 32]. „Auswachsen“ [vgl. PERGER 1854, Beschreibung von „Tizians Grablegung Christi“ im k. k. Belvedere, o. S.; FRIMMEL 1920, S. 111].

übergangen ist, tritt besonders auffallend bei vielen altflandrischen Landschaften auf.²³⁵ Laut PERGER sei dieses Phänomen auch gelegentlich auf Bildern Tizians zu beobachten: „Die blaue Draperie der weinenden Mutter des Heilands ist, wie dies so oft geschieht, wenn Indigo und Ultramarin gemengt werden, ausgewachsen (*cresciuto*), eine nicht häufige Erscheinung in den Werken Tiziano's, der solchen chemischen Nachwirkungen in der Regel durch die Art seiner Untermalung vorzubeugen wusste.“²³⁶ Da diese Form der Farbveränderung auf die Unbeständigkeit anderer Pigmente zurückzuführen ist, lassen sich keine Aussage zur absoluten Stabilität des Ultramarins ableiten.

Die Beständigkeit des Ultramarins wird auch in Enzyklopädien, chemischen Abhandlungen und Warenkundebüchern des 18. und 19. Jahrhunderts betont. HOCHHEIMERS *Neues ökonomisch-chemisch-technologisches Haus- und Kunstbuch* von 1794 versichert, dass „Ultramarin die Tugend hat, niemals zu verschießen.“²³⁷ Ultramarin wird auch vielfach für die Wandmalerei empfohlen. Sowohl in Secco als auch in der stark basischen Fresko-Technik. FILARETE berichtet um 1460, dass es im Feuer und Kalk unverändert bliebe.²³⁸ Andere Autoren führen Ultramarin in Listen der für die Wandmalerei geeigneten Pigmente.²³⁹ Die eher seltene Verwendung von Ultramarin an der Wand begründet ANDREA POZZO um 1700 mit dem hohen Preis des Pigments.²⁴⁰ PALOMINO merkt jedoch 1724 an, dass Ultramarin nicht in Fresko zu gebrauchen sei, weil der Kalk es matt mache und Licht und Schatten nicht unterschieden werden können.²⁴¹

Aussagen zur Unbeständigkeit von Ultramarin finden sich erst im 18. Jahrhundert. VOGEL scheute sich 1762 noch, diese nachteilige Eigenschaft dem geschätzten Pigment selbst zuzuschreiben: „Unter die Eigenschaften des Steins [Lapislazuli] muss ich noch diese rechnen, dass er nicht mit Säuren brauset: man muss ihn aber wohl vorher von den ihn anhängenden erdichten Theilen reinigen, sonst möchte man [...] das Gegenteil wahrnehmen.“²⁴² MARGGRAF bezeichnet 1761 Ultramarin zwar als eine „schöne, durable blaue Farbe“, stellt aber bei chemischen Versuchen eine Zersetzung des Lapislazulis durch Säuren fest.²⁴³ Den Einfluss verschiedener Säuren auf das Gestein untersucht auch SAGE 1775 und vermerkt: „Alle Säuren wirken auf den Lasur, sie lösen ihn auf und zeigen merkwürdige Erscheinungen.“²⁴⁴ FIELD beschreibt diese Säureempfindlichkeit in seinem 1835 verfassten Werk *Chromatography* sehr

²³⁵ FRIMMEL 1920, S. 111.

²³⁶ PERGER 1854, Beschreibung von „Tizians Grablegung Christi“ im k. k. Belvedere, o. S..

²³⁷ HOCHHEIMER 1819, Bd. 1, S. 168.

²³⁸ FILARETE 1451–1464 [Ed. OETTINGEN, W. VON, in: *Quellenschriften für Kunstgeschichte*, Bd. 1–3, Wien 1896, zit. nach BERGER 1901, S. 7].

²³⁹ So führen CENNINI um 1390, Kap. 72 [Ed. ILG 1871, S. 53] und LOMAZZO 1584 Ultramarin in einer Farbliste für Fresko [Ed. BERGER 1901, S. 48]; Ebenso MARTIN KNOLLER 1768 [zit. nach BERGER 1909, S. 93]; auch BERGER selbst empfiehlt Ultramarinblau und Ultramarin grün für die „Moderne Fresko-Palette“ [vgl. BERGER 1909, S. 26]. MERRIFIELD nennt ferner BORGHINI, PALOMINO, VASARI und POZZO [vgl. MERRIFIELD 1846, S. XXXVI].

²⁴⁰ POZZO, ANDREA: *Perspectivae Pictrum atque Architectorum*, Rom 1693, 1700 [Ed. BERGER 1901, S. 85].

²⁴¹ PALOMINO, ANTONIO DE CASTRO Y VELASCO: *El Museo pictorico y escala optica*, Bd. II, Madrid 1724 [Ed. BERGER 1901, S. 90].

²⁴² VOGEL 1762, S. 183.

²⁴³ MARGGRAF 1761, S. 131.

²⁴⁴ Vgl. SAGE 1775, S. 17. SAGE gab Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure sowie Königswasser und Weinessig auf Lapislazuli. Alle Säuren zersetzten den Stein unter mehr oder weniger Aufbrausen und Geruch nach Schwefel zu einer Gallerte [vgl. S. 17–22].

treffend: „[...] *the colour of native ultramarine, which will endure a hundred centuries under ordinary circumstances, may be at once destroyed by a drop of lemon juice.*“²⁴⁵ Tatsächlich lassen sich natürliches und künstliches Ultramarin durch den Saft einer Zitrone vollständig entfärben.²⁴⁶

Im 1847 erschienenen 193. Band der *Oeconomischen Encyclopädie* von KRÜNITZ wird die Haltbarkeit von Ultramarin eingeschränkt bewertet: „*Sie [die Ultramarinfarbe] bleibt an der Luft, so wie in Oel unverändert, wird nicht durch Alkalien zerstört, selbst bei Erhitzung damit, leidet auch nicht durch Glühen, verliert dagegen binnen wenig Minuten ihre Farbe durch Säuren, wodurch sie sich von Kobaltfarben unterscheidet.*“²⁴⁷ Die *allgemeine deutsche Realencyclopädie* von 1855 präzisiert diesen Vorgang: „*Bei seiner Anwendung ist der Umstand zu berücksichtigen, dass es durch alle Säuren, selbst durch die verdünntesten, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff seine blaue Farbe verliert.*“²⁴⁸

Über eine Entfärbung von Ultramarin in der Malerei finden sich bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts jedoch keine Berichte. Die frühesten Erwähnungen hierzu stammen aus der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts und stehen im engen Zusammenhang mit Münchener Galerien. Im Frühjahr 1863 untersuchte eine Kommission im Auftrag des Ministerialrats VÖLK den Bestand der Gemäldegalerie Schleißheim.²⁴⁹ Sämtliche Bilder waren mit einer „*weißen Schicht*“ überzogen und man vermutete zunächst Schimmelwachstum auf den Oberflächen. Der Chemiker und Hygieniker MAX VON PETTENKOFER stellte allerdings fest, dass die Ursache der weißlichen Erscheinung eine durch feine Risse hervorgerufene Trübung der Firnissschicht sei. PETTENKOFER entwickelte daraufhin sein patentiertes Verfahren zur Regeneration getrübler Firnissschichten und publizierte die Ergebnisse seiner Arbeiten in dem 1870 erschienenen Band „*Über Ölfarbe und Conservierung der Gemälde-Galerien durch das Regenerations-Verfahren.*“ Er beschrieb die Trübungen als „*molekulare Trennung*“ des Bindemittels aufgrund eines Verlustes der Kohäsion getrockneter Firnis- und Ölschichten. Die in die Risse eindringende Luft führe dabei zu einer Veränderung des Brechungsindex, die Schicht werde in Folge undurchsichtig.²⁵⁰ PETTENKOFER bedampfte trübe Firnissschichten mit Lösemitteln, wodurch sich das Bindemittel anlöste und die Risse schlossen. Die Firnisse erschienen wieder transparent. Nach PETTENKOFER beschränken sich Trübungen nicht nur auf farblose Überzüge, sie treten auch in pigmentierten Malschichten auf: „*Manche Fälle von molekularer Trennung widerstehen sehr lange und hartnäckig dem Regenerationsverfahren. Unter diese gehört namentlich die sogenannte Ultramarinkrankheit. Es ist bekannt, dass mit Ultramarin gemalte Gewänder und Draperien hier und da alle Modellierung verlieren und wie granblau angestrichene Flächen erscheinen.*“²⁵¹

PETTENKOFER bietet hier zwei Informationen, die in der älteren Literatur nicht erwähnt sind: Ultramarinhaltige Malschichten verändern ihre Farbigkeit und diese Veränderung bezeichnet man als Ultramarinkrankheit! Quellen nennt PETTENKOFER jedoch nicht. In den Restaurierungshandbüchern der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts finden sich keine Hinweise auf die Veränderung von Ultramarin an Gemälden. Der Begriff Ultramarinkrankheit wird ab 1865 im *Schlussbericht der*

²⁴⁵ FIELD 1835, S. 32.

²⁴⁶ Zitronen enthalten zwischen 3,5–7% Citronensäure, der pH-Wert des Saftes liegt bei etwa 2,2 [vgl. Römpp-Online, Stichwort: Zitrone, Stand: 2003]. Mit 1%iger und 5%iger Citronensäure erfolgt die Entfärbung innerhalb weniger Minuten [vgl. Kapitel zur Stabilität von Ultramarin gegenüber Säuren].

²⁴⁷ KRÜNITZ 1847, Bd. 193, S. 587, Stichwort: Ultramarin.

²⁴⁸ *Allgemeine deutsche Real-Encyclopädie für die gebildeten Stände*, Bd. 15, 10. Aufl., 1855, Stichwort: Ultramarin, S. 296.

²⁴⁹ Die Hintergründe sind durch SCHMITT aufgearbeitet [vgl. SCHMITT 1990].

²⁵⁰ Vgl. PETTENKOFER 1870, S. 10 ff.

²⁵¹ PETTENKOFER 1870, S. 32.

königlichen Commission zur Ueberwachung der Gemälde-Restauration und in einigen Zeitschriftenartikeln, welche über die Arbeiten PETTENKOFERS berichten, verwendet.²⁵² Es ist anzunehmen, dass dieses Phänomen Restauratoren und Kuratoren bekannt war. Die Bezeichnung der Farbveränderung als „Krankheit“ könnte auf eine Benennung im frühen 19. Jahrhundert schließen lassen.²⁵³

PETTENKOFER vermerkt, dass man früher ultramarinkranke Partien übermalt habe, da die Krankheit als „*unheilbar*“ galt.²⁵⁴ Im Schlussbericht der Kommission ist kurz erwähnt, dass man die Ultramarinkrankheit bisher für eine chemische Veränderung gehalten habe.²⁵⁵ IGNATZ FREY, Restaurator der Alten Pinakothek München, regenerierte auf Veranlassung PETTENKOFERS den ultramarinkranken Mantel der Danae im gleichnamigen Gemälde von Jan Gossaert aus der Alten Pinakothek München.²⁵⁶ Nach mehrmaligen Bedampfen mit Alkohol und Einreiben mit Kopaivabalsam war die blaue Farbe wieder zur „*vollen Intensität*“ gebracht worden.²⁵⁷ Die erfolgreiche Regenerierung der Farbigkeit veranlasst PETTENKOFER, die Ultramarinkrankheit als eine „*optische Wirkung der molekularen Trennung in der Farbschicht*“ aufzufassen.²⁵⁸

In der Folgezeit findet das Phänomen Ultramarinkrankheit Eingang in die Restaurierungsliteratur sowie Kunst- und Malerbücher.²⁵⁹ Zwar schreibt BOUVIERS *Handbuch der Ölmalerei für Künstler und Kunstfreunde* noch 1895 zum Stichwort Ultramarin, dass „*dieses Blau keiner Veränderung unterworfen*“ sei,²⁶⁰ aber im neu angefügten Kapitel über das Pettenkofersche Regenerationsverfahren findet sich der Hinweis auf „*die lichtgraue und farblose Erscheinung des Ultramarins, welche alle Modellierung verschwinden lässt.*“²⁶¹

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts kommt eine andere Theorie zur Erklärung der Ultramarinkrankheit auf. Der Chemiker ROHLAND schreibt in seinem Beitrag für ein Handbuch zur anorganischen Chemie von 1906: „*Ultramarine sind als Malerfarben sehr geschätzt; doch leiden sie an der sogenannten Ultramarinkrankheit. In stärkeren Schichten nämlich angewendet, wird die Farbe manchmal im Laufe der Zeit blind und weißlich. Die Vermutung ist nicht unwahrscheinlich, dass die Kohlensäure im Verein mit der Feuchtigkeit der Luft diese teilweise Entfärbung hervorruft, besonders an Stellen, wo das Bindemittel infolge zu starken Auftragens Risse und Sprünge hervorgerufen hat und namentlich, wenn Verfälschtes, d. h. mit Gips, Talk, Glycerin, Sirup versetztes Ultramarin zur Anwendung gelangt ist.*“²⁶²

²⁵² Vgl. *Schlussbericht der königlichen Commission zur Ueberwachung der Gemälde-Restauration über des Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren*, Abdruck aus dem Kunst- und Gewerbeblatt für das Königreich Bayern, April 1865, S. 14; *Kunst- und Gewerbeblatt des polytechnischen Vereins für das Königreich Bayern*, Heft 1, München 1865, Sp. 211; *Organ für christliche Kunst*, Nr. 11, Jg. 15, Köln 1865, S. 129; *Münchener Kunst-Anzeiger*, München 1865, S. 3.

²⁵³ Vgl. WAGNER 1988.

²⁵⁴ Vgl. PETTENKOFER 1870, S. 32, 95; auch BOUVIER berichtet, dass man: „[...] die sogenannte Ultramarinkrankheit nur durch Übergeben mit frischer Farbe, d. h. also durch eine eigentlich willkürliche Übermalung glaubte beheben zu können [...]“ [BOUVIER 1895, 7. Aufl., S. 387].

²⁵⁵ Vermutlich ist hier die Entfärbung durch Säuren gemeint, eine genauere Erläuterung wird nicht gegeben [vgl. *Schlussbericht der königlichen Commission zur Ueberwachung der Gemälde-Restauration über des Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren*, Abdruck aus dem Kunst- und Gewerbeblatt für das Königreich Bayern, April 1865, S. 14].

²⁵⁶ Jan Gossaert: *Danae im Goldregen*, 1527. Bayerische Staatsgemaldesammlungen (BStGS) Inv.-Nr. 38 (Tafel 4).

²⁵⁷ PETTENKOFER 1870, S. 32 f.

²⁵⁸ PETTENKOFER 1870, S. 95.

²⁵⁹ Vgl. SCHULZ 1887; FRIMMEL 1899; BALET 1910; MARTIN 1918. Zur Verbreitung und Adaption von PETTENKOFERS Methode s. SCHMITT 1990.

²⁶⁰ BOUVIER 1895, S. 26.

²⁶¹ BOUVIER 1895, S. 387.

²⁶² ROHLAND 1906, S. 123.

ROHLAND betont, dass die Veränderung besonders in Malschichten auftrete, welche infolge hoher Schichtdicke bereits Risse und Sprünge zeige und dem sauer reagierenden Medium Zutritt gewähre. Dass eine Farbschicht aufgrund solcher Risse trüb wirken kann, bleibt jedoch unerwähnt. Wahrscheinlich waren Rohland die optischen Eigenschaften von Malschichten nicht bekannt.

GUSSOW wirft bereits 1907 die Frage auf: „*Man sagt dem Ultramarin aus ‚Lapis Lazuli‘ die sogenannte Ultramarinkrankheit nach, eine Erscheinung, die in alten Bildern zu finden ist und wo man diese ins missfarbige Grau umgewandelt sieht. Auch wenn die Tatsache nicht zu bestreiten ist, so ist die Frage, ob die Farbe selbst sich verwandelt hat, oder ob hier eine physikalische Veränderung vorliegt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass durch Zerspringen der Oberfläche dieser Farbe in unendlich kleine Teile, in deren Zwischenräumen sich Luft aufhält, diese Erscheinung hervorgerufen wird.*“²⁶³

ALEXANDER EIBNER hält 1909 die Beständigkeit des natürlichen Ultramarins „*im Lichte und an reiner Luft für sehr beträchtlich.*“²⁶⁴ Die schlechte Säurestabilität führe jedoch zu einer Entfärbung von künstlichem und natürlichem Ultramarin unter Bildung von Schwefelwasserstoff, schwefeliger Säure und freiem Schwefel. Er glaubt, PETTENKOFERS Theorie des „Blindwerdens“ als Ursache der Ultramarinkrankheit sei der Hauptsache nach richtig, da dieser die betreffenden Stellen regenerieren konnte und folglich die blaue Farbe nicht zerstört sein könne. EIBNER sieht jedoch auch die Säureempfindlichkeit als weitere Ursache der Ultramarinkrankheit und unterscheidet zwischen der Veränderung im Innen- und Außenbereich: „*Abweichend hiervon führt Roland²⁶⁵ die Ultramarinkrankheit auf oberflächliche Zersetzung des Farbstoffs zurück. Es dürften hier wohl beide Prozesse je nach Zeit und den Umstände[n] zusammenkommen [...]. Keinesfalls handelt es sich hierbei um die völlige Zerstörung der Substanz Ultramarin.*“²⁶⁶ Eine durch Luftverschmutzung erhöhte Schwefeloxidbelastung sei dagegen Auslöser für die Entfärbung des Pigments im Außenbereich.²⁶⁷

MAX DOERNER war die hohe Säureempfindlichkeit des Ultramarins wohl bekannt. Er bemerkt, dass Temperafarbenzusätze wie Essig, Alaun oder Karbolsäure bereits in geringer Menge die blaue Farbe zerstören könne und das Ultramarinblau in Eitempera, besonders in der Tube, zur Schwefelwasserstoffentwicklung führe.²⁶⁸ Dennoch begründet er die Ultramarinkrankheit mit Trübungen im Bindemittel, welche durch einen vermeintlichen Tongehalt²⁶⁹ des Ultramarins verursacht seien: „*Der Tongehalt des Ultramarins kann weißliche Trübung, Vermittlungserscheinungen auf der Oberfläche des Bildes hervorrufen, die sogenannte Ultramarin-Krankheit, die aber leicht zu beheben ist*

²⁶³ GUSSOW 1907, S. 45 f. Nach GUSSOW ist das künstliche Ultramarin nicht von der Ultramarinkrankheit betroffen.

²⁶⁴ EIBNER 1909, S. 113.

²⁶⁵ Vermutlich handelt es sich bei ‚ROLAND‘ um einen Druckfehler, da im Namensregister lediglich ein Dr. ROHLAND [] aufgeführt ist. Ob es sich bei ROLAND um P. ROHLAND 1906 handelt, geht aus EIBNERS Buch nicht hervor.

²⁶⁶ EIBNER 1909, S. 150 f.

²⁶⁷ Vgl. EIBNER, 1909, S. 113. Nach EIBNER ist die Belastung im Außenbereich am stärksten. Ein Verblässen sei an den Freskomalereien in den Münchener Hofgartenarkaden zu beobachten.

²⁶⁸ DOERNER 1922, S. 64.

²⁶⁹ Tonminerale sind ebenfalls Alumosilicate, welche jedoch nicht gitterartig, sondern schichtweise aufgebaut sind. Die Schichtstruktur erlaubt eine Einlagerung von Wasser, was zu einer Quellung der Teilchen führt. Die Gitterstruktur des Ultramarins wurde erst 1929 durch JAEGER beschrieben und ist nach heutiger Definition kein Tonmineral.

[...].²⁷⁰ In der dritten Auflage seines Standardwerks präzisiert er die Wirkungsweise des Ton-
gehalts im Ultramarin. Dieser verursache durch „*hygroskopische Wirkung*“ die Ultramarinkrank-
heit.²⁷¹

Im *Deutschen Farbenbuch* von 1925 werden dagegen explizit organische Säuren als Verursacher der
Ultramarinkrankheit genannt. Neben Essig-, und Weinsäure seien vermutlich auch freie Fett-,
und Harzsäuren der Bindemittel für die Entfärbung von Ultramarin auf Gemälden verantwort-
lich.²⁷²



Fig. 4.
Maladie de l'outremer.

▲ **Abbildung 11: Petrischale mit Ultramarin-
farbe, in gekochtem Leinöl. Hell erscheinen die
tropfenförmige Entfärbungen durch Schwefel-
säure [Fig. 4, „Ultramarinkrankheit“, aus: VAN
DER SLEEN 1922, S. 176].**

Der Niederländer G. VAN DER SLEEN sah 1922 die
Arbeiten PETTENKOFERS als überholt an.²⁷³ VAN DER
SLEEN bestrich Glasschalen mit einer Farbe aus ge-
kochtem Leinöl und Ultramarin und legte sie in
einen Exsikkator mit Schwefeldioxid-Atmosphäre.
Nach dem Betropfen mit Wasser entfärbte sich die
Farbe (Abb. 11). VAN DER SLEEN schließt hieraus,
dass die „*maladie de l'outremer*“ auf eine chemische
Entfärbung durch Schwefelsäure zurückzuführen
sei, die sich mit Feuchtigkeit auf den Gemälden
bilde.²⁷⁴ Laut VAN DER SLEEN beweise dieser Versuch,
dass PETTENKOFERS Behauptung, die Ultramarin-
krankheit durch Behandlung mit Alkoholdämpfen
und Kopaivabalsam heilen zu können, nicht mehr
gestützt werden könne.

MARTIN DE WILD führt die Ultramarinkrankheit
ebenfalls auf Säureentfärbung zurück. Er wiederholte die Versuche VAN DER SLEENS leicht ab-
gewandelter Form und nutzte zwei Jahre gealterte Aufstriche von Ultramarin in Leinöl, welche
sechs Monate lang mit Natriumsulfid (Na_2S) und etwas konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) im
Exsikkator lagerten. Die trockene Schwefeldioxid-Atmosphäre habe die Ultramarinfarbe nur
leicht und unregelmäßig ausgebleicht. Ein vollständiges Entfärben der blauen Partikel ließe sich
erst nach Befeuchten der Malschichtoberfläche mit Wasser erzielen.²⁷⁵

Die „trockne Atmosphäre“ ist von DE WILD nicht näher definiert. Da sich aus Schwefeldioxid
nur in Wasser eine Säure bildet, muss zum „unregelmäßigen Ausbleichen“ der Ultramarinfarbe
eine geringe Menge Feuchtigkeit im Exsikkator vorgelegen haben. Das spätere Befeuchten der
Aufstriche bewirkte lediglich eine Beschleunigung der Reaktion, da sich größere Mengen
Schwefeldioxid im zusätzlichen Wasser lösen und mit dem Ultramarin reagieren konnten.

²⁷⁰ DOERNER 1922, S. 64.

²⁷¹ Vgl. DOERNER 1928, 3. Aufl., S. 75.

²⁷² Vgl. TRILLICH 1925, 80 f.

²⁷³ Vgl. VAN DER SLEEN 1922, S. 140.

²⁷⁴ Vgl. VAN DER SLEEN 1922, S. 158 f. Schwefeldioxid bildet im Wasser zunächst schweflige Säure, welche zu Schwefel-
säure weiter oxidiert.

²⁷⁵ DE WILD 1929, S. 14 f.

Neben einer säurehaltigen Atmosphäre vermutet DE WILD auch saure Komponenten des Bindemittels als potentielle Ursache der Entfärbung: „*One of these may be that the acid which is responsible for the decolorising action was present either in an underpainting or a later glazing or varnish, or was produced therein [...]*“²⁷⁶ Er diskutierte er das Phänomen mit MAX DOERNER, welchem er in einem zwischen 1929–1934 verfassten Schreiben berichtete:

„*Die Ultramarinkrankheit habe ich an einigen Gemälden aus der hiesig[en] Galerie mikroskopisch beobachten können. Ich habe dabei einwandfrei konstatieren können, dass die Krankheit eine Zersetzung des Farbstoffes war, denn die blau[en] Partikelchen waren verschwunden. Wir können uns diese Zersetzung nur vorstellen, dass dabei Schwefelwasserstoff entweicht und deshalb wird es uns nicht gelingen, die Farbe wieder zurückzuführen. Ich bin immer noch der Meinung, dass Pettenkofer eine Aenderung entweder im Bindemittel oder Firnissschicht in Händen gehabt hat. Denn durch Einwirkung von organischen Lösungsmittel[en] kann man die blaue Farbe sicher nicht wieder herstellen. Dieses ist chemisch unmöglich.*“²⁷⁷

Die Versuche von DE WILD und VAN DER SLEEN belegen, dass ein Kondensationsniederschlag auf Malschichtoberflächen in schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre zu einer Entfärbung von Ultramarin führt. Es ist jedoch anzumerken, dass DE WILDs und VAN DER SLEENS Interpretation der Ultramarinkrankheit allein auf einer künstlich verursachten Entfärbung mit einer aggressiven mineralischen Säure begründet ist. Die von DE WILD erwähnten Gemälde mit vollständig zersetzten blauen Partikeln werden in seinen Publikationen nicht aufgeführt. DE WILD und VAN DER SLEEN besetzen in ihren Publikationen den Term „Ultramarinkrankheit“ für die Säureentfärbung und schließen PETTENKOFERS Theorie zur Malschichtkrepierung mit der Begründung aus, dieser habe lediglich eine „Änderung im Bindemittel“ vorliegen gehabt. Offensichtlich waren sie mit den Arbeiten PETTENKOFERS nicht gänzlich vertraut, denn er begründete die Ultramarinkrankheit ja mit einer Änderung im Bindemittel.

Die Theorie einer scheinbaren Entfärbung aufgrund Bindemittelschäden wurde 1938 durch MANFRED HESS weiterentwickelt: „*Ultramarinfarbe, Grünerde und Ocker haben nach Pettenkofer wasseranziehende Wirkung und verursachen dadurch bei den sie enthaltenen Ölfarben oder wasserdurchlässigen Lacken den Ultramarinkrankheit genannten Glanzverlust.*“²⁷⁸ HESS erwähnt die trocknungsverzögernde Eigenschaft von Ultramarin in Öl. Darüber hinaus neige eine Ultramarinfarbe in feuchter Atmosphäre zur Aufnahme von Wasser. Dies führe zu einer unerwünschten Quellung und Mattierung des Leinölfilms.²⁷⁹

HANS WAGNER und ERWIN MARTZ untersuchten Gemische aus Ultramarin und Bleiweiß in verschiedenen Bindemitteln. In keinem der Fälle sei die sogenannte Ultramarinkrankheit beobachtet worden.²⁸⁰ HANS WAGNER fasst deswegen 1939 die beiden unterschiedlichen Theorien im Standardwerk *Die Körperfarben* wie folgt zusammen: „*Ultramarin ist unlöslich in Wasser, beständig gegen kalte und mäßig konzentrierte Alkalien, wird aber durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ent-*

²⁷⁶ DE WILD 1929, S. 14–16.

²⁷⁷ Schriftstück aus MAX DOERNERS Vorarbeiten zum Künstlerfarbengesetz, Schreiben zwischen 1922–1934. Archiv Doerner Institut, München. Da DE WILD an anderer Stelle im Schreiben auf sein Buch verweist, ist anzunehmen, dass der Brief zwischen 1928–1934 verfasst wurde [vgl. DE WILD 1928]. Für die freundliche Mitteilung danke ich ANNETTE LILL-RASTERN.

²⁷⁸ HESS 1938, S. 133.

²⁷⁹ Vgl. HESS 1938, S. 45 f.

²⁸⁰ Vgl. Chemisches Zentralblatt, Bd. 101, Ausg. 2, Teil 2, 1930, S. 472.

*färbt. Ob freie Ölsäuren Ultramarin zerstören und das Blindwerden auf Ölbildern, die sogenannte Ultramarin-krankheit hervorrufen können, ist fraglich. Nach Pettenkofers Auffassung ist die Ultramarin-krankheit auf Bindemittel zurückzuführen und auch bei anderen stark tonerhaltigen Farben zu beobachten.*²⁸¹

Die nach 1950 erschienene Literatur zum Ultramarin stützt sich zumeist auf eine der beiden Theorien, ohne sie durch eigene Forschungen zu belegen. In den 60er Jahren wird die Säureentfärbung häufig als mögliche Ursache genannt. So führt HANS KITTEL im 1960 erschienenen Nachfolgeband der Körperfarben, *Pigmente*, die Ultramarin-krankheit auf eine „*Bindemittelunechtheit im Spezialfall der Säureunechtheit*“ zurück.²⁸² KITTEL meint damit, dass saure Abbauprodukte eines instabilen Bindemittels eine Entfärbung des säureempfindlichen Pigments bewirken. Deswegen empfiehlt er, Ultramarin nur in säurefreien Bindemitteln zu verwenden.²⁸³ An anderer Stelle beschreibt er auch das verhältnismäßig schnelle Abkreiden von Ultramarinfarben im Außenbereich: „*Hervorgerufen wird dieser Vorgang durch die Hydrophilität des Ultramarins und durch die geringe Bindekraft, die die Oberfläche des Pigments, als Komplexsilikat, zu organischen Stoffen hat. Die stets vorhandene Feuchtigkeit der Außenluft dringt durch den Film und bewirkt die Lösung der Bindung des Pigments zum Bindemittel, eine Quellung des Farbkörpers führt zum Aufbruch der schützenden Lackhaut und immer gegenwärtige saure Abgase [...] können eine weitere Zersetzung des Ultramarins bewirken.*“²²⁹

KITTEL erläutert den Verlust der Pigment-Bindemittelhaftung aufgrund einer geringen Adhäsion der Ultramarin-oberfläche zu organischen Stoffen. Infolge dessen können sauer reagierende Substanzen an die Pigmente gelangen. Er bemerkt jedoch nicht, dass dieser Haftungsverlust primär zu einer Trübung einer Farb- oder Malschicht führen würde.

Auch weitere Autoren vermuteten eine Entfärbung durch Säuren. GETTENS und STOUT berichten: „*This sensitivity to acids may be the cause of the so-called ‚ultramarine sickness‘ a phenomenon that is occasionally met with in old pictures where areas painted with ultramarine have turned gray-blue.*“²⁸⁴ Und SANDNER ist sich sicher: „*Bei der sogenannten Ultramarin-krankheit handelt es sich um den chemischen Zerfall dieses Pigments. Durch Säureeinwirkung wird die Entfärbung begünstigt. Dieser Schaden ist nicht reparabel.*“²⁸⁵

Eine völlig andere Erklärung zur scheinbaren Entfärbung ist in der jüngst erschienenen *Grove encyclopedia of materials and techniques in art* nachzulesen. Hier wird die Ultramarin-krankheit dem Abbau eines wässrigen Bindemittels zugeschrieben: „*A form of discolouration, known as ultramarine sickness, is due to the degradation of an aqueous medium, which gives the ultramarine a greyish appearance.*“²⁸⁶ Verweise auf entsprechende Untersuchungen gibt das enzyklopädisch aufgebaute Werk nicht.

Häufig werden auch beide Theorien von Autoren genannt. JOYCE PLESTERS stellt 1966 in ihrem grundlegenden Artikel über Ultramarin die von DE WILD und KITTEL propagierte Säureentfärbung der Theorie zur Trübung durch Wasserabsorption von HESS gegenüber. Sie bemerkt, dass die Ultramarin-krankheit nicht auf eine einzelne Ursache zurückgeführt werden könne, da sie bei Untersuchungen betroffener Gemälde blaue Partikel im guten Zustand vorfand.²⁸⁷ Diese Aussage

²⁸¹ WAGNER 1939, S. 202.

²⁸² Vgl. KITTEL 1960, S. 81.

²⁸³ Vgl. KITTEL 1960, S. 233.

²⁸⁴ Vgl. GETTENS/STOUT 1966, S. 166.

²⁸⁵ Vgl. SANDNER 1990, S. 90.

²⁸⁶ WARD 2008, S. 503.

²⁸⁷ Vgl. PLESTERS 1966, S. 68 f.

wird auch in der 1993 neu publizierten und überarbeiteten Version ihres Artikel wiederholt: „Hence, the visible symptoms [...] generally termed ‚ultramarine-sickness‘ cannot at present be assigned to a single cause. Assessment of the nature should also be made with caution.“²⁸⁸

WEHLTE meint 1967, dass es „über die sogenannte Ultramarinkrankheit noch verschiedene Meinungen [...] gibt. Oftmals handelt es sich nicht um eine chemische Veränderung, sondern eine Erscheinung, welche im Bindemittel begründet liegt.“²⁸⁹ Und auch WÄCHTER sieht, dass das „Phänomen der Ultramarinkrankheit noch nicht völlig klar ist, es handle sich um ein Verfärben oder Entfärben.“²⁹⁰ Nach KÜHN kann es sich bei der Ultramarinkrankheit entweder um eine durch saure Luftverunreinigung oder saure Bestandteile des Bindemittels verursachte Säureeinwirkung oder um eine durch Trübungen des Bindemittels hervorgerufene Veränderung handeln.²⁹¹ Und WEHLTE konstatiert bereits 1949: „Die sogenannte Ultramarin-Krankheit ist in den letzten 50 Jahren stark übertrieben worden.“²⁹²

Zu diesem Thema sind zwischen 1950 und 2010 nur wenige Artikel erschienen, die zumeist eine Behandlung der Symptome beschreiben und wenig Ursachenforschung betreiben. PIERRE BOISSONNAS berichtet 1977 über die erfolgreiche Regenerierung einer grau-weißlich verfärbten Ultramarinschicht auf einem Poussin oder Dughet zugeschriebene Gemälde. Er trankte die getriebenen Bereiche mit einer Mischung aus *Glasure 40X* (Methacrylat-Copolymer) und Pine-Oil.²⁹³ Laut BOISSONNAS zeige die bereits im Jahr 1969 durchgeführte Maßnahme auch nach acht Jahren keine neuerlichen Veränderungen.

1978 beschreibt EMIL BOSSHARD eine Farbveränderung von künstlichem Ultramarin auf zeitgenössischen Gemälden. Die Ultramarinfarbe sei infolge einer stark saugenden Grundierung partiell unterbunden gewesen und die Partikel vom Bindemittel nur unzureichend eingeschlossen. Versuche zur Regenerierung durch Lösemittel bewirkten nur kurzfristigen Erfolg. Als „Behandlungsmethode“ schlägt BOSSHARD eine „Infusion“ mit Bindemittel vor.²⁹⁴

BOMFORD, BROUGH und ROY berichten 1980 über die Untersuchung eines Triptychons von Perugino.²⁹⁵ Der ultramarinblaue Mantel der Madonna war vor allem in den Schattenpartien grau-bräunlich verfärbt. Die Analyse mehrerer Querschliffe zeigte einerseits die Verwendung von einem sehr reinen, blauen Ultramarinpigment. Andere Schichten wiesen jedoch einen hohen Anteil farbloser und grauer Partikel auf. Nach BOMFORD, BROUGH und ROY sei es unklar, ob es sich hierbei um chemisch entfärbte Ultramarinpartikel oder eine minderwertige Farbqualität wie Ultramarinasche handle.

²⁸⁸ PLESTERS 1993, S. 45;

²⁸⁹ Vgl. WEHLTE 1981, S. 150.

²⁹⁰ WÄCHTER 1975, S. 62.

²⁹¹ Vgl. KÜHN 1974, S. 59, 164, 368; KÜHN 1974, Bd. 7, Sp. 35; KÜHN 1984, S. 37.

²⁹² WEHLTE 1949, S. 92–93.

²⁹³ Vgl. BOISSONNAS 1977, S. 43–44. *Pine-Oil* ist eine anglo-amerikanische Bezeichnung, die im deutschen Sprachgebrauch im Wesentlichen mit Terpentinöl identisch ist. Pine-Oil wird in den USA aus harzhaltigen Stubben und Wurzelholz verschiedener Kiefernarten gewonnen [vgl. Römpp-Online, Stichwort: Pine-Oil, Stand: 2007]. Nach BOISSONNAS enthielt das verwendete Pine-Oil 75–90 % Terpen-Alkohole, Siedebereich 190–220 °C.

²⁹⁴ Vgl. BOSSHARD 1978, S. 4.

²⁹⁵ BOMFORD/BROUGH/ROY 1980, S. 3–31. Die Mariendarstellung befindet sich auf der Mitteltafel: „*The Virgin and Child with an Angel*“, National Gallery London, Inv. Nr. NG 288.1.

DUNKERTON schildert 1986 die Restaurierung zweier Gemälde Sassoferratos aus der National Gallery London.²⁹⁶ Die Firnisse waren trüb und stark vergilbt, die ultramarinhaltigen Farbschichten hatten sich grau-gelblich verfärbt und es sei zu befürchten gewesen, dass die Ultramarinfarbe infolge einer Säureentfärbung unwiederbringlich zerstört worden sei. Jedoch stellte sich bereits nach der Firnisabnahme ein kräftig blauer Farbton ein. Nach DUNKERTON handle es sich aus diesen Gründen nicht um eine Ultramarinkrankheit. Als Ursachen der Verfärbungen vermutete sie alte, bei früheren Restaurierungen regenerierte und dann erneut getriebene Firnis-schichten.

MATAUSCHEK untersuchte 2002 die blauen Farbflächen in dem Gemälde *Die Heilige Familie* von Piero di Cosimo.²⁹⁷ Die mit Ultramarin modellierten Gewänder waren verflacht und besonders in den Schattenpartien grau verfärbt. Die Autorin schließt eine „Blaukrankheit“ als Ursache der Farbveränderung aus, da sich in den Querschliffen keine degenerierten oder entfärbten Partikel fanden. Die Veränderungen seien vermutlich auf Verputzungen oder abgenommene Lasuren zurückzuführen.

Anhand der Beispiele wird deutlich, dass Verfärbungen ultramarinhaltiger Malschichten nicht pauschal auf eine Veränderung des Pigments oder der Malschicht zurückzuführen sind. So können degenerierte Überzüge, verputzte oder gar vollständig abgenommene Lasuren die Farbschicht in ihrer Wirkung erheblich beeinträchtigen. Auch Entfärbungen von zugemischtem Pigmenten oder organischen Farbmitteln würden hierzu beitragen.

²⁹⁶ Vgl. DUNKERTON 1986, S. 282–291.

²⁹⁷ Vgl. Matauschk 2002. Das Gemälde befindet sich in der Galerie Alte Meister Dresden.

3.2 Analytische Untersuchungen zur Farbveränderung von Ultramarin – Stand der Forschung

Trotz der enormen Fülle naturwissenschaftlicher Arbeiten über das Ultramarin sind in jüngerer Zeit nur wenige empirische Studien zu seiner Farbveränderung publiziert worden.

DE LA RIE, QUILLEN et al. untersuchten 2000 die Lichtstabilität von Retuschierfarben.²⁹⁸ Verschiedene Pigmente, darunter synthetisches Ultramarin, wurden in den Bindemitteln Laropal® A81²⁹⁹ und Paraloid® B72 angerieben und als Fertigprodukt (Tubenfarbe) in Mastix mit Terpentin (Maimeri)³⁰⁰, Acrylharz (LeFranc & Bourgeois³⁰¹ und Bocour³⁰²) und Polyvinylacetat (Golden)³⁰³ verwendet. Die Aufstriche kamen zur künstlichen Alterung für rund 3000 Stunden unter eine Xenon-Lichtquelle mit einer Beleuchtungsstärke von etwa 75000 lux. Durch Messungen wurde die Farbabweichung auf einer Skala von 0–24 in (ΔE^*_{94})³⁰⁴ bestimmt.

Fast alle Ultramarinfarben zeigten dramatische Veränderungen, welche sich im CIE-Lab-Koordinatensystem als deutliche Verschiebung auf der b*-Achse von blau zu gelb bemerkbar machte. Die Veränderung von Ultramarin in Laropal® A81 ($\Delta E^*_{94}=20$) lag um das Zehnfache höher als bei den anderen Farbmitteln im selben Medium, von Ultramarin in Mastix mit Terpentin ($\Delta E^*_{94}=24$) und Paraloid® B72 ($\Delta E^*_{94}=6$) um das Dreifache höher und in den acrylgebundenen „Restoring Colours“ von LeFranc & Bourgeois ($\Delta E^*_{94}=12$) betrug die Abweichung mehr als das Doppelte. Lediglich die Aufstriche mit den Tubenfarben von Golden ($\Delta E^*_{94}=2$) und Bocour ($\Delta E^*_{94}=4$) zeigten weniger deutliche Abweichungen gegenüber den anderen Pigmenten. Mit Ausnahme der Polyvinylacetat-Farbe nahm die Helligkeit aller Aufstriche zu.

DE LA RIE, QUILLEN et al. verweisen auf die Empfindlichkeit des Ultramarins gegenüber Säuren, betonen aber, dass die Unterschiede zwischen stabilen und unstabilen Ultramarinfarben noch nicht vollständig bekannt sind. Die Ergebnisse werden nicht weiter diskutiert: „*However, the changes observed in Ultramarin should be investigated further.*“³⁰⁵

In der Testreihe wurde ein nicht näher definiertes, synthetisches Ultramarinpigment in Laropal® A81 und Paraloid® B72 angerieben. Im letzteren Medium ist die Farbabweichung jedoch wesentlich geringer. Dies impliziert einen deutlichen Einfluss des Bindemittels auf das Alterungsverhalten. Aus der Versuchsreihe mit den gebrauchsfertigen Tubenfarben kann keine Aussage zur Beständigkeit des Pigments getroffen werden, da die vom Hersteller verwendete Ultramarinsorte unbekannt ist. Im Fall einer säurebedingten Entfärbung wäre zu berücksichtigen, dass die Hersteller möglicherweise säurebeständige Ultramarine verwendet haben könnten.

²⁹⁸ DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 51–59.

²⁹⁹ Laropal® A81 ist ein helles, vergilbungsbeständiges Kondensationsharz aus Harnstoff und aliphatischen Aldehyden. Enthält 1% des UV-Lichtstabilisators Tinuvin® 292 [vgl. DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 51; Sicherheitsdatenblatt <<http://www2.basf.us/rawmaterials/pdfs/ed1032e.pdf>>, Stand Okt. 2009].

³⁰⁰ Maimeri „Restauro Colours“ beinhalten Mastix in Terpentin [vgl. DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 52].

³⁰¹ LeFranc & Bourgeois „Charbonnel Restoring Colour“ beinhaltet Acrylharz [vgl. DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 52].

³⁰² Bocour „Manga“ beinhaltet Acrylharz [vgl. DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 52].

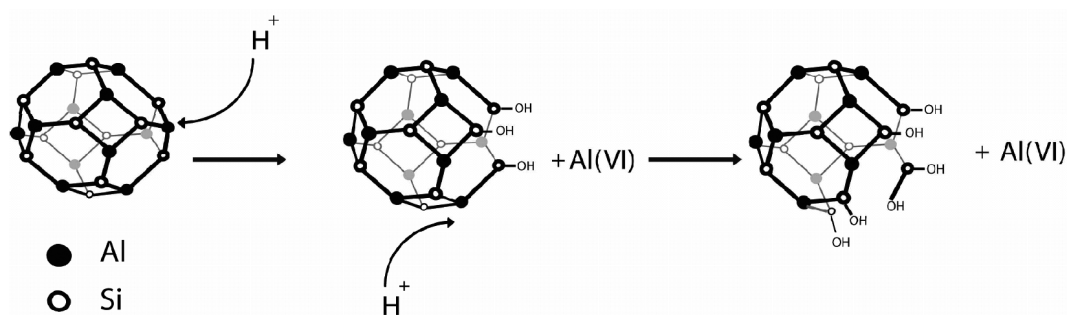
³⁰³ Golden „Polyvinyl Acetate Conservation Paints“ [vgl. DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 52].

³⁰⁴ Gemessen nach CIE 94 (ΔE^*_{94}) [vgl. DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 52].

³⁰⁵ DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 58.

2006 untersuchte die Arbeitsgruppe DEL FEDERICO, SCHOEFBERGER et al. das Verblässen von künstlichen und natürlichen Ultramarinpigmenten in alkalischen und sauren Medien mittels Resonanz-Ramanspektroskopie, Kolometrie und Kernresonanzspektroskopie. Zur Simulation eines Freskos wurden die Pigmente angefeuchtet, auf einen Mörtel aus gelöschtem Kalk und Sand gestreut und bei 85 % relativer Luftfeuchte zwei Wochen gelagert. Alle Pigmente seien entfärbt gewesen, lediglich das Ultramarin sei gelb geworden. Zur Simulation einer Säureentfärbung wurden die Pigmente in 3,0 M Salzsäure gegeben. Nach spätestens einer Minute seien sie unter Freisetzung von Schwefelwasserstoff vollständig entfärbt worden.³⁰⁶ Die gefilterten Rückstände wurden mittels Kernresonanzspektroskopie untersucht. Die Spektren zeigten im Vergleich zu intaktem Ultramarin einen hohen Untergrund und eine geringe Signalstärke, was die Autoren auf eine Zerstörung der paramagnetischen β -Käfige zurückführten. In den basisch entfärbten Pigmenten wurde zudem ein Aluminiumgehalt festgestellt, welcher nicht mehr im alumosilicatischen Netzwerk eingebunden war. Dies sei ein klares Zeichen für die Zerstörung des Netzwerks, in dessen Folge die Chromophore entweichen. In saurem Medium würden die Polysulfide hauptsächlich zu gasförmigen Schwefelwasserstoff umgewandelt, wahrscheinlich blieben geringe Mengen elementarer Schwefel zurück. Das Produkt bei basischer Entfärbung wurde nicht identifiziert.³⁰⁷

DEL FEDERICO, NEWMAN et al. beschrieben 2007 einen genaueren Mechanismus der Zerstörung der β -Käfige im Ultramarin. Dieser würde durch eine „de-alumination“ eingeleitet, in dessen Folge die Chromophore impulsweise (turn-triggers) entweichen.³⁰⁸ Abb. 12 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus der Zerstörung von β -Käfigen durch Säure. Die Wasserstoffionen lösen das Aluminium aus dem Netzwerk heraus und der Käfig zerfällt in kleinere Bruchstücke. Die Chromophore entweichen als Schwefelwasserstoff.²²⁸



▲ Abbildung 12: Modell der Zerstörung von β -Käfigen durch Säuren und Porenbildung im Alumosilicatgitter durch Herauslösen von Aluminium. Die römischen Ziffern beziehen sich auf die tetraedrische (IV) und oktaedrische (VI) Koordination des Aluminiums [aus: DEL FEDERICO, NEWMAN et al. 2007].

Die Untersuchungen von DEL FEDERICO et al. bestätigen somit ein Verhalten, welches in der Zeolith-Chemie über die Sodalith-Typ-Zeolithe bekannt ist. 1979 unterteilten McDANIEL und MAHER die Reaktionen verschiedener Zeolith-Typen mit sauren Lösungen in drei Gruppen: Zeolithe der Gruppe 1 können nicht in Säure gegeben werden, ohne dass ihr kristallines Netzwerk kollabiert. Zeolithe der Gruppe 2 kollabieren in Säure nicht, betreiben jedoch

³⁰⁶ DEL FEDERICO/SCHOEFBERGER et al. 2006, S. 1271 f.

³⁰⁷ DEL FEDERICO/SCHOEFBERGER et al. 2006, S. 1274 ff.

³⁰⁸ DEL FEDERICO/NEWMAN et al. 2007, o. S.

Ionenaustauschprozesse. Zeolithe der Gruppe 3 sind dagegen inert. Weder kollabieren ihre Netzwerke noch betreiben sie direkte Ionenaustauschprozesse in sauren Lösungen. Sodalith-Typ-Zeolithe sind der ersten Gruppe zu zurechnen.³⁰⁹ Da Lasurit dem strukturellen Aufbau der Sodalith-Typ-Zeolithe entspricht, wäre das Mineral bei Kontakt mit Säure von einer Zersetzung des kristallinen Netzwerks betroffen. Nach MCDANIEL und MAHER ist das Verhalten der Zeolithe jedoch auch von Art und Stärke der Säure abhängig.³¹⁰ Es stellt sich daher die Frage, ob schwache Säuren beim Lasurit Ionenaustauschprozesse betreiben können, ohne das Kristallgitter zu zerstören.

Die Stabilität von Ultramarin in basischen Medien wurde ebenfalls untersucht. RODRÍGUEZ-GORDILLO, SÁEZ-PÉREZ et al. testen 2007 die Farbechtheit von künstlichem Ultramarin und anderen Pigmenten in Kalk, hydraulischem Kalk,³¹¹ Gips und Portland-Zement. Hierzu wurden die Pigmente in verschiedenen Konzentrationen in die Bindemittel eingerührt, zu Testzylindern geformt und in einer Klimakammer durch Temperatur- und Luftfeuchtwechsel künstlich gealtert. Nach RODRÍGUEZ-GORDILLO, SÁEZ-PÉREZ et al. zeige das Ultramarin nach 250 Stunden bemerkenswerte Veränderungen in allen vier Bindemitteln. Die Farbe sei grüner (weniger blau) und heller geworden. Auch seien signifikante Veränderungen des Buntheitsgrads, besonders in den Probenkörpern mit Kalk und hydraulischem Kalk zu beobachten. Die Farbveränderung müsse auf Reaktionen des Pigments mit dem stark alkalischen Medium zurückgeführt werden.³¹²

HERM beschreibt 2007 eine beige-hellgelb verfärbte, silicatgebundene Farbschicht einer Fassadenmalerei um 1900. Polarisationsmikroskopisch wurde neben Eisenoxidhydroxidgelb auch ein synthetisches Ultramarin bestimmt, welches zu zumeist vollständig entfärbt vorlag. HERM führt die Farbveränderung auf ein Verbleichen des säureempfindlichen Ultramarins zurück.³¹³

Über die Beständigkeit und Stabilität von Ultramarin ist relativ wenig publiziert. Die Untersuchungen gehen dabei meist nicht von real veränderten Farbschichten aus, sondern finden an künstlich umgesetzten Ultramarinprodukten statt. Andersherum werden veränderte Farbschichten von Kunstwerken oft nicht weitgehend untersucht. Um aber die wirkliche Ursache(n) der Farbveränderungen ultramarinhaltiger Malschichten auf Gemälden zu verstehen, ist eine Untersuchung betroffener Kunstwerke unabdingbar. Die hierfür notwendigen analytischen Methoden werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

³⁰⁹ Vgl. MCDANIEL/MAHER 1979, S. 295 f.

³¹⁰ Vgl. MCDANIEL/MAHER 1979, S. 295 f.

³¹¹ Hydraulischer Kalk aus Calciumhydroxid, sowie Calcium- und Magnesiumsiliciumaluminat.

³¹² Vgl. RODRÍGUEZ-GORDILLO/SÁEZ-PÉREZ 2007, S. 65–70.

³¹³ Vgl. HERM 2007, S. 12 f.

4 Theoretische Grundlagen der angewendeten Untersuchungsmethoden

Neben der Betrachtung des Bildes mit und ohne mikroskopische Vergrößerung wurden aus den veränderten ultramarinhaltigen Schichten Proben entnommen. Die Untersuchung der Schichtenabfolge eines gemalten oder gefassten Kunstwerks ist eine grundlegende Methode zum Verständnis des technischen Bildaufbaus.³¹⁴ Der Querschnitt ermöglicht, zumindest für einen Punkt der Bildfläche, eine Abgrenzung und Bestimmung einzelner Schichtungen, deren Farbigeit und Zusammensetzung. Für die analytischen Untersuchungen der Querschliffproben wurde Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse und Raman-Mikroskopie eingesetzt. Nachfolgend sind die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden sowie die Geräte, Messbedingungen und Vorgehensweise erläutert.

4.1 Probenentnahme und Präparation

Die Entnahme der Proben erfolgte mit einem feinen Skalpell unter dem Stereomikroskop an Malschichtausbrüchen oder breiten Craquelés. Die Proben wurden in *Technovit*® 2000 LC³¹⁵ eingegossen. Bei dem Gießharz handelt es sich um einen lichthärtenden Kunststoff auf Basis von multifunktionellen Methacrylaten. Um ein möglichst gutes Eindringen in die mikroporöse Struktur zu gewährleisten, wurde das Kunstharz vor dem Einbetten auf 40°C erwärmt³¹⁶ und die Gießlinge für 60 Minuten bei 7 mbar im Exsikkator evakuiert. Das abschließende Aushärten erfolgte unter der Blaulichtlampe.

Die Penetration des Gießharzes in die Probe kann zu einer Verstärkung der Farbsättigung führen und bei der auflichtmikroskopischen Betrachtung die Anwesenheit zusätzlicher, dunkler Oberflächenschichten vortäuschen.³¹⁷ Da aber ein Mikrocrquelé als mögliche Ursache für eine Vergrauung der Farbschichten zu bedenken ist, sollte das Gefüge der Probe bestmöglich gefestigt werden um vorhandene Risse und Kavernen nicht durch das Schleifen und Polieren zu zerstören und so sichtbar zu erhalten. Die Gießlinge wurden maschinell mit Korund-Papier vorgeschliffen und anschließend mit MicroMesh[®] bis zur Körnung von 12000 µ-Mesh poliert.³¹⁸

³¹⁴ Zu den Methodiken der Bilduntersuchung siehe TAUBERT 2003; PLESTERS 1956.

³¹⁵ Technovit 2000 LC ist ein Produkt der Haraeus-Kulzer GmbH & Co. KG, Philipp-Reis-Str. 8, D-61273 Wehrheim.

³¹⁶ Das Erwärmen senkt die Viskosität des Harzes. Siehe auch: KRUPA/WAENTIG 1995.

³¹⁷ Vgl. WÜLFERT 1999, S. 181. Maßnahmen gegen das unerwünschte Eindringen von Harz in die Probe beschreiben DERRICK et.al. 1994.

³¹⁸ Micro-Mesh ist ein Produkt der MICRO-SURFACE FINISHING PRODUCTS INC, Wilton, USA. Als Schleifmaterial wird für die 1500–6000er Körnung Siliciumcarbit und für die 8000er und 12000er Körnung Aluminiumoxid verwendet. 12000 µ-Mesh entsprechen einem mittleren Korndurchmesser von 2 µm. Vgl. Sicherheitsdatenblatt: <<http://www.sisweb.com/micromesh/literature.htm>> Stand: April 2008.

4.2 Grundlagen der Mikroskopie im Auflicht-Dunkelfeld und unter Anregung im ultravioletten Licht

Die Mikroskopie liefert ein vergrößertes Abbild eines Präparats. Im Unterschied zu einer Lupe wird die optische Vergrößerung durch zwei getrennte Linsensysteme erreicht: dem Objektiv und dem Okular. Beide sind durch den Tubus miteinander verbunden. Das durch ein Präparat transmittierte oder von seiner Oberfläche reflektierte Licht fällt in das Objektiv, welches ein umgekehrtes, reelles Bild des Präparates abbildet und durch das Okular betrachtet wird. Der Abbildungsmaßstab ergibt sich aus der Brennweite der Objektivlinse und dem Objektstand von deren Brennpunkt. Die Vergrößerung des mikroskopischen Bildes ergibt sich aus dem Produkt von Abbildungsmaßstab des Objektivs mit dem Vergrößerungsfaktor des Okulars.³¹⁹

Die Auflichtmikroskopie ist für undurchsichtige Präparate geeignet. Hierbei werden die von der Oberfläche des Präparates reflektierten Lichtstrahlen für das Abbild genutzt. Da sich mit steigendem Abbildungsmaßstab jedoch der Arbeitsabstand zwischen Probenoberfläche und Objektiv verringert, werden spezielle Anforderungen an die Beleuchtung notwendig. Sie muss durch das Objektiv erfolgen.³²⁰

Geräte und Messbedingungen

Die lichtmikroskopische Untersuchung erfolgte, sofern nicht anders vermerkt, mit einem *Leica*³²¹ DMLM Auflichtmikroskop mit *Leica* N-Plan-BD-Objektiven bei 100, 200 oder 500facher Vergrößerung. Für die Betrachtung unter ultraviolettem Licht wurde ein Filter mit UV-Anregung von 300–400 nm verwendet. Die fotografischen Aufnahmen wurden mit einer über C-Mount-Adapter angeschlossenen Digitalkamera bei definierter Brennweite getätigt. Der Maßstab wurde nachträglich über ein Bildbearbeitungsprogramm eingefügt.

4.3 Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine etablierte Methode zur vergrößerten Darstellung und Charakterisierung von Oberflächen.³²² Im Gegensatz zur konventionellen Lichtmikroskopie, bei welcher der Vergrößerungsfaktor durch die Wellenlänge des Lichts begrenzt ist, wird bei der REM ein fein gebündelter Elektronenstrahl zur Abtastung der Probenoberfläche eingesetzt. Die erheblich kürzere Wellenlänge der Elektronen erlaubt eine Vergrößerung von bis zu 10^6 und kann damit etwa 1000 mal kleinere Details darstellen als das Lichtmikroskop. Die Elektronen werden gewöhnlich in einer Wolfram-Glühkathode erzeugt und durch das Anlegen einer Hochspannung zwischen Kathode und Anode beschleunigt. Durch den Wehneltzylinder und ein System elektromagnetischer Linsen kann der Elektronenstrahl mit einer Größe von Minimum 4 nm auf die Probenoberfläche fokussiert werden.³²³

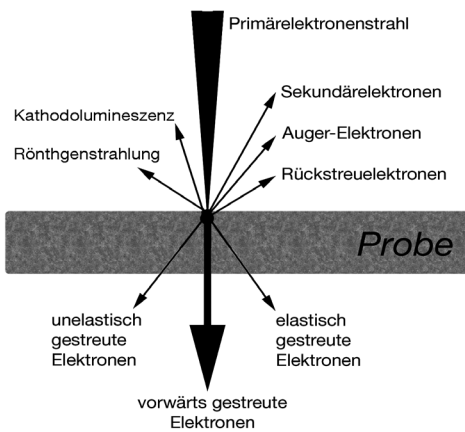
³¹⁹ Vgl. WÜLFERT 1999, S. 31 f.

³²⁰ Zur unterschiedlichen Methodik und Konstruktion der Auflicht-Illuminatoren siehe WÜLFERT 1999, S. 65–69.

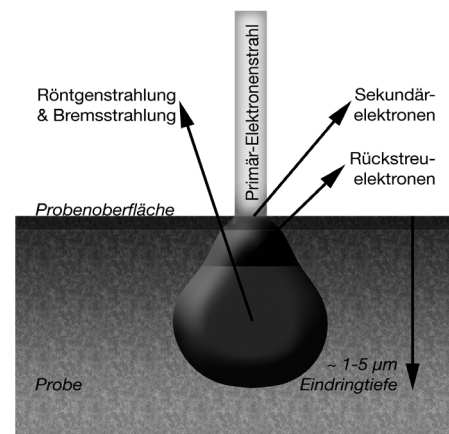
³²¹ Leica Microsystems, Ernst-Leitz-Straße 17-37, 35578 Wetzlar. <<http://www.leica-microsystems.com>>

³²² Vgl. SCHMIDT 1994; SCHWEDT 1996; NAUMER/ADELHELM 1997.

³²³ Bei einer Wolfram-Haarnadelkathode [vgl. SCHMIDT et. al. 1994, S. 7, 272].



▲ Abbildung 14: Wechselwirkungsprozesse



▲ Abbildung 15: Ionisationsbirne

Der als Sondendurchmesser bezeichnete Spot vergrößert sich durch verschiedene physikalische und gerätespezifische Parameter. Darüber hinaus muss er der jeweiligen Probenstruktur angepasst werden, sodass der effektive Strahldurchmesser in der Regel höher liegt.³²⁴ Ein System von Ablenkspulen führt den Primärelektronenstrahl (PE) zeilenweise über die Probe in der Vakuumkammer. Treffen die Elektronen des PE auf die Probenoberfläche, so dringen sie in die Probe ein und treten mit der Materie in Wechselwirkung. Dabei erzeugen sie eine Reihe verschiedener Signale, die mittels geeigneter Detektoren im Gerät aufgefangen und ausgewertet werden können (Abb. 14). Das Volumen der Wechselwirkung wird als Elektronendiffusionswolke oder „Ionisations-Birne“ bezeichnet und beschreibt die kugelige Ausbreitung des Primärelektronenstrahls in die Probe (Abb. 15). Die Eindringtiefe und Größe dieser Wolke ist von der Anregungsspannung und der Materialdichte abhängig.

Die Primärelektronen werden durch elastische Streuung mit den positiv geladenen Atomkernen abgelenkt und teilweise zurückgestreut. Diese, dann als Rückstreuelektronen (RE oder BSE) bezeichneten Elektronen können aufgrund ihrer hohen Energie von 50 eV und mehr auch aus tieferen Bereichen der Probe entweichen. Die Sekundärelektronen (SE) entstehen durch inelastische Stöße der Primär- und Rückstreuelektronen mit den Hüllenelektronen und Atomkernen der Probenmaterie. Dabei sinkt ihre Energie unter 50 eV, weshalb sie nur aus oberflächennahen Bereichen von etwa 5–50 nm Tiefe austreten können.³²⁵

Beide Elektronensignale können für die Bilderzeugung genutzt werden und beinhalten unterschiedliche Informationen. Das Bild ergibt sich aus der Darstellung von Kontrasten. Je mehr Elektronen von einem der Detektoren erfasst werden, desto heller erscheint die entsprechende Fläche im Abbild. Ähnlich wie in der Fotografie entsteht im REM mit seitlich angeordnetem Detektor ein Abschattungskontrast. Die dem Detektor zugewandten Seiten erscheinen heller als die ihm abgewandten, da er von den zugewandten Seiten mehr Elektronen erhält. Durch den sogenannten Kanteneffekt erscheinen Kanten oder Erhebungen heller als die umgebenden

³²⁴ Die beeinflussenden Parameter sind der Durchmesser des Crossover genannten „Vorstrahls“, individuelle Linsenfehler wie sphärische Aberration, axialer Astigmatismus, Beugungs- oder chromatische Fehler, mechanische Vibrationen, magnetische Streufelder oder Genauigkeit der Zentrierung aller Systeme im Gerät [vgl. SCHMIDT et. al. 1994, S. 47, 268–285].

³²⁵ Vgl. SCHMIDT et. al. 1994, S. 9, 138–170.

Flächen, da aus ihren Flanken vermehrt Elektronen austreten. Einspringende Kanten, Risse oder Krater erscheinen entsprechend dunkler. Derselbe Effekt lässt auch raue Oberflächen heller erscheinen als glatte.³²⁶

Für die Darstellung einer möglichst exakten Oberflächentopografie eignen sich die Sekundärionen. Da ihr Austrittsbereich geringfügig größer als der Sondendurchmesser ist, können Details bis zu wenigen Nanometern dargestellt werden. Das Sekundärionenbild (SE-Bild) besitzt darüber hinaus eine große Tiefenschärfe. Die Rückstreuelektronen eignen sich für die Darstellung unterschiedlicher Materialeigenschaften. Da der Rückstreu-Koeffizient von der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit den Hüllenelektronen des Probenmaterials abhängig ist, erscheinen Elemente mit zunehmender Ordnungszahl im Rückstreuelektronenbild (BSE-Bild) heller. Dieser sogenannte „Materialkontrast“ ermöglicht die Differenzierung unterschiedlich schwerer Elemente in einer Probe. Die Auflösung des Rückstreuelektronenbilds ist allerdings auf ca. 5000-fach beschränkt, da die Rückstreuelektronen aus größerer Probentiefe und -breite stammen. Der BSE-Detektor erhält auch immer Sekundärionen, was zu einer Vermischung von Elementkontrast und Topografiekontrast führt. Um dies zu vermeiden, sollten die Proben über möglichst glatte Oberflächen verfügen.³²⁷

4.4 Grundlagen der energiedispersiven Röntgenmikroanalytik

Neben den bildgebenden Verfahren verfügen Rasterelektronenmikroskope meist über Röntgen-Mikroanalysatoren. Die Koppelung des REMs mit einer energiedispersiven Röntgenfluoreszenz (EDX) stellt eine, heute weitverbreitete, elementaranalytische Methode dar.

Für die EDX wird häufig ein mit Lithium dotierter Silicium-Halbleiterdetektor [Si(Li)] verwendet, welcher Röntgenstrahlung registriert. Die Röntgenstrahlung entsteht durch Wechselwirkung von Primärelektronen mit einem Elektron von einer der inneren Schalen eines Atoms. Wird dieses herausgelöst, füllen Elektronen von einem höheren Energieniveau diese Lücke auf und emittieren die überschüssige Energie in Form von Röntgenstrahlung. Die Wellenlänge und Energie der Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und kann zur qualitativen und quantitativen Analyse der Probe verwendet werden.³²⁸ Einschränkungen ergeben sich aus dem technischen Aufbau des Detektorfensters, welches die Transmission von Röntgenquanten leichter Elemente behindert. So können Elemente der Ordnungszahlen 1–4 nicht detektiert werden.³²⁹ Bedingt durch die Röntgenbremsstrahlung, die entsteht, wenn hoch beschleunigte Elektronen beim Durchdringen der Materie im elektrischen Feld der Atome abgebremst werden, ist die Nachweisgrenze von ca. 0,1–0,3 Gewichtsprozent (Gew. %) relativ gering und damit für Spurenanalytik ungeeignet.³³⁰ Für eine möglichst genaue quantitative Bestimmung der Elemente werden von einer Software verschiedene mathematische Korrekturen durchgeführt, die sowohl den Untergrund minimieren, als

³²⁶ Für eine ausführliche Beschreibung aller Kontrastdarstellungen im REM siehe SCHMIDT et. al. 1994, S. 15–26.

³²⁷ Vgl. NAUMER/ADELHELM 1997 S. 405 f.

³²⁸ Vgl. SCHMIDT 1994, S. 195 ff.

³²⁹ Gilt für neuere Geräte mit Mylarfolien als Detektorfenster. Ältere Geräte mit Berylliumfenster detektieren erst ab Natrium (Z=11).

³³⁰ Vgl. NAUMER/ADELHELM 1997 S. 328 f.;

auch bei der korrekten Zuordnung und Entfaltung der Peaks helfen. Die Genauigkeit der Quantifizierung liegt für Hauptelemente mit standardgebundener Kalibrierung bei ca. 0,1%, ohne Standards bei ca. 5% Abweichung für die Hauptelemente.³³¹

Geräte und Messbedingungen

Die Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen erfolgten am Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen München. Es wurde ein Gerät der Marke *FEI*,³³² vormals *Philips* Typ *XL20* mit einem Lithium dotierten Silicium-EDX-Detektor Typ *SUTW* von *EDAX*, *Ametek*³³³ und die Software *Genesis* verwendet. Bei einer Beschleunigungsspannung von 25 keV wurde die Stromstärke auf eine Zählrate von 1000 cps (counts per second) reguliert. Die mit Kohlenstoff bedampften Querschliffproben wurden im Hochvakuum gemessen. Die Messzeit betrug 100 Live-Sekunden. Von einigen Querschliffen wurden Elementverteilungsbilder angefertigt. Diese besitzen eine maximale Größe von 256 x 200 Punkten und stellen die Position ausgewählter Elemente im Querschliff bildlich dar.

4.5 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

Die ramanspektroskopische Untersuchung von Ultramarin ermöglicht eine qualitative Bestimmung von Lasurit und eine semiquantitative Bestimmung des Verhältnisses der radikalischen Schwefelionen im Kristallgitter. Durch die Anwendung der Methode auf die scheinbar entfärbten Pigmentpartikel in den Querschliffen sollte geklärt werden, ob es sich um Lasurit oder ein anderes Mineral der Sodalithgruppe handelt. Ferner sollte sich anhand der Intensität der Banden eine Abschätzung über steigende oder fallende S_3^- - und S_2^- -Verhältnisse vornehmen lassen.

Das Prinzip der Raman-Spektroskopie beruht auf dem nach dem indischen Physiker Sir CHANDRASEKHARA VENKATA RAMAN benannten Raman-Effekt.³³⁴ Dieser beschreibt eine Reaktion von monochromatischem Licht auf Moleküle und Festkörper. Dabei tritt das von einem monochromatischen Laser einfallende Licht mit der Materie in Wechselwirkung und regt diese zur Emittierung eines schwachen Streulichts an. Das Streulicht enthält neben der elastisch gestreuten Erregerfrequenz, der sogenannten Rayleigh-Streuung (ν_0), auch durch inelastische Streuung um einen Betrag verschobene Frequenzen ($\Delta\nu_1$), welche als Raman-Linien bzw. Raman-Shift bezeichnet werden. Diese kürzer- oder längerwelligeren Frequenzverschiebungen, im Spektrum als Wellenzahl in cm^{-1} angegeben, entsprechen den Änderungen von Schwingungs- und Rotationszuständen bestimmter Molekülbindungen einer Probe und sind für Substanzen charakteristisch.³³⁵

Wird die Anregungswellenlänge so gewählt, dass sie gleich oder nahe der Wellenlänge eines elektronischen Übergangs im Molekül ist, spricht man vom Resonanz- bzw. Preresonanz-Raman-

³³¹ Gerätespezifische Daten. Vgl. auch SCHMIDT 1994, S. 371 ff.

³³² Fei, Achtseweg Noord 5, 5651 Eindhoven, Niederlande. <<http://www.fei.com>>

³³³ Ametek Inc. Materials Analysis Division, 37 N. Valley Road, Paoli, USA <<http://www.ametek.com>>

³³⁴ Der Raman-Effekt wurde 1923 durch den Physiker ADOLF SMEKAL theoretisch vorhergesagt und 1928 durch CHANDRASEKHARA V. RAMAN verifiziert [SINGH 2002].

³³⁵ Vgl. NAUMER/ADELHELM: Untersuchungsmethoden in der Chemie, 3. Aufl., Stuttgart, New York 1997, S. 217–232.

Effekt. Dadurch absorbieren die Moleküle das einfallende Licht stärker, was die Intensität der Streustrahlung um einen Faktor von bis zu 10^6 steigern lässt. Bei der Messung von Farbpigmenten kommt es zum Resonanz-Effekt, wenn die Anregungswellenlänge dem Absorptionsmaximum des Chromophors entspricht, bzw. zum Preresonanz-Effekt, wenn sich die Anregungswellenlänge in der Nähe des Absorptionsmaximums befindet. Der Resonanz-Effekt bewirkt neben der Verstärkung auch eine Vervielfachung der Banden. Diese harmonischen Schwingungen schwächen sich mit steigender Wellenzahl ab, sodass in der Regel nur die stärksten Peaks eines Spektrums ein Echo zeigen.

Im Bereich der technologischen Untersuchung von Kunst- und Kulturgütern konnte sich die Raman-Spektroskopie innerhalb der letzten zehn Jahre vor allem bei der Identifizierung von Farbstoffen etablieren.³³⁶ Die strukturanalytische Methode besitzt darüber hinaus Potenzial zur Bestimmung organischer Substanzen wie Bindemittel und Überzüge.³³⁷ Mobile Geräte ermöglichen den Einsatz vor Ort und in situ. Die Kombination des Raman-Spektrometers mit einem Auflichtmikroskop ermöglicht die Strukturanalyse kleinster Proben, wobei die Probengröße lediglich durch das Beugungslimit des Lichts begrenzt ist. So können bei einer Ortsauflösung von ca. $1\ \mu\text{m}$ einzelne Pigmentkörner anvisiert und gemessen werden.

Geräte und Messbedingungen

Die Raman-Spektroskopie erfolgte an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin. Verwendet wurde ein Gerät der Marke *Horiba Jobin Yvon*, Typ *LabRam HR* mit einem Argon-Ionen-Laser von $488\ \text{nm}$ Wellenlänge, einem 800-mm -Monochromator und einem Gitter mit $300\ \text{Linien/mm}$.

Die Absorptionsmaxima der Chromophore des Ultramarins liegen bei Wellenlängen von $590\ \text{nm}$ (blau) und ca. $400\ \text{nm}$ (gelb).³³⁸ Für eine möglichst genaue Erfassung beider Banden im Preresonanzbereich ist daher die Verwendung einer Lichtquelle ähnlicher Wellenlänge notwendig. Messungen an Ultramarinen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen von CLARK und FRANKS zeigten eine Verdeckung der Bande des gelben Chromophors durch die dominante Bande des blauen Chromophors bei Anregungswellenlängen von $514\ \text{nm}$ und höher.³³⁹ Die hier verwendete Anregungswellenlänge von $488\ \text{nm}$ ermöglicht die Darstellung beider Banden im Spektrum.

Die Messungen an den Querschliffen erfolgten bei 500facher mikroskopischer Vergrößerung und einer Leistungsdichte von $19,09\ \text{W mm}^{-2}$. Durch die erreichte Spotgröße von $2\ \mu\text{m}$ ließen sich die $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ großen Partikel gut anvisieren. Die Streupräparate wurden bei 100facher Vergrößerung gemessen. Die Spotgröße stieg auf $10\ \mu\text{m}$, die Leistungsdichte betrug $0,76\ \text{W mm}^{-2}$. Die Aufstrichtafeln wurden direkt unter dem Mikroskop platziert und bei gleicher Vergrößerung mit einer Leistung von $7,6\ \text{W mm}^{-2}$ gemessen. Pro Messstelle wurden zehn Messungen à zehn Sekunden gemittelt. Das Gerät wurde wiederholt kalibriert. Der Messbereich umfasste Wellenzahlen von $200\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$. Problematisch bei Raman-Messungen von Pigmenten in

³³⁶ Für anorganische Pigmente s. CLARK 2007a, S. 74–80; CLARK 2007b, S. 833–840. Für organische Pigmente s. LUTZENBERGER 2009.

³³⁷ Siehe VANDENABEELE/WEHLING et al 2000, S. 261–274.

³³⁸ Vgl. Farbmessungen von HOFMANN/HERZENSTIEL et al. 1969, SEEL et al. 1974 und eigene im Kapitel XX.

³³⁹ CLARK/FRANKS 1975, S. 70.

Querschleifen ist eine durch organische Bestandteile verursachte Fluoreszenz, die sich als Erhebung der Basislinie im Spektrum abzeichnet. Um diese zu minimieren, wurden stark fluoreszierende Proben durch eine ca. 2–5 minütige Bestrahlung mit dem Laser gebleicht. Die hohe Energie des Lasers bewirkte eine Photooxidation organischer Bestandteile und offenbar auch eine thermische Zersetzung derselben, wie an den Querschleifen mikroskopisch zu beobachten war.

5 Technologische und analytische Untersuchungen von Gemälden und Querschliffen

Veränderungen ultramarinhaltiger Farbschichten sind an Gemälden aller Epochen zu beobachten. Eine Beschränkung ergab sich lediglich aus dem Verwendungszeitraum von natürlichem Ultramarin. Zwar wird dieses in der Tafel- und Leinwandmalerei vom Anbeginn bis in die heutige Zeit genutzt. Dennoch schien es sinnvoll, die Auswahl auf Gemälde bis zum Beginn des 18. Jahrhunderts zu begrenzen, da die Verwendung von Ultramarin nach der Erfindung und Verbreitung des Preußisch Blaus rapide abnahm.³⁴⁰ Gemälde mit künstlichem Ultramarin wurden nicht untersucht, da es im Bestand der Sammlungen des 19. und 20. Jahrhunderts der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen keine Hinweise auf Veränderungen dieser Farbschichten gibt.³⁴¹

Der Großteil der untersuchten Gemälde wird in der Alten Pinakothek, Bayerische Staatsgemäldesammlungen München verwahrt. Der umfangreiche Bestand des Hauses beherbergt Malerei aller wichtigen Kunstepochen Europas und deckt die gestellte zeitliche Eingrenzung ab. Ferner konnten zwei Gemälde der Bayerischen Verwaltung der Staatlichen Schlösser, Gärten und Seen und ein weiteres aus dem Staatlichen Museum Schwerin untersucht werden.

Da zum Erscheinungsbild der Ultramarinkrankheit widersprüchliche Meinungen bestehen, wurden aus den Depots der Alten Pinakothek zunächst alle Gemälde mit sichtbar veränderten blauen bis blaugrauen Farbschichten ohne Vorbehalte auf das vermutete Farbmittel, Epochen, Schulen sowie Art und Grad der Farbveränderung ausgewählt. Ausgenommen blieben lediglich Bilder mit umfangreichen Überarbeitungen und übergroße Formate. Die Bewertung der Farbveränderung erfolgte dabei immer durch mehrere Personen.

Sofern nicht bekannt, wurden die blauen Farbmittel durch Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) verifiziert.³⁴² Die zerstörungsfreie und berührungslose Methode ermöglicht eine qualitative Bestimmung von Elementen durch Röntgenstrahlung.³⁴³ Dabei werden Elemente durch den primären Röntgenstrahl ionisiert und zu einer charakteristischen Fluoreszenzstrahlung angeregt. Der Detektor erfasst Elemente ab Natrium und höherer Ordnungszahl, wenn der Strahlengang zwischen Messkopf und Probe mit Helium gespült und eine zu starke Ablenkung der Fluoreszenzstrahlung durch die schwereren Luftmoleküle verhindert wird. Trotzdem musste der Nachweis von Ultramarin allein anhand der Aluminium- und Siliciumpeaks erfolgen, da die Natriumfluoreszenzstrahlung durch den Gemäldefirniss absorbiert wird.

³⁴⁰ Vgl. KÜHN 1969; Nach KRÜNITZ „*pfllegt sie [die Berlinerblau-Farbe] sonderlich zu Schildereien gebraucht zu werden, und zwar statt des Ultramarins, weil letztere Farbe gar zu selten und viel zu kostbar ist, ihr aber das Berlinerblau an Feine und Feuer beikommt*“ [KRÜNITZ 1775, Bd. 5, S. 596].

³⁴¹ Freundliche Mitteilung von RENATE POGGENDORF, leitende Restauratorin der Neue Pinakothek und Sammlung Schack, Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen.

³⁴² Zur Anwendung kam ein Spektrometer Marke ArtTAX der Röntec GmbH Berlin.

³⁴³ STEIGE/HAHN/MÜLLER 2004, S. 385–390. Hier sind auch weitere Anwendungsmöglichkeiten der μ -RFA beschrieben.

Letztlich wurde eine Auswahl von 35 Gemälden für eine Beschreibung und Klassifizierung der Phänomene herangezogen (Tab. 6).

Tabelle 6: Liste der untersuchten Gemälde mit veränderten, ultramarinhaltigen Farbschichten nach Kunstepochen geordnet (Gemälde mit Probenentnahme sind grau unterlegt).

Inv. Nr.	Künstler	Titel	Datierung	Bildträger	Maße (cm)
Frühe Italienische Malerei					
638	Toskanisch	Maria der Verkündigung	um 1300	Holz	80,0 x 45,0
Italienische Renaissance					
1432	Francia, Francesco	Maria mit Kind, hll. Sebastian und Antonius	(1447–1517)	Holz	71,7 x 55,7
7779	Da Vinci, Leonardo	Die Madonna mit der Nelke	1475	Pappelholz	62 x 48,5
473	Bissolo, Francesco	Hl. Sippe	(um 1470–1554)	Holz	70,0 x 104,4
Flämische Renaissance					
38	Gossaert, Jan (Mabuse)	Danae	1527	Eichenholz	113,5 x 95,0
Manirismus und Frühbarock					
SAS G-1	Candid, Peter	Anbetung des hl. Wilhelm	um 1600	Textil	306,5 x 174,4
45	Rottenhammer, Johann	Jüngstes Gericht	(1564–1624)	Metall	46 x 68
62	Rottenhammer, Johann	Maria mit Kind und den hll. Johannes und Franziskus	(1564–1624)	Metall	28,2 x 21,0
270	Rottenhammer, Johann	Die hl. Familie	1595	Metall	26,3 x 35,1
750	Rottenhammer, Johann	Das Urteil des Paris	(1564–1624)	Metall	22,2 x 29,2
4828	Rottenhammer, Johann	Beweinung Christi	(1564–1624)	Metall	31,2 x 23,0
Flämische und niederländische Barockmalerei					
2157	Flämisch	Diana entdeckt das Vergehen der Callisto	um 1620	Metall	25,5 x 33,2
221	Poelenburgh, Cornelis van	Anbetung der Hirten	(1586–1667)	Kupfer	28,2 x 35,4
2089	Poelenburgh, Cornelis van	Die Familie Friedrichs V. von der Pfalz	(1586–1667)	Holz	52,2 x 83,2
2094	Poelenburgh, Cornelis van	Landschaft mit Callisto und Diana	(1586–1667)	Holz	32,0 x 40,0
1843	Teniers, David d. J.	Die hl. Familie	(1610–1690)	Metall	43,2 x 30,6
151	Lisse, Dirck van der	Ruinenlandschaft	(?–1669)	Holz	47,1 x 85,2
SMS G-110 (Schwerin)	Berchem, Nicolaes	Italienisierende Landschaft mit der Ruine Schloss Brederode	um 1650	Leinwand	108,4 x 134,0
624	Metsu, Gabriel	Die Köchin	um 1665	Holz	28,7 x 23,9
219	Mieris, Frans van	Dame vor dem Spiegel	um 1679	Holz	42,9 x 31,6
Italienische Barockmalerei					
188	De Boulogne, Valentin	Dornenkrönung	1624	Textil	132 x 96,3
2188	Flémalle, Bertholet	Bestattung des Hephaistos	(1614–1675)	Textil	91,0 x 112,3
233	Celesti, Andrea	Christus im Hause des Simon	(1637–1712)	Textil	187,0 x 139,2

Inv. Nr.	Künstler	Titel	Datierung	Bildträger	Maße (cm)
Deutsche Barockmalerei					
(Lustheim, Altarbild)	Trubillio, Johann Andreas	Hl. Renatus vor der Madonna	um 1688	Leinwand	130 x 90
1932	Cordua, Johann de	Der alte Buhler	(um 1630–1698/1702)	Leinen	85,0 x 74
1938	Cordua, Johann de	Die alte Buhlerin	(um 1630–1698/1702)	Leinen	85,0 x 74
4870	Cordua, Johann de	Judith mit dem Haupt des Holofernes	(um 1630–1698/1702)	Textil	95,0 x 80
1591	Loth, Johann Carl	Die Heilige Familie	(1632–1698)	Textil	97,6 x 78,8
1517	Heiss, Johann	Der hl. Matthäus	(1640–1704)	Textil	62,5 x 51,4
Malerei nach 1700					
223	Werff, Adriaen van der	Christus am Kreuz	1708	Holz	81,6 x 57,6
227	Werff, Adriaen van der	Ausgießung des hl. Geistes	1711	Holz	82,0 x 58,0
251	Werff, Adriaen van der	Ruhe auf der Flucht	1702	Eichenholz	38,5 x 46,6
263	Werff, Adriaen van der	Büßende Magdalena	(1659–1722)	Eichenholz	40,5 x 33,0
4171	Deutsch	Bildnis einer fürstlichen Witwe	Anf. 18. Jh.	Textil	77,0 x 67,5
3290	Manyoki, Adam	Bildnis der Kaiserin Maria Theresia als Kind (1717–1780)	(1673–1756) um 1727?	Textil	86,3 x 68,8
4900	Mannlich, Johann Christian von	Maria mit Kind und Johannesknaben	1770	Textil	Ø 22,0

5.1 Zur Methodik und Probenauswahl

Die Gemälde wurden zunächst unter Zuhilfenahme eines Stereomikroskops untersucht. Ziel war es, den maltechnischen Aufbau weitmöglichst zu verstehen, spätere Überarbeitungen zu erkennen und die Farbveränderungen zu klassifizieren. Auf dieser Grundlage wurden geeignete Gemälde für eine Probenentnahme mit weiterführenden Untersuchungen ausgewählt. Die Veränderungen wurden ferner schriftlich und fotografisch dokumentiert. Aus dem Konvolut wurden letztlich 14 Gemälde beprobt (Tab. 7).

Da die ultramarinhaltigen Schichten bei vielen Gemälden stark durch Unterlegungen beeinflusst werden, schien es sinnvoll, die Beschreibung und Bewertung der Veränderung mit den analytischen Untersuchungen der Gemäldequerschliffe parallel vorzustellen.

Durch die lichtmikroskopische Untersuchung im Dunkelfeld und unter UV-Licht erfolgten die Bestimmungen von Größe, Verteilung und Farbigkeit einzelner Partikel und eine Differenzierung der Farbschichten. Diese Informationen geben Hinweise auf die Frage, ob eine mögliche chemische Entfärbung von Partikeln im Zusammenhang mit deren Korngröße oder einer oberflächennahen Position im Querschliff steht. Die Lichtmikroskopie ist ferner Voraussetzung für

die mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) gekoppelten, energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX), da das Rückstreuerelektronenbild (BSE) die reale Farbigkeit nicht wiedergeben kann.

Anhand der Textur, die durch das BSE-Bild sichtbar wird, lassen sich Aussagen über den strukturellen Zustand der Schicht und mögliche Mikrocrackelés tätigen. Es folgte eine routinemäßige Bestimmung von Schichtenabfolge und Farbmitteln durch REM und EDX. Zusätzlich wurden die ultramarinhaltigen Malschichten systematisch mit Frame- und Spot-Messungen³⁴⁴ untersucht. Hauptanliegen war die Frage, ob die Veränderung der Farbigkeit mit einer Änderung des Gesamtschwefelgehalts von Lasurit einhergeht. Dazu wurde aus jeder ultramarinhaltigen Farbschicht die chemische Zusammensetzung von etwa 5–20 Partikeln bestimmt. Die Anzahl der Messstellen pro Querschliff variierte aufgrund der unterschiedlichen Größe der Probe, Dicke der Malschicht und Reinheit des Ultramarins. Eine parallele Betrachtung der lichtmikroskopischen Aufnahmen erlaubte die farbliche Zuordnung der Messstellen in hell- bis dunkelblaue, graue und farblose Partikel. Zur Vereinfachung wurden die Partikel entweder als „blau“ oder „grau“ bezeichnet. Die Messstellen sind auf einer UV-Aufnahme eingezeichnet.

Die Ergebnisse der Spot-Messungen sind in Tabellen zusammengestellt. Neben Lasurit konnten auch vielfach Begleitminerale wie Diopsid oder Quarz nachgewiesen werden. Deren Messergebnisse sind, sofern sie eindeutig waren, nicht aufgeführt.³⁴⁵ Die Tabellen beinhalten neben den für Lasurit relevanten Elementen eine Messnummer, die Farbigkeit der Messstelle, die Größe des Partikels und sein Silicium-Schwefel-Verhältnis.

Angaben zu Schichtdicken und Korngrößen beziehen sich auf die Vermessung im Rasterelektronenmikroskop. Sie sind als mittlere Werte zu verstehen, da beide Parameter stark variieren. Die Bestimmung der durchschnittlichen Korngrößenverteilung erfolgte mit dem Messmodul der Software *ImageAccess* der *Imagic AG*³⁴⁶ an BSE-Aufnahmen.

Das Silicium-Schwefel-Verhältnis soll als relative Größe die Vergleichbarkeit der Messungen gewährleisten. Als Referenz dient dabei das Silicium-Schwefel-Verhältnis auf der Basis der allgemeinen Summenformel $[\text{Na}_3, \text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}]$.³⁴⁷ Danach besteht Lasurit aus je 13,05 At%³⁴⁸ Silicium, Aluminium und Natrium, je 4,35 At% Schwefel und Calcium sowie 52,2 At% Sauerstoff. Der Quotient aus Silicium und Schwefel beträgt folglich 3,0.

Insgesamt wurden von 14 Gemälden 19 Proben entnommen. Von zwei Gemälden lagen je drei und von einem Gemälde zwei Proben vor. Die Querschliffe können über die fortlaufende Untersuchungsnummer (DI-Nummer) zugeordnet werden (Tab. 7). Eine erste Klassifizierung beschreibt das Erscheinungsbild der Ultramarinschicht nach subjektivem Farbempfinden. Als aufgehellt werden Schichten mit hellblauen bis weißlichen Veränderungen bezeichnet. Vergraute Schichten erscheinen meist dunkler. Eine Malschicht erscheint nahezu schwarz und wurde des-

³⁴⁴ Bei einer Frame-Messung wird eine selbst definierte Fläche abgerastert und durch EDX gemessen, bei der Spot-Messung beschränkt sich die Messung auf einen Punkt.

³⁴⁵ Die Ergebnisse aller Messungen sind den archivierten Messprotokollen im Doerner Institut zu entnehmen.

³⁴⁶ Imagic Bildverarbeitungs AG, Europastraße 27, 8152 Glattbrugg, Schweiz <<http://imagic.ch>>.

³⁴⁷ Vgl. DANA/GAINES 1997, S. 1627.

³⁴⁸ Alle Prozentangaben beziehen sich auf die Atomzahl.

halb als verdunkelt bezeichnet. Ein sekundäres Phänomen, welches sich nicht auf eine Farbveränderung bezieht, ist die Inselbildung. Hierbei handelt es sich scheinbar um eine Form von Fröhschwundrissen.

Tabelle 7: Liste der beprobten Gemälde

DI-Nr.	Künstler	Titel	Inv. Nr.	Entnahmestelle (cm)	Erscheinung der Ultramarinschicht
N19-11	Berchem, Nicolaes	Italienisierende Landschaft mit der Ruine Schloss Brederode	SMS G-110	15,8 v.o.; 15,1 v.l.	Trübe
L77-1	Candid, Peter	Anbetung des hl. Wilhelm	SAS G- 1	108,2 v.o.,	Aufhellung, Verlust plastischer Wirkung
L77-2				55,0 v.l.110,2 v.o.,	
L77-3				55,0 v.l. 113,0 v.o., 58,0 v.r.	
N35	Cordua, Johann de	Judith mit dem Haupt des Holofernes	BStGS 4870	4,0 v.u.; 9,8 v.l.	Verlust plastischer Wirkung (Übermalung?)
K02	Da Vinci, Leonardo	Die Madonna mit der Nelke	BStGS 7779	Bildrand, unten	Aufhellung, Inselbildung
M96	De Boulogne, Valentin	Dornenkrönung		33,5 v.o.; 32,0 v.r.	Vergrauung
N40	Deutsch	Bildnis einer fürstlichen Witwe	BStGS 4171	18,5 v.u.; 20,0 v.r.	Vergrauung, Aufhellung
N36	Flämisch	Diana entdeckt das Vergehen der Callisto	BStGS 2157	2,5 v.u.; 1,5 v.l.	Aufhellung, Inselbildung
L68-1	Flemalle, Bertolet	Bestattung des Hephaistos	BStGS 2188	2,3 v.u.; 7,0 v.l.	Aufhellung, Verlust plastischer Wirkung
L68-2				3,0 v.u.; 8,0 v.l.	
L68-3				67 v.u.; 79 v.l.	
N37	Heiss, Johann	Hl. Matthäus	BStGS 1517	11,5 v.o.; 15,5 v.l.	Aufhellung, Verlust plastischer Wirkung
L93-1	Francia,	Maria mit Kind, hll. Sebastian und Antonius	BStGS 1432	2,5 v.u.; 1,5 v.l.	Vergrauung, Verdunkelung
L93-2	Francesco				
M88	Metsu, Gabriel	Die Köchin	BStGS 624	0,9 v.u.; 1,0 v.r.	Aufhellung
L69	Poelenburgh, Cornelis van	Anbetung der Hirten	BStGS 221	6,0 v.u.; 28,5 v.l.	Aufhellung, Vergrauung
N38	Rottenhammer, Johann	Die hl. Familie	BStGS 270	4,3 v.u.; 11,2 v.o.	Aufhellung, Inselbildung
M89	Van der Werff, Adrian	Ruhe auf der Flucht	BStGS 251	6,7 v.u.; 16,5 v.l.	Aufhellung, Vergrauung

5.2 Zu den Gemälden

Das blaue Farbpigment Ultramarin wurde in der Tafel- und Leinwandmalerei meist als Lasurfarbe gebraucht. Nach Hertel diente Ultramarin vor allem zum lasieren von Lüften und Draperien oder auch zur Ausmischung der Übergangstöne zum Schatten in Inkarnaten.³⁴⁹

In den untersuchten Beispielen wurde Ultramarin nahezu ausschließlich zur farbigen Gestaltung von Textilien verwendet. Die Draperien der Stoffe bieten dank ihrer gemalten Plastizität einen Bezugspunkt für die Erkennung und Bewertung einer möglichen Farbveränderung. Für die Beschreibung der Farbveränderung wurden zum Vergleich möglichst unverändert erscheinende Ultramarinschichten herangezogen.

³⁴⁹ Vgl. HERTEL 1857, S. 32.

Da die Farbigekeit einer ultramarinhaltigen Malfarbe von zahlreichen Faktoren, wie etwa Reinheit des Pigments, Art und Menge des Bindemittels, Schichtstärke, Transparenz, Unterlegung und zugemischte Pigmente beeinflusst wird, ist es nicht möglich, die Farbabweichungen ausgehend von einem Referenz-Farbton zu beschreiben. Zudem entsprechen die aufgehellten Ultramarinschichten häufig dem Farbton einer mit Bleiweiß ausgemischten Ultramarinfarbe. Deswegen lässt sich eine Veränderung der Farbigekeit ultramarinhaltiger Farbschichten aufgrund fehlender Kenntnis der ursprünglichen Farbwirkung nur indirekt durch eine Bewertung der Malerei belegen. So ist bei plastisch wirkenden Darstellungen die zunehmende Verflachung der räumlichen Tiefenwirkung kennzeichnend.³⁵⁰ Auch ungewöhnlich starke Kontraste zwischen der ultramarinhaltigen Farbschicht und anderen zur Modellierung verwendeten Pigmenten können auf eine Veränderung hinweisen. Jedoch ist hier auch eine mögliche Farbveränderung der anderen Pigmente zu berücksichtigen. Außerdem können überbetonte Kontraste als gestalterisches Mittel zur Steigerung von Räumlichkeit und Ausdruck dienen. Die als „Chiaroscuro“ bezeichnete Hell-Dunkel-Malerei ist besonders in der Spätrenaissance und dem Barock verbreitet.³⁵¹

Die Informationen zur Restaurierungsgeschichte der Bilder sind gering. Meist finden sich in den Akten Vermerke, das Bild sei „gereinigt“ oder „gepflegt“ worden. Sofern relevante Hinweise zu Maßnahmen oder Aufbewahrung gefunden werden konnten, sind sie den Bildbeschreibungen beigelegt.³⁵²

³⁵⁰ „Es ist bekannt, dass mit Ultramarin gemalte Gewänder und Draperien hier und da alle Modellierung verlieren und wie graublau angestrichene Flächen erscheinen“ [PETTENKOFER 1870, S. 32].

³⁵¹ Zur Problematik des Chiaroscuro bei der Beschreibung von Farbveränderungen siehe EIKEMA HOMMES 2004, S. 171–213.

³⁵² Für die Durchsicht der Akten danke ich JAN SCHMIDT, Leitender Restaurator der Alten Pinakothek, Doerner Institut.

5.2.1 Toskanisch: *Maria der Verkündigung*

Die toskanische *Maria der Verkündigung* (Tafel 1) entstand um 1300 auf einer 80 x 45 cm großen Holztafel und zeigt Maria als Halbfigur mit vor der Brust gekreuzten Händen ein Buch haltend.

Die originale Rahmung ist erhalten, Holztafel und Rahmen waren bereits vor der Grundierung zusammengefügt, die Verbindung ist an wenigen Stellen geöffnet. Die rote Bolusschicht der Rahmenvergoldung liegt an den Rändern zwischen einer dicken, mehrschichtigen Grundierung und der Malschicht (Tafel 1.1).

Der Marienmantel ist mit Ultramarin über einer dunkelgrauen Untermalung ausgeführt. Der Mantel zeigt eine für Ultramarin untypische, äußerst dunkle Farbwirkung. Modellierungen der Falten, etwa am Ärmel, erscheinen deshalb wenig kontrastiert und sind kaum wahrnehmbar. Die mangelnde Differenzierung von Faltentiefen und Höhungen führt zu einer verflacht wirkenden Draperie.

In den stereomikroskopischen Aufnahmen sind grobe, tiefblaue Partikel sichtbar, die als dünne Schicht auf der dunkelgrauen Untermalung liegen (Tafel 1.2). Das Ultramarin selbst erscheint nicht dunkel, jedoch wirkt die dunkle Untermalung zwischen den vereinzelt Partikeln hindurch.

Diese Veränderung deckt sich nicht mit den gebräuchlichen Beschreibungen ultramarinkranker Farbschichten. Die Farbveränderung ist in diesem Fall auch augenscheinlich nicht auf eine Veränderung des Ultramarins zurückzuführen. Vielmehr scheint eine Nachdunkelung der Untermalung vorzuliegen, was die sehr dünne Ultramarinschicht ebenfalls dunkel erscheinen lässt. Nicht auszuschließen ist auch eine Reduzierung der Malschicht durch frühere Reinigungen oder eine unbeabsichtigte Farbsättigung durch Überzüge.

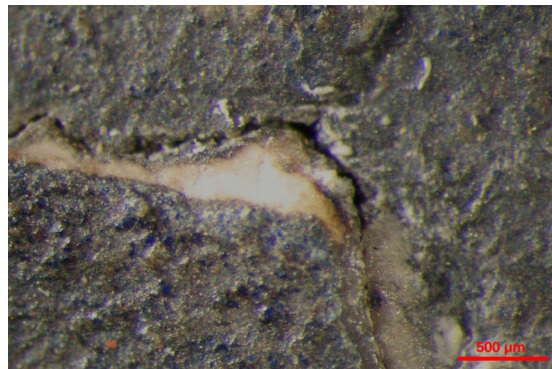
Eine Beprobung des Bildes fand nicht statt. Dennoch ist diese Heiligendarstellung beispielhaft für eine Reihe früher italienischer Tafelbilder, deren Ultramarinschichten dunkel erscheinen (vgl. Abb. A1, Anhang).



▲ Tafel 1: Toskanisch: *Maria Verkündigung*, um 1300, BStGS Inv.-Nr. 638 (Foto BStGS).



▲ Tafel 1.1: Ausbruch am unteren Rand. Der rote Bolus der Rahmenvergoldung liegt auf der Grundierung, Tafel und Rahmen wurden gemeinsam grundiert.



▲ Tafel 1.2: stereomikroskopische Aufnahme der Malschicht. Eine sehr dünne Ultramarinschicht mit relativ groben Partikeln liegt auf einer dunkelgrauen Untermalung.

5.2.2 Leonardo da Vinci: *Madonna mit der Nelke*

Leonardo da Vinci (*1452 in Vinci, Italien; †1519 in Amboise, Frankreich) verbrachte seine Lehrjahre von 1470–1477 bei Andrea del Verrocchio in Florenz. In dieser Zeit muss auch die *Madonna mit der Nelke* (Tafel 2) entstanden sein. Sie gehört zum Frühwerk Leonardos und wird um 1475 datiert.³⁵³ Das auf Pappelholz gemalte Bild ist 62 x 48,5 cm groß. Die Bestimmung von Farb- und Bindemitteln der *Madonna mit der Nelke* fand im Rahmen des „Universal-Leonardo-Projekts“ im Jahr 2006 statt. Die Ergebnisse sind im Begleitkatalog zur gleichnamigen Ausstellung publiziert.³⁵⁴

Maria als Dreiviertelfigur steht hinter einer angedeuteten Brüstung. Sie stützt das vor ihr auf einem Kissen sitzende Christuskind, welches nach der Nelke in ihrer linken Hand greift. Maria ist in zeitgenössische Gewänder gekleidet. Über einem roten Hemd trägt sie ein blaues Kleid, welches an der Schulter zusammengehalten wird. Ein dünner Schleier liegt über ihrem linken Arm. Das blaue Manteltuch mit gelbem Futter fällt von ihrer rechten Schulter nach hinten hinab und liegt vorn, kunstvoll drapiert, auf der Balustrade. Ultramarin ist im Mantel, Gewand, Schleier, bergen und Himmel nachgewiesen.³⁵⁵

Die feinen Stoffe des Schleiers und des Gewands werfen zahlreiche kleine Falten. Die belichteten Partien auf der Brust und der rechten Schulter besitzen kaum Farbigkeit. Sie sind durchscheinend gemalt und unterstützen so die Vorstellung eines dünnen Gewebes. In den verschatteten Bereichen des Oberkörpers ist die Unterlegung in dunkleren Tönen gehalten und die Ultramarinschicht kompakter aufgetragen. Hier sind ausgeprägte, netzförmige Schwundrisse vorhanden und lassen die graufarbene Unterlegung durchscheinen (Tafel 2.1).

Die Farbigkeit des Ultramarins in Kleid und Schleier wirkt relativ hell. Die Schicht ist aufgrund ihrer ungleichmäßigen Farbtiefe fleckig. Bei stereomikroskopischer Betrachtung erscheinen die pastosen Stellen der Inseln stärker aufgehellt als dünn aufgetragene Malschicht (Tafel 2.2). Im Gegensatz zum Kleid weist die Ultramarinschicht des Manteltuchs keine ausgeprägten Schwundrisse auf. Der über die Balustrade hängende Teil ist zudem deutlich farbintensiver und gut erhalten. Dennoch sind auch hier vereinzelt kleine Aufhellungen vorhanden (Tafel 2.3).

Der Querschliff K02-1 stammt vom unteren Bildrand aus dem Marienmantel (Tafel 2.3–8). Die Grundierung ist zweischichtig aufgebaut und besteht aus Gips und Pflanzenschwarz. In der ersten Lage ist Gips in Form von relativ großen, lattigen Partikeln verwendet. In der zweiten und dritten Schicht sind die Gipskristalle deutlich kleiner und erscheinen nach oben stärker verdichtet. Diese Schichtung entspricht dem von CENNINI beschriebenen Grundierungsaufbau aus *Gesso grosso* und *Gesso sottile*. Es folgt eine Schicht aus Bleiweiß, die vollflächig auf die Grundierung aufgetragen ist.³⁵⁶ Diese mit Leinöl gebundene Imprimitur isoliert die leimgebundenen Gips-

³⁵³ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XXXIV, 1940, S. 384 ff.

³⁵⁴ Die Ausstellung fand vom 15. 09.–03. 12. 2006 in der Alten Pinakothek, München statt [SYRE/SCHMIDT/STEGE 2006]. Die Bestimmung der Farbmittel erfolgte durch HEIKE STEGE mittels μ -RFA sowie REM/EDX an Querschliffproben und HEINRICH PIENING mittels Reflexionsspektroskopie im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichts [vgl. STEGE 2006, S. 175–198], die Bindemittelnachweise führten KOLLER und BAUMER mittels Gaschromatographie in Kombination mit Massenspektroskopie sowie Aminosäureanalyse [vgl. KOLLER/BAUMER 2006, S. 155–174].

³⁵⁵ Vgl. STEGE 2006, S. 177 ff.

schichten und verleiht ihnen eine hellere und stärker reflektierende Oberfläche.³⁵⁷ Über der Imprimitur liegt eine dünne, leicht verbräunte Zwischenschicht aus Nussölfirnis. Die Funktion dieser Schicht ist nicht eindeutig geklärt. Nach SCHMIDT und STEGE wäre eine mit kohlenstoffhaltigem Farbmittel lavierend ausgeführte Untermaalung, wie sie auf anderen Werken da Vinci nachgewiesen wurde, denkbar.³⁵⁸ Eine nachfolgende dunkelgraue bis schwarze Schicht besteht aus Pflanzenschwarz und etwas Bleiweiß. Die Schicht ist vermutlich plastisch durchgestaltet und modelliert den Faltenwurf als Grisaille.³⁵⁹ Die abschließende Malschicht ist eine ca. 50 µm dicke, blaue Lage aus Ultramarin mit geringem Bleiweißanteil. Nach KOLLER und BAUMER enthält die Ultramarinschicht große Mengen unbehandeltes Walnussöl, mäßige Mengen Leinölfirnis und Ei.³⁶⁰ Der Anteil von ungebundenem und schlecht trocknendem Walnussöl ist sehr hoch.³⁶¹

Tabelle 8: QS K02-1, Leonardo da Vinci, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	S (At%)	Cl (At%)	K (At%)	Ca (At%)	Si/S
K02-1k	blau	Frame	9,7	12,1	20,3	3,4	0,8	1,9	2,3	5,93
K02-1l	blau	Spot	12,0	14,6	18,8	7,3	0,4	0,8	1,5	2,57

Die Ultramarinpartikel sind bis zu 20 µm groß und überwiegend intensiv blau gefärbt. Es sind keine Risse entlang ihrer Partikelgrenzen zu beobachten. Alle farblosen Partikel zeigen die chemischen Zusammensetzungen von Kalium-, Magnesium- und Aluminiumsilicaten (Tab. 8). Die Messung des blauen Partikels K02-1l zeigt Lasurit mit einem niedrigen Silicium-Schwefel-Verhältnis. Aufgrund der hohen Anzahl und Farbintensität der blauen Partikel ist eine chemische Entfärbung des Lasurits unwahrscheinlich. Auch sind in diesem Querschliff keine Risse entlang der Partikelgrenzen zu beobachten. Allerdings stammt der Querschliff aus dem weniger stark veränderten Manteltuch. Die starke Schwundrissbildung im Gewand ist sehr wahrscheinlich auf den hohen Anteil langsam trocknenden Walnussöls zurückzuführen. KOLLER und BAUMER weisen auch auf die hohen Bindemittelanteile in der braunen Farbe hin, was auf eine geringe Erfahrung des Künstlers im Umgang mit der damals neuen Technik deutet. Auch andere Werke Leonardos sind in den blaufarbigem Partien verändert. So ist die ultramarinhaltige Schicht in der Londoner Felsgrottenmadonna fleckig aufgehellt (Abb. A3, Anhang).

³⁵⁶ In der Röntgenaufnahme und unter dem Stereomikroskop sind waagrecht verlaufende Pinsel- oder Bürstenstriche dieser Bleiweißschicht über die gesamte Bildfläche zu erkennen [vgl. SCHMIDT/STEGE 2006, S. 128].

³⁵⁷ Eine Isolierung erfolgt durch Sättigung der porösen Kreide- oder Gipsgrundierung mit einem Bindemittel. Hierfür wurden sowohl wässrige als auch öl- oder harzhaltige Bindemittel verwendet. Ist das Bindemittel pigmentiert, wird die Isolierung als Imprimitur bezeichnet. Neben der absperrenden Wirkung wird der Malgrund durch ein weißes oder buntes Farbmittel optisch verändert [vgl. STRAUB 1984, S. 166 ff.; KOLLER 1984, S. 303 ff.].

³⁵⁸ Die als *Abbozzo* bezeichnete erste Bildskizze lässt sich gut an dem unvollendeten Gemälde des heiligen Hieronymus aus den Vatikanischen Museen zu Rom nachvollziehen. Zwar lieferte die Infrarotreflektografie Anzeichen, dass diese Technik auch beim Münchener Bild angewendet wurde, sie kann aber nicht mit letzter Sicherheit bestätigt werden [vgl. SCHMIDT/STEGE 2006, S. 138 f.].

³⁵⁹ Vgl. SCHMIDT/STEGE 2006, S. 141 f.

³⁶⁰ Vgl. KOLLER/BAUMER 2006, S. 165 f. Der Eibestandteil ist chemisch soweit abgebaut, dass eine Unterscheidung in Vollei, Eiweiß oder Eigelb nicht mehr möglich ist. Die Probe für die Bindemittelanalyse stammt aus dem Marienmantel und wurde am unteren Bildrand entnommen.

³⁶¹ Vgl. KOLLER/BAUMER 2006, S. 168 f.



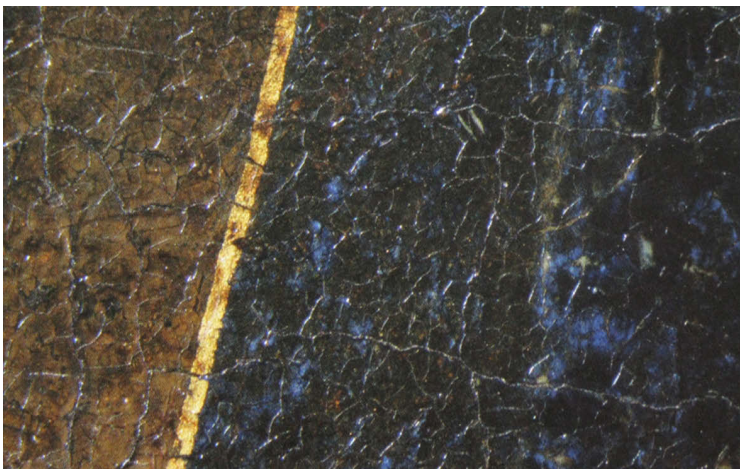
▲ Tafel 2: Leonardo da Vinci: *Die Madonna mit der Nelke*, um 1475, BStGS Inv.-Nr. 7779 (Foto: BStGS).



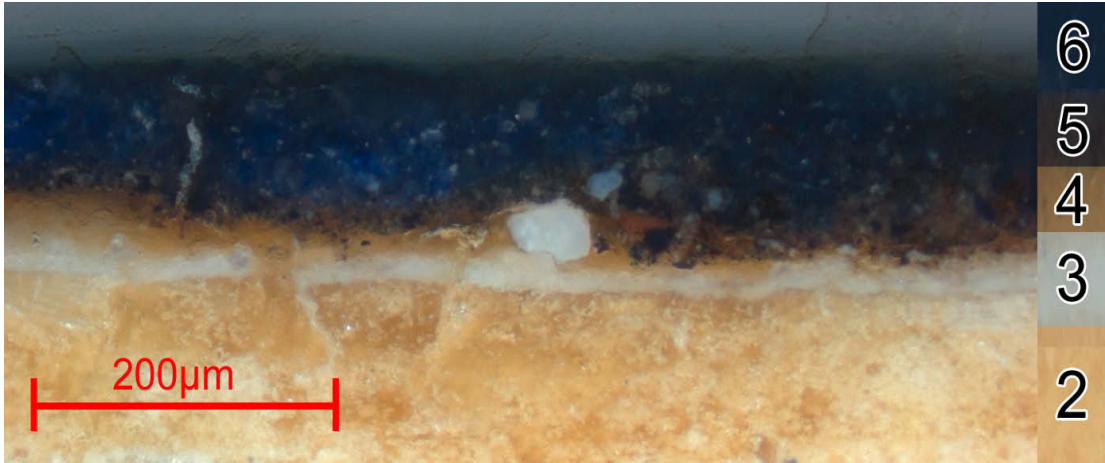
▲ Tafel 2.1:
 Ausgeprägte Schwundrisse in der Ultramarinschicht lassen die graufarbene Unterlegung durchsehen. Die Rissbildung ist vermutlich auf den hohen Anteil des langsam trocknenden Walnussöls in der Malschicht zurückzuführen.



◀ Tafel 2.2:
 Schleier, Detail. Die Oberfläche ist borkig, die Schollen erscheinen weißlich trüb. Bildbreite 23 mm (Foto: SCHMIDT/STEGE).



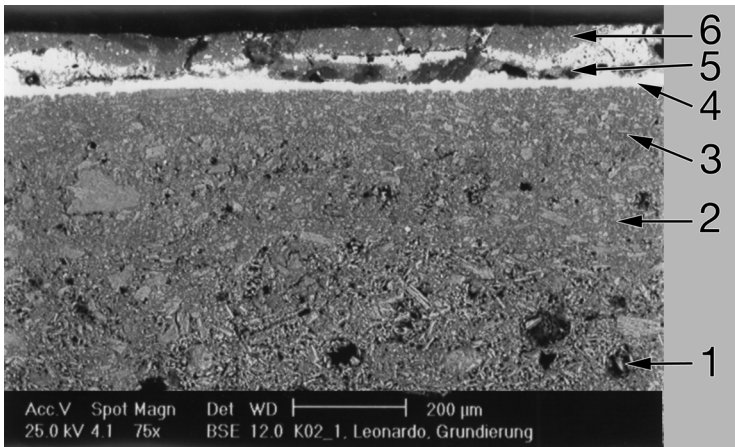
◀ Tafel 2.3: Detail des Mantels. Aufhellungen der Ultramarinschicht. Bildbreite 23 mm (Foto: SCHMIDT/STEGE).



▲ Tafel 2.4: QS K02-1, VIS.

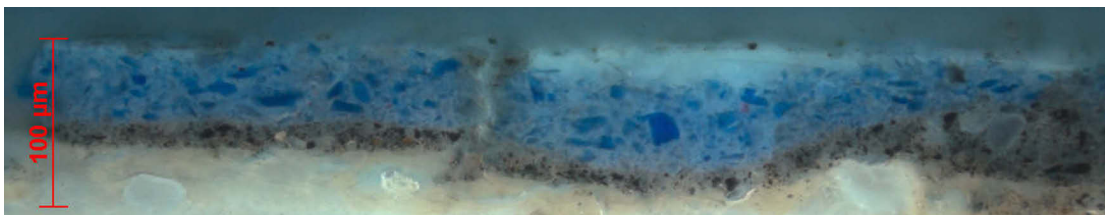


▲ Tafel 2.5: QS K02-1, UV.



- (6) blaue Schicht: Ultramarin
- (5) schwarz-graue Schicht: Pflanzenschwarz, Bleiweiß
- (4) weiße Schicht: Bleiweiß
- (3) weiße Schicht: Gips, feine Partikel, verdichtet
- (2) weiße Schicht: Gips, feine Partikel
- (1) weiße Schicht: Gips, grobe, lattige Partikel

▲ Tafel 2.6: QS K02-1, REM-BSE.



▲ Tafel 2.7: QS K02-1, UV, Detail.

5.2.3 Francesco Francia: *Maria mit Kind, den hll. Sebastian und Antonius*

Francesco di Marco di Giacomo Raibolini, genannt Il Francia (*um 1447 bei Bologna; †1517 ebd.) war ein italienischer Maler, Goldschmied und Kunsthandwerker. In Francias Werkstatt entstand eine Vielzahl von Madonnenbildern in Halbfigur, oft flankiert von einem oder zwei Heiligen.³⁶² Zu dieser Gruppe gehört auch die Darstellung der *Maria mit Kind und den hll. Sebastian und Antonius* (Tafel 3). Die 71,7 x 55,7 cm große Holztafel ist undatiert.

Maria als Halbfigur hält vor sich das auf einer angedeuteten Balustrade stehende Jesuskind, welches seine Rechte zum Segensgestus erhoben hat. Seitlich stehen die Heiligen Sebastian und Antonius und wenden sich dem Kind zu. Das blaue Manteltuch der Madonna ist mit einer goldenen Borte verziert und mit einem grünen Stoff gefüttert. Er bedeckt ihr Haupt und fällt über Oberkörper und Arme in weichen Falten auf die Balustrade. Der Faltenwurf betont das farbliche Wechselspiel von grünem Futter und blauer Außenseite.

Die Farbigkeit der Mantelaußenseite ist verändert. So erscheint die mit Azurit ausgeführte Untermalung nahezu schwarz. Die nachfolgende Lasur aus Ultramarin wirkt grau und getrübt. Der Faltenwurf lässt sich problemlos nachvollziehen, da die Modellierung der Falten einerseits durch tonale Abstufungen in der Untermalung angelegt und andererseits die grau erscheinende Ultramarinschicht sehr dünn aufgetragen wurde.

In den stereomikroskopischen Aufnahmen einer Falte der rechten Schulter ist die Vergrauung der Ultramarinschicht von tropfenförmigen Aussparungen unterbrochen (Tafel 3.12), welche auf einen Feuchteschaden schließen lassen. Bei maximaler Vergrößerung werden sowohl in den grauen als auch den blauen Bereichen gröbere, tiefblaue Partikel sichtbar.

Aus dem Manteltuch wurden zwei Querschliffe entnommen (Tafel 3.1). QS L93-1 stammt aus einer dunklen Gewandfalte (Tafeln 3.2–5, 10), QS L93-2 von einem belichteten Faltensteg (Tafeln 3.6–9, 11). Der Querschliff L93-1 zeigt eine weiße, zweischichtige Grundierung aus Gips. Im BSE-Bild sind stäbchenförmige Partikel zu erkennen, welche in der ersten Schicht gröber und lockerer erscheinen. In der zweiten Grundierschicht sprechen die horizontale Ausrichtung und die Feinheit der Stäbchen für eine geglättete Oberfläche. Diese Art der Grundierung ist für Tafelbilder des italienischen Quattrocento typisch³⁶³ und wird von CENNINI beschrieben.³⁶⁴ Es folgt eine 50–75 µm starke, blauschwarze Schicht aus Azurit, Quarz und verschiedenen natrium- und kaliumhaltigen Alumosilicaten. Die Schicht erscheint im Auflichtbild nahezu schwarz. Dies könnte auf eine durch Kupferionen verursachte Verdunklung des Bindemittels oder auf das Vorhandensein eines organischen, dunklen Farbmittels zurückzuführen sein. Hinweise auf einen möglichen Zusatz von Indigo geben kleine runde, im BSE-Bild dunkel erscheinende Agglomerate mit hohem Kohlenstoffgehalt. Die nachfolgende, nur 20 µm starke blaue Farbschicht besteht aus

³⁶² Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XII, 1916, S. 319 ff.

³⁶³ Dieser zweischichtige Grundierungsaufbau wurde auf Gemälden der dalmatischen, italienischen, spanischen Malerei vom 13.–16. Jahrhundert nachgewiesen [vgl. GETTENS 1954 für toskanische Tafelbilder des 13.–15. Jh.; SANTOS-GÓMEZ 1998 für spanische Gemälde des 15. u. 16. Jh.]; THIEME wies diesen Typus auf dem um 1270 entstandenen Tafelbild von Trogir nach [THIEME 2007, S. 92–93].

³⁶⁴ Siehe CENNINI Kap. 117 zur Herstellung von *gesso sottile* und Kap. 118 zur Anwendung [ed. ILG 1871, S. 96 f.].

Ultramarin. Die Partikel sind blau oder farblos, ihre Korngröße bewegt sich zwischen 2–40 μm , durchschnittlich um 6 μm . In der Ultramarinschicht sind wenige Risse an Grenzflächen größerer Partikel vorhanden (Tafel 3.10).

Der von einem Faltensteg stammende Querschliff L93-2 zeigt einen abweichenden Malschichtaufbau. Die erste Farbschicht ist hellblau und besteht aus Azurit, Bleiweiß und Quarz. Es folgt eine dünne, braune, halbtransparente Schicht, deren Funktion unklar ist. Eine vierte Schicht ist wiederum hellblau und enthält Ultramarin gemischt mit Bleiweiß. Die abschließende blaue Schicht besteht aus einer dünnen, einschichtigen Lage Ultramarin. Die Partikel erscheinen blau oder farblos und sind zwischen 2–15 μm groß. Im Rückstreuелеlektronenbild sind deutliche Risse an den Partikelgrenzen erkennbar. Die Risse sind weniger als 1 μm geöffnet und umlaufen größere Partikel zur Hälfte (Tafel 3.11).

Der Faltenwurf des Marienmantels wurde bereits im ersten Farbauftrag modelliert. Die hauptsächlich aus Azurit bestehende Farbschicht ist durch Bleiweiß und möglicherweise Indigo abgestuft. Die hellen Faltenstege wurden im weiteren Verlauf mit Ultramarin und Bleiweiß ausgearbeitet. Abschließend erfolgte eine Lasur aus reinem Ultramarin.

Tabelle 9: QS L93-1 und L93-2, Francia, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
L93-2g	blau	7	11,7	0,0	15,8	17,5	5,2	0,6	0,9	2,8	3,38
L93-1h	blau	10x40	11,1	0,0	14,8	15,2	4,2	0,0	0,3	2,0	3,60
L93-2k	blau	7x15	12,9	0,0	15,7	15,1	4,0	0,6	1,0	2,7	3,80
L93-2h	grau	5	11,7	0,0	14,0	14,7	2,9	0,5	1,5	1,6	5,09
	Mittelwert		11,84	0,00	15,08	15,60	4,06	0,42	0,93	2,27	3,97
	Stabw.		$\pm 0,76$		$\pm 0,87$	$\pm 1,26$	$\pm 0,94$	$\pm 0,28$	$\pm 0,49$	$\pm 0,58$	

Tabelle 9 stellt die Ergebnisse der REM-EDX-Messungen blauer und grauer Partikel aus beiden Querschliffen dar. Angegeben sind die Gehalte der chemischen Elemente von Lasurit und seinen häufigsten Begleitmineralien in Atom-Prozent (At %). Die Ergebnisse sind nach Farbigkeit (blau oder grau) und ansteigendem Silicium-Schwefel-Verhältnis sortiert. Nur einer der mittels Punktmessung untersuchten grauen Partikel zeigte eine lasuritähnliche Zusammensetzung (L93-2h).

Lasurit hat nach der allgemeinen Summenformel ein Si/S-Verhältnis von 3,0. Die Si/S-Verhältnisse der drei blauen Partikel liegen mit Werten von 3,38 bis 3,80 etwas oberhalb des Idealwerts, es ist also pro Siliciumatom geringfügig weniger Schwefel vorhanden, als die allgemeine Summenformel vorgibt. Dagegen liegt das Si/S-Verhältnis des grauen Partikels mit 5,09 deutlich über dem idealen Verhältnis. Grund ist ein relativ niedriger, absoluter Schwefelgehalt, der als Hinweis auf einen Farbverlust des Pigments gewertet werden könnte.

In den ultramarinhaltigen Schichten beider Proben konnten auch übermäßig viele farblose mineralische Begleitphasen wie Quarz und kaliumhaltige Silicate nachgewiesen werden (L93-2o, -2m, -2p). Die eindeutig bestimmbareren Begleitphasen sind nicht in der Tabelle aufgeführt.

Die hohe Anzahl farbloser Begleitminerale lässt auf Ultramarin von minderer Qualität schließen. Neben der vergleichsweise schlechten Ultramarinqualität führen die, vor allem im zweiten Querschliff beobachteten Risse zu einer Aufhellung der Farbschicht. Ob die Trübungen mit der Schichtdicke korrespondieren, ist nicht eindeutig festzustellen. Die tropfenförmigen Aussparungen könnten auf eine feuchte Reinigung zurückzuführen sein, die auch als Ursache für die Trübung in Betracht gezogen werden muss. Ferner ist anzunehmen, dass die azurithaltige Untermaalung nachgedunkelt ist. Möglicherweise bedingt dies den grauen Farbeindruck der lasierend aufgetragenen Ultramarinschicht.

Es existieren weitere Gemälde Francias, die deutliche Parallelen in der Farbgebung aufweisen.³⁶⁵ Dagegen erscheint die im kompositorischen Aufbau gleiche Darstellung der „Maria mit Kind und zwei Heiligen“ aus der National Gallery London nicht verändert (vgl. Abb. A5–7, Anhang).

³⁶⁵ Francesco Francia: Madonna mit Kind und zwei Engeln, BStGS Inv. Nr. 1052; Francesco Francia: Madonna mit Kind und Kind, The Metropolitan Museum of Art, New York, Inv. Nr. 1982.448 (vgl. Abb. A5–7, Anhang).



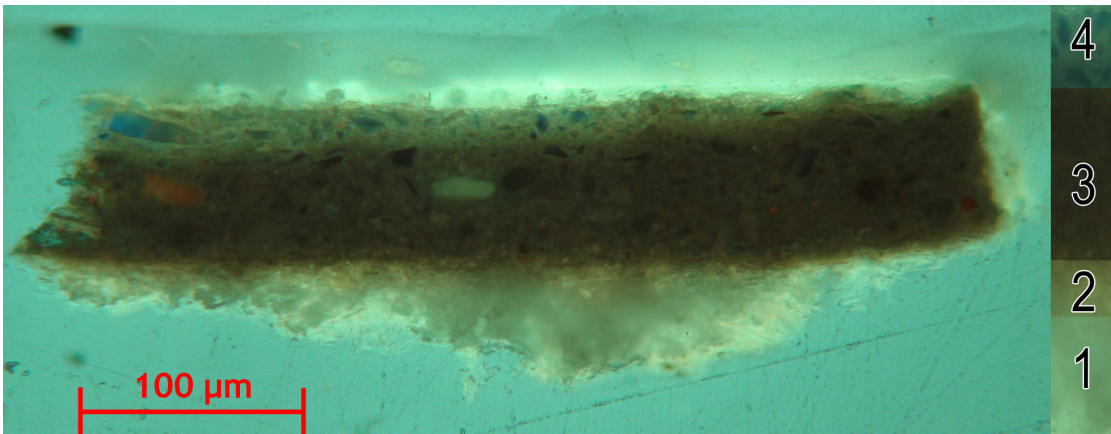
▲ Tafel 3: Francesco Francia: *Maria mit Kind, Hll. Sebastian und Antonius*, BStGS, Inv.-Nr. 1432.



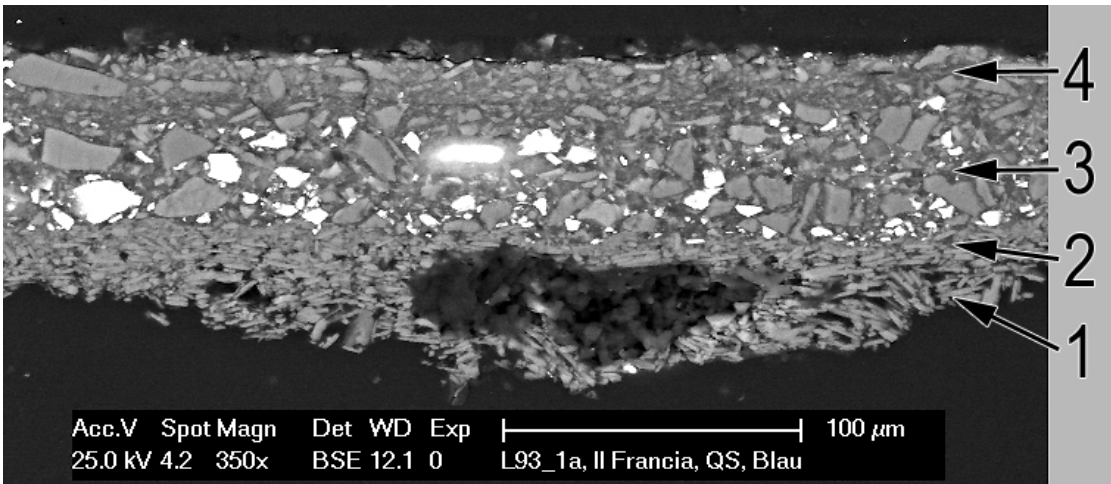
▲ Tafel 3.1: Probenentnahmestellen: links L93-2, helle Schicht, rechts L93-1, dunkle Falte.



▲ Tafel 3.2: QS L93-1, VIS.



▲ Tafel 3.3: QS L93-1, UV.

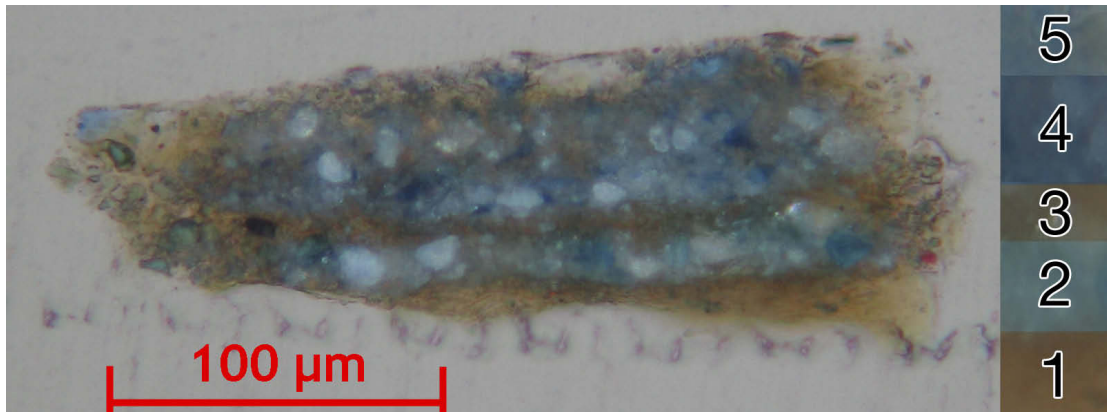


▲ Tafel 3.4: QS L93-1, REM-BSE.

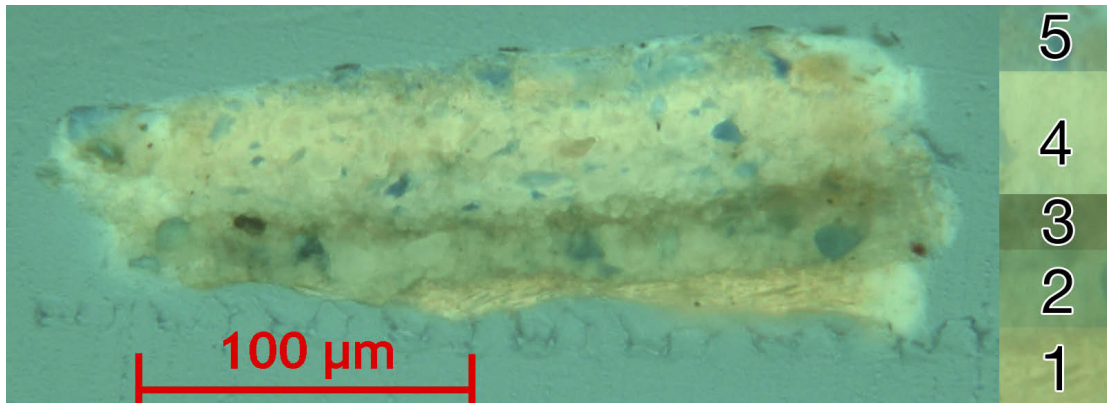


▲ Tafel 3.5: QS L93-1, Messstellen.

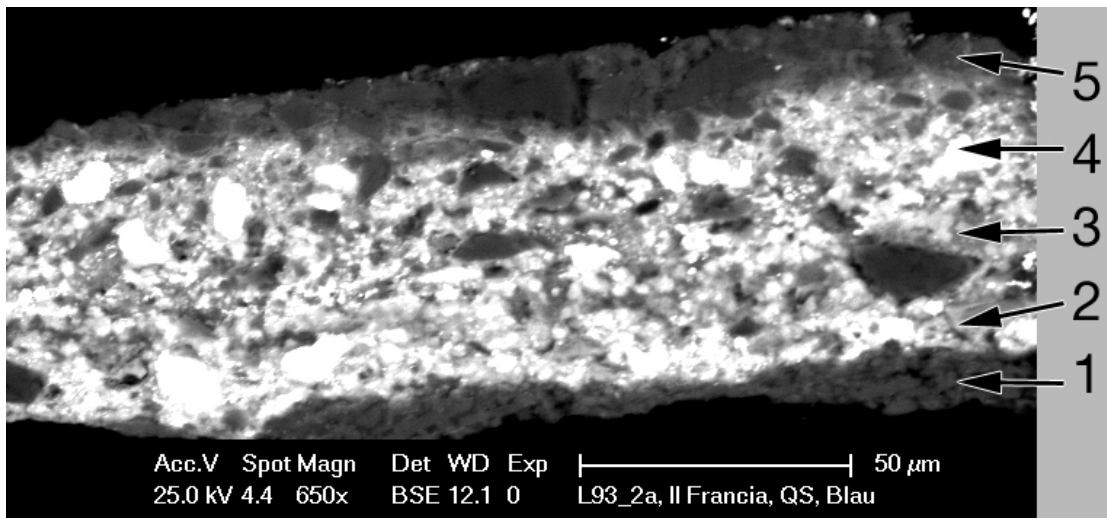
- (4) blaue Schicht: Ultramarin
- (3) dunkelblaue Schicht: Azurit,
evtl. Indigo
- (2) weiße Schicht, fein: Gips
- (1) weiße Schicht, grob: Gips



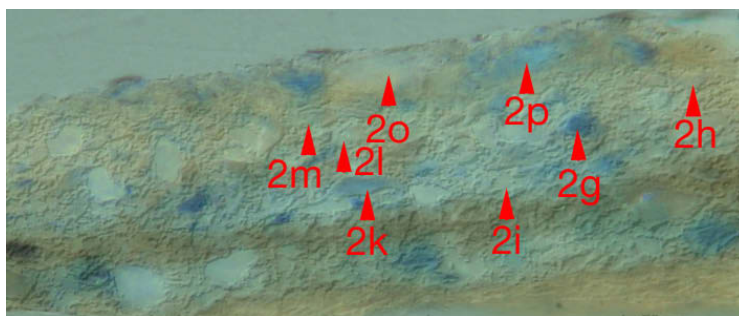
▲ Tafel 3.6: QS L93-2, VIS.



▲ Tafel 3.7: QS L93-2, UV.

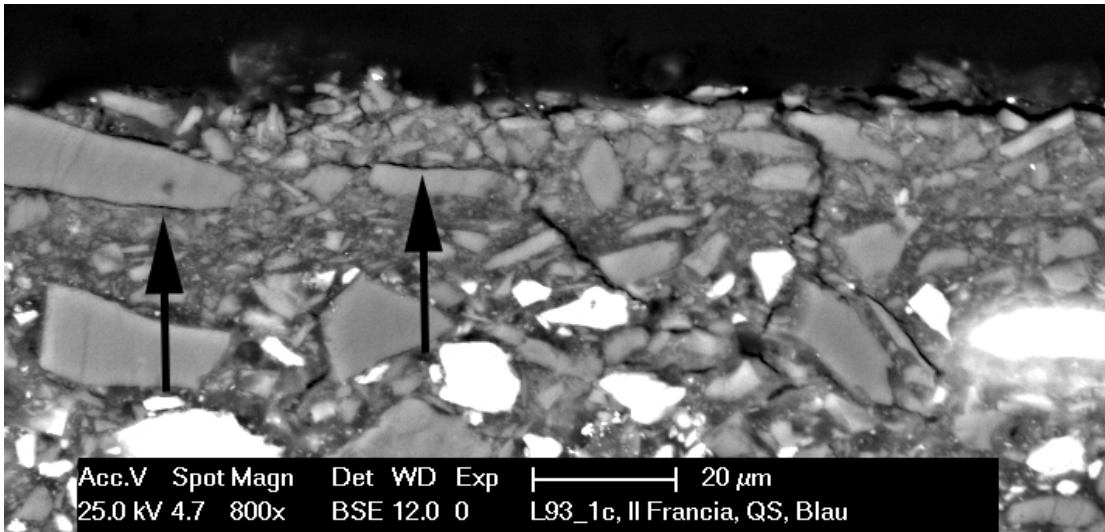


▲ Tafel 3.8: QS L93-2, REM-BSE.

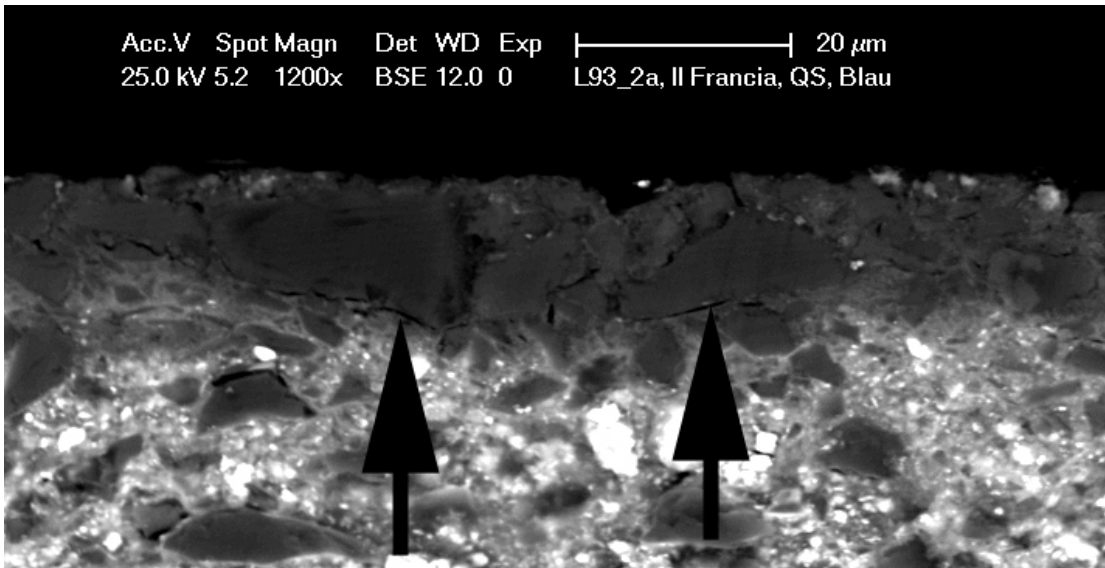


▲ Tafel 3.9: QS L93-2, Messstellen.

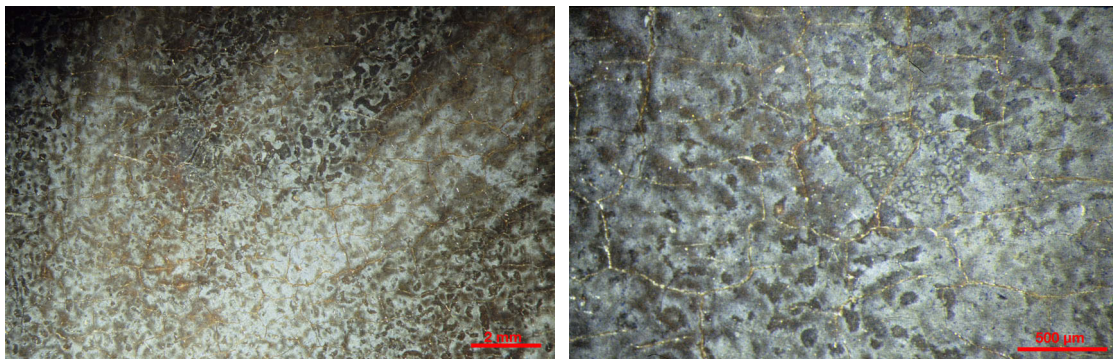
- (5) blaue Schicht: Ultramarin, Quarz
- (4) hellblaue Schicht: Ultramarin, Bleiweiß
- (3) hellbraune, halbtransparente Schicht: organisch
- (2) hellblaue Schicht: Azurit, Bleiweiß, Quarz
- (1) weiße Schicht: Gips



▲ Tafel 3.10: QS L93-1, REM-BSE. Wenige Risse entlang der Grenzflächen zwischen Partikel und Bindemittel. Der senkrecht verlaufende Riss weiter rechts im Querschliff könnte durch mechanische Beanspruchung beim Schleifen entstanden sein.



▲ Tafel 3.11: QS L93-2, REM-BSE. Im zweiten Querschliff sind viele Risse entlang der Grenzflächen von Pigment und Bindemittel vorhanden.



▲ Tafel 3.12, links: stereomikroskopische Aufnahme des Mantels, rechte Schulter Maria. Die weißlich erscheinende Ultramarinschicht liegt auf einer tonal abgestuften Untermalung. Die Trübungen sind unregelmäßig und haben rundliche Aussparungen. Rechts: gleiches Bild bei höherer Vergrößerung. Tiefblaue Partikel sind in den getrübbten und nicht getrübbten Bereichen zu erkennen.

5.2.4 Jan Gossaert: *Danae im Goldregen*

Jan Gossaert, (*um 1478 in Maubeuge, Frankreich; †1532 Middelburg?), auch Mabuse genannt, ist nordfranzösischer Abstammung. Nach mehrjähriger Tätigkeit in Antwerpen trat er in den Dienst von Philipp von Burgund und siedelte nach Zeeland über. Sein Werk steht am Übergang der Spätgotischen zur Renaissance-Malerei niederländischer Prägung.³⁶⁶

Gossaerts *Danae im Goldregen* (Tafel 4) entstand 1527 auf einer 113,5 x 95 cm großen Holztafel. Der Name des Malers und das Entstehungsjahr finden sich in lateinischen Majuskeln auf der Stufe geschrieben. Das Gemälde befand sich vermutlich in der Sammlung von Kaiser Rudolf II. in Prag, ab 1748 ist es in der kurfürstlichen Galerie München nachweisbar.³⁶⁷

Die Figur der Danae entstammt der griechischen Mythologie. Da Danaes Vater, König Akrisios von Argos, vom Orakel in Delphi prophezeit worden war, er würde durch die Hand seines Enkels sterben, sperrte er seine Tochter ein. Doch Zeus drang in Gestalt eines Goldregens in ihr Gemach und schwängerte Danae. Das „Verlies“ stellt Gossaert als halbrunden Tempel dar, der zum Betrachter hin geöffnet ist. Inmitten des kleinen Baus sitzt Danae auf einem weichen Kissen, während der Goldregen in ihren Schoß fällt. Auffallend ist der Kontrast zwischen dem hellen Inkarnat der Danae und dem leuchtend blauen Tuch, das ihr über die Schulter gerutscht ist und ihre rechte Brust entblößt.

Das Tuch der Danae ist mit Ultramarin ausgeführt und wurde um 1863 durch PETTENKOFER und FREY regeneriert. Ein Artikel im Organ für christliche Kunst von 1865 beschreibt das Aussehen vor der Regeneration: „*Das Gewand Danas im goldenen Regen von Mabuse hatte einen kreideartigen Hauch angenommen und man bemerkte den Faltenzug fast nicht mehr.*“³⁶⁸ PETTENKOFER und FREY bedampften zunächst eine kreisrunde Stelle mit Alkohol und rieben anschließend Kopaivabalsam ein. Nach dreißigmaligem Wiederholen der Prozedur sei die blaue Farbe zur ursprünglichen, vollen Intensität gebracht worden.³⁶⁹

Das Ultramarin besitzt auch gegenwärtig einen intensiven, leuchtend blauen Farbton und die Modellierungen des Stoffs sind überwiegend gut erkennbar. Lediglich der Ärmel und das über dem Kissen liegende Tuchende im Bild rechts erscheinen infolge fehlender Tiefenwirkung verflacht. Die Farbschicht selbst wirkt jedoch aufgrund einer unregelmäßigen Farbtiefe fleckig und unruhig. Die dunklen, stärker gesättigten Bereiche folgen nicht ausschließlich den Faltentiefen, sondern auch den Bearbeitungsgrenzen des Regenerationsverfahrens. So findet sich z. B. unterhalb Danaes linker Hand, in Höhe ihres Oberschenkels, eine dunkel hervortretende, rundliche Stelle.

Die mikroskopischen Aufnahmen verdeutlichen die ungleichmäßige Regenerierung der Malschicht. So wechseln im hellen und mittleren Blauton in kurzen Abständen dunkle und helle Flecken einander ab und verleihen der Farbschicht ein „geschecktes“ Aussehen (Tafel 4.1). In den Faltentiefen erscheinen die Zentren der Farbschichtschollen stärker gesättigt als ihre Ränder

³⁶⁶ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XIV, 1921, S. 410 ff.

³⁶⁷ Vgl. AN DER HEIDEN 1998, S. 239.

³⁶⁸ Vgl. *Organ für christliche Kunst* 1865, Nr. 11, S. 129.

³⁶⁹ Vgl. PETTENKOFER 1870, S. 32 f.

(Tafel 4.2). Dies ist vermutlich durch eine höhere Schichtdicke in der Schollenmitte bedingt. Die Fleckenbildung selbst ist sehr wahrscheinlich auf das starke Nachdunkeln von Kopaivabalsam zurückzuführen. Eine Probenentnahme für weiterführende Untersuchungen war aus verschiedenen Gründen nicht möglich.

Die Regenerierung hat sicherlich zu einer verbesserten Lesbarkeit der Draperien des Tuchs der Danae durch eine Farbvertiefung aufgehellter Bereiche beigetragen. Vermutlich waren die störenden Ungleichmäßigkeiten in den Mitteltönen und Faltentiefen in den ersten Jahren nach der Maßnahme nicht sichtbar, denn PETTENKOFER erhielt viel Beifall für seine Methode.

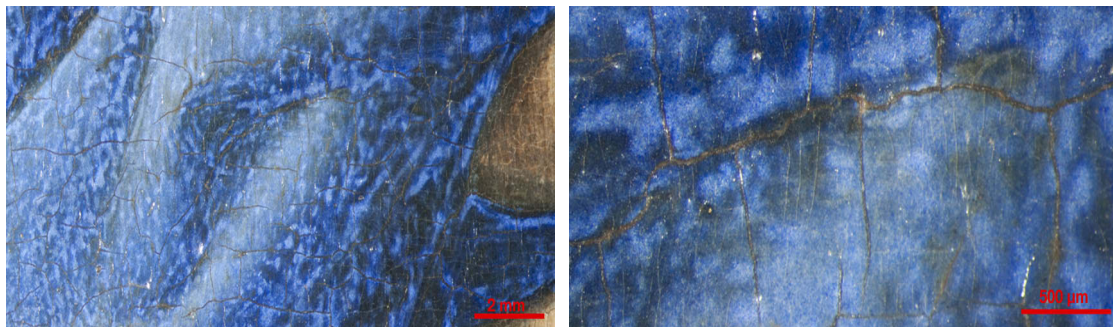
Andere Werke Gossaerts sind ebenfalls von Farbveränderungen betroffen. So zeigt das um 1520 geschaffene Gemälde *Der heilige Lucas zeichnet die Madonna* in der Prager Nationalgalerie³⁷⁰ Vergrauungen im Mantel der Maria (Abb. A4, Anhang). Sie treten ausschließlich in den Schattenpartien auf und grenzen sich gegenüber dem leuchtend blauen, opaken Lokaltönen scharf ab. Die Veränderungen des Prager Madonnenmantels unterscheiden sich somit deutlich von dem als „*kreideartigen Hauch mit kaum erkennbaren Faltenzug*“ beschriebenen Tuchs der Danae. Diese Art der Veränderung trifft eher auf die Gossaert zugeschriebene *Jungfrau mit Kind* aus dem Metropolitan Museum of Art von 1522 zu.³⁷¹ Ob diese Unterschiede maltechnisch bedingt sind oder durch verschiedene Ursachen hervorgerufen wurden, ist fraglich.

³⁷⁰ Jan Gossaert: *Der heilige Lukas zeichnet die Madonna*, um 1520, Národní Galerie Praze (Nationalgalerie Prag), Inv. Nr. VO1261.

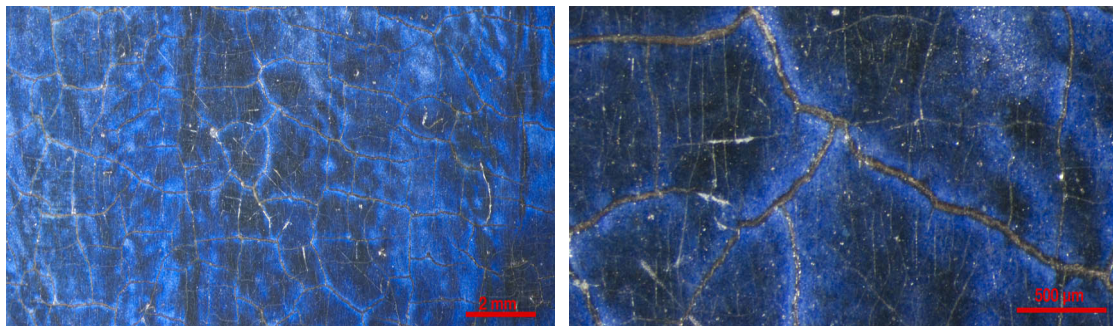
³⁷¹ Jan Gossaert: *Virgin and Child*, um 1522, The Metropolitan Museum of Art, New York, Inv. Nr. 17.190.17.



▲ Tafel 4: Jan Gossaert: *Danae im Goldregen*, 1527, BStGS, Inv.-Nr. 38 (Foto: BStGS).



▲ Tafel 4.1: stereomikroskopische Aufnahmen an Danaes linker Hand. Die unregelmäßige Farbigkeit der Ultramarinlasur führt zu einem fleckigen Erscheinungsbild. Am Faltensteg ist das Ultramarin dünn aufgetragen und die helle Untermalung wirkt mit.



▲ Tafel 4.2: stereomikroskopische Aufnahmen einer vertikal verlaufenden Falte. Die Farbtiefe des Ultramarins ist entlang des Craquelés schwächer als zur Schollenmitte.

5.2.5 Hans Rottenhammer: *Die hl. Familie*

Hans Rottenhammer (*1564(?) in München; †1625 in Augsburg) war ein in München und Augsburg tätiger Maler. Längere Aufenthalte in Venedig und Rom sind belegt.³⁷²

Das Gemälde *Die heilige Familie* (Tafel 5) entstand um 1595 in Italien. Neben Rottenhammer soll Jan Brueghel d. Ä. an der 27 x 35 cm große Darstellung auf Kupfer mitgewirkt haben.³⁷³ Das Bild gehörte zur kurfürstlichen Galerie München und war ab 1748 in der Schleißheimer Galerie nachweisbar. Es zeigt die Heilige Familie mit Elisabeth und dem Johannesknaben, niedergelassen in einer Waldlichtung. Hinter der Familie stehen drei Engel, darüber schweben sechs Putten und links pflücken zwei weitere Blumen und Blüten, welche sie Maria darbringen. Ein reich gefüllter Korb mit Blüten und ein Teller mit Früchten liegen bereits zu ihren Füßen.

Ultramarin ist im blauen Manteltuch Mariens nachgewiesen. Das Pigment ist über einer relativ homogenen, graubraunen Untermalung aufgetragen. Die Modellierung der Draperien erfolgte durch Ausmischung von Ultramarin mit Bleiweiß. Die Lichter auf den Faltenstegen wurden ebenfalls mit Bleiweiß aufgesetzt, weswegen die Verläufe der Falten gut zu erkennen sind. Auffällig sind fünf kreisförmige Flecken, die durch eine stärkere Farbsättigung hervortreten. Hierbei handelt es sich offensichtlich um Regenerationsversuche.³⁷⁴

Der Firnis ist an einigen Stellen bis zur Undurchsichtigkeit krepirt. Die Firnistübung betrifft besonders die untere Partie des Marienmantels und den angrenzenden Waldboden (Tafel 5.1). Die Ultramarinschichten haben sich zu Inseln zusammengezogen und geben den Blick auf die hellbraune Grundierung frei. Das Phänomen der „Inselbildung“ ist bei diesem Beispiel besonders ausgeprägt. Die netzförmigen Schwundrisse sind mit bis zu 0,3 mm ebenso breit wie einige der blauen Schollen selbst.

Die rundlichen Regenerierungsversuche sind unterschiedlich stark gesättigt. Einige Stellen, wie unterhalb und rechts des Jesuskinds, wirken nahezu schwarz und sind offensichtlich intensiver behandelt worden als zwei Stellen weiter links im Bild. In den mikroskopischen Aufnahmen (Tafel 5.3) ist eine der regenerierten Stellen des Marienmantels abgebildet. Das Ultramarin wirkt zur Schollenmitte trotz Regenerierung aufgehellt. Gesättigt und dunkler erscheint die Farbe lediglich zu den Rändern der Malschichtschollen.

Die Probe N38 (Tafel 5.4–8) stammt von einer Fehlstelle aus dem regenerierten Bereich unterhalb des Knies (Tafel 5.3). Die erste Schicht ist transparent und enthält außer einem hohen Kupferanteil keine anorganischen Zuschläge. Das Kupfer stammt aus dem Bildträger, die Schicht selbst dient als Haftvermittler zwischen Träger und Grundierung. Die hellbraune Grundierung enthält Bleiweiß, Kreide sowie geringe Mengen Ocker. Auch hier sind hohe Kupfergehalte feststellbar. Eine erste blaue Malschicht besteht aus Ultramarin und Bleiweiß. Viele der blauen Partikel fluoreszieren unter UV-Anregung intensiv hellorange. Spot-Messungen konnten lediglich das Vorhandensein von Ultramarin und in einem Fall Bleiweiß mit hohem Kupferanteil

³⁷² Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XXIX, 1935, S. 97 f.

³⁷³ Vgl. BISCHOFF/BORGGREFE 2008; Nach SCHLICHTERMAIER ist die Beteiligung von Brueghel in diesem Bild jedoch umstritten [SCHLICHTERMAIER 1988, S. 271].

³⁷⁴ Vgl. Beschreibung zu Jan Gossaert: Danae im Goldregen, S. 85. Die Versuche zur Regenerierung erfolgten nach PETTENKOFER an „kreisrunden Stellen“.

bestätigen. Damit ist eine organische Substanz als Ursache der Fluoreszenz sehr wahrscheinlich. Da die Fluoreszenz klar auf die Kornform beschränkt ist, kann sie nicht Folge eines bei der Regenerierung eingebrachten Bindemittels sein. Diese Beobachtung spricht vielmehr für eine Vorbehandlung des Pigments. Möglicherweise wurde für die Untermauerung ein Ultramarin minderer Qualität verwendet und mit einem Farbstoff, möglicherweise Krapplack, geschönt.³⁷⁵ Die vierte, ca. 10–15 µm dicke Schicht ist blau und besteht aus Ultramarin mit geringem Zusatz von Bleiweiß. Die Schicht wirkt nach oben „ausgefranst“, die Partikel sind von bräunlichem Bindemittel umgeben und stehen zum Teil darin auf. Dieser Zustand ist typisch für regenerierte Malschichten, da die Pigmente in der durch Lösemitteldämpfe aufgeweichten Malschicht in Bewegung geraten können.³⁷⁶ Die Korngrößen der Ultramarinpartikel betragen 2–10 µm und sind bei einem Durchschnitt von ca. 4 µm verhältnismäßig klein. Im BSE-Bild sind entlang einiger Partikel Risse sichtbar. Die Risse lassen sich wegen der Unschärfe hier nicht genauer beschreiben.³⁷⁷

Tabelle 10: QS N38, Rottenhammer, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
N38-1i	blau	8	12,1	0,0	13,2	14,5	5,8	0,5	0,1	2,0	2,52
N38-1q	blau	5	10,7	0,0	13,6	14,3	5,0	0,2	0,6	2,8	2,85
N38-1r	blau	5	11,2	0,0	14,3	15,1	4,4	0,6	0,7	2,7	3,42
N38-1o	blau	5	11,7	0,0	16,0	19,6	5,6	1,1	1,9	2,1	3,47
N38-1n	blau	5	13,3	0,8	11,8	15,4	3,8	0,5	0,6	1,7	4,05
N38-1t	blau	5	12,3	0,0	14,0	15,4	3,5	0,8	1,1	2,3	4,41
N38-1d	blau	5	11,4	0,0	13,6	14,1	2,7	2,5	1,2	3,7	5,30
N38-1m	grau	5	8,3	0,0	11,6	11,3	6,3	1,3	1,6	3,5	1,80
N38-1l	grau	5	11,6	0,0	13,1	15,5	6,2	0,3	0,4	0,9	2,51
N38-1j	grau	5	10,5	0,0	12,9	15,1	4,4	1,1	0,1	1,9	3,43
N38-1v	grau	7	11,9	0,0	12,3	17,6	3,2	0,6	1,6	2,0	5,59
N38-1pi	grau	6	10,2	0,0	11,7	17,4	2,9	0,8	1,0	3,8	6,03
N38-1p	grau	6	9,9	1,5	11,7	17,3	2,9	0,8	0,9	3,7	6,06
	Mittelwert:		11,16	0,18	13,06	15,58	4,36	0,85	0,91	2,55	3,96
	Stabw.:		± 1,26	± 0,45	± 1,28	± 2,05	± 1,31	± 0,59	± 0,57	± 0,91	

Neben den in Tabelle 10 aufgeführten lasurithaltigen Partikeln wurden in den Ultramarinschichten auch mehrfach Kalium-Aluminium-Silicate und Quarz gefunden. Von den insgesamt 13 aufgeführten Partikeln erscheinen sechs farblos.

Die Silicium-Schwefel-Verhältnisse aller Partikel reichen von 1,80–6,06, wobei der Durchschnitt aller blauen Partikel mit 3,72 nur wenig niedriger liegt als der aller grauen Partikel. Eine Ableitung der Farbigkeit aus dem Silicium-Schwefel-Verhältnis kann aufgrund der stark streuenden Werte nicht erfolgen. So liegt das Verhältnis des grauen Partikels N38-1m mit 1,80 weit unter dem normalen Verhältnis von 3,00. Grund hierfür ist ein signifikant niedriger Siliciumgehalt bei relativ

³⁷⁵ Als Farbstoff käme Krapplack in Betracht, da dieser unter UV-Anregung eine leuchtend orange Fluoreszenz aufweist [vgl. SCHWEPPE/WINTER 1997, S. 109–142].

³⁷⁶ BRAMMER und SCHMITT beobachteten ähnliche Phänomene bei regenerierten Bildern [vgl. BRAMMER 1987, S. 99; SCHMITT 1990, S. 30–76].

³⁷⁷ Die Unschärfe der BSE-Bilder ist auf die sich ablösende Kohlenstoffbedampfung zurückzuführen.

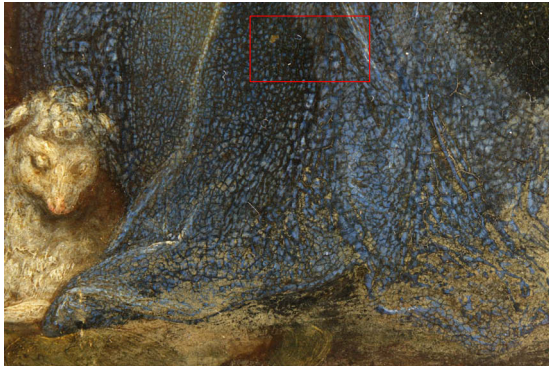
hohem Schwefelgehalt. Die niedrigen Si/S-Verhältnisse der grauen Partikel N36-l, -j lassen sich nicht erklären. Die Messung des hellblauen Partikels N38-1d mit einem hohen Si/S-Verhältnis von 5,30 beinhaltet 2,49 At% Chlor, welches auf das Vorhandensein des ebenfalls blauen Minerals Sodalith deutet. Alle weiteren Messungen blauer Partikel bewegen sich im Rahmen normaler Werte.

Aufgrund der zahlreich vorhandenen blauen Lasuritpartikel kann daher hier nicht von einer chemischen Entfärbung des Minerals ausgegangen werden. Die Aufhellung der Ultramarinschicht ist vielmehr auf Trübungen pastoser Malerei zurückzuführen. Ferner wird die Farbgebung durch ein sehr breites Craquelé beeinträchtigt.

Auch andere Bilder Rottenhammers wurden im Rahmen der Arbeit untersucht. So sind in blau-farbenen Textilien die Faltenwürfe aufgrund von fleckigen Aufhellungen häufig nicht mehr lesbar (Abb. A9 u. A10, Anhang). Bei der *Madonna mit Heiligen*, BStGS Inv. Nr. 62, ist das Manteltuch dagegen nur leicht vergraut. Eine zweite Version des Gemäldes aus dem Weserrenaissance-Museum Lemgo wirkt dagegen farbkraftiger (Abb. A8).



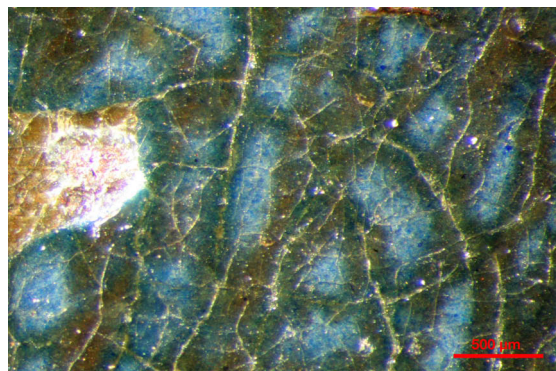
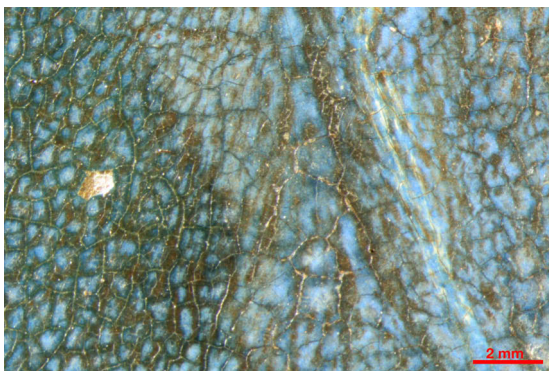
▲ Tafel 5: Johann Rottenhammer: *Heilige Familie*, BStGS Inv.-Nr. 270.



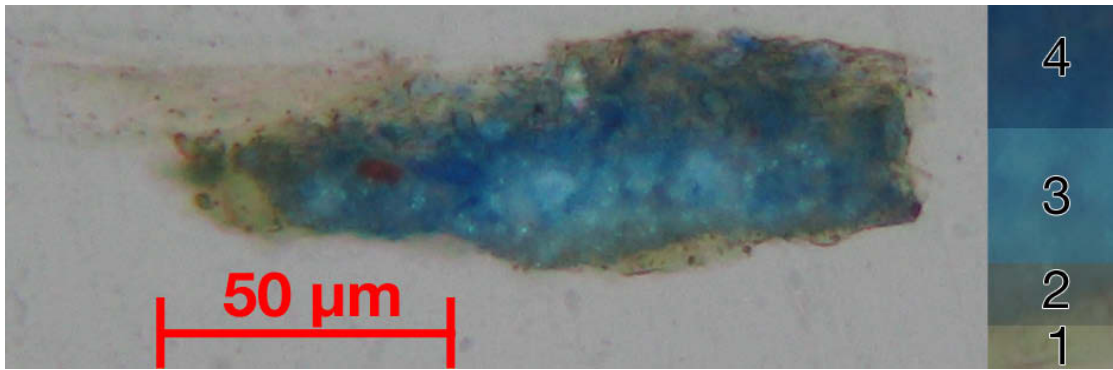
▲ Tafel 5.1: Detail des Mantels. Sehr starke Firmiskrepierungen im Mantel und der Wiese.



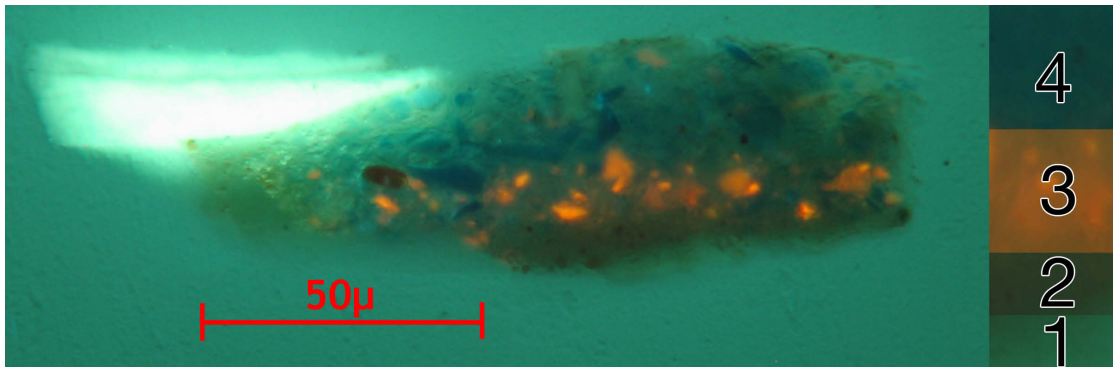
▲ Tafel 5.2: Detail des Mantels. Die rundlichen, dunklen Flecken deuten auf Regenerationsversuche.



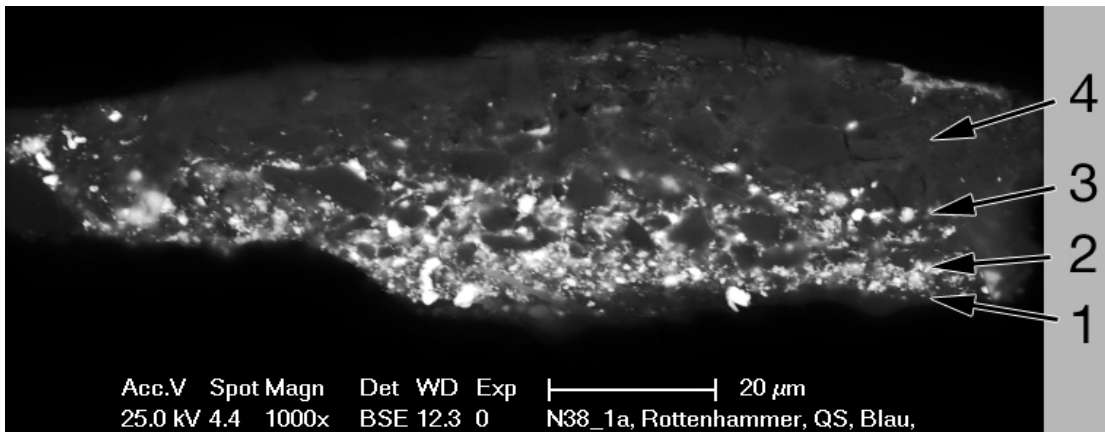
▲ Tafel 5.3: Detail aus 5.1, netzförmige Schwundrisse durchziehen die Malschicht. Das Ultramarin hat sich inselartig zusammengezogen und gibt den Blick auf die Grundierung frei. Rechts: Die pastosen Inseln erscheinen aufgehellt, einzelne blaue Partikel sind in den Aufhellungen erkennbar.



▲ Tafel 5.4: QS N38, VIS.



▲ Tafel 5.5: QS N38, UV.



▲ Tafel 5.6: QS N38, BSE.



▲ Tafel 5.8: Messstellen.

▲ Tafel 5.7: BSE, Detail.

- (4) blaue Schicht: Ultramarin
- (3) hellblaue Schicht: Ultramarin; Bleiweiß; organische, orange fluoreszierende Substanz
- (2) hellbraune Grundierung: Bleiweiß; Kreide; gelber Ocker
- (1) transparente Schicht: organische Substanz

5.2.6 Peter Candid: *Der hl. Wilhelm vor der Madonna*

Peter Candid (*um 1548 in Brügge; †1628 in München), auch Pieter de Witte genannt, war ein ursprünglich niederländischer, in Florenz ausgebildeter Maler. Er wurde 1586 von Herzog Wilhelm V. von Bayern nach München berufen und fertigte zahlreiche großformatige Altarbilder, u. a. für St. Michael und die Frauenkirche, an.³⁷⁸ Das 306,5 x 174,5 cm Messende, auf Leinwand gemalte Altargemälde *Hl. Wilhelm vor der Madonna* (Tafel 6) entstand vermutlich um 1600 für die Wilhelmsklausen und gelangte später in die alte Hofkapelle des alten Schlosses Schleißheim.³⁷⁹ Nachdem ein Pfarrer gegen die dortigen klimatischen Missstände protestierte, wurde die alte Kapelle 1818 in den Speisesaal des alten Schlosses Schleißheim verlegt und das Inventar dabei „durchaus restauriert“.³⁸⁰

In der oberen Bildhälfte thront die Madonna mit dem Jesuskind auf dem Schoß auf einer Wolke, umgeben von einer leuchtenden Gloriole aus Sonnenstrahlen. Beide blicken zum hl. Wilhelm hinab, der vor einem Felsen kniet und die Hände zum Gebet erhoben hat. Maria trägt ein rot-weiß changierendes Kleid, ein blau-rot changierendes Kopftuch und ein blaues Manteltuch. Aus den Wolken schauen Puttenköpfe hervor.

Das Gemälde wurde in den Werkstätten der Staatlichen Verwaltung der Bayerischen Schlösser, Gärten und Seen von restauriert. Die Untersuchung des Gemäldes ergab, dass sämtliche Falten-tiefen des mit Ultramarin ausgeführten Manteltuchs mit Preußisch Blau übermalt worden sind.³⁸¹ Der ursprüngliche Blauton ist dazu vergleichsweise hell und zeigt aufgrund fehlender farblicher Abstufung keine plastische Wirkung. Lediglich die Faltenstege erscheinen geringfügig heller. Laut SCHWABE könnte die Übermalung bei der Restaurierung zum Umzug der Kapelle im Jahr 1818 erfolgt sein.³⁸²

In Tafel 6.1 ist eine Faltentiefe vom rechten Rand des Manteltuchs abgebildet. An den Fehlstellen der abgelösten Übermalung wird deutlich, dass in der ursprünglichen Malerei keinerlei farbliche Differenzierung zwischen Faltentiefen und Mitteltönen vorhanden ist: die Ultramarinschicht erscheint gleichmäßig hellblau.

Der Vergleich von drei Proben mit unterschiedlicher Farbabstufung sollte klären, ob und warum die dunklen Farbtöne stärker aufgehellt erscheinen als Mitteltöne und Faltenstege. Die Probe QS L77-1 stammt aus einer dunklen Gewandfalte des Manteltuchs (Tafel 6.2–4, 13), Querschliiff L77-2 aus dem Mittelton (Tafel 6.5–7, 14) und Querschliiff L77-3 von einem hellen Faltensteg (Tafel 6.8–10, 12. Für die Probenentnahmestellen s. Tafel 6.11).

Die Grundierung ist nur im Querschliiff L77-3 vollständig erhalten. Danach ist die Leinwand einschichtig mit Bleiweiß und etwas Gips grundiert. Nach KOLLER kommen weiße bis grau-gelbe,

³⁷⁸ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. V, 1911, S. 493 ff.

³⁷⁹ Nach RÉE könnte das Bild für die sog. Wilhelmsklausen gefertigt worden sein. Ein Katalog aus dem Jahr 1761 nennt die Hofkapelle als Ort [vgl. RÉE 1885, S. 123 f.].

³⁸⁰ Mündliche Mitteilung von BETTINA SCHWABE, Leiterin der Gemälde- und Skulpturenrestaurierung der Bayerischen Verwaltung der Staatlichen Schlösser, Gärten und Seen. Die Notiz stamme vom damaligen Galerieinspektor MATTHIAS HUBER, welcher möglicherweise die Restaurierung durchführte. Aufzeichnungen belegen, dass er als Maler und Restaurator tätig war. Eine Publikation von Frau SCHWABE zur Restaurierungsgeschichte ist in Vorbereitung.

³⁸¹ Die Bestimmung der Farbmittel erfolgte durch HEINRICH PIENING mittels UV-VIS-Spektroskopie.

³⁸² Mündliche Mitteilung von BETTINA SCHWABE.

einschichtige Gründe im 17. Jahrhundert in den Niederlanden vor.³⁸³ Es folgt eine blaue Farbschicht aus Ultramarin, etwas Kreide und Bleiweiß. Die in den QS L77-1 und -2 detektierten roten Eisenoxidpartikeln könnten aus dem natürlich vorhandenen Pyrit durch Rösten des Lapislazulis entstanden sein.³⁸⁴ Lediglich die Probe aus der dunklen Gewandfalte besitzt eine weitere Schicht aus feindispers verteilten, dunkelblauen Partikeln. Dabei handelt sich um die Übermalung mit Preußisch Blau, welches erst ab etwa 1719 als Farbmittel auf Gemälden nachzuweisen ist.³⁸⁵ Da dieses Gemälde bereits um 1600 entstand, muss es sich um eine spätere Überarbeitung handeln.

Bis auf die Übermalung mit Preußisch Blau ist der farbige Aufbau aller drei Querschliffe gleich. Die tonalen Abstufungen erfolgten lasierend von hell nach dunkel. Die helle Gewandfalte besitzt zugleich die dünnste Ultramarinschicht mit Bleiweiß- und Kreideanteil. Mittel- und Schattenton zeigen einen deutlich stärkeren Farbauftrag. Ein mehrschichtiger Aufbau des Ultramarins in den Proben L77-1 und 2 ist jedoch nicht erkennbar. Sehr wahrscheinlich erfolgte die Modellierung nass in nass.

Die durchschnittliche Korngröße der Ultramarinpartikel beträgt ca. 8 µm, einzelne Körner sind bis zu 60 µm groß. Die UV-Aufnahmen der bis zu 80 µm dicken Ultramarinschichten von den Proben L77-1 und 2 zeigen eine unregelmäßige Verteilung blauer und farbloser Partikel. Es gibt keine Anreicherung farbloser Partikel an den Malschicht-Oberflächen. In den BSE-Bildern der Querschliffe L77-1 und L77-2 sind zahlreiche Risse entlang der Partikelgrenzen vorhanden. Im Querschliff L77-2 befinden sich zwischen den Partikeln auch Mikrohohlräume.

Die Hohlräume und Risse lassen sich indirekt sogar im Lichtmikroskop erkennen: die Ultramarinschicht der Probe L77-2 besitzt im oberflächennahen Bereich sowie in der linken und rechten unteren Hälfte eine stärkere Farbsättigung (Tafel 6.5). Im Rückstreuелеktronenbild wirken die Partikelzwischenräume dieser Bereiche schwarz (Tafel 6.7). Da sich im BSE-Bild aufgrund des Materialkontrastes leichte Elemente dunkel abzeichnen, ist hier das Vorhandensein von Einbettmittel wahrscheinlich. Die Bildung gesättigter Ränder durch eindiffundiertes Gießharz ist in der Literatur beschrieben und prinzipiell nicht erwünscht, da bei lichtmikroskopischer Betrachtung der Eindruck einer zusätzlichen Schicht entstehen kann.³⁸⁶ In diesem Fall weist die Penetration des Einbettmittels in die Partikelzwischenräume auf strukturelle Probleme des Pigment-Bindemittel-Gefüges hin.

Obwohl in den drei Querschliffen zahlreiche farblose Partikel erkennbar sind, konnte nur einer mit lasuritartiger Zusammensetzung gefunden werden (Tab. 11). Alle weiteren Messungen grauer oder farbloser Partikel ergaben eindeutig Mineralien mit den Zusammensetzungen von Diopsid, Quarz oder Kalium-Aluminium-Silicat.³⁸⁷

³⁸³ Vgl. KOLLER 1984, S. 349.

³⁸⁴ Morphologisch ähnliche Partikel mit gleicher chemischer Zusammensetzung wurden bei der eigenen Herstellung durch Rösten von Lapislazuli bei 750 °C erzeugt.

³⁸⁵ Früheste Nachweise für die Verwendung von Preußisch Blau stammen von zwei Gemälden Canalettos, welche um 1719–1723 entstanden [vgl. BERRIE 1997, S. 211]. Auch auf einem Gemälde Adrian van der Werffs von 1722 wurde Preußisch Blau nachgewiesen [vgl. BUCK 1965, S. 75].

³⁸⁶ Vgl. WÜLFERT 1999, S. 181.

³⁸⁷ Vgl. Analysenbericht, Diopsid: Messung L77-2h; Quarz: L77-2d, -3f; Kalium-Aluminium-Silicate L77-3k, -3h.

Das 1593 entstandene Altargemälde *Himmelfahrt Mariae* aus dem Stadtmuseum Landsberg am Lech zeigt ebenfalls eine Aufhellung des Marienmantels.

Tabelle 11: QSL77-1, L77-2, L77-3, Candid, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

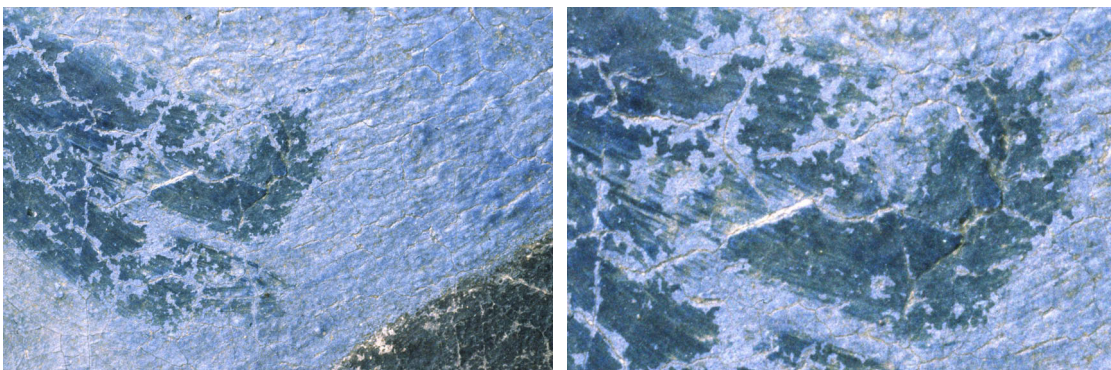
Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
L77-3m	blau	60	10,7	0,0	14,9	18,5	7,2	0,6	0,7	2,1	2,58
L77-1g	blau	30	11,8	0,0	14,6	18,1	5,9	0,8	0,5	3,5	3,05
L77-2c	blau	20	11,5	0,0	13,5	14,1	4,6	0,2	0,3	1,6	3,09
L77-1j	blau	30	11,0	0,0	15,2	18,1	5,6	0,0	0,6	4,4	3,27
L77-3i	blau	10	11,8	0,0	14,5	16,7	5,1	0,0	0,8	3,4	3,29
L77-2f	blau	38	10,4	0,0	15,1	15,5	4,6	0,5	0,3	2,4	3,36
L77-2g	blau	10	13,2	0,0	13,7	13,8	4,0	0,3	0,2	1,8	3,49
L77-3g	blau	10	10,8	0,0	15,2	18,8	5,0	2,2	0,8	3,1	3,74
L77-3l	blau	60	14,8	0,0	15,2	18,1	1,3	5,2	0,0	1,2	13,61
L77-3j	blau	60	16,1	0,0	16,3	19,8	1,2	5,5	0,1	0,5	16,88
L77-1c	grau	20	11,9	0,0	15,2	17,5	4,5	0,0	0,8	2,2	3,88
		Mittelwert	12,18	0,00	14,85	17,18	4,45	1,39	0,46	2,38	5,48
		Stabw.	± 1,81		± 0,77	± 1,95	± 1,80	± 2,05	± 0,29	± 1,13	

Der graue Partikel (L77-1c) entspricht in seiner chemischen Zusammensetzung Lasurit und besitzt ein geringfügig erhöhtes Silicium-Schwefel-Verhältnis. Die Si/S-Verhältnisse aller blauen Partikel teilen sich in zwei Gruppen: in neun Messungen liegen sie zwischen 2,58 und 3,74 und damit nahe dem idealen Verhältnis von 3,00. In zwei Messungen weichen sie mit 13,61 und 16,88 stark von diesem ab. Grund für die extremen Abweichungen sind sehr niedrige absolute Schwefelgehalte, welche theoretisch zu einer verminderten Farbintensität führen müssten. In beiden Messungen werden jedoch gleichzeitig hohe Chlorgehalte angezeigt, die auf eine Verwachsung von Lasurit mit dem ebenfalls blauen Mineral Sodalith schließen lassen. Für eine chemische Entfärbung der Lasuritpartikel existieren keine Indizien.

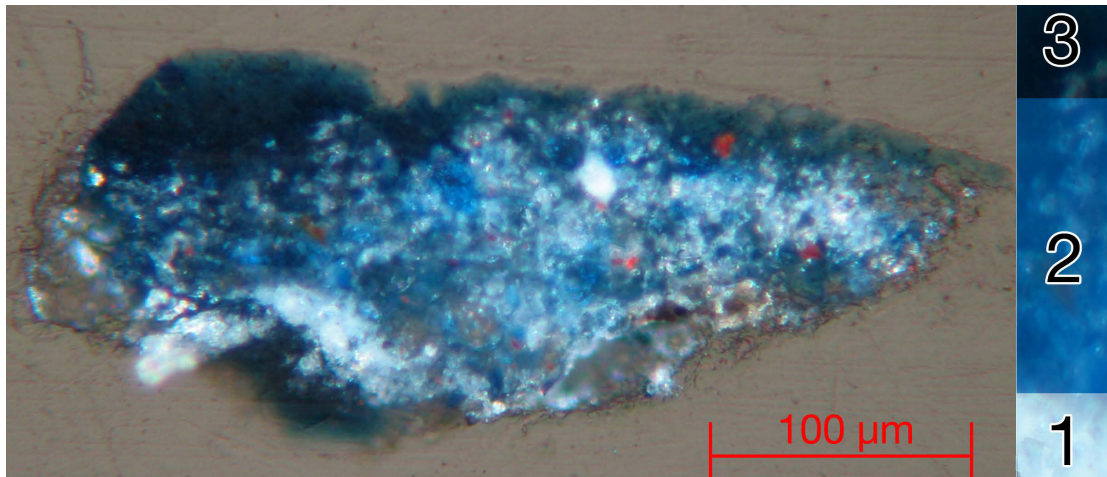
Die in den Querschliffen des Mittel- und Schattentons besonders deutlich ausgeprägten Mikro-
hohlräume und das Mikrocracquelé müssen dagegen als mögliche Ursache der Farbveränderung in Betracht gezogen werden.



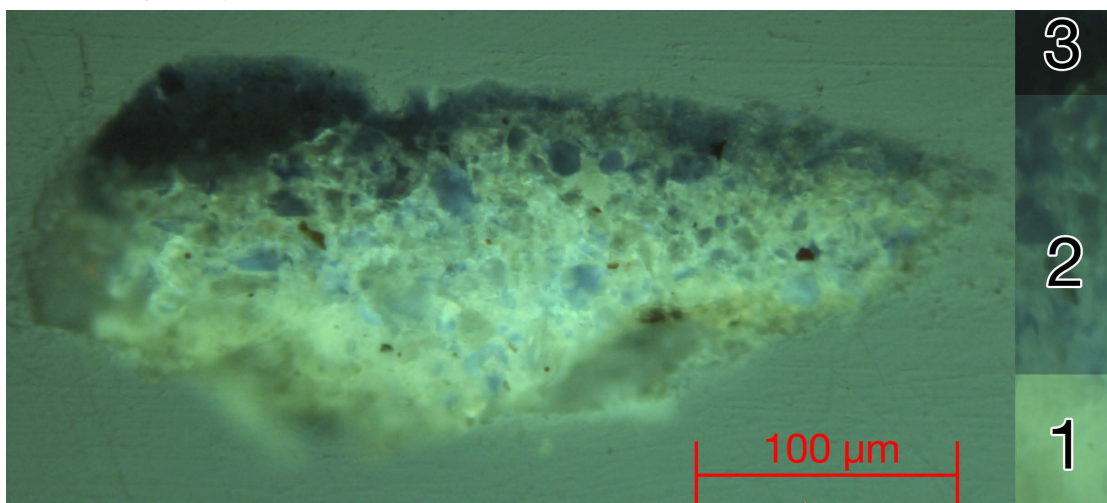
▲ Tafel 6: Peter Candid: *Anbetung des bl. Wilhelm*, um 1600, SAS Inv.-Nr. G-1. Detail der oberen Bildhälfte (Foto: Bayerische Verwaltung der staatlichen Schlösser, Gärten und Seen).



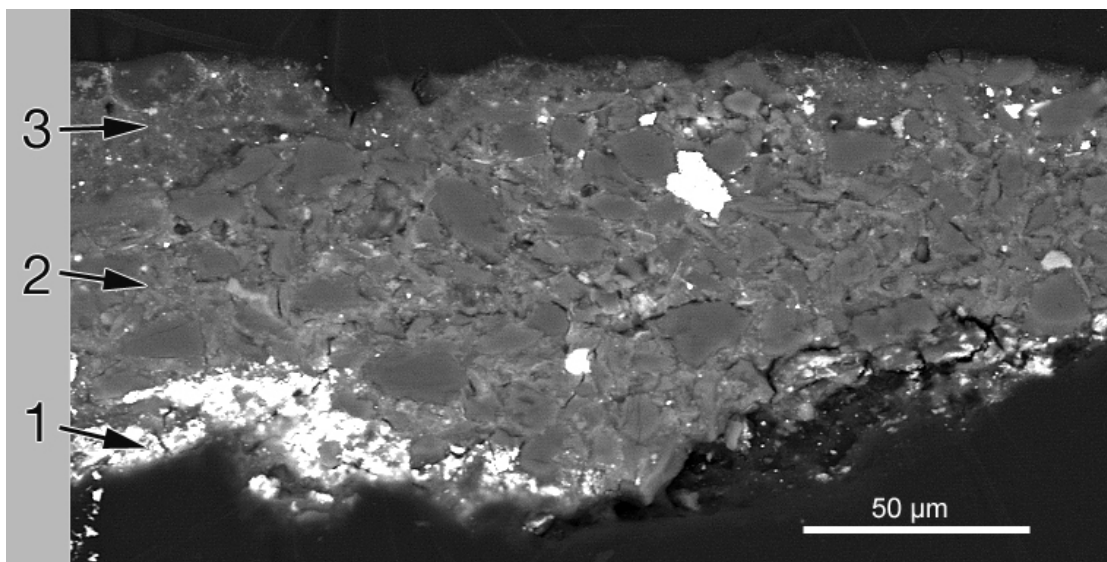
▲ Tafel 6.1: stereomikroskopische Aufnahmen der rechten Mantelseite. Die Übermalung mit Preußisch Blau löst sich von der Malschicht. Rechts: Unter der abplatzenden Übermalung ist keine farbliche Differenzierung der originalen Malschicht zu erkennen (Fotos: B. SCHWABE, HOMOLKA).



▲ Tafel 6.2: QS L77-1, VIS.

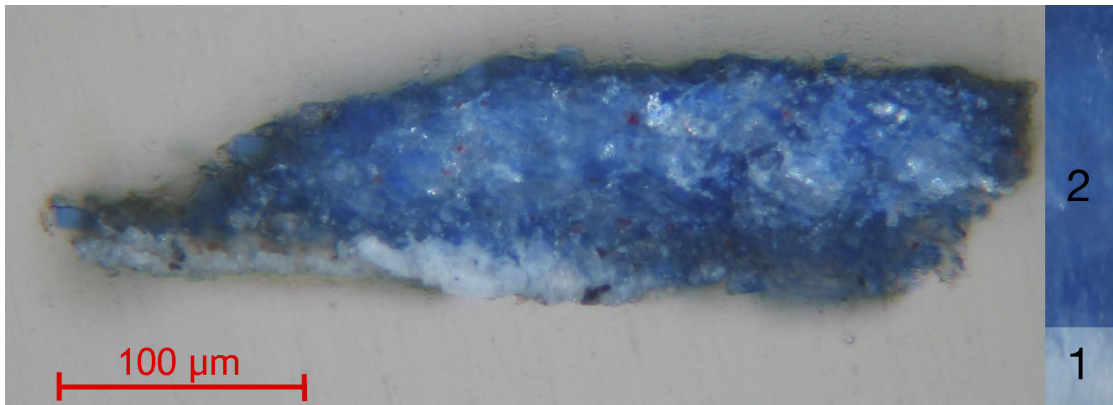


▲ Tafel 6.3: QS L77-1, UV.

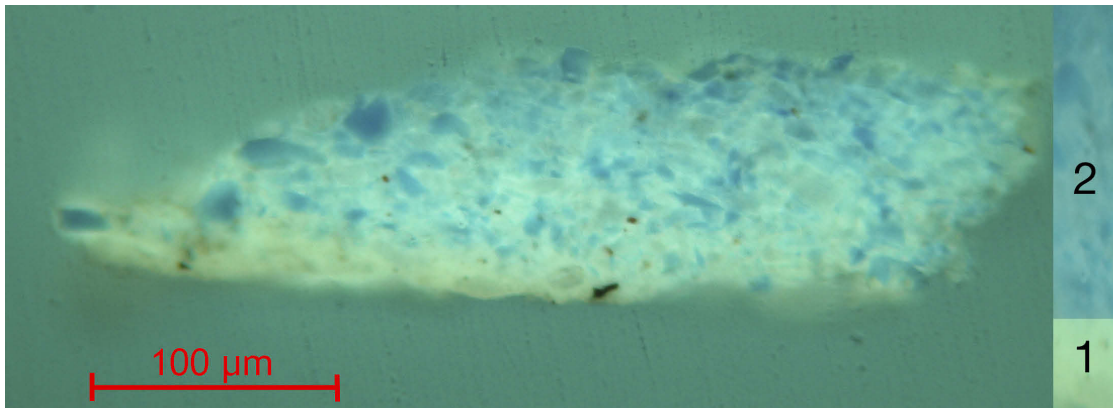


▲ Tafel 6.4: QS L77-1, REM-BSE. Im Querschliff sind Risse entlang der Partikelgrenzen vorhanden.

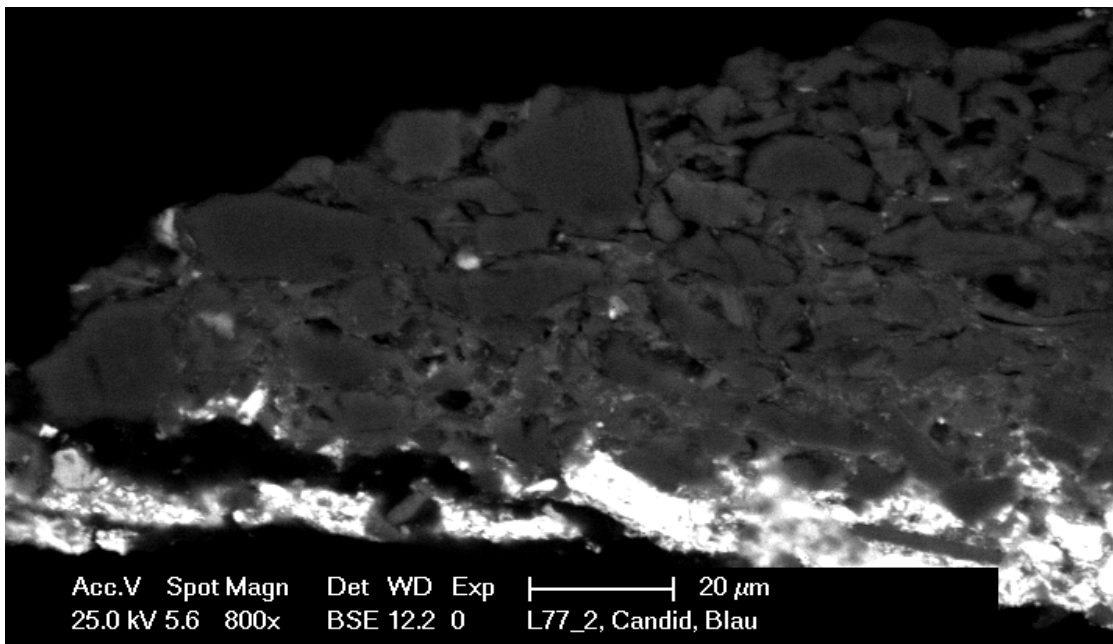
- (3) blau Schicht: Preußisch Blau, (Übermalung)
- (2) blaue Schicht: Ultramarin, wenig Bleiweiß und Kreide
- (1) weiße Grundierung: Bleiweiß, Gips



▲ Tafel 6.5: QS L77-2, VIS.

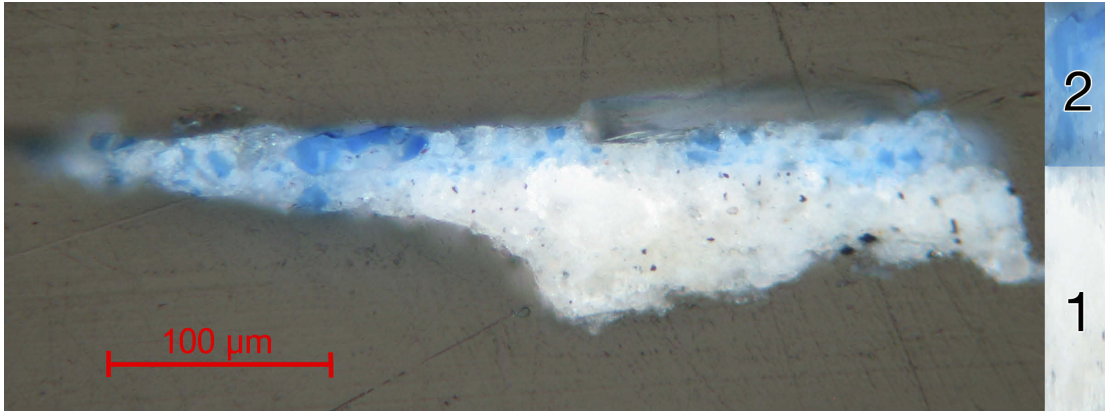


▲ Tafel 6.6: QS L77-2, UV.

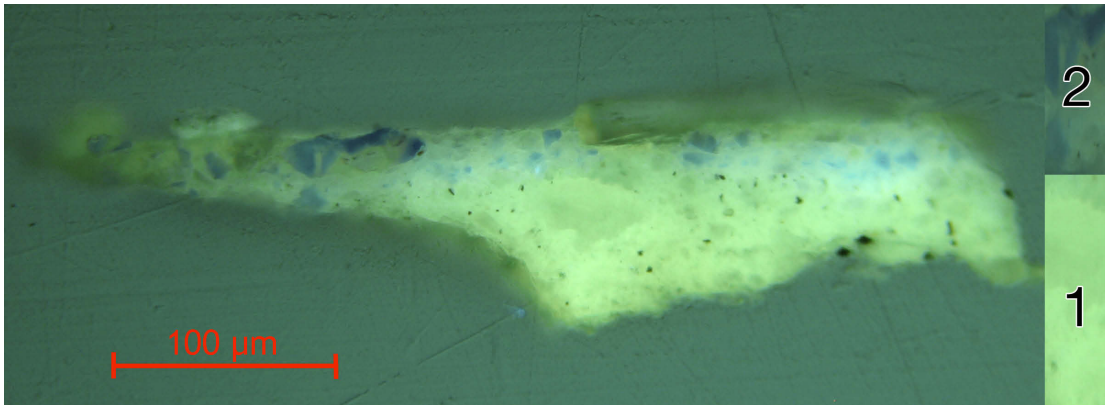


▲ Tafel 6.7: QS L77-2, REM-BSE. Im Querschliff sind Risse und Mikrohohlräume erkennbar.

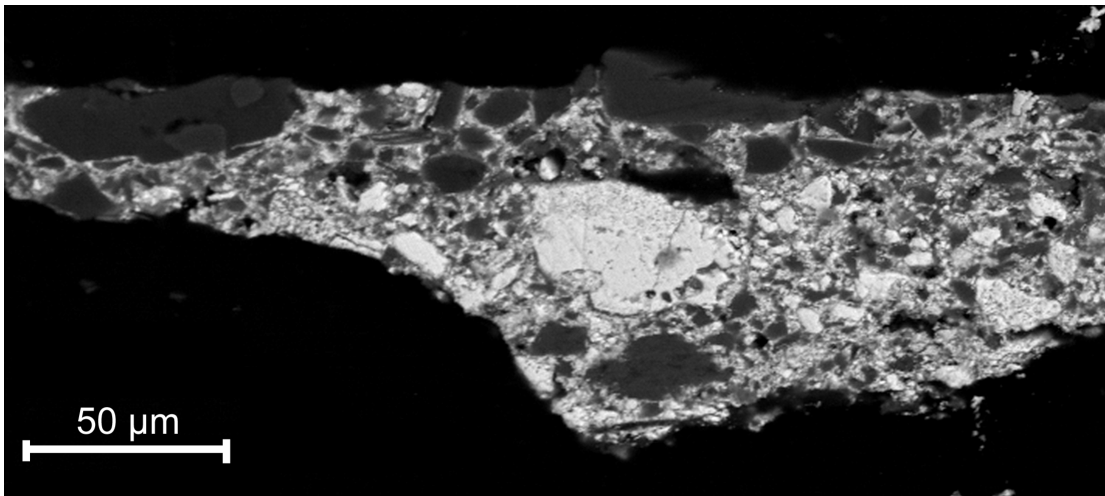
- (2) blaue Schicht: Ultramarin, wenig Bleiweiß und Kreide
- (1) weiße Grundierung: Bleiweiß, Gips



▲ Tafel 6.8: QS L77-3, VIS.



▲ Tafel 6.9: QS L77-3, UV.

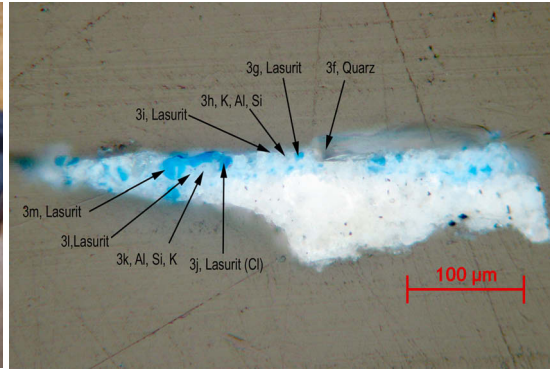


▲ Tafel 6.10: QS L77-3, REM-BSE.

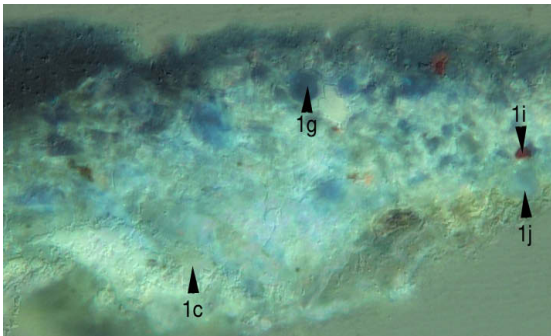
- (2) blaue Schicht: Ultramarin, Bleiweiß und Kreide
- (1) weiße Grundierung: Bleiweiß, Gips



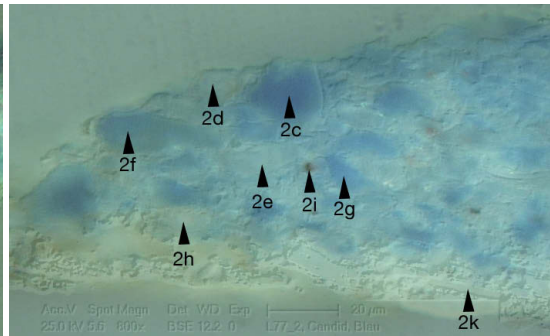
▲ Tafel 6.11: Probenentnahmestellen.



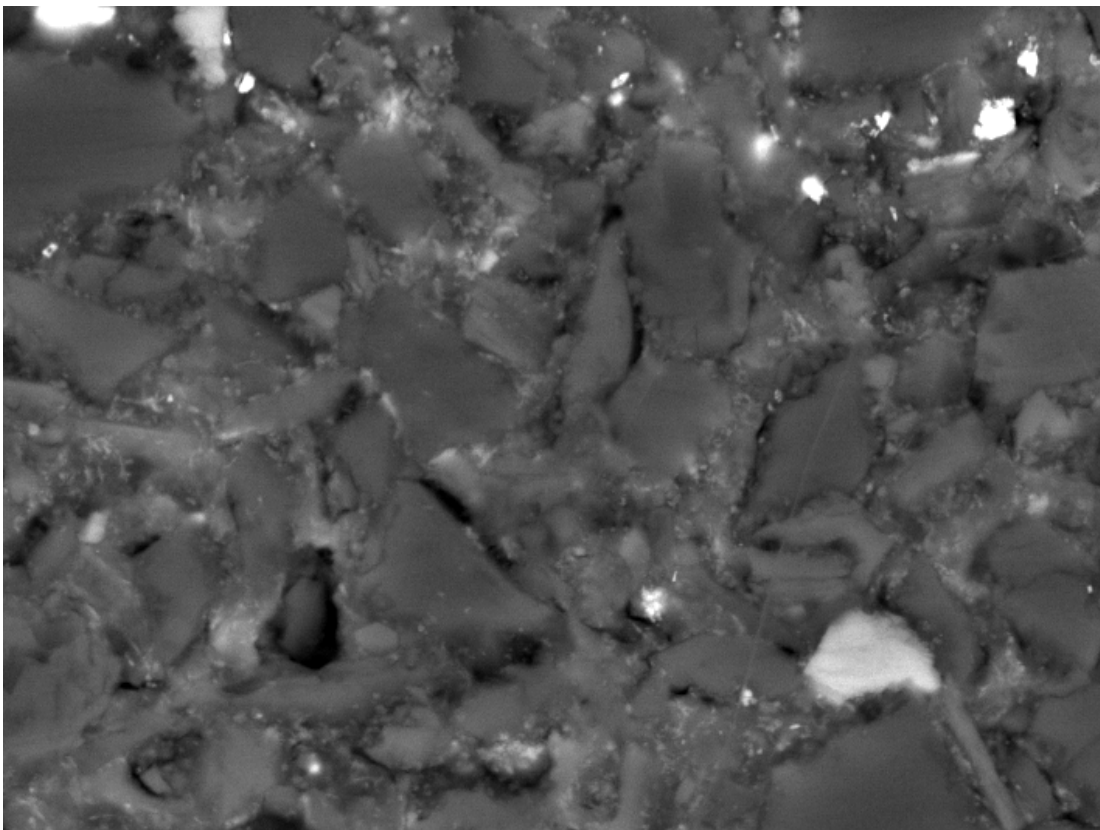
▲ Tafel 6.12: QS L77-3, Messstellen.



▲ Tafel 6.13: QS L77-1, Messstellen.



▲ Tafel 6.14: QS L77-3, Messstellen.



▲ Tafel 6.15: QS L77-2, REM-BSE Detail. Risse entlang von Partikelgrenzen und Kavernen im Bindemittel.

5.2.7 Flämisch: *Diana entdeckt das Vergehen der Callisto*

Die Darstellung *Diana entdeckt das Vergehen der Callisto* (Tafel 7) eines unbekanntes flämischen Künstlers entstand um 1620 auf einer 25,5 x 33,2 cm großen Kupfertafel.

Inmitten einer bewaldeten Landschaft ist der Moment dargestellt, in der Diana beim Bade die Schwangerschaft ihrer Lieblingsnymphe Callisto entdeckt. Callisto, die zentrale Figur des Gemäldes, war von Zeus verführt worden und wollte ihre Schwangerschaft vor Diana verbergen. Sie hatte ihr Keuschheitsgelübde nicht gehalten und fürchtet, verstoßen zu werden. Doch sie wird von den anderen Nymphen verraten: eine Nymphe zieht ihr das hemdartige Gewand über den Kopf und entblößt ihren Bauch. Bühnenartig gerahmt wird die Szene von einem leuchtend roten Vorhang, der um zwei Bäume gewunden ist. Diana sitzt am rechten Bildrand und blickt zu Callisto.

Alle blaufarbenen Textilien sind mit Ultramarin gemalt. Die Farbe wirkt dunkel und leuchtend. Die Modellierung der Stoffe lässt sich nur anhand des Pinselduktus erkennen, dessen pastose Züge die Faltenstege vorzugeben scheinen (Tafel 7.1). Die Lichter auf den Faltenstegen sind reduziert, die Mitteltöne und Schattentiefen farblich nicht zu differenzieren. In der blauen Malschicht lassen ausgeprägte Frühschwundrisse die eine rotbraune Untermauerung durchscheinen. Die pastosen Malschichtschollen sind in der Mitte hell und werden zu den Rändern hin dünner und dunkler. Diese Aufhellungen korrespondieren mit den Pastositäten der Malschicht und heben sich wie Inseln aus der dunkel wirkenden Farbschicht hervor (Tafel 7.1).

Der Querschliff N36 ist dem blauen Tuch der am linken Bildrand sitzenden Nymphe entnommen (Tafel 7.2–7). Die Probe der auf Kupfer ausgeführten Malerei ist nur knapp 40 µm dick. Die in der UV-Aufnahme erkennbare dünne, transparente Schicht dient vermutlich als Haftgrund zwischen Träger und Malerei. Es folgt eine 20–30 µm starke Grundierung aus Bleiweiß, Mennige und geringen Mengen roten Ocker. Hier befinden sich zwei etwa 15 µm große, kreisrunde Agglomerate, die im UV- und BSE-Bild hell wiedergegeben sind. Röntgenanalytisch ließ sich Blei in hoher Konzentration feststellen, was auf eine Verseifung der bleihaltigen Pigmente mit einem ölhaltigen Bindemittel schließen lässt.³⁸⁸ Die Agglomerate haben die nachfolgende Schicht nicht durchbrochen, reichen aber in diese hinein. Auf der Grundierung liegt eine etwa 15 µm dünne Schicht aus Ultramarin mit geringen Anteilen von Bleiweiß. Die durchschnittliche Korngröße der Ultramarinpartikel ist mit ca. 4 µm sehr gering. Sie sind überwiegend tiefblau gefärbt, nur wenige Partikel erscheinen farblos. Im BSE-Bild sind Risse entlang einiger Partikel und kleinere Kavernen erkennbar. Dieses Mikrocraquelé ist nicht besonders stark ausgeprägt.

In Querschliff N36 wurden vier Partikel mit lasuritartiger Zusammensetzung gemessen (Tab. 12). Das Silicium-Schwefel-Verhältnis der beiden blauen Partikel ist nahezu ideal, das der beiden grauen Partikel ist mit 8,51 und 9,75 jedoch stark erhöht. Die hohen Werte ergeben sich aus geringen, absoluten Schwefelgehalten bei gleichzeitig erhöhten Siliciumgehalten. In beiden

³⁸⁸ Zur Verseifung siehe Bericht des Querschliffs N35, Johann de Cordua.

Partikeln sind jedoch zusätzlich hohe Kaliumgehalte und in N36-g auch Magnesium vorhanden. Dies deutet auf eine Verwachsung von Lasurit mit farblosen magnesium- und kaliumhaltigen Silicaten.

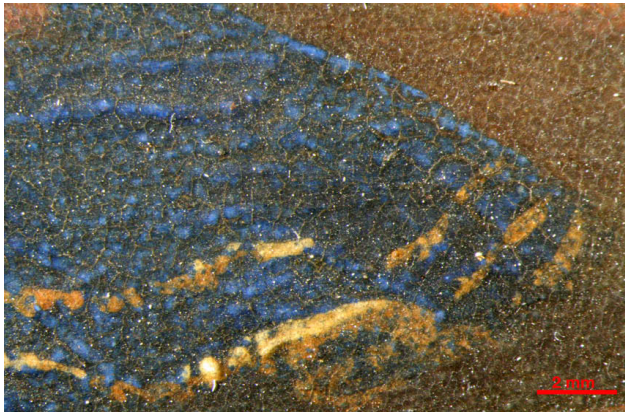
Tabelle 12: QS N36, Flämisch, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
N36-d	blau	5	12,4	0,0	14,2	14,1	4,8	0,0	0,6	2,8	2,96
N36-e	blau	6	12,0	0,0	14,8	15,6	4,2	0,0	0,7	2,3	3,71
N36-f	grau	5	12,8	0,0	15,7	17,8	1,8	0,0	2,3	1,2	9,75
N36-g	grau	4	7,7	1,7	11,7	17,0	2,0	0,0	2,4	3,7	8,51
	Mittelwert:		11,23	0,43	14,09	16,13	3,20	0,00	1,51	2,50	6,23
	Stabw.:		$\pm 2,37$	$\pm 0,86$	$\pm 1,71$	$\pm 1,63$	$\pm 1,52$	$\pm 0,00$	$\pm 0,98$	$\pm 1,04$	

Eine chemische Entfärbung der Lasuritpartikel konnte nicht festgestellt werden. Die Aufhellungen sind sehr wahrscheinlich auf Risse und Kavernen in der Malschicht zurückzuführen, welche die Farbe opak erscheinen lassen. Hierfür spricht auch die Begrenzung der Aufhellungen auf die pastosen Schollenmitten.



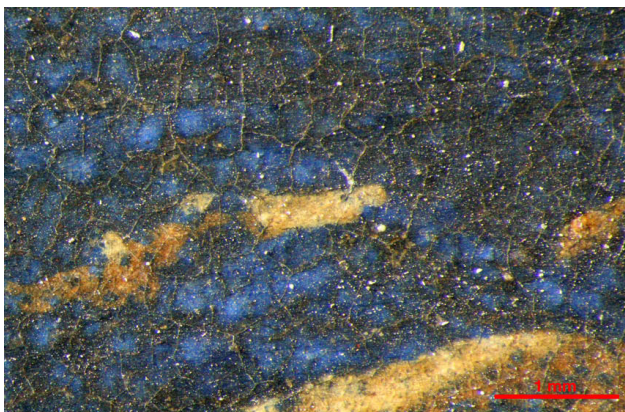
▲ Tafel 7: Flämisch: *Diana entdeckt das Vergehen der Callisto*, um 1620, BStGS, Inv.-Nr. 2157 (Foto: BStGS)

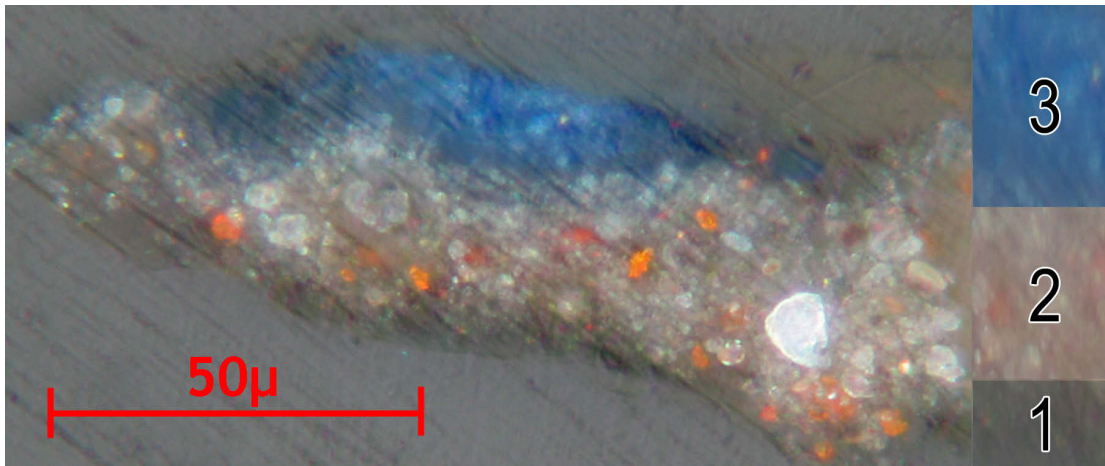


◀ Tafel 7.1: stereomikroskopische Aufnahmen der rechten Spitze des Tuchs.

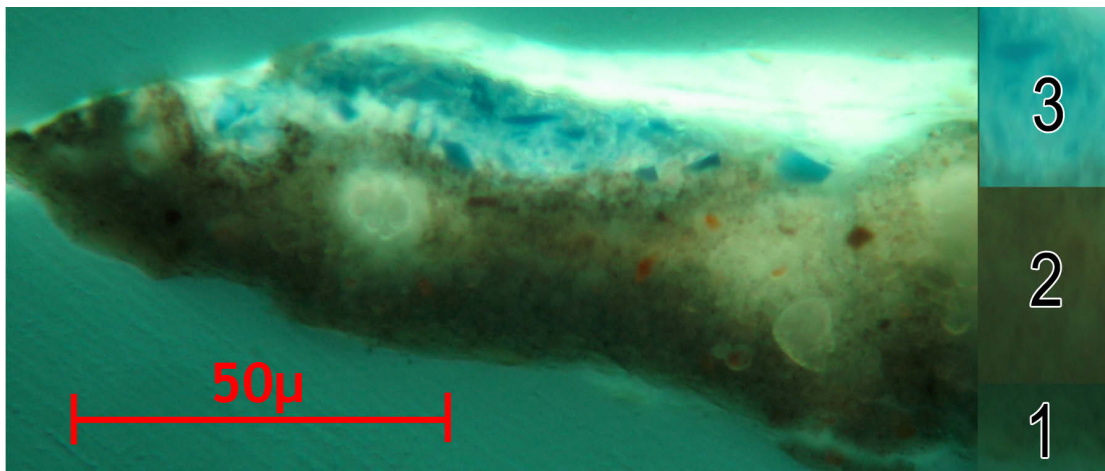
Die ultramarinhaltige Farbschicht ist durch Fröhschwundrisse in Schollen zergliedert.

Detail unten: Zu den Rändern der Schollen ist die Farbschicht dünner und erscheint dunkler als die pastosen Stellen auf der Mitte der Schollen. Hier wirkt die dunkle Untermalung durch. Die pastosen Malereien sind weißlich aufgehellt.

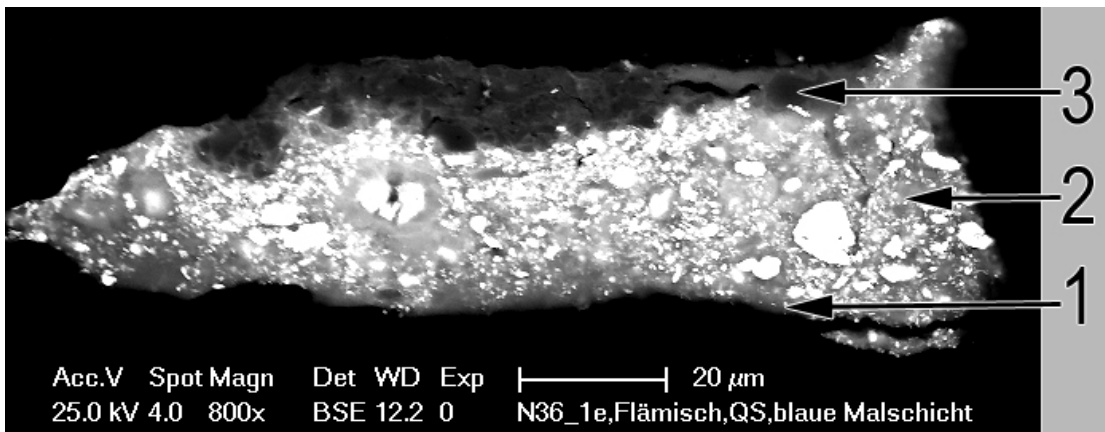




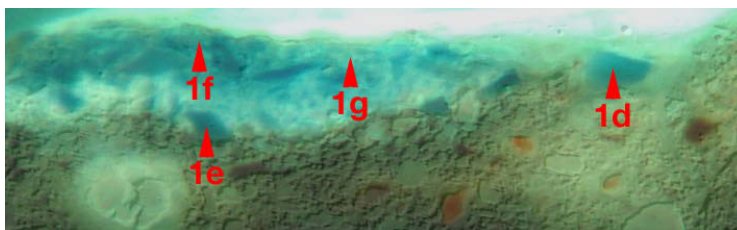
▲ Tafel 7.3: QS N36, VIS.



▲ Tafel 7.4: QS N36, UV.

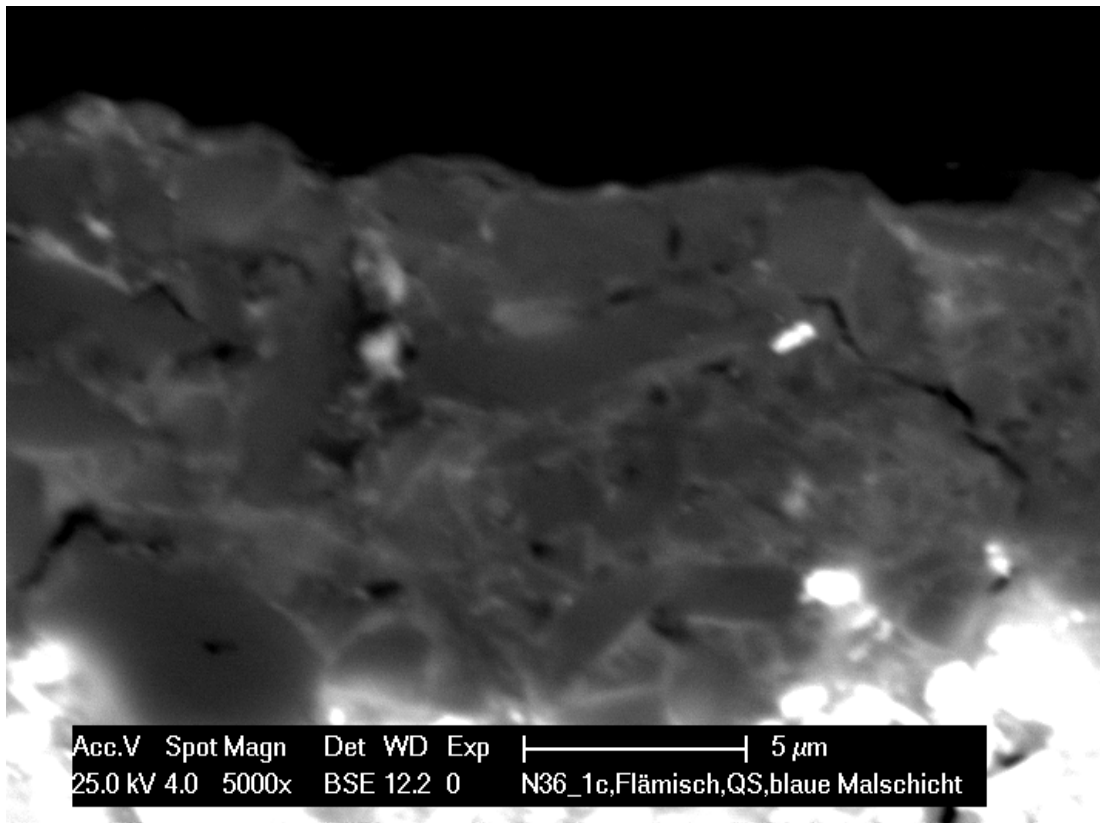


▲ Tafel 7.5: QS N36, REM-BSE.

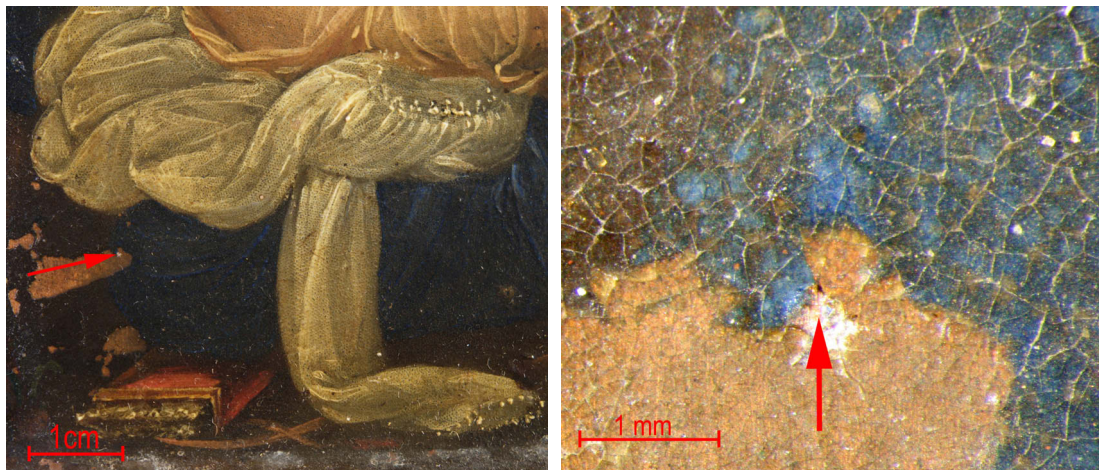


▲ Tafel 7.6: QS N36, Messstellen.

- (3) blaue Schicht: Ultramarin, wenig Bleiweiß
- (2) rote Schicht: Bleiweiß, Mennige, roter Ocker
- (1) sehr dünne transparente Schicht: organisch



▲Tafel 7.7: QS N36, REM-BSE, Detail. In der ultramarinhaltigen Malschicht sind einige Risse und kleinere Kavernen erkennbar.



▲Tafel 7.8: QS N36, Probenentnahmestelle.

5.2.8 Valentin De Boulogne: *Die Dornenkrönung*

Valentin de Boulogne (*1594 in Coulommiers, Frankreich; †1632 in Rom) kam in jungen Jahren nach Rom, wo er sein ganzes Leben verbrachte. Er war befreundet mit Nicolas Poussin und gilt als äußerst produktiver Historien- und Genremaler in der Nachfolge Caravaggios.³⁸⁹ De Boulognes *Die Dornenkrönung* (Tafel 8) entstand um 1624 auf einer 132 x 96,3 cm großen Leinwand. Das Bild wurde 1748 in der Residenzgalerie München inventarisiert, war ab 1781 in der Hofgartengalerie und ist seit 1836 in der Alten Pinakothek nachweisbar.³⁹⁰

Der an den Händen gefesselte Christus sitzt zusammengesunken, sein Haupt ist nach links geneigt, der Blick nach unten gesenkt. Der hinter Christus stehende Schächer befestigt mit den durch Handschuhe geschützten Händen die Dornenkrone. Der Scherge vorn links reicht Christus den Rohrstab als Zepter.

Ultramarin wurde im Hemd des Schächers festgestellt. Die Faltenwürfe sind auf einer modellierenden, blau-grauen Untermauerung detailreich ausgeführt und deutlich lesbar. Das Ultramarin erscheint jedoch hellgrau, wirkt getrübt und stellenweise berieben (Tafel 8.1).

Der Querschliff M96 (Tafel 8.2–7) stammt von einem Mittelton. Die Grundierung ist zweischichtig aufgebaut und besteht in der ersten Lage aus Kreide und braun- und orangefarbenen Ocker. In der zweiten, dunkleren Schicht kommt ein kohlenstoffhaltiges Schwarzpigment hinzu. Graue, braune oder rotbraune Grundierungen sind besonders in der italienischen Malerei des späten 16. und frühen 17. Jahrhunderts nachzuweisen.³⁹¹

Über der Grundierung folgt eine etwa 30 µm dicke Schicht aus Bleiweiß, Kreide, braunem Ocker und einem organischen Farbmittel. Letzteres zeigt im BSE-Bild kleine, rundliche Agglomerate und fluoresziert nicht unter UV-Anregung. Da die Schicht im VIS-Bild blau erscheint, ist das Vorhandensein von Indigo sehr wahrscheinlich. Eine vierte Schicht besteht aus Ultramarin und etwas Kreide. Sie erscheint hellgrau und besitzt nur vereinzelt blaue Partikel. Die BSE-Bilder zeigen viele Risse entlang der Grenzen der 2–25 µm großen Partikel (Tafel 8.4, 6). Risse sind jedoch auch in der ersten Grundierungsschicht vorhanden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sie hier auch auf die mechanische Belastung beim Schleifen zurückzuführen sind.

Die meisten Partikel der Ultramarinschicht sind farblos und entsprechen in ihren chemischen Zusammensetzungen einem der typischen Begleitminerale von Lapislazuli, wie z. B. Diopsid. Insgesamt fanden sich zwölf Partikel mit lasuritähnlicher Komposition: fünf blaue und sieben graue (Tab. 13). Die Silicium-Schwefel-Verhältnisse streuen mit Werten von 2,82–16,12 sehr stark, wobei vier Werte aufgrund eines sehr geringen absoluten Schwefelgehalts bei gleichzeitig hohem Siliciumgehalt über 11,00 liegen. Die Si/S-Verhältnisse der blauen Partikel weichen nur in Messung M96-1zd besonders stark vom Normalverhältnis ab. In diesem Fall sprechen jedoch erhöhte Chlorgehalte für das Vorhandensein von Sodalith. Allerdings haben vergleichbar hohe Chlorgehalte bei den grauen Partikeln M96-1zc und -1v2 keinen Einfluss auf die Farbigkeit.

³⁸⁹ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XXXIV, 1940, S. 63 f.

³⁹⁰ Vgl. MOJANA, MARINA: *Valentin de Boulogne*, Mailand 1989, S. 88; WEGENER 2006, S. 57.

³⁹¹ Solche Grundierungen sind u. a. bei Caravaggio, Tintoretto und Palma il Giovane nachgewiesen [vgl. KOLLER 1984, S. 349; POLL-FROMMEL/SCHMIDT et al. 2000, S. 121 f.].

Tabelle 13: QS M96, de Boulogne, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

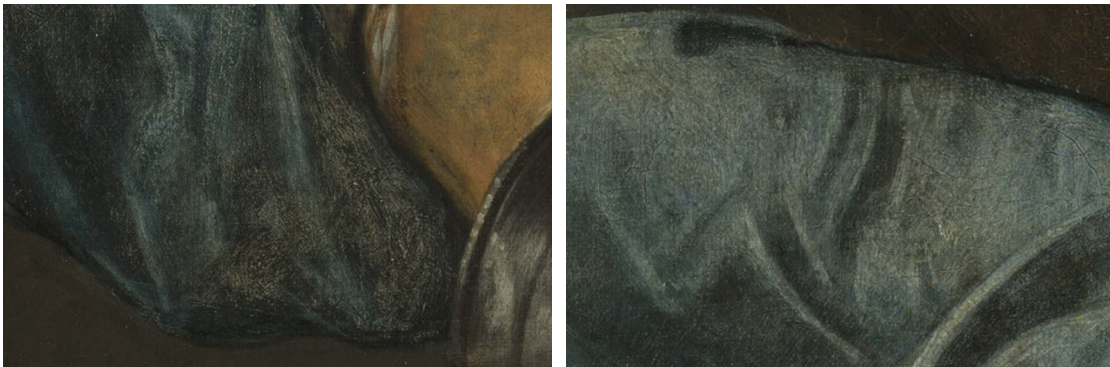
Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
M96-1o2	blau	7	8,8	0,8	13,7	17,6	6,2	0,6	1,0	3,0	2,82
M96-1z2	blau	7	10,6	0,0	14,0	17,7	4,5	0,8	0,7	1,8	3,91
M96-1r2	blau	10	9,6	1,2	13,1	16,8	3,7	0,4	0,7	2,7	4,50
M96-1y2	blau	4	11,8	0,3	13,2	16,7	3,7	0,3	0,6	1,9	4,57
M96-1zd	blau	x	9,3	0,0	12,2	22,0	1,6	2,8	1,3	2,2	14,07
M96-1u2	grau	5	6,3	0,8	12,4	20,8	5,4	0,3	1,7	1,9	3,86
M96-1s2	grau	5	9,5	1,6	13,7	18,0	3,9	0,3	1,4	3,1	4,57
M96-1y	grau	x	7,8	0,0	12,3	21,1	4,1	0,8	2,3	2,8	5,10
M96-1zc	grau	x	8,5	0,0	12,7	19,6	3,4	2,7	1,6	5,0	5,77
M96-1za2	grau	5	8,5	0,7	13,7	20,2	1,8	1,3	1,7	1,3	11,27
M96-1zd2	grau	3	5,7	0,0	12,5	26,0	2,1	0,0	4,8	0,9	12,22
M96-1v2	grau	4	10,9	1,3	13,0	19,5	1,2	2,3	1,4	1,6	16,12
		Mittelwert	8,94	0,56	13,04	19,67	3,47	1,05	1,59	2,35	6,60
		Stabw.:	$\pm 1,77$	$\pm 0,59$	$\pm 0,63$	$\pm 2,65$	$\pm 1,54$	$\pm 0,99$	$\pm 1,13$	$\pm 1,09$	

Im Vergleich zur chemischen Normalformel von Lasurit liegen die absoluten Siliciumgehalte mit durchschnittlich 19,65 At% sehr hoch. Dies trifft im besondern Maße auf die grauen Partikel zu und deutet auf einen hohen Anteil silicatischer Minerale, welche auch in Messung M96-1v2 für die farblose Erscheinung trotz des normalen Si/S-Verhältnisses verantwortlich sein könnten. Die absoluten Natriumgehalte sind mit einem Durchschnitt von 8,95 At% sehr niedrig, die absoluten Schwefelgehalte bewegen sich im Mittel mit 3,47 At% deutlich unterhalb ihres Idealwerts von 4,35 At%. Dagegen sind die absoluten Kalium- und Magnesiumgehalte im Vergleich zu anderen Querschliffen überdurchschnittlich hoch. Die starken Schwankungen der Elementgehalte sprechen für inhomogene Verwachsung von Lasurit mit seinen Begleitmineralien.

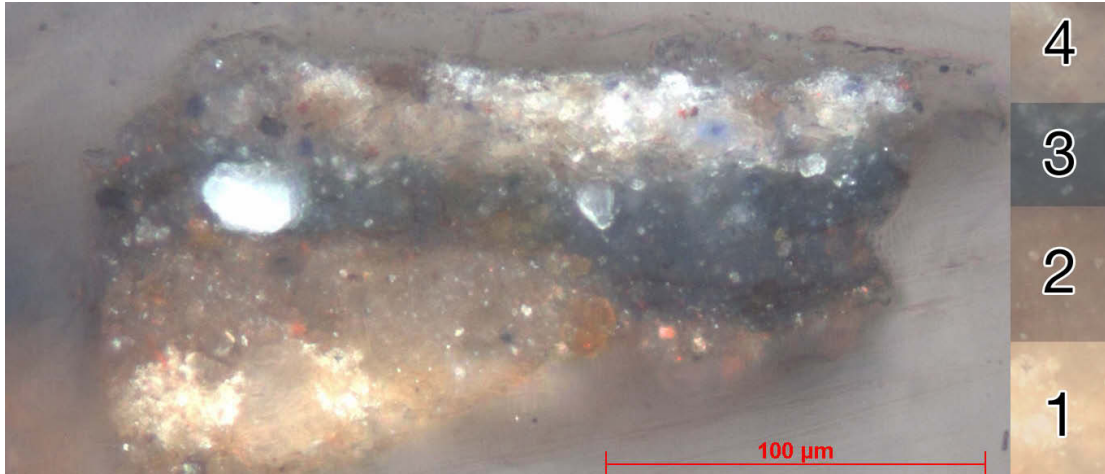
Eine chemische Entfärbung lässt sich auch hier nicht nachweisen. Die hohe Anzahl mineralischer Begleitphasen und die starke Verwachsung von Lasurit mit denselben lässt auf eine minderwertige Ultramarinqualität, möglicherweise eine Ultramarinasche, schließen. Für eine geringe und damit preiswerte Pigmentqualität sprechen auch ikonographische Gründe: die Verwendung eines kostbaren Ultramarins hoher Qualität wäre für negativ besetzte Figuren ungewöhnlich. Neben dem wenig farbintensiven Pigment führt das festgestellte Mikrocracquelé zu Trübungen der Malschicht und verstärkt den blau-grauen Farbeindruck.



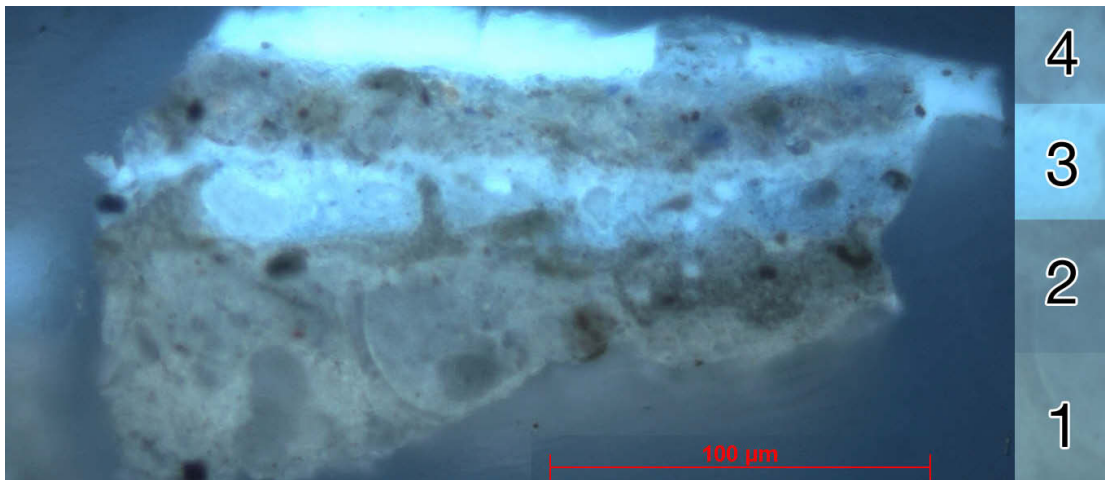
▲Tafel 8: Valentin de Boulogne: *Die Dornenkrönung*, um 1624, BStGS Inv.-Nr. 188 (Foto: BStGS).



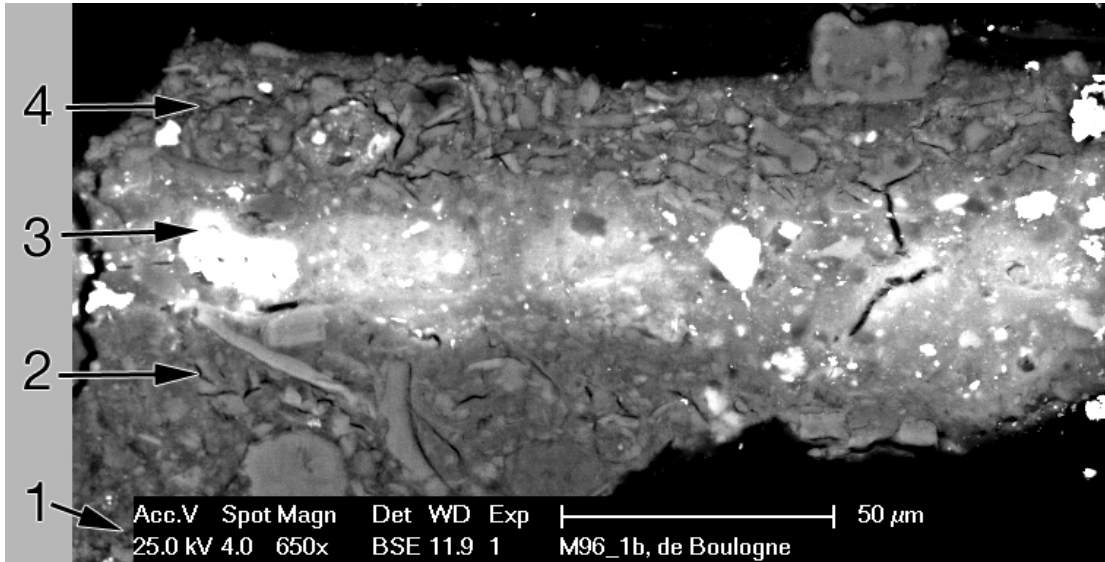
▲Tafel 8.1: Hemd des Schächers, Details. Die Ultramarinschicht liegt über einer modellierenden Unter-
malung. Das Ultramarin wirkt in den Faltentiefen und Mitteltönen grau.



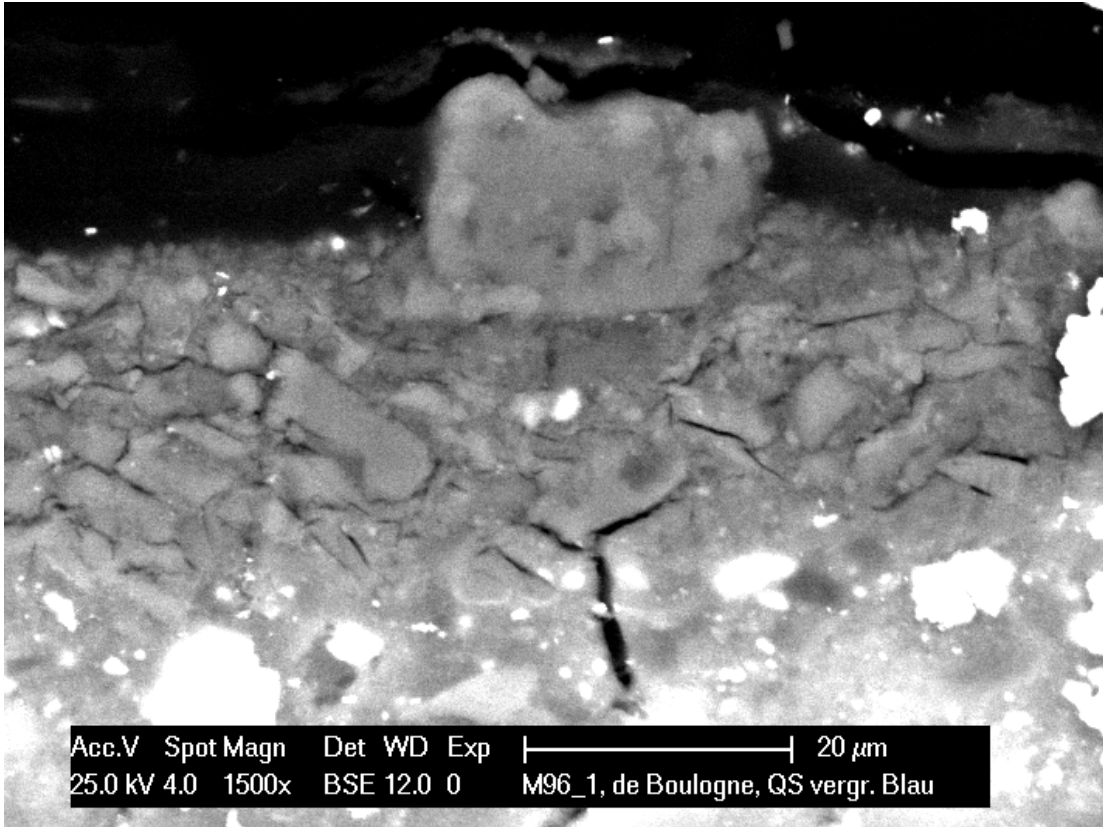
▲ Tafel 8.2: QS M96, VIS.



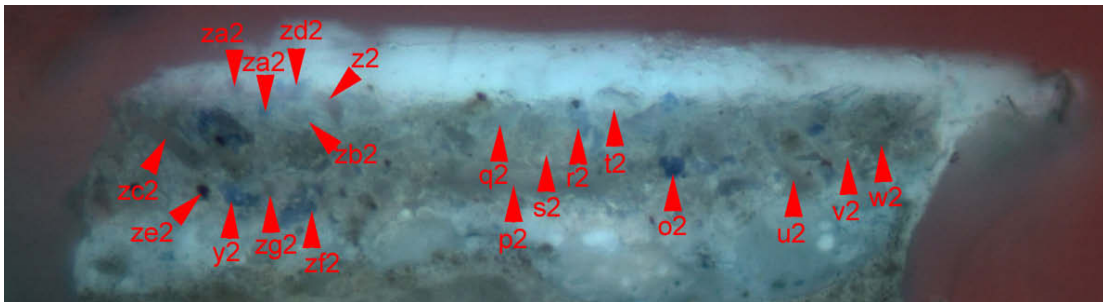
▲ Tafel 8.3: QS M96, UV (Zeiss, Filter).



▲ Tafel 8.4: QS M96, REM-BSE.



▲ 8.6: QS M96, REM-BSE, Detail. Zahlreiche Risse verlaufen entlang den Grenzflächen von Partikel und Bindemittel. Solche Risse finden sich bei diesem Querschliff jedoch auch in der Grundierung.



▲ 8.6: QS M96, Messstellen.



▲ 8.7: QS M96 Probenentnahmestelle.

- (4) hellgrau: Ultramarin, Kreide
- (3) blau-grau: Bleiweiß, Kreide, Ocker, Indigo (?)
- (2) dunkelbraun: Kreide, Ocker, Kohlenstoffschwarz
- (1) braun: Kreide, brauner und orangefarbener Ocker

5.2.9 Bertholet Flémalle: *Die Bestattung des Hephaistos*

Bertholet Flémalle (*1614 in Lüttich; †1675 ebd.) war ein vorwiegend in Lüttich, aber auch in Rom und Paris tätiger Maler. Einflüsse der italienischen Hochrenaissance und des französischen Klassizismus' spiegeln sich in der Komposition, Farbgebung und der Verwendung von Architektur als Dekoration in seinen Bildern. Seine Malweise ist unter anderem charakterisiert durch sorgfältig durchgearbeitete Draperien und zumeist recht düstere Farben.³⁹²

Flémalles Darstellung der *Bestattung des Hephaistos* (Tafel 9) ist auf Leinwand ausgeführt und 91 x 112,3 cm groß. Das Motiv ist ein seltenes Sujet. Alexander der Große und seine Soldaten bestatten Hephaistos, Freund und Heerführer Alexanders. Der zu Pferd sitzende König schaut auf zum offenen Sarkophag. Im vorderen linken Bildeck ruht ein Soldat und blickt zu den beiden Frauen, welche trauernd am Grab stehen. Er hat ein blaues Tuch über seine linke Schulter gelegt, das über den Oberkörper breit aufgefächert zu Boden fällt.

Das blaue Tuch des Soldaten ist mit Ultramarin ausgeführt (Tafel 9.2). Die dem Boden aufliegende Partie wirft weit ausgedehnte Falten, welche im Vergleich zu den Gewändern der beiden Frauen kaum nachvollziehbar sind. Die dunklen Faltentiefen sind fleckig und lassen die Übergänge zu den Mitteltönen ungenau und schwammig erscheinen. Lichter, die auf den Gewändern der Frauen mit hoher Präzision gesetzt sind, fehlen beim Tuch des Soldaten. Die Modellierung des über Brust und Schulter geworfenen Endes wirkt auffällig flach (Tafel 9.1). Eine fein abgestufte farbige Differenzierung der Faltenwürfe ist nicht erkennbar, die Ultramarinschicht erscheint in einem gleichmäßigen hellen Blauton. Dunkle Verfärbungen in den Tiefen der unebenen Malschicht stammen möglicherweise von einem unvollständig abgenommenen Firnis.

Der dunkelblaue Querschliff L68-1 und der hellblaue Querschliff L68-2 (Tafel 9.3–7) stammen aus dem Mantel des am linken Bildrand liegenden Kriegers. Ein weiterer Querschliff (L68-3) ist der weißen Rauchwolke rechts neben der Opferstelle entnommen. Die ultramarinhaltige Schicht gehört zum Himmel. L68-1 und -3 sind nur noch in Resten vorhanden und geben keine Aussage über den Malschichtaufbau. Im Querschliff L68-2 ist eine dünne, getönte Grundierung aus Bleiweiß, Gips etwas Ocker und Kohlenstoffschwarz erhalten. Darüber folgt eine blaue Lage Ultramarin mit geringen Anteilen Bleiweiß. Die Partikel haben eine inhomogene Korngrößenverteilung von 2–18 µm, im Durchschnitt etwa 7 µm. Die BSE-Darstellungen lassen große Mikrohohlräume im Bindemittel erkennen (Tafel 9.5, 7). Das Bindemittel ist deutlich abgebaut und umschließt die Partikel nur unvollständig. Die schmalere Hälfte des Querschliffs hat eine höhere Farbsättigung, was als Folge des in die Kavernen eingedrungenen Einbettmittels angesehen werden kann.

In den Querschliffen L68-1 und -3 waren noch lasurhaltige Partikel vorhanden, welche in die EDX-Messungen einbezogen wurden. Aus den drei Querschliffen liegen somit 17 Messungen vor (Tab. 14). Acht der Partikel erscheinen hell- bis dunkelblau und neun sind farblos. Die Silicium-Schwefel-Verhältnisse der blauen Partikel bewegen sich zwischen 2,60 und 4,05 nahe am

³⁹² Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XII, 1916, S. 88 ff.

Idealverhältnis von 3,0. Ihre absoluten Elementgehalte sind homogen. Eine Ausnahme bildet lediglich Messung L68-1e, welche durch einen niedrigen Natrium-, leicht erhöhte Silicium-, Calcium- und stark erhöhten Chlorwert auffällt.

Tabelle 14: QSL68-1, L68-2 und L68-3, Flémalle, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
L68-1b	blau		10,8	0,0	14,7	17,9	6,9	1,0	1,5	3,3	2,60
L68-1c	blau		13,4	0,0	13,3	16,3	6,1	0,4	0,8	2,2	2,65
L68-1e	blau		8,5	0,0	15,8	20,6	6,9	2,9	2,7	4,5	3,01
L68-2c	blau		12,9	0,0	14,4	17,4	5,3	0,6	0,5	2,0	3,29
L68-2e	blau		10,6	0,0	12,4	17,6	5,1	0,7	2,1	3,2	3,42
L68-2d	blau		12,2	0,0	13,5	18,4	4,9	0,6	1,6	2,1	3,79
L68-1i	blau		10,6	0,7	14,1	17,4	4,5	0,3	0,6	2,4	3,84
L68-1f	blau		12,8	0,0	13,9	17,0	4,2	0,4	0,6	1,9	4,05
L68-2g	grau		7,5	0,9	12,2	15,2	6,6	0,8	2,1	3,3	2,32
L68-2f	grau		10,7	0,7	14,5	17,8	4,8	0,5	0,6	2,0	3,70
L68-1h	grau		9,5	1,8	12,7	15,9	4,3	1,1	1,4	2,0	3,73
L68-3c	grau		10,9	0,0	14,7	17,9	4,4	0,3	1,4	2,2	4,10
L68-3f	grau		12,2	0,0	11,2	13,1	2,7	0,0	0,8	1,1	4,80
L68-1d	grau		6,1	0,0	12,5	26,3	4,9	1,1	9,1	2,8	5,34
L68-1g	grau		7,6	1,7	13,9	25,0	4,4	0,5	3,2	2,5	5,65
L68-2h	grau		7,1	1,1	13,2	25,3	3,4	0,9	5,5	1,7	7,47
L68-2i	grau		5,9	1,0	11,7	24,6	2,2	0,2	4,6	0,9	11,15
		Mittelwert	9,95	0,46	13,45	19,04	4,80	0,72	2,30	2,35	4,41
		Stabw.	$\pm 2,44$	$\pm 0,63$	$\pm 1,21$	$\pm 3,92$	$\pm 1,32$	$\pm 0,65$	$\pm 2,27$	$\pm 0,87$	

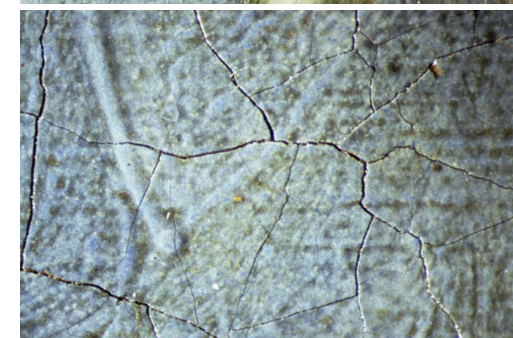
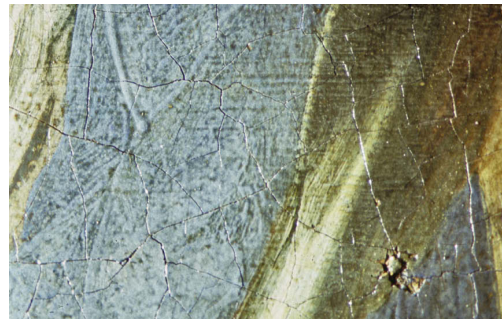
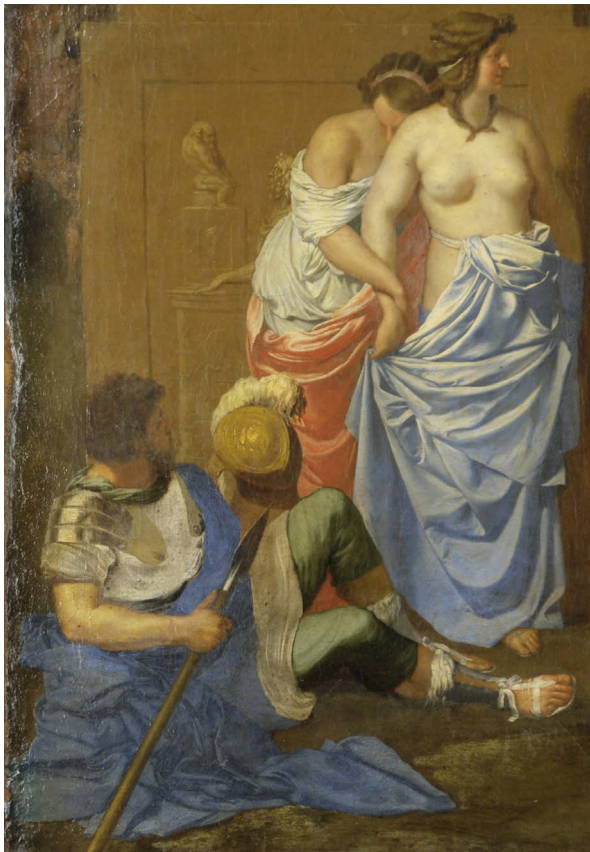
Auch die Si/S-Verhältnisse einiger grauer Partikel liegen nahe dem Idealverhältnis. In den Messungen L68-2g, -2f, -1h, -3f sind keine signifikanten Unterschiede in den Elementgehalten zu normalen Lasurit feststellbar, lediglich L68-2g besitzt einen geringen Natriumanteil. Die grauen Partikel L68-1d, -1g, -2h und -2i weichen aufgrund ihrer niedrigen Natriumgehalte sowie stark erhöhten Silicium- und Kaliumgehalte deutlich von der chemischen Zusammensetzung des Lasurits ab. Hier liegt offensichtlich eine Verwachsung von Lasurit mit kaliumhaltigen Silicaten vor.

Eine chemische Entfärbung von Lasuritpartikeln konnte nicht festgestellt werden. Vielmehr scheinen die im Querschliff L68-2 beobachteten Mikrohohlräume für die Aufhellung der Malerschicht verantwortlich zu sein. Flémalles Gemälde *Heliodoros wird aus dem Tempel vertrieben* zeigt vergleichbare Veränderungen.³⁹³

³⁹³ Musées Royaux des Beaux-Arts, Brüssel.

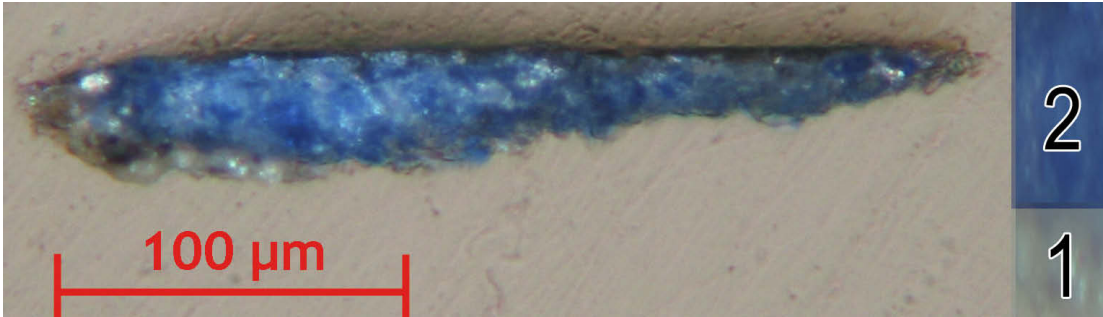


▲ Tafel 9: Bertholet Flémalle: *Die Bestattung des Hephaistos*, BStGS, Inv.-Nr. 2188 (Foto: BStGS).

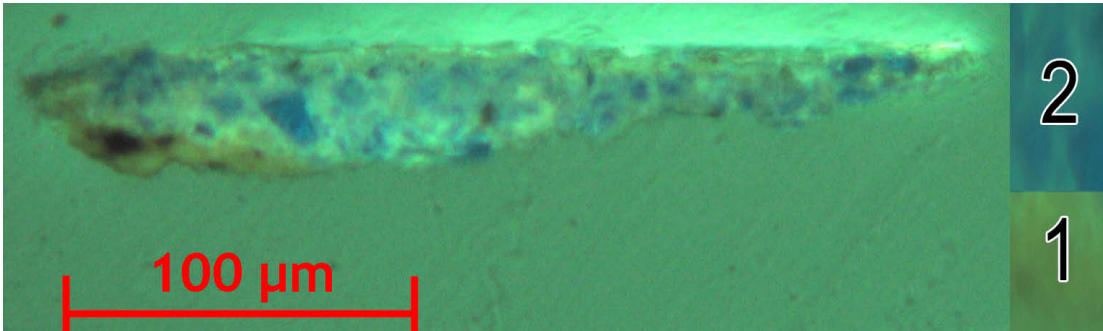


▲ Tafel 9.1: Detail Tuchs am Speer. Deutliche Verflachung der Tiefenwirkung.

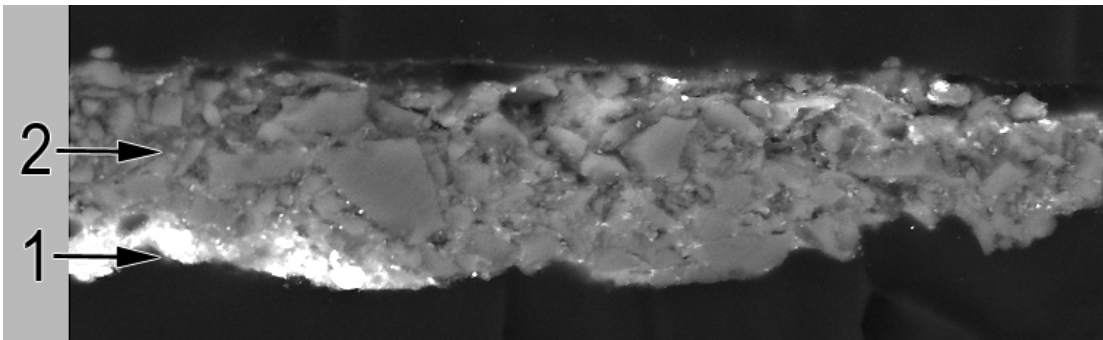
◀ Tafel 9.2: Szene mit Soldat und Frauen. Die Draperien des Tuchs fallen im Vergleich zu den Gewändern der Frauen qualitativ ab.



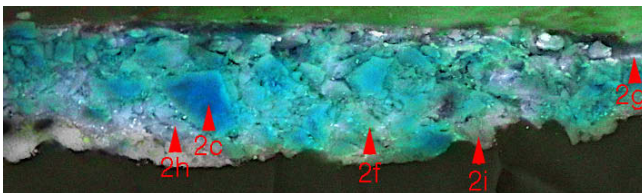
▲ Tafel 9.3: Querschliff L68-2, VIS.



▲ Tafel 9.4: Querschliff L68-2, UV.

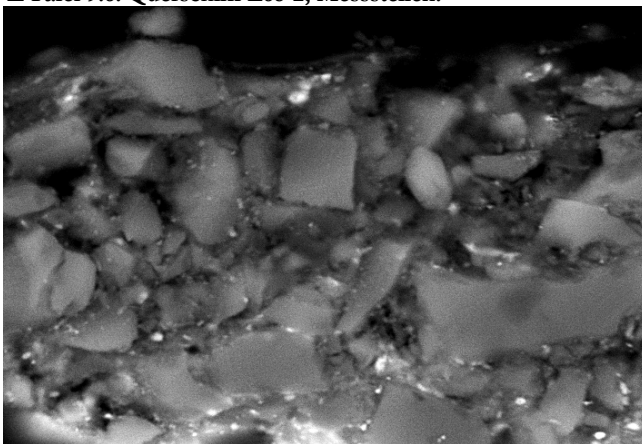


▲ Tafel 9.5: Querschliff L68-2, REM-BSE.



▲ Tafel 9.6: Querschliff L68-2, Messstellen.

(2) blaue Schicht: Ultramarin
 (1) weiße Schicht: Bleiweiß, Gips, Ocker,
 Kohlenstoffschwarz



◀ Tafel 9.7: Querschliff L68-2, REM-BSE,
 Detail. Deutlich Mikrohohlräume in der
 ultramarinhaltigen Malschicht erkennbar.

5.2.10 Nicolaes Berchem: Italienisierende Landschaft mit der Ruine Schloss Brederode

Das Gemälde wurde anlässlich eines Forschungs-Projekts der Getty Foundation und des Staatlichen Museums Schwerin kunsttechnologisch untersucht und restauriert. Die Bestimmung der Farb- und Bindemittel oblag dem Doerner Institut.³⁹⁴

Nicolaes Berchem (*um 1620 in Haarlem; †1683 in Amsterdam) ist ein Sohn des niederländischen Malers Pieter Claesz. Nach HOUBRAKEN erhielt er seine Ausbildung bei Jan van Goyen, Nicolaes Moeyaert, Pieter de Grebber und Jan Wils.³⁹⁵ Berchem schuf das Bild der *Italienisierenden Landschaft mit der Ruine Schloss Brederode* (Tafel 10) um 1650. Es gehört zu einer Reihe von Gemälden mit italienischen Motiven, die der Maler, obwohl nie in Italien gewesen, in seinem Frühwerk thematisierte.

Dargestellt ist die heute noch existente Ruine des niederländischen Schlosses Brederode in einer südländisch anmutenden Landschaft. Auf dem Platz vor der Ruine ist inmitten einer Tierherde eine junge Frau im Gespräch mit zwei Bauern. Sie sitzt auf einem Esel und ist durch ihre zentrale und erhöhte Position in den Mittelpunkt der Szene gerückt. Ihr rotes Hemd und die blaue Schürze heben sich kontrastreich von der in warmen Farbtönen gehaltenen Komposition ab.

Im Gemälde sind unterschiedliche Partien durch Farbveränderungen und Trübungen beeinträchtigt. Die Struktur und räumliche Wirkung der Felsen links vom Flusslauf erscheinen wegen einer Trübung nicht mehr plausibel. Ferner sind die Reflexionen an der Wasseroberfläche durch eine trübe und undurchsichtig gewordene Malschicht verunklart (Tafel 10.2). Die Schürze der jungen Frau ist mit Ultramarin ausgeführt und wahrscheinlich mit Azurit untermalt.³⁹⁶ Das Ultramarin wirkt im Mittelton hell, in den dunkleren Bereichen trübe und grau. Die Modellierung des Stoffes ist nur noch anhand dunkler Faltentiefen nachvollziehbar, die in starkem Kontrast zum aufgehellten Mittelton stehen (Tafel 10.1). In den mikroskopischen Aufnahmen (Tafel 10.3) erscheint die hellblaue Ultramarinschicht opak und weißlich-trübe. Bei hoher Vergrößerung sind jedoch einzelne blaue Pigmentpartikel zu erkennen.

Der Querschliff (Tafel 10.4–9) stammt aus einer getrüben Lichtreflexion im Flusslauf am linken Bildrand. Die in dieser Probe nur einschichtig erhaltene Grundierung ist hellbraun und besteht aus Bleiweiß, manganhaltigen Ocker und Kohlenstoffschwarz.³⁹⁷ Es folgt eine bräunliche Schicht aus Pflanzenschwarz, Bleiweiß und Kreide, der geringe Mengen brauner Ocker und Zinnober zugegeben sind. Die abschließende blaue Malschicht enthält neben Ultramarin auch Smalte, Bleiweiß, Kreide, Ocker und Vivianit. Bei vielen der grau erscheinenden Partikeln handelt es sich um Smalte. Ihre durchweg sehr niedrigen Kaliumgehalte deutet auf ein Auslaugen der Kalium-

³⁹⁴ CASTRO/REDEN et al. 2009, S. 184.

³⁹⁵ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. III, 1909, S. 370 ff.

³⁹⁶ Bei der Farbmittelbestimmung mittels μ -XRF wurden in der Schürze neben Ultramarin auch hohe Kupfergehalte detektiert, welche auf die Verwendung von Azurit deuten. Da die Entnahme einer Querschliffprobe an dieser Stelle nicht zu vertreten ist, konnte der Schichtenaufbau nicht eindeutig geklärt werden.

³⁹⁷ In diesem Querschliff fehlt die erste, ebenfalls hellbraune Grundierschicht aus gelbbraunen Ocker, Bleiweiß und Kreide. Vgl. Querschliffe N19-1 und N19-7 im Analysenbericht Nr. 6147 von 2007 im Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen.

ionen aus der Glasmatrix und ist ursächlich für die Vergrauung ist.³⁹⁸ Auch erscheint das normalerweise blau- oder grünfarbige Eisenphosphat Vivianit grau. Die Vivianitpartikel sind mit einer Größe von ca. 1 µm sehr klein und wurden ausschließlich am oberen Rand der Malschicht detektiert (Tafel 10.9). Da keine separate Schicht erkennbar ist, handelt es sich entweder um eine nass in nass aufgetragene Lasur oder die Reste einer durch Verputzung reduzierten Schicht. Alle blaufarbenen Partikel sind Ultramarin, überwiegend kräftig gefärbt und durchschnittlich etwa 7 µm groß. Daneben existieren auch farblose Partikel mit lasuritartiger Konstitution.

Tabelle 15: QS N19-11, Berchem, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
N19-11k	blau	10	12,2	0,0	14,3	16,0	6,7	0,0	0,9	1,9	2,39
N19-11o	blau	10	12,8	0,0	13,2	14,2	5,5	0,0	0,3	1,4	2,58
N19-11u	blau	5	11,5	0,0	13,5	15,4	5,3	0,6	0,6	1,6	2,89
N19-11n	grau	10	14,1	0,0	13,7	14,2	4,1	0,0	0,3	1,9	3,42
N19-11x	grau	4	10,6	0,0	10,9	12,0	3,3	0,0	0,9	1,9	3,65
N19-11l	grau	7	12,3	0,0	13,3	13,6	3,0	0,0	0,7	1,8	4,55
		Mittelwert	12,25	0,00	13,14	14,20	4,65	0,10	0,62	1,74	3,25
		Stabw.	± 1,20		± 1,17	± 1,40	± 1,43	± 0,23	± 0,26	± 0,24	

Im Querschliff N19-11 wurde die chemische Zusammensetzung von vier blauen und zwei grauen Partikeln mittels EDX bestimmt (Tab. 15). Die absoluten Siliciumgehalte liegen im Durchschnitt bei 14,20 At% und schwanken bei einer Standardabweichung von 1,40 zwischen 15,95 und 11,97 At%. Die absoluten Siliciumgehalte aller blauen Partikel liegen über dem Idealgehalt von 13,05 At%. Das niedrige Si/S-Verhältnis der blauen Partikel wird aufgrund überdurchschnittlich hoher, absoluter Schwefelgehalte erreicht. Entsprechend führen die niedrigen absoluten Schwefelgehalte der grauen Partikel zu einem hohen Si/S-Verhältnis. Die Höhe des Si/S-Verhältnisses wird also maßgeblich durch die Schwankungen des absoluten Schwefelgehalts bestimmt. Messung N19-11x erscheint trotz des relativ niedrigen Si/S-Verhältnisses grau.

Wegen der intakten chemischen Konstitution der Lasuritpartikel kann die Farbveränderung des Wasserlaufs nicht auf eine Entfärbung des Ultramarins zurückgeführt werden. Entfärbt sind lediglich die beigemischten Pigmente Smalte und Vivianit. Die Trübung des Wasserlaufs ist vermutlich auf die reduzierte Vivianitlasur zurückzuführen. In einem weiteren Querschliff ohne Ultramarinanteil wurden auch Mikrorisse und Mikrokrystallite (Bleichlorid, Gips) nachgewiesen, welche ebenfalls Trübungen von Malschichten bewirken können.

³⁹⁸ Die Entfärbung von Smalte wird durch ein Auslaugen der Kaliumionen in ölhaltigem Bindemittel verursacht [vgl. PLESTERS 1969, 62 ff.; SPRING/PENNY et al. 2001, S. 57 f.; SPRING 2005, S. 56–70].



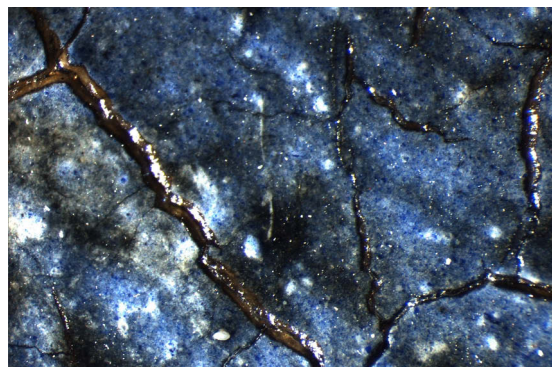
▲ Tafel 10: Nicolaes Berchem: *Italienisierende Landschaft mit der Ruine Schloss Brederode*, um 1650. Staatliches Museum Schwerin, Inv.-Nr.G-110 (Fotos: G. BRÖCKER).



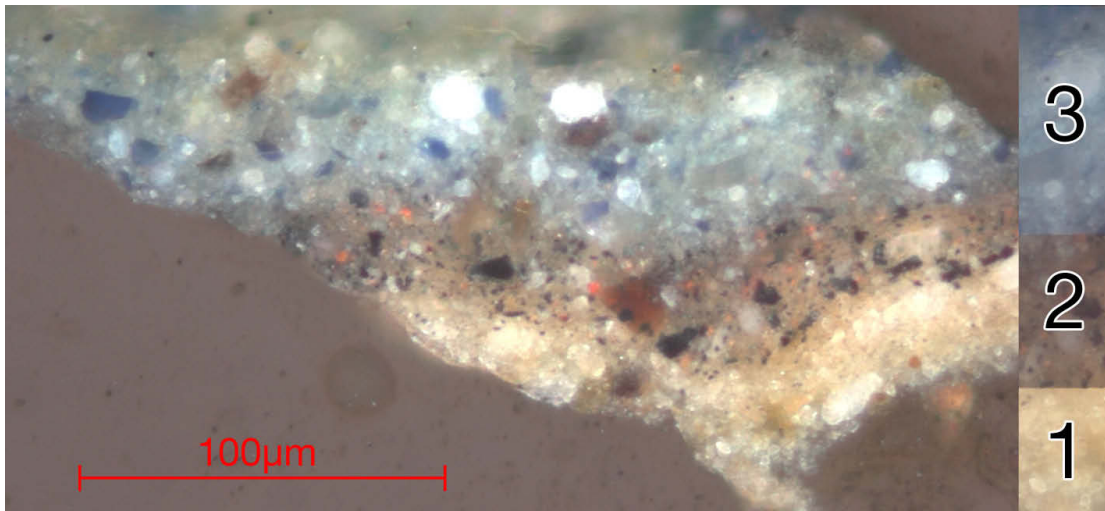
▲ Tafel 10.1: Detail der jungen Frau. Die mit Ultramarin ausgeführte Schürze ist deutlich aufgehell, der Faltenwurf kaum erkennbar.



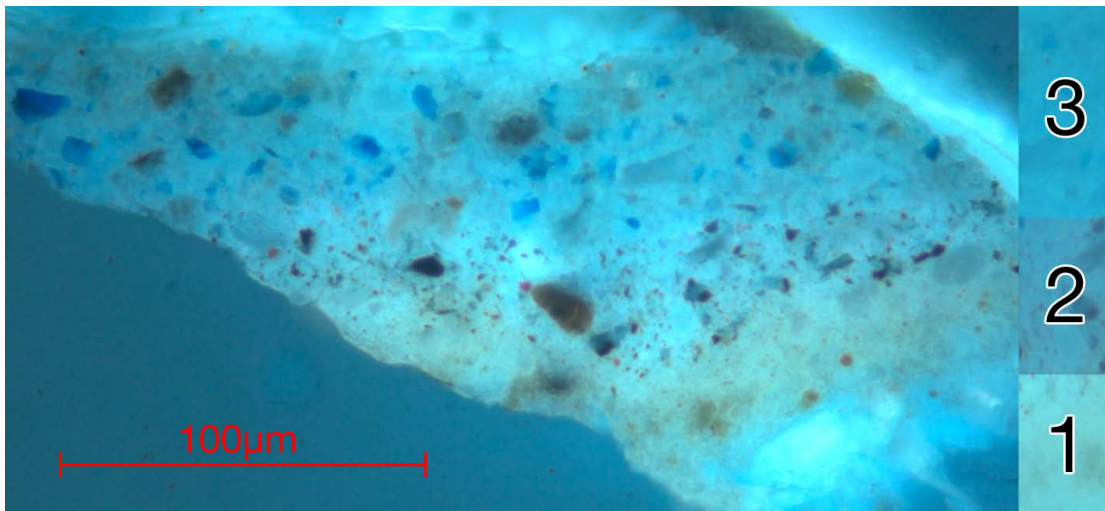
▲ Tafel 10.2: Detail der Flusslandschaft. Die Spiegelungen an der Wasseroberfläche sind wegen der Farbveränderung nicht nachvollziehbar.



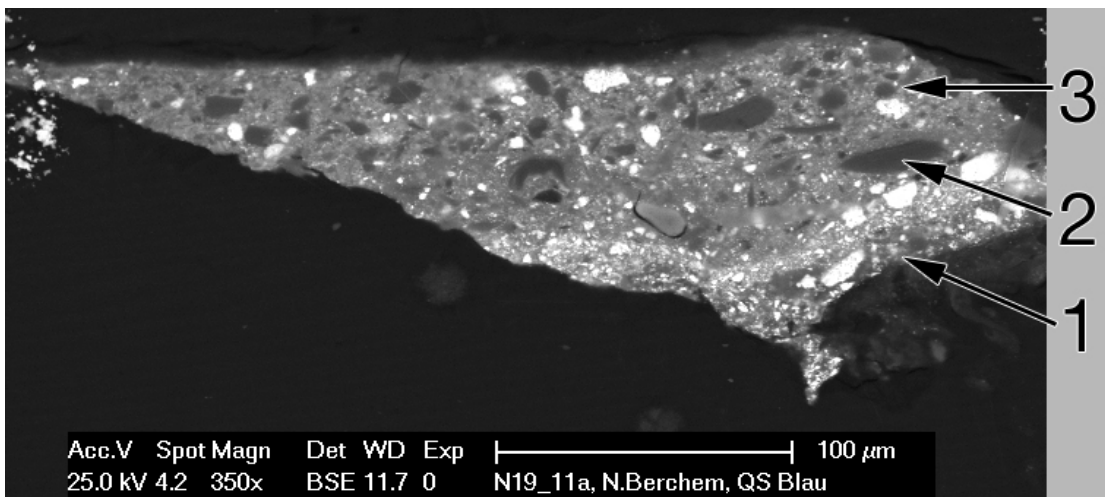
▲ Tafel 10.3: Mikroskopische Aufnahmen der Schürze, Detail aus 10.1. die hellblau erscheinende Ultramarinlasur liegt über der dunklen Untermalung. Die Schicht erscheint opak und ist weißlich trüb. Rechts: Bei hoher Vergrößerung sind blaue Pigmentpartikel zu erkennen.



▲ Tafel 10.4: QS N19-11, VIS (Zeiss Axioskop).

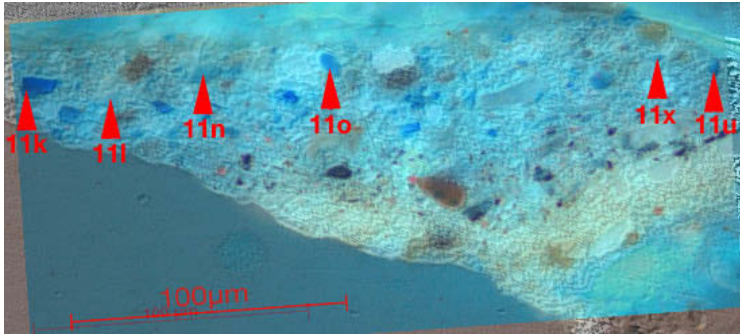


▲ Tafel 10.5: QS N19-11, UV (Zeiss Axioskop, Filter).

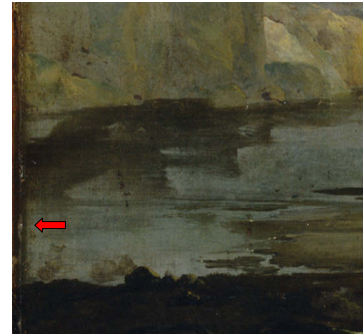


▲ Tafel 10.6: QS N19-11, REM-BSE.

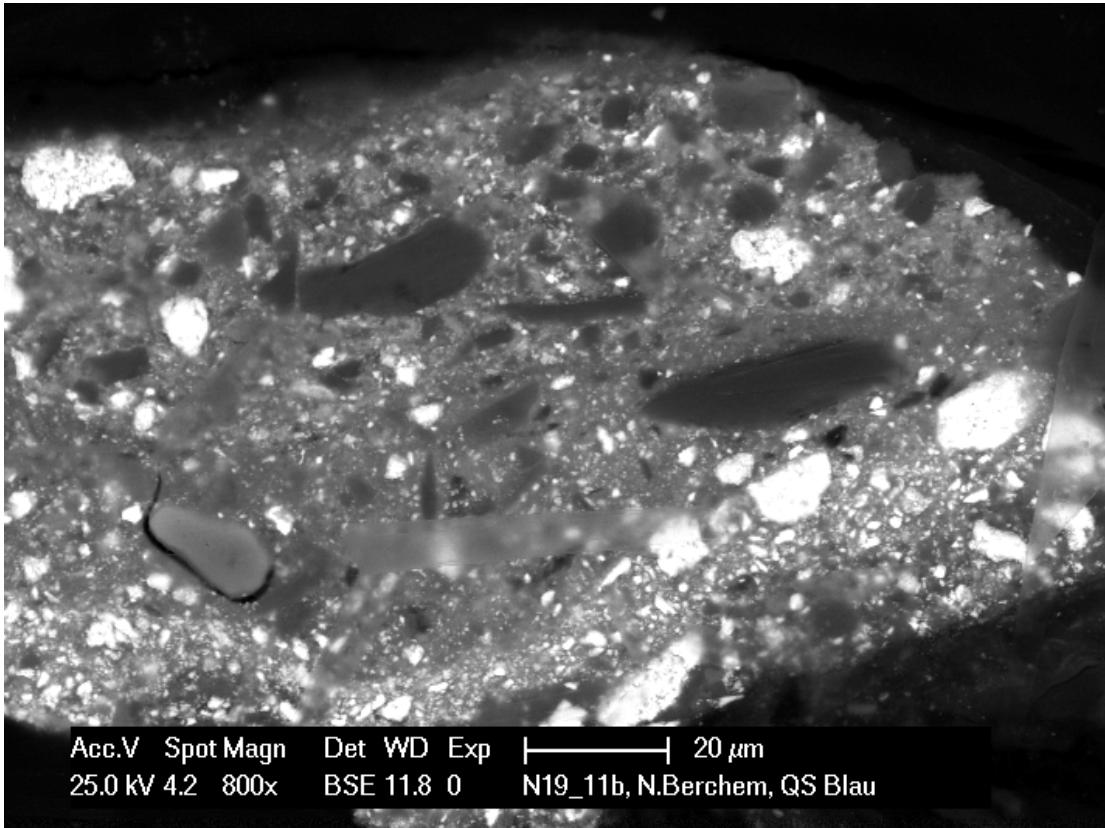
- (3) blau-grüne Schicht: Ocker, Ultramarin, Kreide, Bleiweiß, Smalte, Vivianit
- (2) braune Schicht: Ockerbraun, Smalte, Zinnober, Bleiweiß, Kreide, Pflanzenschwarz
- (1) gelb-braune Schicht: Grundierung



▲ Tafel 10.7: QS N19-11, Messstellen.



▲ Tafel 10.8: QS N19-11, Probe.



▲ Tafel 10.9: QS N19-11, REM-BSE. Die Vivianitschicht ist nur etwa 1–2 µm dick, die Partikel feindispers.

5.2.11 Gabriel Metsu: *Die Köchin*

Gabriel Metsu (*1629 in Leiden; †1667 in Amsterdam) war Genremaler, Mitbegründer der Leidener Lukasgilde und in Leiden und Amsterdam tätig. Seine Fähigkeit zur herausragenden Wiedergabe von Stofflichkeit wird in der Kunstgeschichte hervorgehoben.³⁹⁹

Die 28,7 x 23,9 cm große und um 1665 datierte Holztafel *Die Köchin* (Tafel 11) stammt aus der Zweibrückener Galerie und gelangte 1799 nach München.⁴⁰⁰ Die in einer Küche sitzende Köchin wendet ihren Blick dem Betrachter zu. In ihren Händen hält sie einen Bratspieß mit aufgestecktem Huhn, auf den Knien balanciert sie einen Teller mit Innereien. Mit rotem Hemd, blauem Rock und weißer Schürze hebt sie sich von dem in dunklen Tönen gehaltenen Hintergrund ab.

Ultramarin ist im blauen Rock nachgewiesen. Das weit ausladende Kleidungsstück nimmt fast die gesamte Bildbreite ein. Der Rock ist an der Hüfte gerafft und wirft wenige große, weich verlaufende Falten. Er strafft sich über den Knien, doch ohne diese im Stoff nachzuzeichnen. Leichte Knicke und Stauchungen sind durch kurze Pinselstriche in helleren Blautönen modelliert. Dies vermittelt die Vorstellung eines schweren und dicken Wollstoffs. Im Vergleich dazu wirken die harten Falten der weißen und vermutlich aus Leinen gefertigten Küchenschürze nahezu filigran.

Obwohl die Draperie des Rocks noch deutlich abzulesen ist, zerfällt die Komposition durch unharmonisch wirkende Farbabstufungen. Die Faltentiefen sind mit wenigen breiten Pinselstrichen auf einer graugrünen Untermalung angelegt. Die nachfolgende blaue Malschicht ist unterschiedlich hell ausgemischt und setzt zugleich die Lichtreflexe auf den Faltenstegen. Sie ist nicht flächig angelegt, sondern nur partiell und mit kräftigem Pinselduktus gestrichelt. Die heute graugrün erscheinende Untermalung war wohl als verbindender Lokaltön gedacht, steht aber im Kontrast zu den dunklen Faltentiefen und hellen Faltenstegen. Vermutlich entsprach die Farbigkeit ursprünglich einem mittleren Blautön (Tafel 11.1). Eine weitere Veränderung ist in der blauen Malschicht zu beobachten: Die Blautöne sind von weißlichen Flecken durchzogen, welche dem Pinselduktus folgen. In der stereomikroskopischen Betrachtung wird deutlich, dass die Aufhellungen mit der Schichtdicke des Ultramarins korrespondieren (Tafel 11.1). Weißlich erscheint die Schicht dort, wo viel Farbe aufgetragen ist. In den dünnen, transparenten Bereichen ist die Untermalung sichtbar. Unter dem Stereomikroskop sind vereinzelt kräftig blaue Pigmentpartikel zu erkennen. Am unteren Bildrand ist die ultramarinhaltige Farbschicht nicht aufgehellt. Dieser gut ein Zentimeter schmale Streifen ist durch den Zierrahmen verdeckt und somit vor Licht geschützt.

Der Querschliff stammt von einer beschädigten Stelle oberhalb des Lichttrands (Tafel 11.2–7). Die einschichtige, hellbraune Grundierung besteht aus Bleiweiß, Kreide, Beinschwarz und Ockerbraun. Im UV-Licht ist eine organische Schicht auf der Grundierung sichtbar. Es folgt eine ca. 20 µm dicke, blaue Farbschicht aus Bleiweiß, Beinschwarz und etwas Kreide. Ein anorganisches Blaupigment ist in dieser Schicht nicht vorhanden. In der VIS-Aufnahme sind

³⁹⁹ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XXIV, 1930, S. 439 ff.

⁴⁰⁰ Vgl. VAN DER HEIDEN, S. 47.

jedoch dunkelblaue Partikel mit rundlicher Kornform erkennbar. Unter UV-Anregung wirken sie schwarz, im BSE-Bild zeichnen sie sich grau ab. Zusätzlich sprechen hohe Kohlenstoffgehalte für das Vorhandensein von Indigo. Schicht 4 ist ca. 60–80 µm dick und besteht aus Ultramarin und etwas Bleiweiß. Innerhalb der Schicht ist oben links ein blau-schwarzer Bereich, der Bleiweiß, Kreide, Beinschwarz und vermutlich Indigo beinhaltet. Die Zusammensetzung entspricht der von Schicht 2 und ist nass in nass aufgebracht. Die fünfte Schicht ist nur etwa 5 µm dick und besteht aus sehr feinen, rundlichen und regelmäßig blau gefärbten Ultramarinpartikeln. Die intensive blaue Farbsättigung, Feinheit und rundliche Form der Körner deuten auf künstliches Ultramarin. Die organische Schicht 2 ist für eine Isolierung relativ dick und kaum in die Grundierung eingedrungen. Es kann sich um ein Festigungsmittel zum Anlegen einer ehemals gelockerten Malschicht handeln. Es ist anzunehmen, dass es sich bei Schicht 5 ebenfalls um eine spätere Überarbeitung handelt.

Das natürliche Ultramarin der vierten Schicht zeigt eine typische inhomogene Korngrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 7 µm, vereinzelt bis zu 15 µm. Im BSE-Bild sind kaum Risse aber sehr viele Mikrohohlräume erkennbar (Tafel 11.1). Das Bindemittel umschließt die Partikel unvollständig, Anzahl und Größe der Kavernen nehmen zur Malschichtoberfläche hin zu.

Tabelle 16: QS M88, Gabriel Metsu, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

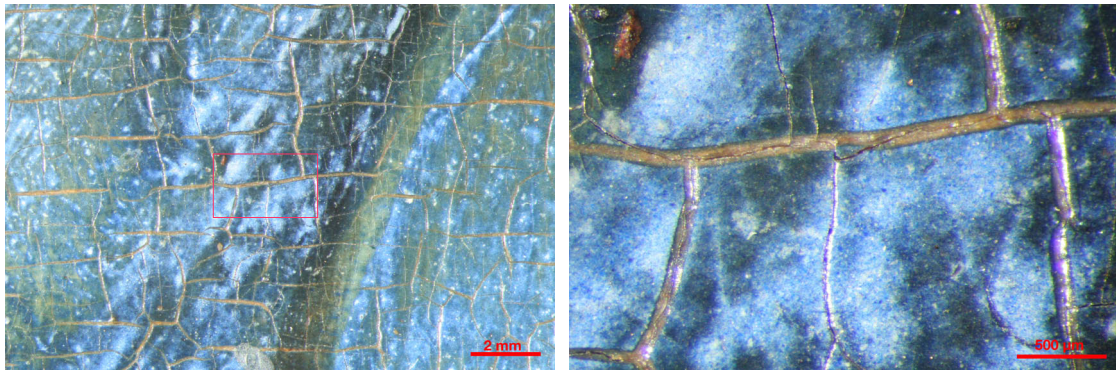
Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At%)	Mg (At%)	Al (At%)	Si (At%)	S (At%)	Cl (At%)	K (At%)	Ca (At%)	Si/S (At%)
M88-1j	blau	10	12,0	0,0	14,6	15,5	6,2	0,4	0,4	2,0	2,50
M88-1h	blau	10	12,9	0,1	15,2	16,2	5,6	0,3	0,5	1,9	2,88
M88-1i	blau	7	12,5	0,1	14,2	16,8	4,4	0,3	1,5	1,7	3,81
M88-1o	grau	5	12,4	0,4	13,6	14,9	4,7	0,0	0,5	2,0	3,20
M88-1p	grau	4	11,7	0,2	16,8	18,9	1,2	0,0	3,5	0,3	15,88
M88-1l	grau	7	11,7	0,5	18,3	20,1	0,6	0,0	3,7	0,2	35,80
		Mittelwert:	12,17	0,23	15,46	17,05	3,77	0,16	1,65	1,36	10,68
		Stabw.:	± 0,49	± 0,19	± 1,77	± 2,02	± 2,35	± 0,18	± 1,55	± 0,85	

Im Querschliff sind sowohl blaue als auch farblose Partikel enthalten (Tab. 16). Die Messungen der Partikel teilen sich in zwei Gruppen. Alle blauen Partikel zeigen normale Werte, wie auch der farblose Partikel M88-1o. Bei den farblosen Partikeln fallen besonders M88-1p und -1l aufgrund ihrer sehr hohen Si/S-Gehalte auf. Die beiden besitzen signifikant höhere Silicium-, Aluminium- und Kaliumgehalte, was auf eine Verwachsung mit anderen Mineralien schließen lässt. Weitere Messungen farbloser Partikel zeigten eindeutig Quarz und Diopsid. Das Ultramarin der Schicht 5 zeigte sehr hohe Schwefelgehalte sowie sehr geringe Kalium- und Calciumgehalte. Dies ist ein weiteres Indiz für künstliches Ultramarin.

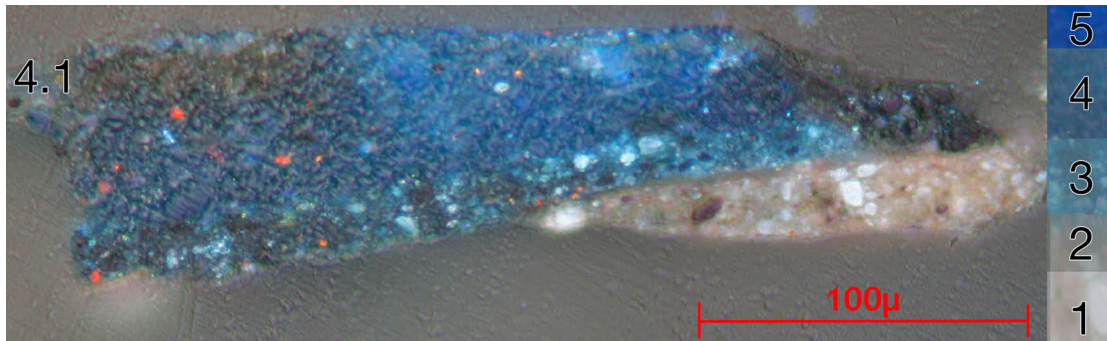
Aufgrund zahlreicher blaufarbiger Partikel im Querschliff können die Aufhellungen der Malschicht nicht von einer chemischen Entfärbung des Lasurits herrühren. Ursächlich hierfür scheinen die Kavernen innerhalb der Schicht zu sein. Die wahrscheinlich indigohaltige Unter- malung ist in den offenliegenden Bereichen stärker entfärbt als in den durch die Ultramarinlasur verdeckten Stellen.



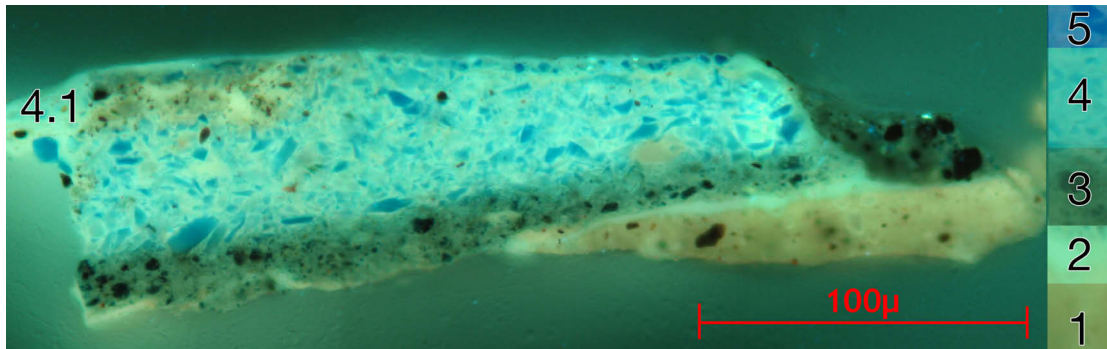
▲ Tafel 11: Gabriel Metsu: *Die Köchin*, um 1665, BStGS Inv.-Nr. 624 (Foto: BStGS).



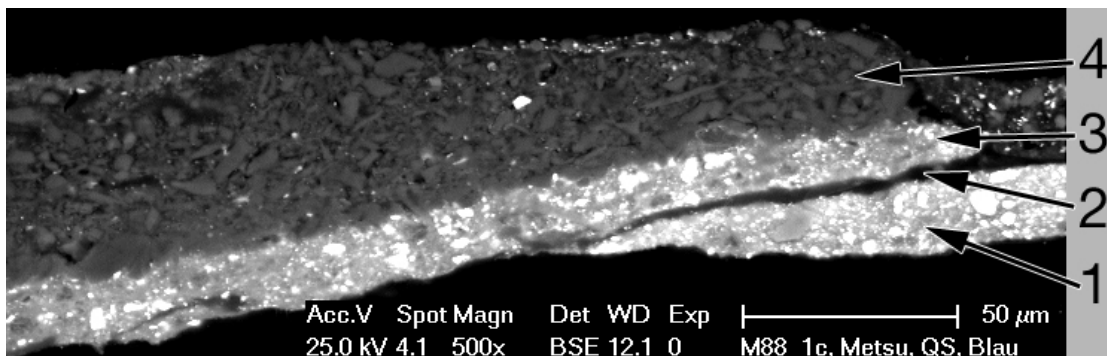
▲ 11.1: Links: Auf der graugrünen Untermalung sind die dunklen Faltentiefen mit breiten Pinselstrichen angegeben. Die blaue ultramarinhaltige Malschicht ist unregelmäßig weißlich verfärbt. Rechts: Sowohl in den hellen als auch in den dunklen Partien sind einzelne, blaue Farbpartikel sichtbar.



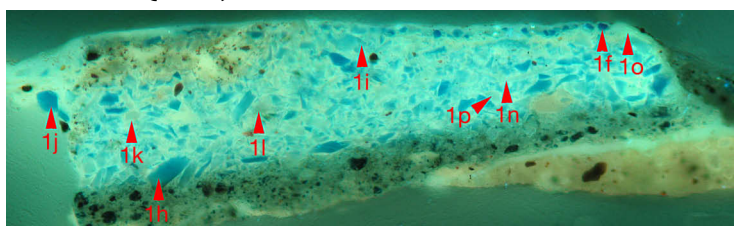
▲ Tafel 11.2: QS M88, VIS.



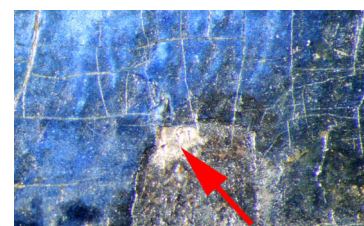
▲ Tafel 11.3: QS M88, UV, Filter.



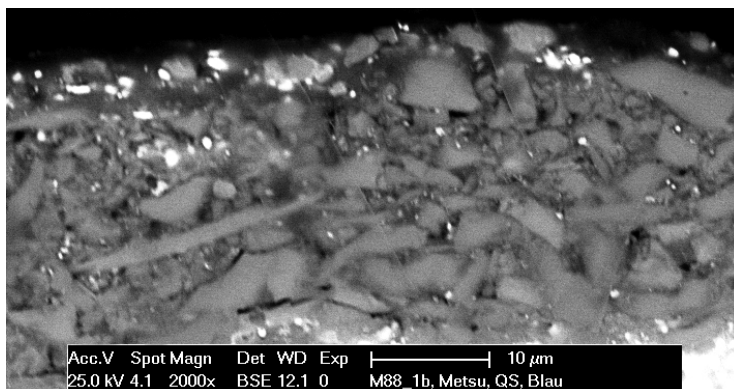
▲ Tafel 11.4: QS M88, REM-BSE.



▲ Tafel 11.5: QS M88, Messstellen.



▲ Tafel 11.6: Probe.



◀ Tafel 11.7: REM-BSE, Detail.

- (5) blaue Schicht: Ultramarin (künstlich)
- (4) blaue Schicht: Ultramarin, Bleiweiß
- (3) blaue Schicht: Bleiweiß, Kreide, Pflanzenschwarz, vermutlich Indigo
- (2) transparente Schicht: organisch
- (1) hellbraune Schicht: Bleiweiß, Kreide, Beinschwarz, Ocker

5.2.12 Frans van Mieris: *Dame vor dem Spiegel*

Frans van Mieris d. Ä. (*1635 in Leiden; †1681 ebd.) war Schüler von Gerard Dou. Er gehörte ab 1658 der Leidener Lukasgilde an. Seine Bilder werden für ihre Frische der Farbharmonien und die der Präzision der Zeichnung gelobt.⁴⁰¹

Das um 1670 auf eine 42,9 x 31,6 cm große Eichenholztafel gemalte Bildnis *Dame vor dem Spiegel* (Tafel 12) ist erstmals 1748 in der Schleißheimer Galerie nachweisbar.⁴⁰² Es zeigt eine kostbar gekleidete Dame mit Feder am Barett in gedrehter Rückenansicht, die sich im Spiegel betrachtet und dadurch indirekt den Blick auf den Betrachter richtet. Sie steht in einem Raum mit Scherensstuhl und niedrigem Tisch, auf dem ein Buch und eine Laute liegen. Zu ihren Füßen finden sich ein kleiner Hund und abgestreifte Pantoffeln. Rechts hängt ein Wandbehang mit Jagdmotiv. Ein zur linken Seite geraffter Vorhang gibt den Blick frei auf die Szene.

Ultramarin ist im gerafften Vorhang und in den blauen Mustern des Teppichs nachgewiesen. Die Draperien des Vorhangs sind nur noch mit Einschränkungen zu erkennen. Die Modellierung der Falten ist in einer dunklen Untermalung durch tonale Abstufung angelegt und mit Ultramarin überlasert. Diese Lasuren erscheinen sehr hell und sind im Farbton kaum zu differenzieren. Daraus resultiert, wie am Knoten im Vorhang, ein deutlich erhöhter Kontrast zwischen den Faltentiefen und den im Licht stehenden Partien. Besonders störend ist die Position der Lichter im oberen Teil des Vorhangs (Tafel 12.1.) Diese folgen nicht den durch die Untermalung vorgegebenen Faltenstegen, sondern wirken unregelmäßig gestreut wie bei dem geknickten Seidentaft im Kleid der Dame.

Die ultramarinhaltige Lasur variiert in der Schichtdicke. In den aufgehellten Bereichen ist die Farbschicht deutlich dicker als in den nicht aufgehellten. Letztere erscheinen transparenter und lassen die dunkle, grau-braune Untermalung durchscheinen. Die Ultramarinpartikel sind vergleichsweise klein und unter dem Stereomikroskop kaum zu erkennen. Aber auch in den nicht aufgehellten Bereichen sind tiefblau gefärbte Partikel sichtbar, die auf der Untermalung liegen (Tafel 12.2).

Die länglichen, hellen Strukturen sind möglicherweise auf eine schlechte Benetzung der Farbe beim Auftrag zurückzuführen. Die Ultramarinlasur ist von der Untermalung abgeperlt und hat sich zusammengezogen. Die agglomerierten Bereiche sind dicker und erscheinen aufgehellte. Somit handelt es sich nicht um Lichthöhungen, sondern um eine abgeperlte Lasur, die in stärkerer Schichtdicke hell erscheint. Es ist anzunehmen, dass die heute dunkel erscheinende, grau-braune Untermalung ehemals einen blauen Farbton besaß und das hellblau erscheinende Ultramarin dunkler wirkte.

⁴⁰¹ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XXIV, 1930, S. 540 f.

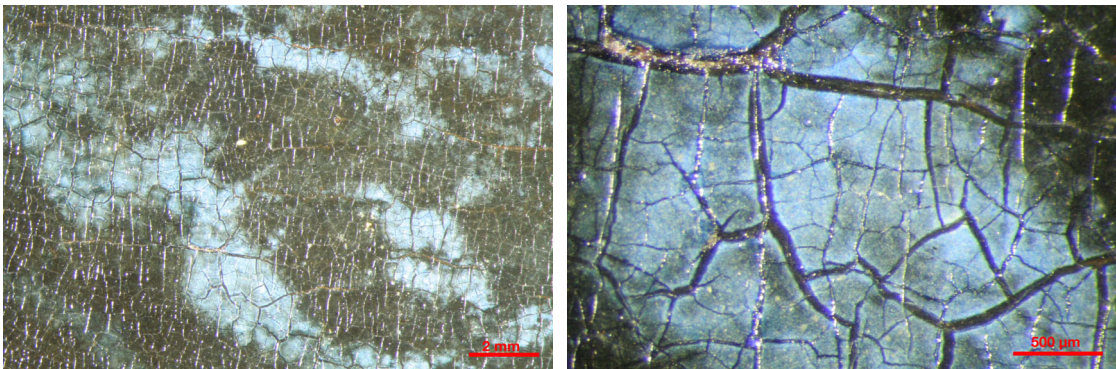
⁴⁰² Vgl. NAUMANN 1981, S. 91 f. Nach NAUMANN gelangte das Bild 1781 in die Hofgartengalerie München, 1799 in die Residenz München und ist spätestens seit 1904 in der Alten Pinakothek München nachweisbar.



▲ Tafel 12: Franz van Mieris: *Dame vor dem Spiegel*, um 1670, BStGS Inv.-Nr. 219, (Foto: BStGS).



▲ Tafel 12.2: Detail des Vorhangs. Die aufgehellte ultramarinhaltige Lasur steht kontrastreich zur grau-braunen Unterma- lung.



▲ Tafel 12.2: stereomikroskopische Details eines Faltenstegs aus dem oberen Vorhang. Die Lasur scheint keine zusammenhängende Schicht zu bilden, aber auch auf der dunklen Unterma- lung sind vereinzelt tief blaue Partikel erkennbar.

5.2.13 Cornelis van Poelenburgh: *Anbetung der Hirten*

Cornelis van Poelenburgh (*um 1586 in Utrecht, †1667 ebd.), niederländischer Historien- und Landschaftsmaler war ein Schüler von Abraham Bloemaert. Er war in den Jahren 1617–1627 in Rom und Florenz tätig. Seine Bilder waren begehrt, sodass er einen großen Werkstattbetrieb unterhielt und zahlreiche Nachahmer fand.⁴⁰³

Die querformatige Darstellung *Anbetung der Hirten* (Tafel 13) ist 28,2 x 35,4 cm groß, auf Kupfer gemalt und undatiert. Sie zeigt eine mit zahlreichen Figuren bevölkerte Szene. Das Christuskind liegt auf einem strahlend weißen Tuch, seitlich kniet Maria und präsentiert mit Blick und Gestik das Kind. Josef sitzt links der Krippe, im Hintergrund ist die Schar Hirten gruppiert.

Ultramarin ist im blauen Mantel der Maria festzustellen. Das Tuch hat eine ungewöhnlich helle graue Farbe, die Modellierung der Falten lässt sich nur am linken Ärmel nachvollziehen. Die rechte Hälfte des Mantels zerfällt in hellgraue, schwarze und hellblaue Farbflächen, welche einen Faltenwurf nur bedingt erkennen lassen.

Ultramarin ist als partielle Lasur über einer modellierenden Untermalung unterschiedlich dick aufgetragen. So zeigt der Stoff am Ärmel einen dichteren Auftrag als die um den Körper gewundene Partie (Tafel 13.1 u. 2). In Letztergenannter tritt die graue Untermalung besonders deutlich in Faltentiefen und Schatten hervor und bildet einen eigentümlichen Farbkontrast zur hellblau erscheinenden Ultramarinlasur. Bei Betrachtung durch das Mikroskop werden in den hellblauen Lasuren viele, teils kräftig blau gefärbte Partikel sichtbar (Tafel 13.3). Das Ultramarin ist in den hellblauen Flächen dichter aufgetragen und deckt die graue Untermalung stärker ab.

Offensichtlich liegen verschiedene Farbveränderungen vor. Der Farbton der heute grauen Unter- malung muss einem mittleren Blauton entsprochen haben. Dieser bildete durch die Ausmischung mit einem schwarzen Pigment die Modellierung der Falten. Die stärker im Licht stehenden Mantelflächen wurden nachfolgend durch den partiellen Auftrag von Ultramarin akzentuiert. Angesichts der deutlichen Farbverschiebung der Untermalung kann nicht sicher gesagt werden, ob und wie stark die Ultramarinlasur selbst verändert ist.

Die Probe L69 (Tafel 13.4–10) wurde an einer beschädigten Stelle im Mittelton entnommen. Im Mikroskop sind eine graue Untermalung und eine dünne Lasur mit vereinzelt, groben blauen Partikeln erkennbar. Zuunterst liegt eine halbtransparente braune Schicht mit hohem Kupfer- und Bleianteil. Hierbei handelt es sich vermutlich um einen Haftgrund oder eine Isolierung zwischen kupfernem Bildträger und bleihaltiger Grundierung. Es folgt eine etwa 10 µm dünne Grundierung aus Bleiweiß und einem kohlenstoffhaltigen Schwarzpigment. Schicht 3 besteht aus Vivianit mit geringfügigem Bleiweißanteil. Auch in der nachfolgenden Schicht ist Vivianit enthalten, hier mit etwas Bleiweiß, Kohlenstoffschwarz und wenigen roten, nicht identifizierten Partikeln versetzt. In beiden Schichten liegt Vivianit als graue, feindisperse Substanz ohne erkennbare Kornform vor. Die abschließende blaue Farbschicht besteht aus einer dünnen Lage Ultramarin. Die Partikel erscheinen teils intensiv blau, teils farblos. Die Korngrößenverteilung ist

⁴⁰³ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XXVII, 1933, S. 178 f.

inhomogen und beträgt im Durchschnitt etwa 6 µm, einzelne Partikel sind bis zu 15 µm groß. In den Rückstreuелеktronenbildern scheinen die Grenzen der Ultramarinpartikel dunkel, was auf Risse und eine Lockerung des Pigment-Bindemittel-Gefüges deutet.

Tabelle 17: QSL69, Poelenburgh, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S (At %)
L69-1i	blau		10,2	0,0	15,3	19,2	8,8	0,2	0,6	5,2	2,19
L69-1l	blau		8,2	0,0	14,3	18,8	7,2	0,3	0,5	2,9	2,60
L69-1m	blau		8,1	0,0	11,9	21,3	2,5	2,2	1,6	1,8	8,63
	Mittelwert:		8,83	0,00	13,82	19,78	6,17	0,87	0,90	3,30	4,47
	Stabw.:		± 1,20		± 1,75	± 1,34	± 3,27	± 1,13	± 0,61	± 1,73	

Bei allen mittels EDX gemessenen farblosen Partikeln handelte es sich um Begleitminerale von Lasurit. Die drei blauen Partikel (Tab. 17) besitzen relativ hohe, absolute Siliciumgehalte und, mit Ausnahme von L69-1m, auch sehr viel Schwefel, welches zu dem niedrigen Silicium-Schwefel-Verhältnis führt. Dass der Partikel L69-1m mit hohem Si/S-Verhältnis trotzdem blau erscheint, kann auf einen hohen Chloranteil zurückgeführt werden. Dieser spricht für das Vorhandensein von blauem Sodalith.

Die Aufhellung der Ultramarinschicht ist wahrscheinlich auf Risse an den Grenzflächen von Pigment und Bindemittel zurückzuführen. Neben der Aufhellung des Ultramarins hat sich auch die heute hellgraue Vivianituntermalung stark verändert und trägt erheblich zum veränderten Farbeindruck bei. Es ist anzunehmen, dass der Vivianit vormals einen blauen, indigoähnlichen Farbton besessen haben muss.

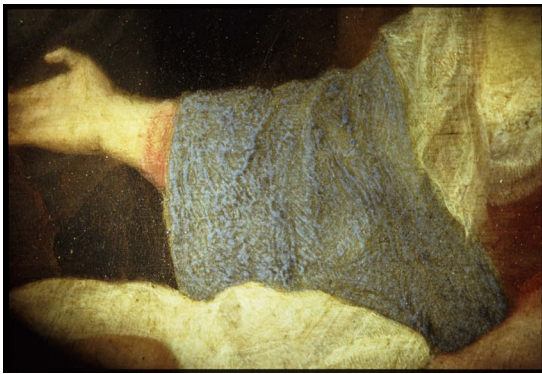
Das Gemälde wurde nach der Untersuchung und Probenentnahme restauriert. Die dabei erfolgte Firnisabnahme verbesserte die Farbwirkung des Ultramarins erheblich (vgl. Tafeln 13.1, 2). Eine deutliche Farbintensivierung von Ultramarinschichten nach Abnahme und Neuauftrag eines Firnis` beobachteten auch DUNKERTON et al. bei der Restaurierung zweier Gemälde von Sassoferratos.⁴⁰⁴ Grund für die Sättigung der Ultramarinfarbe ist sehr wahrscheinlich Firnismaterial, das durch Lösemittel in die Mikrorisse geschwemmt wird und so Trübungen beseitigt.

Bei einem weiteren Gemälde Poelenburgs, welches im Rahmen der Arbeit untersucht wurde, waren die Modellierungen eines blaufarbenen Textils gänzlich verschwunden (Abb. A11, Anhang).

⁴⁰⁴ Vgl. DUNKERTON 1986, S. 287.



▲ Tafel 13: Cornelis van Poelenburgh: *Anbetung der Hirten*, BStGS, Inv.-Nr. 221 (Foto: BStGS).



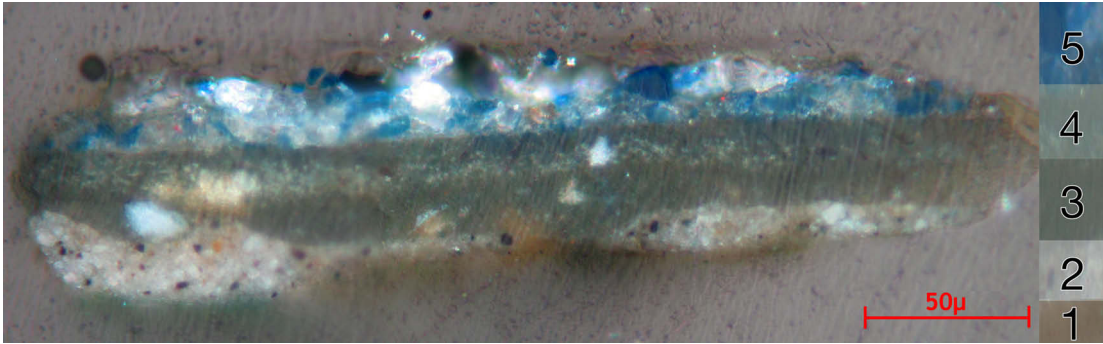
▲ Tafel 13.1: vor Firnisabnahme.



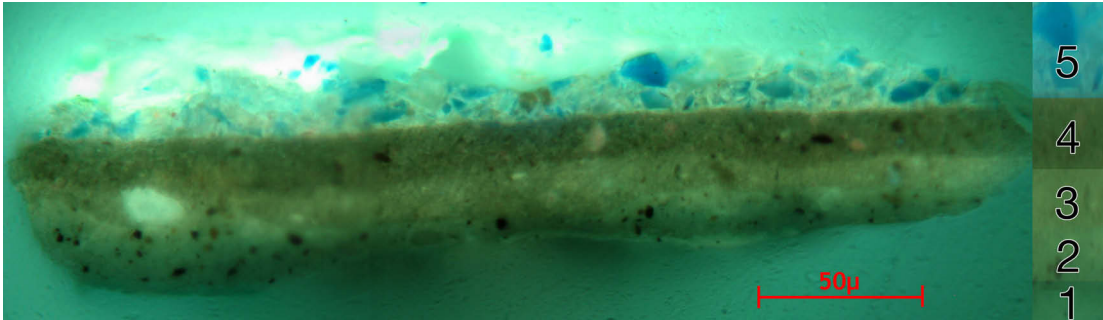
▲ Tafel 13.2: mit neuem Firnis.



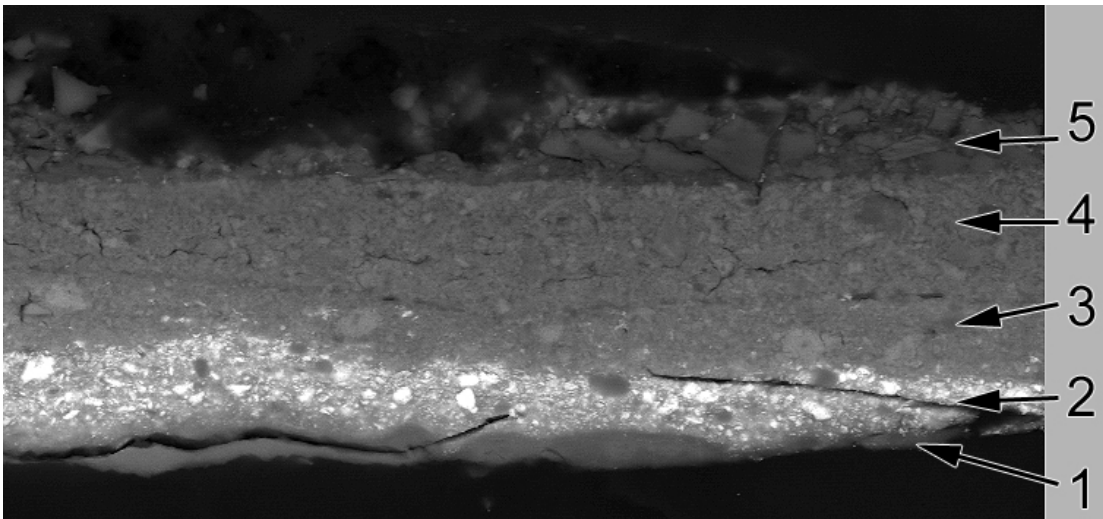
▲ Tafel 13.3 Rechts u. links: stereomikroskopische Aufnahmen, Detail aus 13.2. Übergang einer Faltentiefe zum Faltensteg. Bei hoher Vergrößerung sind grobe, blaue Partikel auf der grauen Untermalung sichtbar.



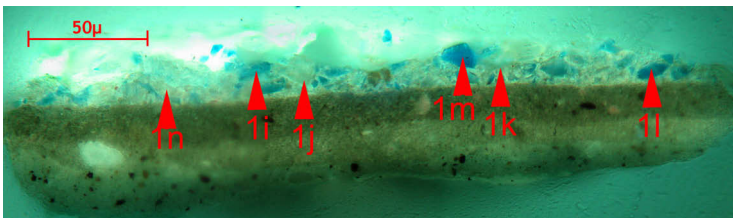
▲ Tafel 13.4: QS L69, VIS.



▲ Tafel 13.5: QS L69, UV, Filter.



▲ Tafel 13.6: QS L69, REM-BSE.



▲ Tafel 13.7: QS L69, Messstellen.

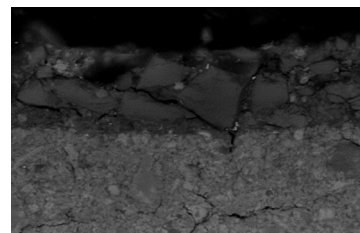
- (5) blaue Schicht: Ultramarin
- (4) graue Schicht: Vivianit
- (3) graue Schicht: Vivianit, wenig Bleiweiß
- (2) weiße Grundierung: Bleiweiß, Kohlenstoffschwarz
- (1) transparente Schicht: organisch



▲ Tafel 13.8: Probenstelle.



▲ Tafel 13.9: Probenstelle.



▲ Tafel 13.10: REM-BSE.

5.2.14 Adriaen van der Werff: *Ruhe auf der Flucht*

Adriaen van der Werff, (*1659 in Kralinger-Ambacht; †1722 in Rotterdam) war einer der meist geschätzten Maler seiner Zeit. Sein Erfolg beruhte vor allem auf der gelungenen Verbindung von Feinmalerei mit dem akademischen Klassizismus und der höfischen Malerei Frankreichs.⁴⁰⁵

Die 1702 Entstandene, 38,5 x 46,6 cm große Eichenholztafel stammt aus der kurfürstlichen Sammlung Düsseldorf und zeigt das besonders vom 16. bis ins 18. Jahrhundert beliebte Motiv der *Ruhe auf der Flucht* (Tafel 14). Hell beleuchtet nehmen die auf dem Erdboden ruhende Maria und das in ihren Armen liegende Kind einen Großteil der Bildfläche ein. Das Kind liegt auf einem leuchtend blauen Tuch, das auch Maria bedeckt und den Moment der Rast betont. Josef, links hinter den beiden, ist, wie die Felsen in Brauntönen gehalten und reicht dem Knaben einen Zweig mit roten Kirschen. Nach rechts weitet sich der Blick auf eine offene Landschaft.

Die Tafel besitzt in den dunklen Farbpartien ein grobmaschiges und weit geöffnetes Fröhschwundcraquelé. Einige der Pflanzen wirken diffus, die Blätter des Kirschzweigs erscheinen bläulich und die Kirschen sind blassrot und durchscheinend. Die auffälligste Farbveränderung ist jedoch im Mantel der Maria zu beobachten. Zwar ist hier der dominante und lebhaft blaue Farbton erhalten. Die Modellierung des Tuchs ist aber in der plastischen Wirkung stark beeinträchtigt, da die mit Ultramarin lasierten Faltentiefen aufgehell sind. Da der Stoff den „Rahmen“ für das liegende Christuskind bildet, trübt diese Veränderung den ästhetischen Eindruck des Kunstwerks besonders. So irritieren in den verschatteten Partien hell und fleckig erscheinende Lasuren aus Ultramarin (Tafel 14.1). Die Fleckigkeit ist auf eine unregelmäßige Schichtdicke der Ultramarinlasur zurückzuführen. Bereiche mit höherer Schichtdicke sind weniger transparent und wirken dadurch stärker aufgehell (14.2). Tafel 14.3 zeigt einen beleuchteten Ausschnitt des Mantels. Der Stoff ist gestaucht und bildet eine scharfe, vertikal verlaufende Falte. Nach links erscheint die Wölbung des Tuchs undifferenziert und verflacht. Für eine ausreichende plastische Wirkung müsste der scharfe Knick dunkler dargestellt sein (Tafel 14.4). Offensichtlich ist die Ultramarinlasur aufgehell und opaker geworden. Eine zeitgenössische Kopie der *Ruhe auf der Flucht* gibt eine Vorstellung der ursprünglichen Wirkung des blauen Manteltuchs (Abb. A12).

Die Querschlißprobe wurde dem Übergang einer dunklen Falte zu einer Lichthöhung entnommen (Tafel 14.5–11). Sie besitzt eine etwa 25–40 µm dicke, zweischichtige Grundierung. Die erste Schicht ist graubraun und enthält Bleiweiß und manganhaltigen Ocker in geringer Menge. Die zweite, orangegelbe Grundierung besteht aus Bleiweiß, gelbem und rotem Ocker. Es folgt eine blaue Farbschicht, die sich lediglich im UV-Bild klar abgrenzt und kein anorganisches Blaupigment enthält. Der erhöhte Kohlenstoffgehalt deutet auf das Vorhandensein eines organischen Farbmittels. In diesem Fall wäre Indigo aufgrund der Entstehungszeit des Bildes sehr wahrscheinlich.⁴⁰⁶ Die zweite blaue Malschicht besteht aus einer 15–25 µm dicken Lage Ultramarin mit geringen Anteilen von Bleiweiß. Auf dem transparenten Überzug ist eine nur 1–2 µm dünne,

⁴⁰⁵ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XXXV, 1942, S. 393 ff.; GAEHTGENS 1987, S. 299. Bei GAEHTGENS trägt das Bild den Titel *Die heilige Familie mit dem Kirschenzweig*.

⁴⁰⁶ Vgl. EJKEMA HOMMES 2004, S. 91 ff.; Eine Verwendung von Preußisch Blau, wie sie auf späten Werken van der Werffs belegt ist, kann aufgrund der sehr geringen Eisen- und Kaliumgehalte ausgeschlossen werden. Preußisch Blau wurde auf einem Gemälde van der Werffs von 1722 nachgewiesen [vgl. BUCK 1965, S. 74–76].

blaue Schicht aus blauen, länglich elongierten Partikeln mit konvexer Krümmung zu erkennen. Das BSE-Bild zeigt innerhalb der ca. 20 µm langen Tropfen keine Strukturen. Die Röntgenmikroanalyse ergab keine Hinweise auf ein anorganisches Blaupigment. Feststellbar waren lediglich hohe Kaliumgehalte sowie Anteile von Calcium, Aluminium, Blei und Phosphor. Die Position auf dem Überzug lässt eine Retusche vermuten. Da mikroskopisch keinerlei farbige Ergänzungen an der Probenentnahmestelle beobachtet wurden, könnte es sich um Reste einer Reinigung mit kaliumhaltiger Seife handeln. Die Größe der Ultramarinpartikel bewegt sich zwischen 2–12 µm, im Schnitt um die 6 µm. Im Rückstreuелеlektronenbild erscheint das Bindemittel zum Teil ungewöhnlich hell. Grund ist ein hoher Bleigehalt, der möglicherweise durch eine Verseifung von Bleiweiß mit ölhaltigem Bindemittel oder einem Bleisikkativ verursacht ist.⁴⁰⁷ Ultramarinpartikel zeigen entlang der Partikelgrenzen zahlreiche Risse (Tafeln 14.7, 10).

Tabelle 18: QS M89, van der Werff, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S (At %)
M89-1l	blau	3	9,8	0,6	13,9	16,8	6,5	0,5	1,4	2,3	2,59
M89-1i	blau	7	10,5	0,0	15,1	17,4	6,3	0,6	1,4	3,0	2,77
M89-1o	blau	5	10,7	0,0	13,6	16,5	5,5	0,3	1,0	2,5	3,02
M89-1n	blau	5	11,4	0,0	15,3	17,9	5,5	0,6	0,7	1,9	3,26
M89-1j	blau	4	9,0	1,1	12,6	16,8	3,4	0,7	2,0	3,0	5,01
M89-1s	grau	5	12,9	0,0	13,7	15,5	3,0	1,4	1,6	2,4	5,19
M89-1p	grau	5	11,3	0,0	14,1	15,9	1,9	0,3	2,4	1,4	8,57
M89-1r	grau	4	13,4	0,0	16,4	17,5	0,9	0,7	3,4	1,0	20,10
	Mittelwert:		11,12	0,21	14,34	16,79	4,13	0,64	1,74	2,19	6,31
	Stabw.:		± 1,48	± 0,42	± 1,19	± 0,81	± 2,12	± 0,35	± 0,86	± 0,73	

In Tabelle 18 sind die chemischen Zusammensetzungen lasurithaltiger Partikel aus dem Querschliff M89 gelistet. Insgesamt wurden acht Partikel mit Lasuritanteil gemessen, fünf davon sind blau, drei grau. Ferner fanden sich in der Farbschicht Quarz und ein nicht näher bestimmtes Aluminium-Kalium-Silicat. Die Silicium/Schwefel-Verhältnisse aller Partikel schwanken zwischen 2,59 und 20,10. Dabei liegt das Verhältnis der Blauen im Mittel bei 3,33. Die drei grauen Partikel weisen zugleich die höchsten Verhältnisse auf. Die absoluten Siliciumgehalte aller Messungen sind relativ konstant, die Höhe des Si/S-Verhältnisses wird maßgeblich durch die Schwankungen des Schwefelgehalts bestimmt. Bei den grauen Partikeln und Messung M89-1j liegt dieses unter dem Normalwert von 4,35. Die hohen Kaliumgehalte in den Partikeln M89-1p und -1r deuten auf eine Verunreinigung durch Begleitminerale, ebenso Partikel M89-1s, der chlorhaltig ist.

Eine chemische Entfärbung des Lasurits ist nicht nachweisbar. Die Aufhellung der Ultramarinschicht in den Schattentiefen ist sehr wahrscheinlich auf die im REM-BSE-Bild beobachteten Mikrorisse zurückzuführen. Auch weitere Gemälde van der Werffs zeigen Veränderungen der ultramarinhaltigen Malschichten. So ähnelt die starke Aufhellung des Marienmantels in der *Grablegung Christi* (Abb. A16) dem hier untersuchten Bild. Farbschichten anderer Bilder wirken dunkel und verflacht (Abb. A14–15). Van der Werffs Gemälde *Christus am Kreuz* besitzt dagegen eine sehr gut erhaltene Ultramarinschicht im Manteltuch der trauenden Maria (Abb. A13).

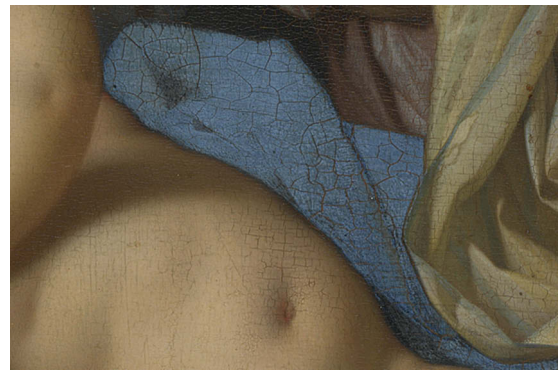
⁴⁰⁷ Zur Verseifung von Bleiweiß s. Querschliffbeschreibung N35, Johann de Cordua.



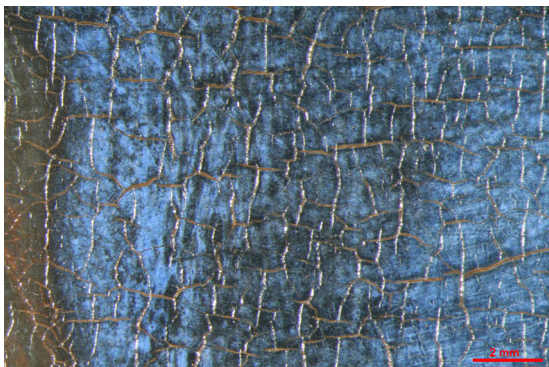
▲ Tafel 14: Adrian van der Werff: *Rube auf der Flucht*, 1702, BStGS Inv.-Nr. 251 (Foto: BStGS).



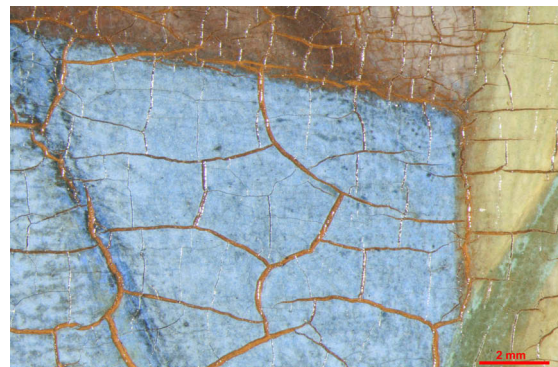
▲ Tafel 14.1: Mantel links, Faltentiefe.



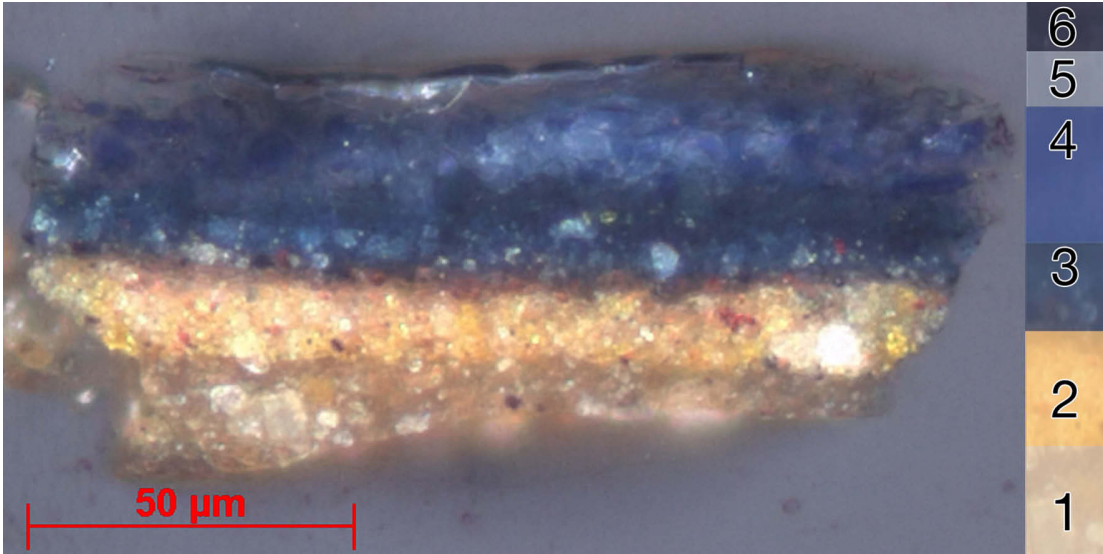
▲ 14.3: Mantel, heller Faltensteg und Knick.



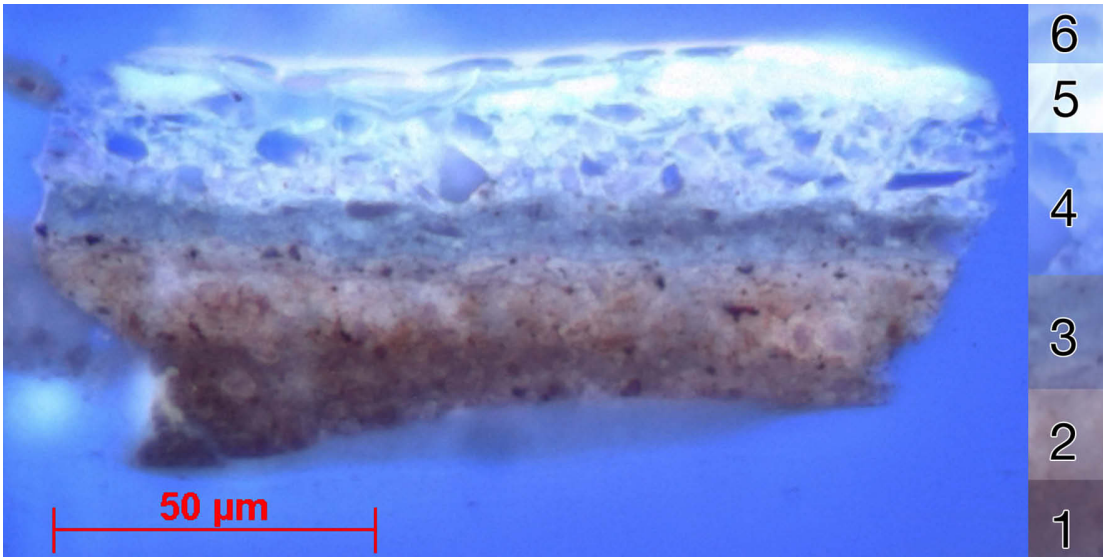
▲ Tafel 14.2: Stereomikroskop, Faltentiefe. Unter-
malung und helle Lasur bilden starken Kontrast.



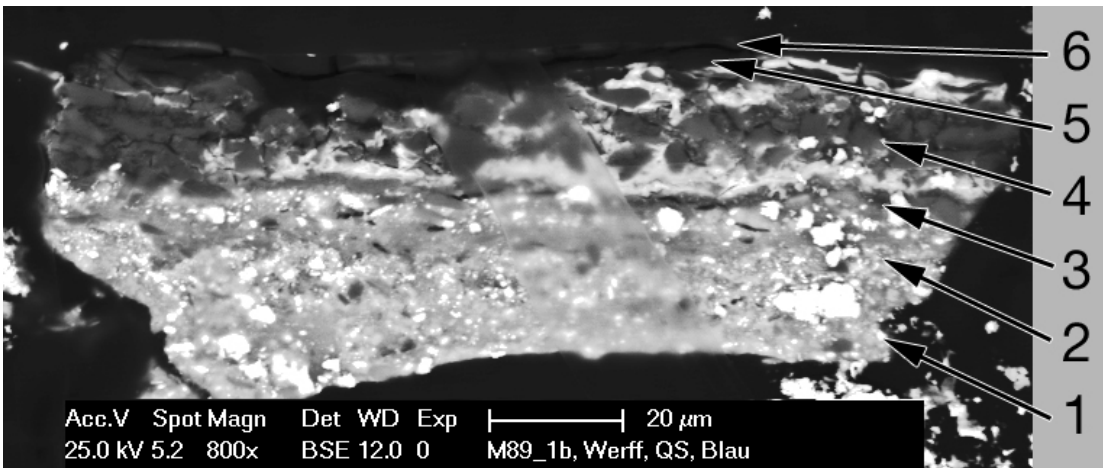
▲ Tafel 14.4: Stereomikroskop, Detail aus 14.3. Stark
aufgehellte Ultramarinschicht.



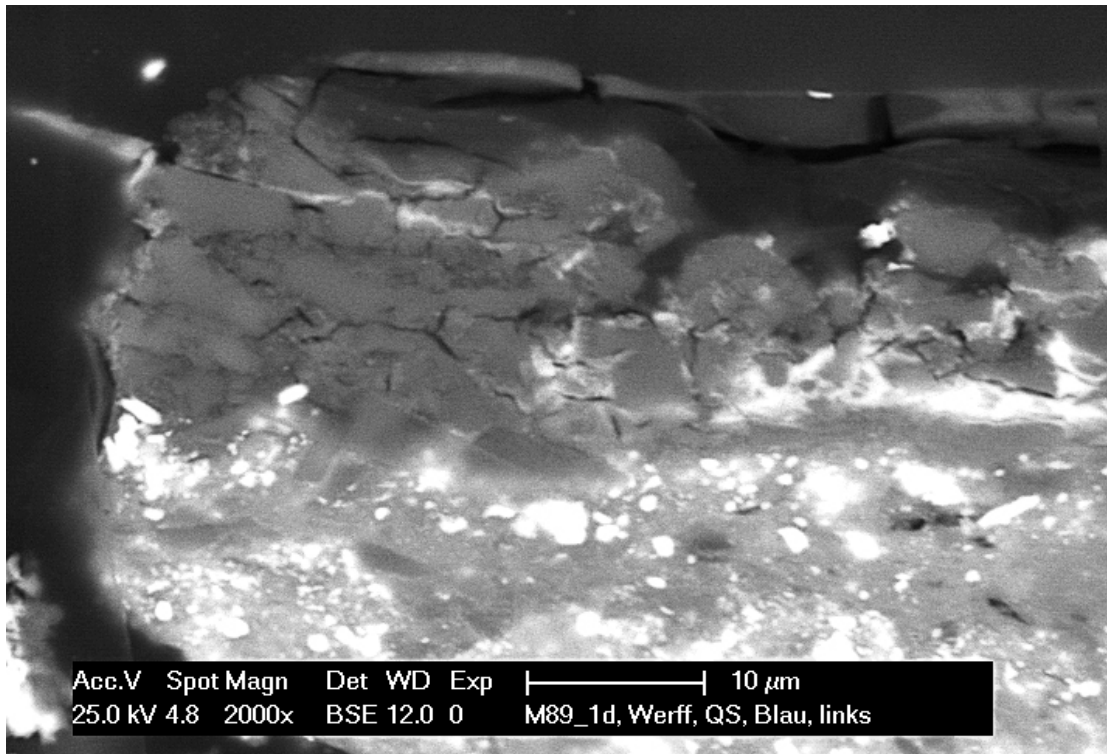
▲ Tafel 14.5 QS M89, VIS (Zeiss Axioskop).



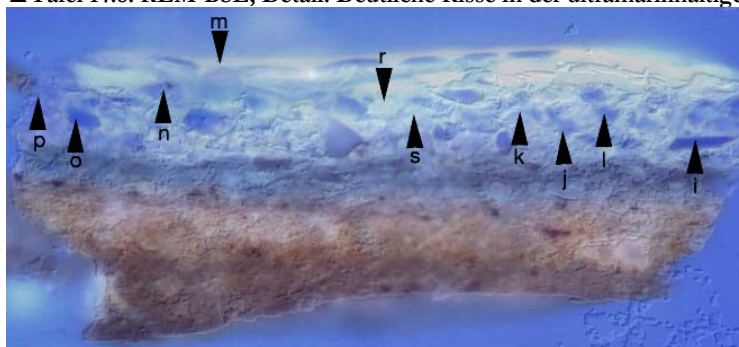
▲ Tafel 14.6: QS M89, UV (Zeiss Axioskop).



▲ Tafel 14.7: QS M89, REM-BSE

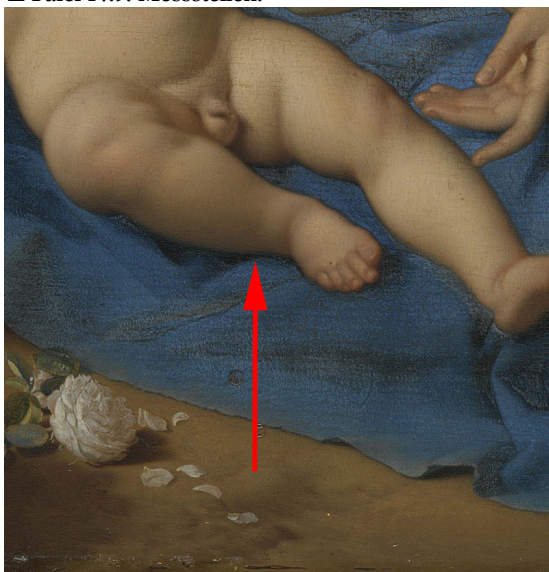


▲ Tafel 14.8: REM-BSE, Detail. Deutliche Risse in der ultramarinhaltigen Malschicht.

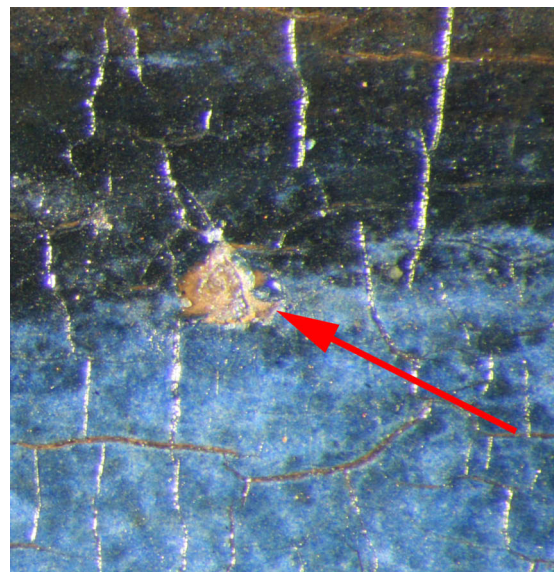


- (6) blaue Schicht: (kaliumhaltig)
- (5) transparenter Überzug
- (4) blaue Schicht: Ultramarin, (evtl. Bleiweiß, verseift)
- (3) blaue Schicht: Bleiweiß, blaues organisches Farbmittel
- (2) orangegelbe Schicht: Bleiweiß, gelber und roter Ocker
- (1) graubraune Schicht: Bleiweiß, Ocker

▲ Tafel 14.9: Messstellen.



▲ Tafel 14.10: Probenentnahmestelle.



▲ Tafel 14.11: Probenentnahmestelle.

5.2.15 Johann Andreas Trubillio: *Der hl. Renatus vor der Madonna*

Johann Andreas „Giovanni“ Trubillio (*in Roveredo, Graubünden?; †1721 in München) gehörte in München zur Gruppe graubündnerisch-oberitalienischer Hofkünstler von Kurfürst Max Emanuel. Rechnungen zufolge hat er 1688 in Schleißheim, Schloss Lustheim, vier Deckenbilder mit historischen Szenen gemalt.⁴⁰⁸

Das Trubillio zugeschriebene Altargemälde des *hl. Renatus vor der Madonna* (Tafel 15) wurde für die Renatuskapelle im südlichen Pavillon des Schlosses Lustheim, Schleißheim, gefertigt. Aufgrund des Weihedatums der Kapelle ist für das ovale Leinwandgemälde eine Entstehungszeit um 1688 anzunehmen. Es zeigt Maria, welche mit ihrer Linken das auf ihrem Schoß stehende Jesuskind stützt. Rechts kniet Renatus, mit Bischofsstab und Pluviale, und blickt zu Maria. Ein im Vordergrund schreitender Putto hält die Mitra, weitere schweben in den Wolken über der Gruppe.

Das Gemälde wurde 2002 anlässlich der Sanierung der Kapelle restauriert. Die Lockerungen der Malschicht und das ausgeprägte Craquelé sind auf die schlechten klimatischen Verhältnisse in der Kapelle zurückzuführen. Klimamessungen zeigten, dass die Temperatur im Winter die Frostgrenze oft unterschritt und die relative Luftfeuchte meist oberhalb von 70 % lag.⁴⁰⁹

Für Kleid und Mantel Mariens wurden zwei verschiedene blaue Farbmitteln verwendet. Während im mit Smalte ausgeführten Kleid der Faltenwurf erkennbar ist, erscheint der mit Ultramarin gemalte Mantel als vollkommen plane Fläche ohne jegliche Modellierung. Dabei ist Farbigekeit des Ultramarins intensiver blau als die der stark vergrauten Smalte.

Die Modellierungen des Mantels sind in der Untermalung durch tonale Abstufungen vorgegeben. Die Untermalung zeichnet sich an der Malschichtoberfläche minimal ab und lässt sich an den breiten Alterssprüngen lokalisieren. Die nachfolgende ultramarinhaltige Farbschicht ist in den Schattenpartien dicker aufgetragen als in den belichteten Bereichen. Dies spricht für eine weitere Modellierung der Faltentiefen durch lasierenden Farbauftrag. Helle Faltenstege sind im Marienmantel nicht zu erkennen.

Eine Querschliffprobe wurde nicht untersucht. Das Altargemälde der Renatuskapelle ist ein eindrucksvolles Beispiel für das Erscheinungsbild der Ultramarinkrankheit. Die ultramarinhaltige Farbschicht erscheint hier, wie von PETTENKOFER beschrieben, als „grau-blau angestrichene Fläche“ ohne jede plastische Modellierung.

⁴⁰⁸ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XXXIII, 1939, S. 445.

⁴⁰⁹ Vgl. KILIAN 2004.



▲Tafel 15: Johann Andreas Trubillio, Der hl. Renatus vor der Madonna, um 1688, Altarbild der Renatuskapelle Lustheim, Schloss Schleißheim, Staatliche Verwaltung der Bayerischen Schlösser, Gärten und Seen.

5.2.16 Johann Heiss: *Der Hl. Matthäus*

Johann Heiss (*1640 in Memmingen; †1704 in Augsburg) war Schüler von Johann Friedrich Sichelbein und ab 1677 in Augsburg ansässig. Er erhielt vor allem im süddeutschen Raum zahlreiche Aufträge zur Ausschmückung neu entstehender Klosterkirchen.⁴¹⁰

Das Leinwandgemälde *Der hl. Matthäus* (Tafel 16) war ehemals als Tondo ausgeführt und wurde zu unbekannter Zeit zum Rechteck vergrößert. Es misst heute 62,5 x 51,4 cm und bildet mit drei weiteren Evangelistendarstellungen eine Serie.

Der Evangelist Matthäus sitzt auf einem Stuhl. In der Rechten hält er eine Schreibfeder, in der Linken das Buch, in das er das Evangelium einschreibt. Er hat sich nach links dem Engel zugewandt, der, mit einer Schriftrolle in der Hand, die göttliche Inspiration verkörpert. Der Engel trägt ein weißes, von einem grünen Band gehaltenes Gewand. Über seiner linken Schulter liegt ein blaues Tuch. Matthäus sitzt an einem Tisch, der mit einem kostbaren, rot und schwarz gemusterten Tuch mit hellen Fransen bedeckt ist. Der Hintergrund ist in Brauntönen als einfacher Innenraum angedeutet.

Das Schultertuch des Engels ist mit Ultramarin ausgeführt. Die Ultramarinschicht hat einen ungewöhnlich hellen Farbton und liegt über einer dunklen Untermalung, die besonders in den Faltentiefen mitwirkt. Die Modellierung des Tuchs ist infolge des starken Kontrasts zwischen der gleichmäßig hellblauen Farbschicht und der dunklen Untermalung nur noch im Ansatz zu erkennen. Störend wirkt sich auch das Fehlen eines verbindenden Mitteltons aus (Tafel 16.1). Die drei mikroskopischen Aufnahmen zeigen den Bildausschnitt zwischen grünem Band und Schriftrolle (Tafel 16.2). Die Ultramarinschicht stellt sich als gleichmäßig hellblaue, opake Schicht dar, in der bei hoher Vergrößerung kräftig blau gefärbte Pigmentpartikel zu erkennen sind.

Der Querschliff N37 (Tafel 16.3–10) wurde dem Umhang des Engels an einer Stelle mit hellblauer Lasur entnommen. Die einschichtige, rote Grundierung beinhaltet Ocker, Pflanzenschwarz und Kreide. Es folgt eine schwarz-graue Schicht aus Vivianit, Pflanzenschwarz und geringen Anteilen von Bleiweiß und Kreide. Ferner finden sich etwa 5 µm kleine Partikel mit hohem Kupfergehalt. Auf die dunkle Untermalung ist eine 20 µm starke Lage Ultramarin aufgetragen, in der zahlreiche farblose Partikel vorhanden sind. Die durchschnittliche Korngröße der Ultramarinpartikel ist mit ca. 4 µm sehr klein. Ihre Kornform ist meist unregelmäßig zerklüftet und gleicht dem durch Säure zerstörten Ultramarin. In den BSE-Aufnahmen sind Risse entlang den Grenzen größerer Partikel und Mikrohohlräume erkennbar (Tafel 16.5, 7 u. 8).

Aus der ultramarinhaltigen Schicht wurden vier farblose und drei blaue Partikel auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht (Tab. 19). Die Silicium-Schwefel-Verhältnisse der Teilchen schwanken zwischen 3,34 und 36,96 extrem stark. Dabei gibt es eine klar erkennbare Trennung zwischen blauen und farblosen Partikeln: die Werte der blauen liegen unter 5,84, die Werte der farblosen über 10,25. Ursache hierfür sind starke Schwankungen der absoluten Schwefelgehalte. Die Siliciumgehalte liegen im Vergleich zur allgemeinen Summenformel für Lasurit mit einem Durchschnitt von 21,67 ungewöhnlich hoch. Die Natriumgehalte sind dagegen

⁴¹⁰ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. XVI, 1923, S. 318 f.

deutlich zu niedrig. Möglicherweise substituieren die hohen Kaliumanteile das fehlende Natrium in den Partikeln der Messungen N37-1h, -1o, -1i und -1n. Auffällig ist, dass in den grauen Partikeln tendenziell weniger Aluminium vorhanden ist.

Tabelle 19: QS N37, Heiss, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
N37-1h	blau	5	8,7	0,0	14,8	20,3	6,1	1,0	3,5	3,0	3,34
N37-1l	blau	4	10,2	0,0	14,3	17,4	4,1	0,6	1,5	2,2	4,30
N37-1o	blau	3	6,9	0,0	12,8	23,6	4,0	1,2	3,4	2,0	5,84
N37-1i	grau	2	6,9	0,0	12,0	19,4	1,9	0,6	3,6	1,8	10,25
N37-1n	grau	4	6,2	0,0	10,3	21,9	2,1	0,3	3,1	0,8	10,41
N37-1m	grau	5	7,5	0,0	11,2	23,7	1,8	0,3	0,9	1,6	13,21
N37-1g	grau	7	8,2	0,0	11,7	25,5	0,7	2,2	0,7	2,3	36,96
	Mittelwert		7,80	0,00	12,43	21,69	2,95	0,89	2,38	1,95	12,04
	Stabw.		$\pm 1,35$		$\pm 1,63$	$\pm 2,82$	$\pm 1,85$	$\pm 0,66$	$\pm 1,29$	$\pm 0,68$	

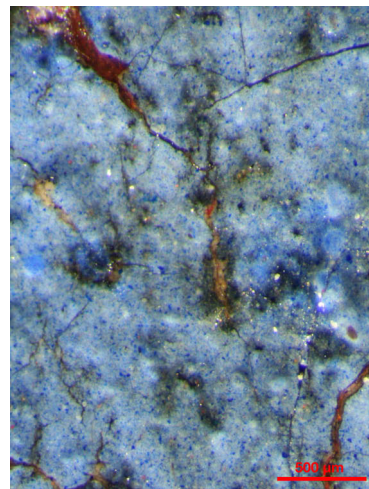
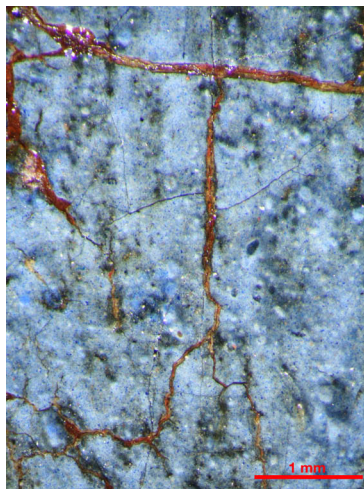
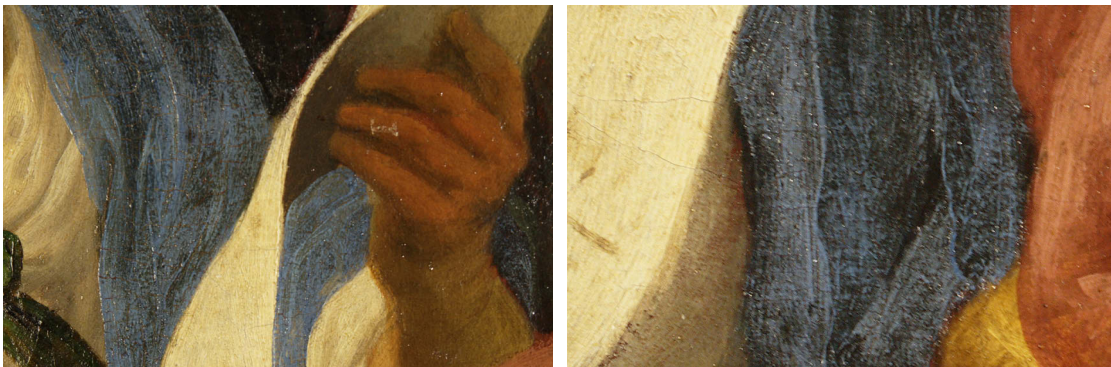
Der starke Kontrast zwischen heller Ultramarinlasur und dunkler Untermalung liegt primär in einer Aufhellung der ultramarinhaltigen Schicht begründet. Das Ultramarin in diesem Gemälde ist im Vergleich zu den bisher untersuchten Malschichten ungewöhnlich. Morphologisch gleichen die zerklüfteten und überwiegend sehr kleinen Partikel von max. 7 μm Durchmesser einem durch Säure zerstörten Ultramarin. Die durch EDX-Messungen festgestellten niedrigen Schwefel- und Aluminiumgehalte sprechen ebenfalls dafür. Die ungewöhnlich hohen Silicium- und Kaliumgehalte lassen sich aber durch eine Säureeinwirkung allein nicht erklären. Sie deuten vielmehr auf einen unreinen, mit anderen Mineralien verwachsenen Lasurit hin. Möglicherweise führte in diesem Fall aber eine Säurezerstörung zur Reduzierung der Korngrößen und damit indirekt zu einer Farbveränderung durch die Entstehung neuer Streuzentren. Denn die Feinteiligkeit dieser Partikel führt neben den beobachteten Rissen und Mikrohohlräumen zu einer stark vermehrten Lichtstreuung, welche die Schicht opak erscheinen lassen.

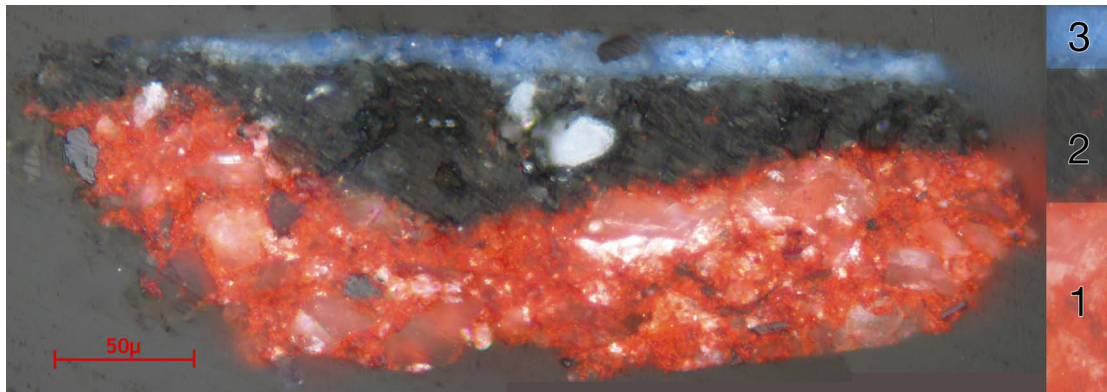


◀Tafel 16: Johann Heiss: *Der Hl. Matthäus*, BStGS Inv.-Nr. 1517.

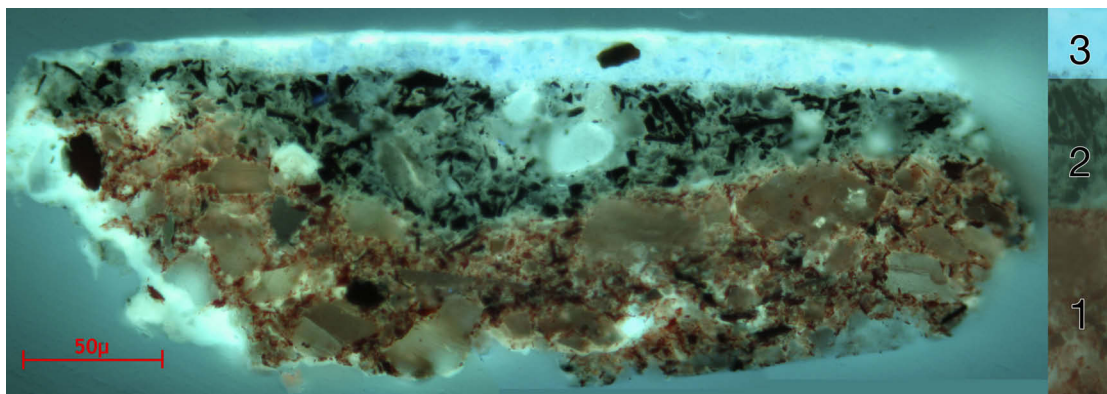
▼Tafel 16.1, links u. rechts: blaues Schultertuch, Details. Die homogene hellblaue Ultramarinschicht liegt über einer dunklen Unterma- lung. Die Farbschicht ist an der Schulterpartie und im unteren Teil des Tuchs dünner aufgetragen, sodass die Unterma- lung hier mitwirkt.

▼▼Tafel 16.2, links, Mitte und rechts: stereomikroskopische Aufnahmen des Schultertuchs, Spitze zwischen grünem Band und Schriftrolle. In den drei Ver- größerungsstufen erscheint die Ultramarin-Farbschicht als weißlich- blaue, opake Masse mit kräftig blauen Pigmentkörnern.

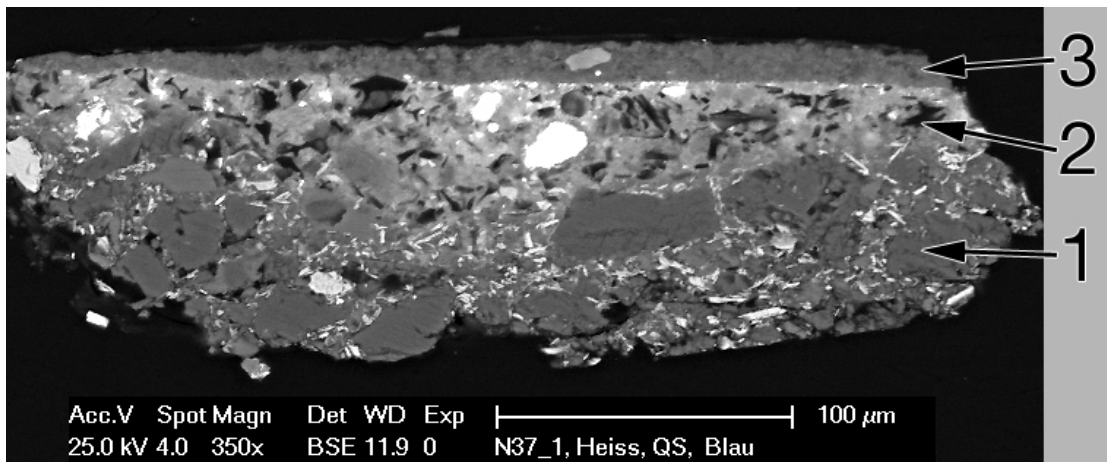




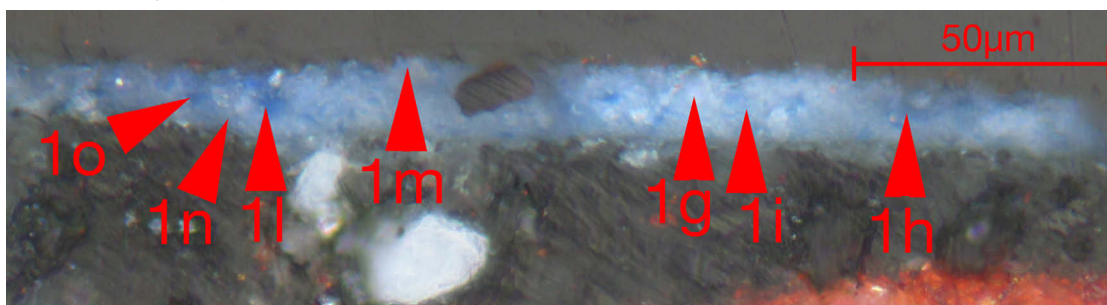
▲ Tafel 16.3: QS N37, VIS.



▲ Tafel 16.4: QS N37, UV.

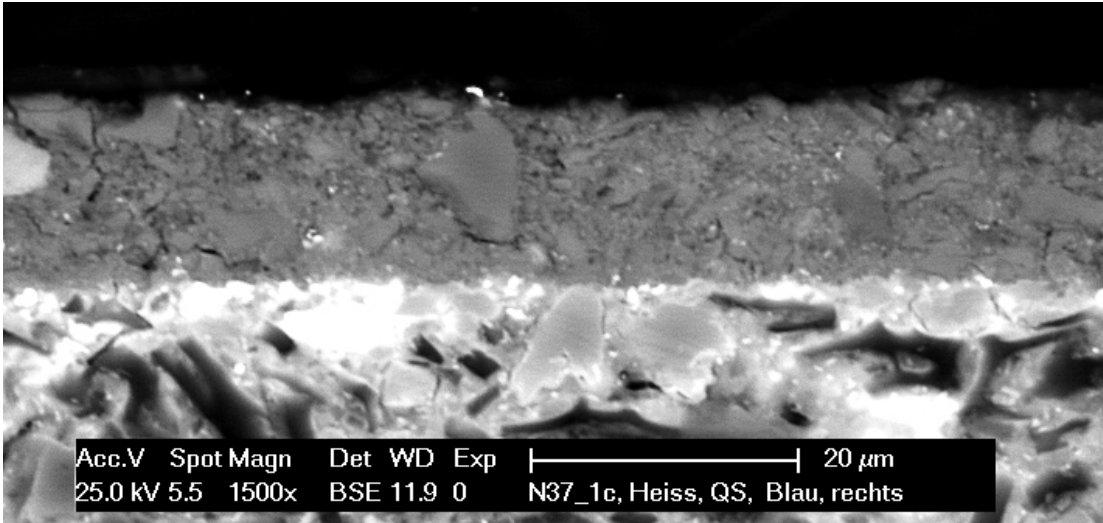


▲ Tafel 16.5: QS N37, REM-BSE.

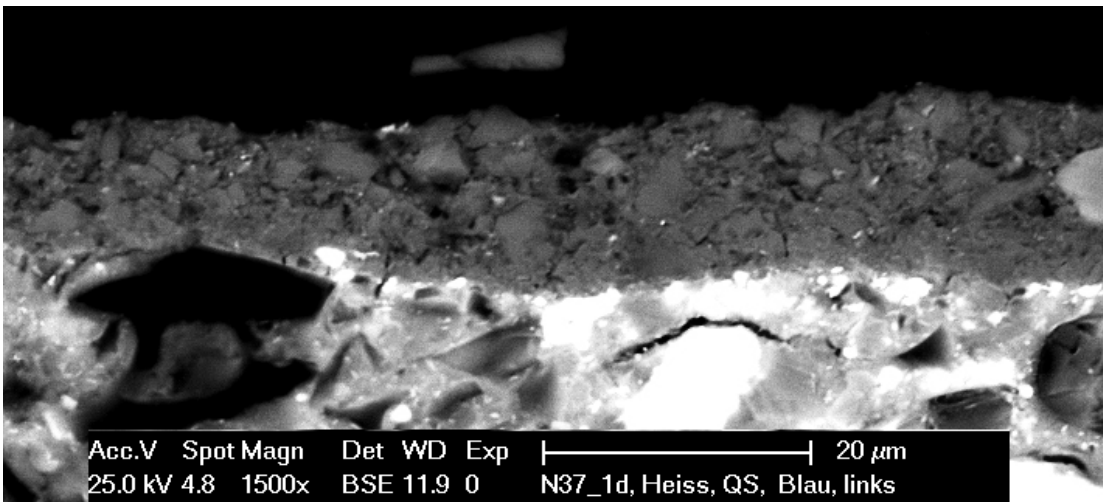


▲ Tafel 16.6: QS N37, Messstellen.

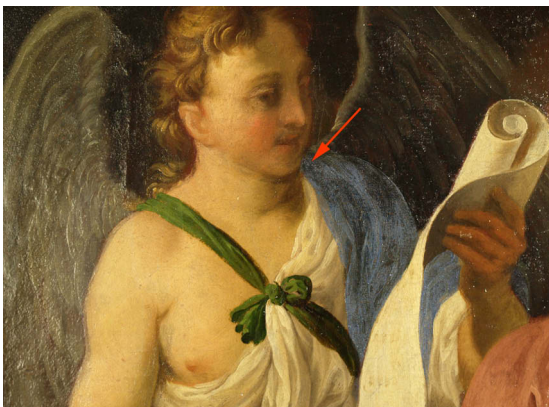
- (3) blaue Schicht: Ultramarin
- (2) schwarze Schicht: Vivianit, Pflanzenschwarz, Bleiweiß, Kreide, Kupferoxid
- (1) rote Schicht: Pflanzenschwarz, roter Ocker, Kreide



▲ Tafel 16.7: QS N37, REM-BSE, Detail. Sehr feinteilige Partikel und Risse in der Malschicht.



▲ Tafel 16.8: QS N37, REM-BSE, Detail. Sehr feinteilige, stark zerklüftete Partikel und Mikroholräume.



▲ Tafel 16.9: QS N37, Probenentnahmestelle.



▲ Tafel 16.10: QS N37, Probenentnahmestelle.

5.2.17 Johann de Cordua: *Judith mit dem Haupt des Holofernes*

Johann de Cordua (*um 1630 in Brüssel; †1698/1702?) gehörte einer aus Brüssel stammenden Malerfamilie in Wien an. Er war um 1660 als Hofmaler für den Bischof von Freising tätig und wurde zu Lebzeiten von Sandrart als hervorragender Stillebenmaler gelobt.⁴¹¹

Judith mit dem Haupt des Holofernes (Tafel 17) ist auf Leinwand gemalt und 95 x 80 cm groß. Vor dunklem Grund steht Judith als Halbfigur und hält in den Händen ein Tablett mit dem Haupt des Holofernes. Rechts hinter ihr ist die Magd, die ihr bei der Enthauptung des Kriegsherrn geholfen hat. Die ältere Frau hat ihre linke Hand erhoben und den Blick auf den abgetrennten Kopf gerichtet.

Das Kleid der Judith besitzt einen intensiven blauen Farbton, der nicht aufgehellt wirkt. Dennoch ergeben sich bei Betrachtung der Malerei Widersprüche, die auf eine mögliche Farbveränderung deuten. So fällt malerische Qualität des Kleids im Vergleich zum weißen Ärmel deutlich ab. Zwar ist eine gewisse Flächigkeit blauer Partien auch der Vorstellung eines schweren, samtartigen Stoffes geschuldet, dennoch stehen die dunklen Faltentiefen als einfache „Striche“ ohne Bezug zu einem Faltensteg in der Fläche des Tuchs, da zur Schaffung einer plastischen Wirkung die Lichthöhungen fehlen (Tafel 17.1). Der mittelblaue Grundton wirkt zudem fleckig und unruhig.

Die mikroskopischen Aufnahmen (Tafel 17.2) zeigen eine beschädigte Stelle aus dem Kleid mit heller Unterlegung. Der Ausbruch offenbart ein relativ dickes Malschichtpaket über einer roten Grundierung. An den Schollen ist eine Trennung einzelner Farbschichten zu erkennen. Das Pigment der tiefer liegenden Schichten ist ebenfalls Ultramarin, aber weniger farbintensiv. In Tafel 17.3 sind Malschichtausbrüche an den Craquelékanten zu sehen. Die obere Ultramarinschicht fehlt entlang der Ausbrüche, die Ränder der Fehlstellen sind dabei scharf begrenzt. Offensichtlich sind hier Reste eines Festigungsmittels vorhanden, auf welcher das Ultramarin nicht haften konnte. In diesem Fall wäre die kräftig blaue Malschicht dem Bild erst nachträglich hinzugefügt worden. Die wahrscheinliche Übermalung könnte infolge einer Farbveränderung der ursprünglichen Malerei erfolgt sein.

Querschliff N35 (17.4–8) stammt von einer Fehlstelle mit heller Unterlegung aus dem Kleid der Judith (Probenentnahmestelle s. Tafel 17.2). Die Malerei ist auf einer dicken, zweischichtigen Grundierung aus rotem Ocker, Kreide und Quarz ausgeführt. Die erste Lage wirkt im VIS-Bild rötlicher und enthält gröbere Zuschläge. In der zweiten Grundierschicht kommen neben roten Ocker, Kreide und Quarz auch Bleiweiß und Pflanzenschwarz hinzu. Hier befinden sich mehrere, bis zu 100 µm große, im UV-Licht hell fluoreszierende Kavernen, die nach Röntgenmikroanalyse hauptsächlich Blei enthalten. Das Phänomen wird durch eine Verseifung von Bleiweiß hervorgerufen.⁴¹² Dabei lösen sich die Bleiweißanteile teilweise oder ganz mit

⁴¹¹ Vgl. THIEME/BECKER et al.: *Allgemeines Lexikon der bildenden Künstler*, Bd. VII, 1912, S. 407 f.; MORSBACH 2006, S. 47–69.

⁴¹² VAN DER WEERD/BOON et al. 2002.

öhlhaltigem Bindemittel auf und bilden expandierende Aggregate, deren Volumen zur Oberfläche drückt.⁴¹³ Diese Protrusionen haben die nachfolgenden Malschichten bis zu den Ultramarin-schichten durchbrochen.

Es folgt eine halbtransparente, dunkle Schicht aus Pflanzenschwarz, wenig Kreide und Bleiweiß. Ob es sich um eine Imprimitur oder eine lokale Untermalung handelt, kann nicht bestimmt werden.

Die vierte Schicht erscheint im VIS graublau und beinhaltet Bleiweiß, Kreide sowie blaue und rötlich-violette Partikel. Die feinteiligen blauen Partikel besitzen gerundete Kornformen und erscheinen in Agglomeration schwarz. EDX-Messungen zeigten neben Blei und Calcium auch hohe Kohlenstoffgehalte und 5,4 At% Phosphor. Da keine Hinweise auf ein anorganisches Blaupigment gegeben sind, handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Indigo. Die rotviolettten Partikel weisen eine inhomogene Korngrößenverteilung und eckige Kornformen auf. Unter UV-Licht fluoreszieren sie intensiv orange. Die durch EDX bestimmten Kalium-Aluminiumsulfate deuten auf ein Substrat für einen verlackten Farbstoff, möglicherweise Krapplack.

Schicht 5 erscheint in der VIS-Abbildung hellblau. Sie beinhaltet dieselben Farbmittel wie die darunter liegende Schicht, jedoch mit deutlich erhöhtem Bleiweiß- und Kreideanteil. Auf der hellen Unterlegung folgen mehrere Schichten Ultramarin. Schicht 6 ist mit etwas Bleiweiß versetzt und kann deswegen im Rückstreuелеktronenbild und der UV-Aufnahme differenziert werden. In den nachfolgenden Schichten ist das Ultramarin unvermischt und so dünn aufgetragen, dass sie sich nicht eindeutig unterscheiden lassen. In den ultramarinhaltigen Schichten scheinen Mikrohohlräume vorhanden zu sein (Tafel 17.7). Aufgrund einer Unschärfe durch sich ablösende Kohlenstoffbeschichtung können diese nicht eindeutig lokalisiert werden.

Die stereomikroskopischen Beobachtungen lassen auf eine Übermalung des blauen Kleids schließen. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um die Schichten 7-9 handelt. Die durchschnittliche Korngröße der Partikel dieser Schichten liegt bei 5 µm, Ausnahmen sind bis zu 10 µm groß. Die Partikel erscheinen überwiegend blau, sind aber ungleichmäßig stark gefärbt und besitzen unregelmäßige, eckige Kornformen. Offensichtlich ist die Übermalung mit einem natürlichen Ultramarin guter Qualität ausgeführt worden.

Tabelle 20: QS N35, de Cordua, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At%)	Mg (At%)	Al (At%)	Si (At%)	S (At%)	Cl (At%)	K (At%)	Ca (At%)	Si/S
N35-p	blau	5	11,3	0,3	13,7	14,9	3,4	0,5	0,6	2,1	4,46
N35-q	blau	6	11,9	0,2	15,7	15,9	4,3	0,6	0,4	2,7	3,69
N35-s	blau	10	10,0	0,2	14,4	15,7	4,0	0,4	0,4	2,9	3,91
N35-t	blau	5	12,0	0,6	13,8	15,2	3,7	0,5	0,8	2,6	4,07
	Mittelwert		11,30	0,33	14,40	15,43	3,85	0,48	0,55	2,58	4,05
	Stabw.		± 0,92	± 0,19	± 0,92	± 0,46	± 0,38	± 0,08	± 0,19	± 0,34	± 0,34

Im Querschliff N35 konnten keine farblosen Partikel mit lasuritähnlicher Zusammensetzung gefunden werden (Tab. 20). Die an verschiedenen Stellen im Querschliff gemessenen blauen

⁴¹³ Zu den Bildungsmechanismen von Metallseifen siehe KEUNE 2005, S. 160 ff.

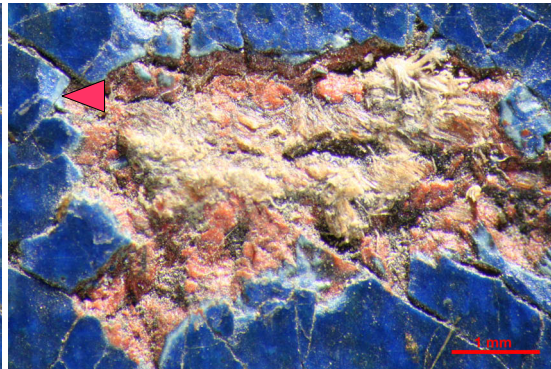
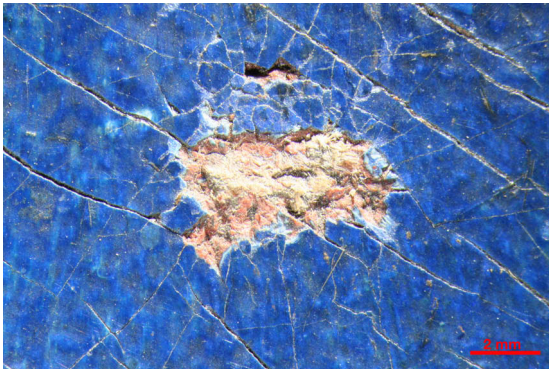
Partikel zeigen eine annähernd ideale chemische Zusammensetzung mit nur leicht erhöhtem Si/S-Verhältnis. Es kann zudem nicht festgestellt werden, ob die Übermalung aufgrund einer Farbveränderung erfolgte. Belege für eine strukturelle Beschädigung der Ultramarinschicht sind nicht eindeutig zu erkennen. Bei zwei weiteren Gemälden Corduas waren nur geringfügige Aufhellungen der Ultramarinschicht bemerkt worden (Abb. A17, A18, Anhang).



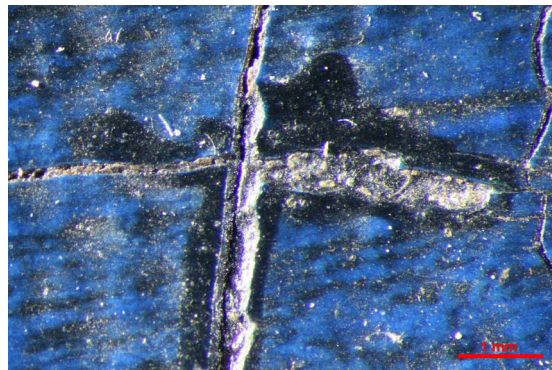
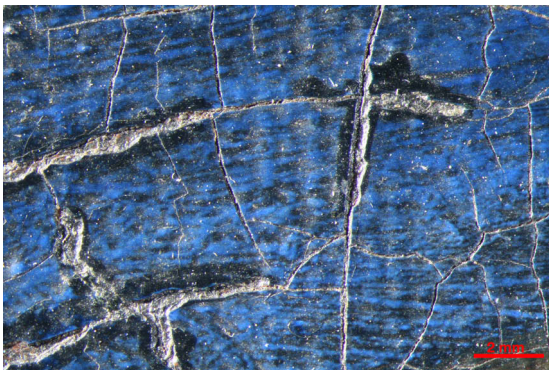
▲ Tafel 17: Johann de Cordua: *Judith mit dem Haupt des Holofernes*, BStGS, Inv.-Nr. 4870.



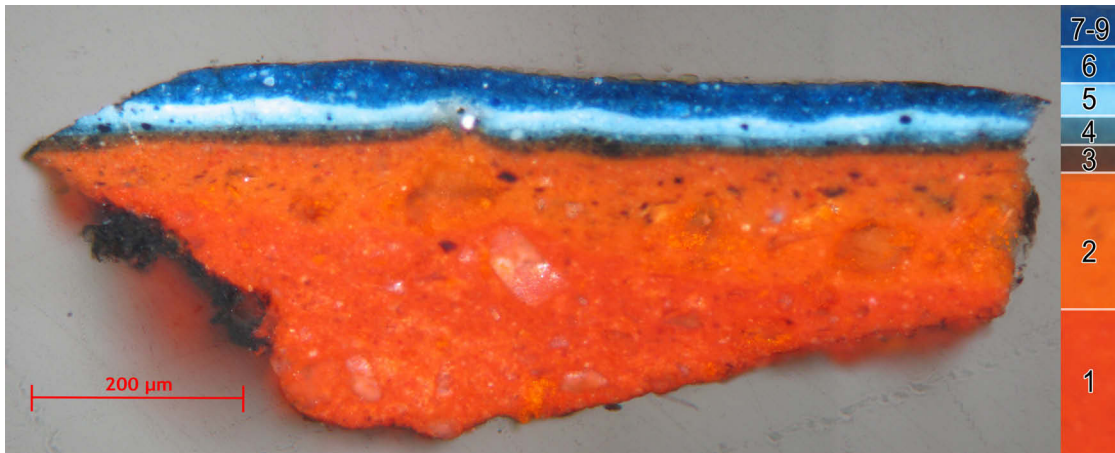
▲ Tafel 17.1: Detail des Kleids. Der blaue Grundton ist fleckig, die Schatten stehen kontrastreich zum Mittelton. Die Faltenstege und Lichter fehlen.



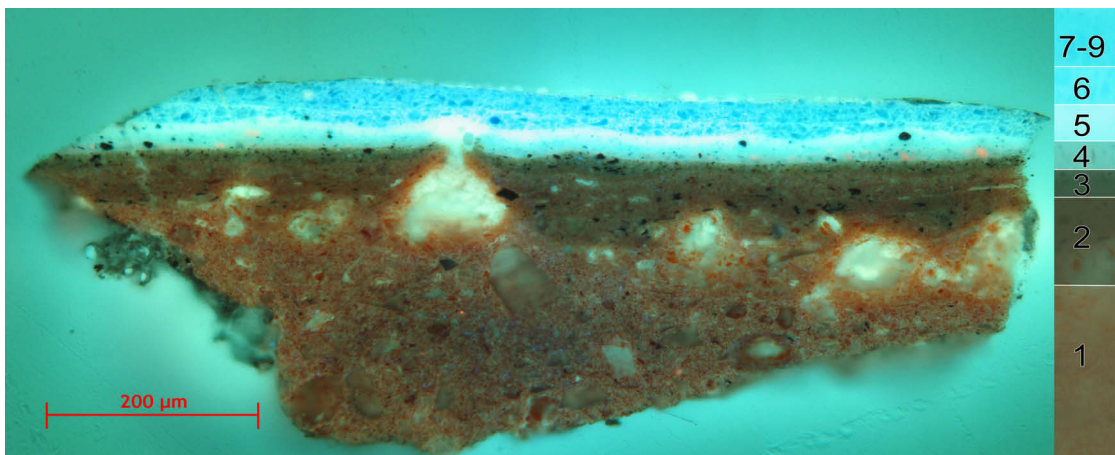
▲ Tafel 17.2: stereomikroskopische Aufnahmen des Kleids mit heller Untermalung. Unterhalb der blauen Sichtfassung sind weitere hellblaue Schichten erkennbar (Pfeil). Hier erfolgte auch die Probenentnahme.



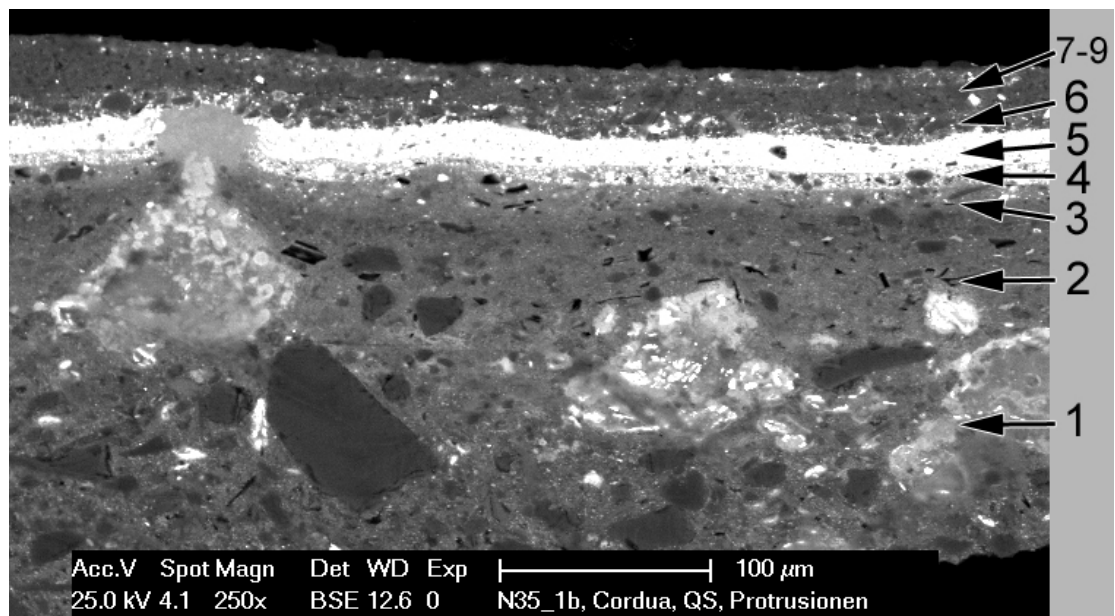
▲ Tafel 17.3: stereomikroskopische Aufnahmen des Kleids. Die obere Ultramarinschicht liegt entlang der Malschichtausbrüche frei. Offensichtlich konnte das Ultramarin nicht haften, da die Fehlstellen unsauber gefestigt waren. Bei der Ultramarinschicht handelt es sich wahrscheinlich um eine Übermalung.



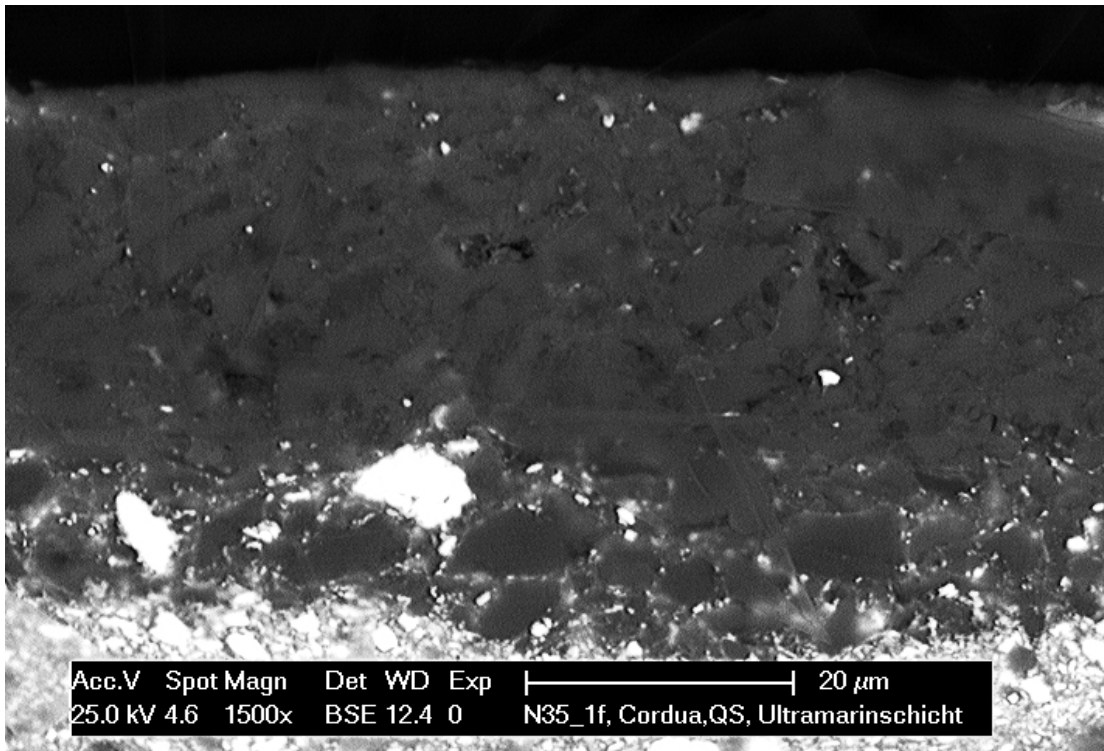
▲ Tafel 17.4: QS N35, VIS.



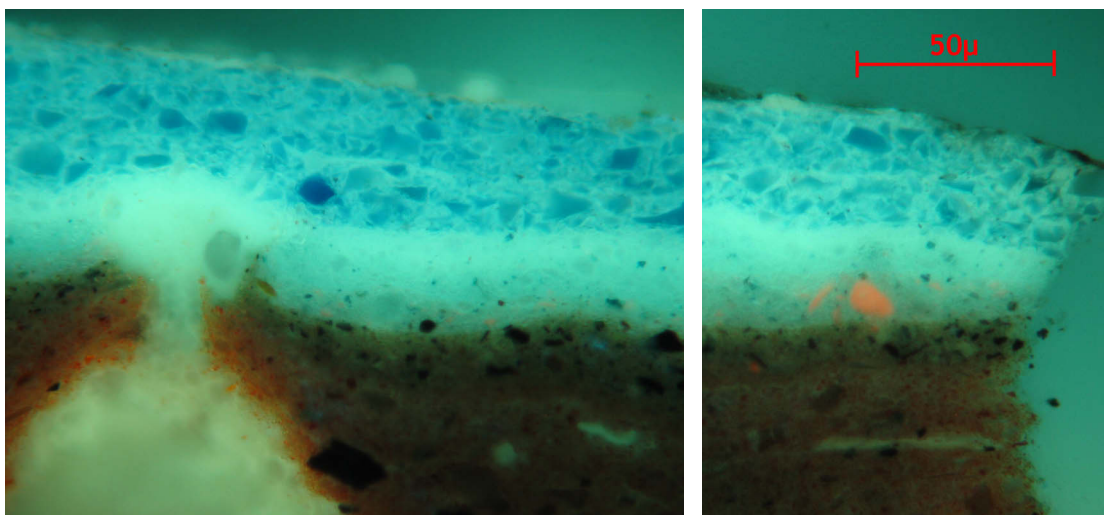
▲ Tafel 17.5: QS N35, UV.



▲ Tafel 17.6: QS N35, REM-BSE.



▲ Tafel 17.7: QS N35, REM-BSE, Detail.



▲ Tafel 17.8: QS N35, UV-Details QS Mitte und rechte Seite

- (7-9) blaue Schichten: je 5–10 µm, Ultramarin
- (6) blaue Schicht: ca. 20µm, Ultramarin, Bleiweiß
- (5) weiße Schicht: Bleiweiß, Kreide, organisches blaues und rotes Farbmittel in geringer Menge
- (4) graublaue Schicht: Bleiweiß, Kreide, organisches blaues und rotes Farbmittel
- (3) graue, halbtransparente Schicht: Pflanzenschwarz, Kreide, Bleiweiß
- (2) rotorange Grundierung: roter Ocker, Kreide, Quarz, Pflanzenschwarz, Bleiweiß
- (1) rote Grundierung: roter Ocker, Kreide, Quarz

5.2.18 Deutsch: *Bildnis einer fürstlichen Witwe*

Das *Bildnis einer fürstlichen Witwe* (Tafel 18) ist deutscher Provenienz und entstand Anfang des 18. Jahrhunderts auf einer 77 x 67,5 cm messende Leinwand.

Maria Magdalena, Prinzessin von Parma, wie die Inschrift am oberen Bildrand sie betitelt, ist als Halbfigur porträtiert und wendet sich dem Betrachter im Dreiviertelprofil zu. Sie trägt ein blaues Kleid mit passendem Federschmuck im Haar. Der Hintergrund ist dunkel und das Hochformat durch eine braune Abgrenzung zum Oval reduziert.

Das Gemälde ist vergleichsweise schlecht erhalten. Die braunen Rücklagen sind fleckig, der Firnis ist teilweise stark krepirt. Die Malschicht besitzt ein ausgeprägtes Craquelé mit großen, schüsselförmig aufstehenden Schollen. Das weit geöffnete Craquelé ist im Kleid stellenweise mit Preußisch Blau retuschiert. Das in blauen Farbtönen gehaltene Kleid, Federboa und Schleife wirken fleckig und unruhig. An der bauschigen Feder erscheint die mit lockeren Pinselstrichen aufgebraachte Malschicht reduziert. Die an den Haaren durchscheinende Untermalung deutet auf Verputzungen in diesem Teil des Bilds (Tafel 18.1). Im Kleid stehen die Schatten- und Lichtpartien bezugslos nebeneinander, da der verbindende blaue Mittelton heute grau erscheint. Faltentiefen und Schattenpartien treten aufgrund ihrer nahezu schwarzen Farbigkeit dunkel hervor (Tafel 18.2).

Die blaue Farbschicht besteht aus Smalte und ist nur in den belichteten Partien mit Ultramarin lasiert (Tafel 18.3). Das dunkle Farbmittel der Schatten wurde nicht analysiert. Die Smalte scheint weitgehend vergraut, das Ultramarin zeigt einen sehr hellen Farbton. Die heute weitgehend grau-blau erscheinende Malschicht muss vormals eine Farbigkeit entsprechend der Craqueléretusche besessen haben (Tafel 18.4).

Die Probe (Tafel 18.5–10) stammt von einer Malschichtscholle mit Craqueléretusche. Die Malerei ist mit einer zweischichtigen, farbigen Grundierung unterlegt. Die erste Schicht ist rötlich-braun und setzt sich aus braunem Ocker und Kreide zusammen. Eine zweite Grundierschicht ist rötlicher und beinhaltet neben Kreide einen orangefarbenen Ocker. Die erste Malschicht besteht aus einer Smalte mit Arsen- und Nickelanteil. Die Größeren der bis zu 40 µm messenden Smalpartikel sind stärker blau gefärbt als kleinere Körner. Offensichtlich sind Letztere weitgehend entfärbt. Schicht 4 besteht aus Ultramarin und Bleiweiß. Die durchschnittlich ca. 5 µm großen Ultramarinpartikel erscheinen deutlich farbintensiver als die Smalte der darunter liegenden Schicht. Die beiden blauen Malschichten besitzen größere Hohlräume. Hierbei handelt es sich um Ausbrüche, die auf das Anschleifen der Probe zurückzuführen sind. Als letzte Schicht ist eine wenige Mikrometer dünne Lage aus Preußisch Blau aufgebracht. Da das Gemälde vom Anfang des 18. Jahrhunderts stammt, wäre eine Verwendung des 1704 erfundenen Blaupigments möglich. Diese Schicht ist jedoch als Retusche der Malschichtcraquelés zu deuten.

Im Gemälde der fürstlichen Witwe wurden keine farblosen Partikel mit lasuritähnlicher Zusammensetzung gefunden (Tab. 21). Zwei der drei analysierten blauen Partikel besitzen eine normale Zusammensetzung mit leichten Schwankungen des Silicium-Schwefel-Verhältnisses.

Messung N40-1m zeigt mit 4,75 ein erhöhtes Si/S-Verhältnis. Dieser Partikel besitzt aber gleichzeitig signifikant erhöhte Calcium-, Kalium- und Siliciumgehalte und wenig Natrium. Offensichtlich handelt es sich um ein Partikel mit verschiedenen Mineralphasen.

Tabelle 21: QS N40, Deutsch, chemische Zusammensetzung der Lasuritpartikel

Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
N40-1i	blau	7	13,1	0,0	14,7	16,1	6,4	0,0	1,0	2,4	2,50
N40-1r	blau	5	14,7	0,0	14,5	15,3	3,9	0,0	1,2	2,0	3,97
N40-1m	blau	5	6,7	1,3	16,8	25,8	5,4	0,0	7,4	6,7	4,75
	Mittelwert		11,52	0,43	15,33	19,07	5,23	0,00	3,20	3,69	3,76
	Stabw.		$\pm 4,23$	$\pm 0,75$	$\pm 1,27$	$\pm 5,84$	$\pm 1,26$	$\pm 0,00$	$\pm 3,63$	$\pm 2,61$	

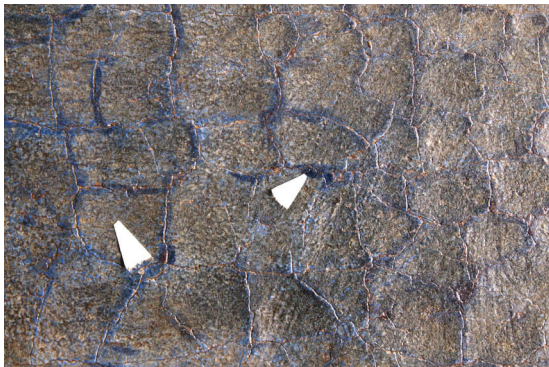
Wegen der strukturellen Beschädigung konnten in der ultramarinhaltigen Farbschicht keine Risse oder Mikrohohlräume entdeckt werden. Die unzulängliche Farbkomposition des Bildnisses der fürstlichen Witwe kann auch nicht allein durch eine Aufhellung des Ultramarins erklärt werden. Zu offensichtlich sind andere Veränderungen, wie die Vergrauung von Smalte in der Unter- malung und mögliche Verputzungen für das gegenwärtige Erscheinungsbild mitverantwortlich.



▲ Tafel 18: Deutsch: *Bildnis einer fürstlichen Witwe*, Anfang 18. Jh., BStGS Inv.-Nr. 4171.



▲ Tafel 18.1: Federschmuck, Detail. Die Malschicht ist reduziert und eine helle Unterlegung sichtbar.



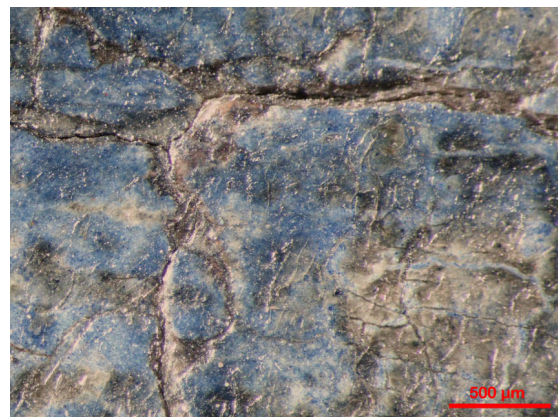
▲ Tafel 18.2: Kleid, Detail. Der graue Grundton des Kleids und die Farbe der Craqueléretusche sind unterschiedlich gealtert.



▲ Tafel 18.3: Auf dem grauen Grundton liegt eine helle Ultramarinlasur. Sie steht kontrastreich zur schwarz wirkenden Faltentiefe.

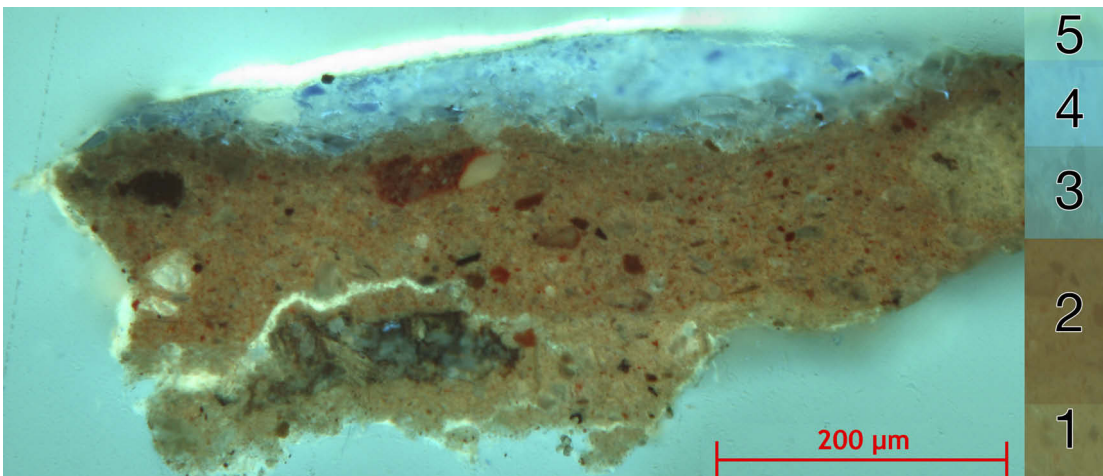


▲ Tafel 18.4: stereomikroskopische Aufnahmen des Kleids. Minimale Spuren der hellblauen Ultramarinlasur liegen über dem grauen Grundton und unter der dunkelblauen Retusche. Offensichtlich hatte die Malschicht vormals eine Farbigkeit entsprechend der Retuschierfarbe und ist seit dieser Maßnahme deutlich vergraut.

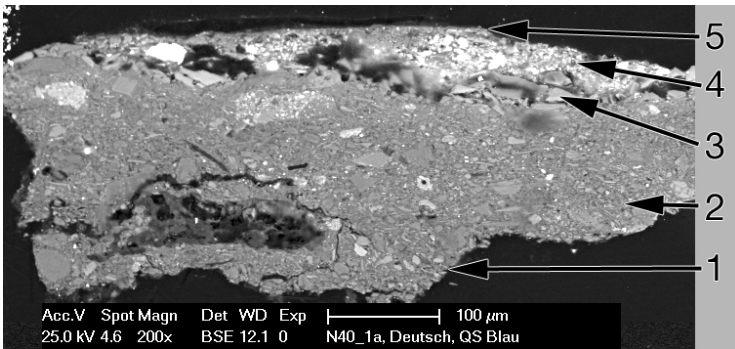




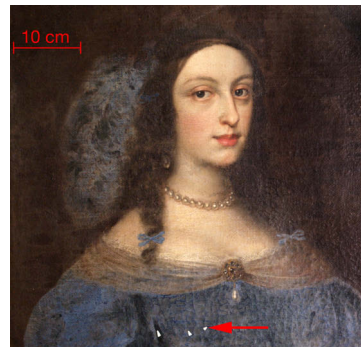
▲ Tafel 18.5: QS N40, VIS.



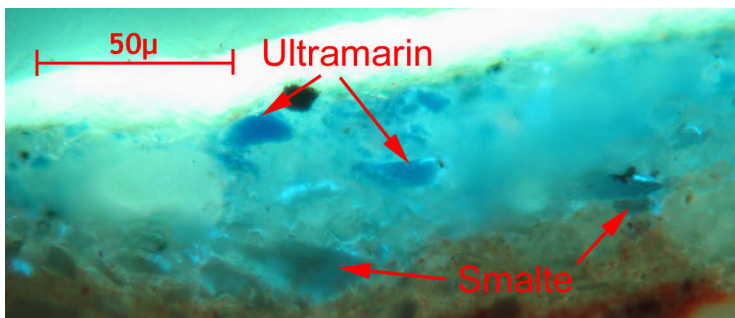
▲ Tafel 18.6: QS N40, UV.



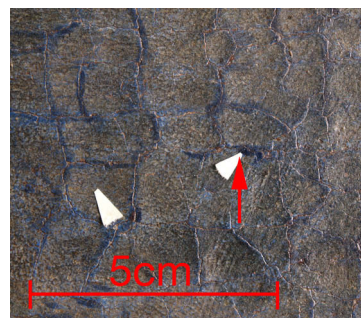
▲ Tafel 18.7: QS N40, BSE



▲ Tafel 18.8: Probe.



▲ Tafel 18.9: UV, Detail.



▲ Tafel 18.10: Probe.

5.3 Ergebnisse und quantitative Auswertung der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse von Lasuritpartikeln

Es wurden ca. 250 farblose und blaue Partikel in den ultramarinhaltigen Farbschichten der Querschliffe mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse quantitativ gemessen. Von den 184 farblosen Partikeln ließen sich rund 150 anhand ihrer chemischen Zusammensetzung einem der Begleitminerale von Lasurit eindeutig zuordnen. Diese wurden für die weitere quantitative Auswertung nicht berücksichtigt.

Die allgemeine Summenformel für Lasurit lautet $\text{Na}_3, \text{Ca} (\text{Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12}) \text{S}$. Danach besteht Lasurit theoretisch aus je 13,05 % Silicium, Aluminium und Natrium, je 4,35 At% Schwefel und Calcium sowie 52,2 % Sauerstoff. Keiner der gemessenen Partikel erfüllt diese Bedingungen exakt. So liegen die absoluten Gehalte von Natrium ($-2,37$ At%) und Calcium ($-2,06$ At%) im Gesamtdurchschnitt deutlich unterhalb des Idealgelhalts. Die fehlenden Kationen könnten theoretisch durch die mögliche Substitution von durchschnittlich 1,45 At% Kalium und 0,24 At% Magnesium minimiert werden.⁴¹⁴ Die absoluten Siliciumgehalte weichen um durchschnittlich $+4,59$ A% nach oben ab. Die Gehalte von Aluminium ($+0,75$ At%) und Schwefel ($-0,08$ At%) liegen dagegen sehr nahe am Idealgelhalt.

Betrachtet man die chemische Zusammensetzung nach Farbigkeit getrennt, nähern sich die Werte blauer Partikel der chemischen Normalformel an, während die Werte farbloser Partikel stärker von dieser abweichen. Eine Ausnahme bildet lediglich der Wert für Aluminium (Tab. 22).

Da die chromophoren Polysulfidionen des Lasurits bei ihrer Zersetzung in Form von Schwefelwasserstoff entweichen, muss der Farbverlust folglich Auswirkungen auf den absoluten Schwefelgehalt haben. Der absolute Schwefelgehalt aller Messungen liegt im Mittel bei 4,27 At% und trifft den Idealwert von 4,35 At% sehr genau. Die Einzelwerte schwanken jedoch von 0,56–8,79 At% sehr weit. Dabei sind Tendenzen blauer Partikel zu höheren und farbloser Partikel zu niedrigeren absoluten Schwefelgehalten feststellbar. Das Diagramm zur Häufigkeitsverteilung des absoluten Schwefelgehalts zeigt, dass die Mehrzahl blauer Partikel Schwefelgehalte von 4,35 At% oder höher aufweisen. Die absoluten Schwefelgehalte farbloser Partikel liegen dagegen meist unterhalb des Normalwertes (Abb. 16).

Anhand des Quotienten aus dem absoluten Silicium- und Schwefelgehalt lässt sich der relative Anteil von Schwefel im Lasurit bestimmen. Nach der allgemeinen Summenformel beträgt das ideale Silicium-Schwefel-Verhältnis 3,00. Im Streudiagramm sind die Silicium-Schwefel-Verhältnisse aller Partikel dargestellt (Abb. 17). Die blauen Partikel besitzen ein Si/S-Verhältnis von durchschnittlich 4,09 und weichen vom Idealverhältnis um $+1,09$ ab. Das Verhältnis aller grauen Partikel liegt im Durchschnitt mit 8,71 mehr als doppelt so hoch. Beide Gruppen werden allerdings durch extreme Einzelwerte beeinflusst, weshalb der Medianwert⁴¹⁵ hier eine trefflichere Aussage gibt: Das Si/S-Verhältnis der Hälfte aller blauen Partikel liegt unter 3,42, die

⁴¹⁴ HASSAN et al. beschreiben eine teilweise Substitution von Natrium durch Calcium, Kalium, Magnesium und Eisen. Bei natürlichem Lasurit sei immer ein Teil des Natriums durch Calcium ersetzt [HASSAN et al. 1985, S. 831; auch: TARLING et al. 1988, S. 129; CLIMENT-PASCUAL et al. 2008, S. 344.]

⁴¹⁵ Der Median beschreibt den Wert, bei dem eine Hälfte der Stichproben darüber und die andere Hälfte darunter liegt.

andere Hälfte darüber. Der Median farbloser Partikel beträgt 5,77. Ein Rückschluss auf die Farbigkeit des Partikels ist jedoch anhand des Silicium-Schwefel-Verhältnisses allein nicht möglich. Blaue Partikel können ein hohes Verhältnis besitzen, einige der farblosen Partikel weisen ein normales Verhältnis auf.

Tabelle 22: Arithmetische Mittelwerte (MW), Median, Minima und Maxima blauer und farbloser Partikel aus den Gemäldequerschliffen

	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
MW Gesamt	10,68	0,24	13,80	17,64	4,27	0,70	1,45	2,29	5,80
Median	10,87	0,00 ⁴¹⁶	13,74	17,34	4,26	0,50	0,97	2,06	3,87
Stabw.:	± 2,16	± 0,47	± 1,45	± 3,15	± 1,76	± 0,93	± 1,47	± 1,02	± 5,70
Max.:	16,09	1,78	18,33	26,31	8,79	5,46	9,12	6,67	36,96
Min.:	5,72	0,00	10,29	11,27	0,56	0,00	0,00	0,24	1,80
MW blaue Partikel	11,28	0,13	14,15	16,99	4,88	0,74	1,04	2,44	4,09
Median	11,52	0,00	14,25	16,75	4,85	0,49	0,73	2,24	3,42
Stabw.:	± 1,74	± 0,31	± 1,16	± 2,41	± 1,55	± 1,05	± 1,07	± 0,99	± 2,66
Max.:	16,09	1,29	16,80	25,82	8,79	5,46	7,41	6,67	16,88
Min.:	6,74	0,00	10,90	11,97	1,17	0,00	0,00	0,48	1,86
MW farblose Partikel	9,67	0,43	13,18	18,75	3,23	0,64	2,13	2,04	8,71
Median	9,67	0,00	12,89	17,84	2,99	0,49	1,60	1,93	5,77
Stabw.:	± 2,40	± 0,60	± 1,67	± 3,86	± 1,58	± 0,67	± 1,76	± 1,04	± 7,85
Max.:	14,14	1,78	18,33	26,31	6,55	2,70	9,12	5,02	36,96
Min.:	5,72	0,00	10,29	11,27	0,56	0,00	0,09	0,24	1,80

Im Streudiagramm sind die absoluten Gehalte von Schwefel und Silicium gegeneinander aufgetragen (Abb. 18). Die lineare Trendlinie verdeutlicht, dass farblose Partikel bei steigendem Siliciumgehalt eine Tendenz zu abnehmenden Schwefelgehalten besitzen. Bei den blauen Partikeln steigt der Schwefelgehalt mit zunehmendem Siliciumgehalt an. In dem Trend ist zu berücksichtigen, dass einige blaue Partikel mit hohem Si/S-Verhältnis gleichzeitig auch hohe Chlorgehalte besitzen (z. B. Messungen L77-3l, -j; M96-1zd; N38-1d; L69-1m). Chlor bildet das Chromophor des ebenfalls blauen Minerals Sodalith. Bei einem Ausschluss aller Partikel mit hohem Chlorgehalt würde sich die Steigung der Trendlinie dem Ideal von 0,33 nähern.

Hohe Chloranteile führen jedoch nicht zwangsläufig zu niedrigen Schwefelgehalten. In den Messungen L77-3g, L68-1e und N38-o sind beide Werte überdurchschnittlich hoch. Das parallele Vorhandensein von Schwefel und Chlor deutet auf eine mikrokristalline Verwachsung von Lasurit mit Sodalith.

⁴¹⁶ Über die Hälfte aller Werte beträgt 0,00.

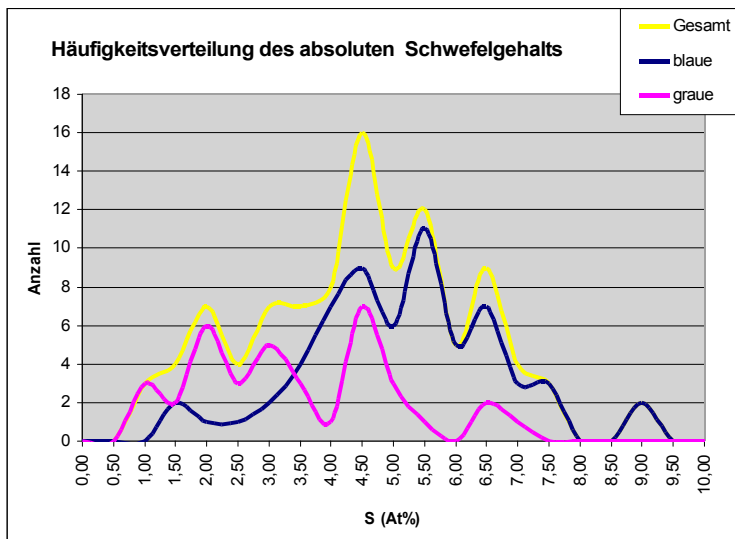


Abbildung 16:

Häufigkeitsverteilung des absoluten Schwefelgehalts in lasurhaltigen Partikeln aus Gemäldequerschliffen. Die 101 Einzelwerte verteilen sich annähernd normal um einen Mittelwert von 4,27. Blaue Partikel zeigen eine Tendenz zu höheren ($\bar{\emptyset}$ 4,88 At%), graue Partikel zu geringeren ($\bar{\emptyset}$ 3,23 At%) Schwefelgehalten.

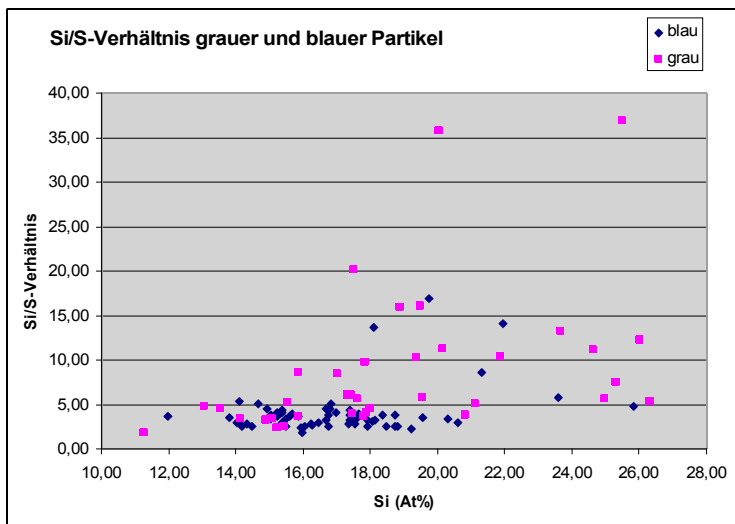


Abbildung 17:

Silicium-Schwefel-Verhältnisse grauer und blauer Partikel aus den Querschliffen. Blaue Partikel besitzen ein Silicium-Schwefel-Verhältnis durchschnittlich 4,09. Das Verhältnis der Hälfte aller blauen Partikel liegt unter 3,42. Die Verhältnisse der farblosen Partikel streuen sehr stark. Die Hälfte liegt über 5,77 bei einem Mittelwert von 8,71. Dennoch können auch farblose Partikel ein ähnlich niedriges Si/S-Verhältnis wie blaue Partikel besitzen. (Das Si/S-Verhältnis ist auf der X-Achse nach steigendem absoluten Si-Gehalt aufgetragen.)

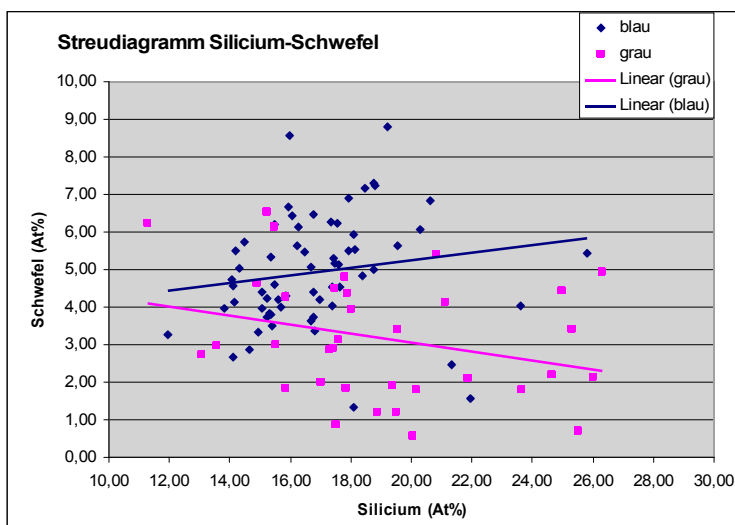


Abbildung 18:

Im Streudiagramm sind die absoluten Gehalte von Silicium und Schwefel gegeneinander aufgetragen. Bei farblosen Partikeln sinkt der Schwefelgehalt mit steigendem Siliciumgehalt, bei blauen Partikeln steigt er dagegen an. Nach Ausschluss der blauen Partikel mit hohen Chloranteilen würde sich der Gradient dem Ideal von 0,33 nähern.

Auch bei der überwiegenden Anzahl farbloser Partikel gibt es Indikatoren für eine Verwachsung von Lasurit mit Begleitmineralien. Es handelt sich zumeist um nicht näher bestimmbare kalium-, oder magnesiumhaltige Silicate.⁴¹⁷ Geringe Gehalte von Kalium und Magnesium können zwar in den β -Käfigen des Lasurits als Kation vorhanden und dort Natrium- und Calciumionen ersetzen. Da die gemessenen Gehalte, inklusive Natrium und Calcium, meist die Gesamtmenge an Kationen übersteigt, ist die Existenz anderer Mineralien wahrscheinlich. Magnesium- und Kaliumgehalte sind überwiegend in farblosen Partikeln zu beobachten. So ist der durchschnittliche Kaliumgehalt farbloser Partikeln doppelt so hoch wie der blauer Partikel, die Magnesiumgehalte liegen im Durchschnitt sogar dreifach höher (Tab. 21).

Dennoch sind Aluminiumsilicate ohne signifikante Kalium- oder Magnesiumgehalte vorhanden, die ein normales Silicium-Schwefel-Verhältnis besitzen und trotzdem farblos erscheinen (z.B. Messungen N38-l, M88-o, N19-11n). Da keine signifikanten Eisengehalte festgestellt wurden, kann es sich nicht um eine Verwachsung mit Pyrit handeln. Hier kann Schwefel nicht in Form der farbgebenden Polysulfidionen vorliegen, sondern muss eine farblos erscheinende Verbindung eingegangen sein. GOBELTZ-HAUTECOEUR, DEMORTIER et al. diskutieren beispielsweise das Vorhandensein eines farblosen S^{2-} -Moleküls im Ultramarin.⁴¹⁸

5.4 Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen

Insgesamt sind 19 Querschliffproben aus 14 Gemälden mit veränderten blauen Malschichten untersucht worden. Die Partikel wurde im Lichtmikroskop unter normalem und ultraviolettem Licht und im Rasterelektronenmikroskop betrachtet.

5.4.1 Beobachtungen zum Ultramarin

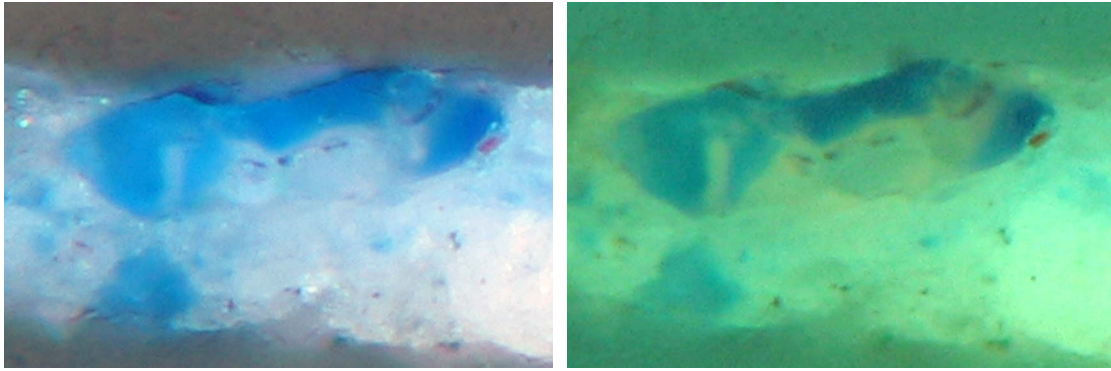
In allen untersuchten ultramarinhaltigen Schichten waren sowohl blaue als auch farblose Partikel vorhanden. In keinem Querschliff lagen ausschließlich farblose Partikel vor! Das quantitative Verhältnis von farbigen zu farblosen Partikeln in den einzelnen Proben schwankt stark. So sind zum Beispiel im Querschliff N35 etwa 80 % der Partikel blau, im Querschliff L93-1 nur etwa 50 % und im Querschliff M96 weniger als 20 %.

Blaue und farblose Bereiche können auch innerhalb eines Partikels wechseln. Dabei vollzieht sich die farbliche Trennung nicht, wie etwa bei Smalte zu beobachten, von außen nach innen,⁴¹⁹ sondern betrifft vielmehr einzelne Segmente eines Partikels (Abb. 19). EDX-Punktmessungen belegten, dass es sich jeweils um eines der farblosen Begleitminerale von Lasurit handelte. Farblose, schwefelarme Segmente, die auf eine eindeutige chemische Entfärbung von Lasurit schließen lassen würden, fanden sich in keinem der Querschliffe.

⁴¹⁷ Für kaliumhaltige Silicate vgl. Messungen: L68-1d, -2h, -2i, -1g; N40-1m; M96-zd2; M88-1l, -1p; N37-1i, -1h; M89-1r, -1p. Für magnesiumhaltige Silicate vgl. Messungen: L68-1h, -1g, -2h, -2i; N36-1g; M96-1s2, -1v2, -1r2; N38-1p; N40-1m; M89-1j. Eine genauere Bestimmung ist nicht möglich.

⁴¹⁸ Vgl. GOBELTZ-HAUTECOEUR/DEMORTIER et al. 2002, S. 2854.

⁴¹⁹ Die Entfärbung von Smalte erfolgt durch Auslaugen der Kaliumionen aus der Glasmatrix. Dieser Prozess vollzieht sich in der Kontaktzone zum Bindemittel, der Partikel wird von außen nach innen entfärbt. Unvollständig entfärbte Smaltepartikel besitzen deshalb einen blauen Kern [vgl. WEERD 2002, S. 20 f.].



▲Abbildung 19: Candid, L77-3, Detail, VIS und UV. An dem etwa 60 µm großen Partikel ist zu erkennen, dass die farbliche Trennung willkürlich einzelne Segmente des Partikels betrifft. Bei dem Blau handelt es sich um Lasurit, der farblose Bereich ist ein Magnesium-Kalium-Silicat.

Farbige und farblose Partikel waren in den Ultramarinschichten immer regelmäßig verteilt. Eine Häufung farbloser Partikel an den Malschicht-Oberflächen oder an anderen Positionen im Querschliff war nicht gegeben. Sowohl große als auch kleine Partikel in den ultramarinhaltigen Farbschichten besaßen eine blaue Farbigkeit. Die Größe von etwa 90 % der Teilchen bewegte sich zwischen 3 und 12 µm, wenige Ausnahmen sind bis zu 60 µm groß.

Das Vorhandensein blauer Partikel, ihre inhomogene Korngröße sowie die gleichmäßige Distribution und Farbigkeit sprechen gegen eine säurebedingte Entfärbung der Malschichten.

5.4.2 Veränderungen anderer Farbmittel

Das Ultramarin war in der Regel nur mit Bleiweiß oder Kreide aufgehellt. Eine Vermischung mit anderen Farbmitteln wurde lediglich in zwei der 19 Querschliffe nachgewiesen. Im Landschaftsgemälde von Nicolaes Berchem (Tafel 10) war Ultramarin mit Smalte, braunem Ocker, Bleiweiß und Kreide gemischt. Hier lag die Farbschicht zudem unter einer dünnen Lasur aus Vivianit. Im Gemälde von Johann Rottenhammer war Ultramarin mit einem nicht näher bestimmten Farbstoff geschönt (Tafel 5). Die fluoreszierenden Partikel bildeten die Untermalung für eine Lasur aus reinem Ultramarin. In keiner anderen ultramarinhaltigen Farbschicht fanden sich Hinweise für eine Schönung mit einem unbeständigen blauen Farbmittel wie etwa Indigo.

Ultramarin war meist mit anderen blauen Farbmitteln unterlegt. In acht von 14 Gemälden fanden sich blaue Untermalungen mit Azurit (1 x), Vivianit (2 x) Smalte (1 x) und einem blauen organischen Farbmittel, vermutlich Indigo (4 x). Diese Farbmittel zeigten ihrerseits eine, zum Teil erhebliche, Veränderung der Farbigkeit. So wirkte die azurithaltige Untermalung in der Mariendarstellung mit Heiligen von Francia (Tafel 3) nahezu schwarz und führte insgesamt zu einer Verdunkelung der Farbschicht, da blaue Lichtanteile in geringerem Maße reflektiert wurden. Die lasierend aufgetragene Ultramarinschicht erhält so insgesamt weniger Licht und erscheint dadurch dunkler.

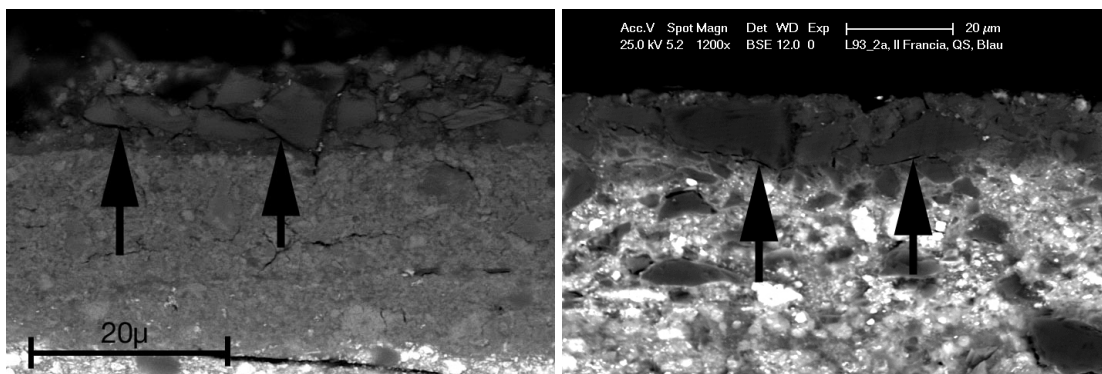
Das Pigment Smalte im Bildnis der fürstlichen Witwe (Tafel 18) und der italienisierenden Landschaft von Berchem (Tafel 10) war vergraut, ebenso die Vivianituntermalung des Marienmantels in der Anbetung der Hirten von van Poelenburgh (Tafel 13). Die grau gewordenen Unter-

malungen verändern ebenfalls die Farbwirkung lasierend aufgetragener Ultramarinschichten. Bereiche mit ausgesparter Ultramarinlasur erschienen zudem vollständig grau und irritieren den Betrachter durch das fleckige Erscheinungsbild.

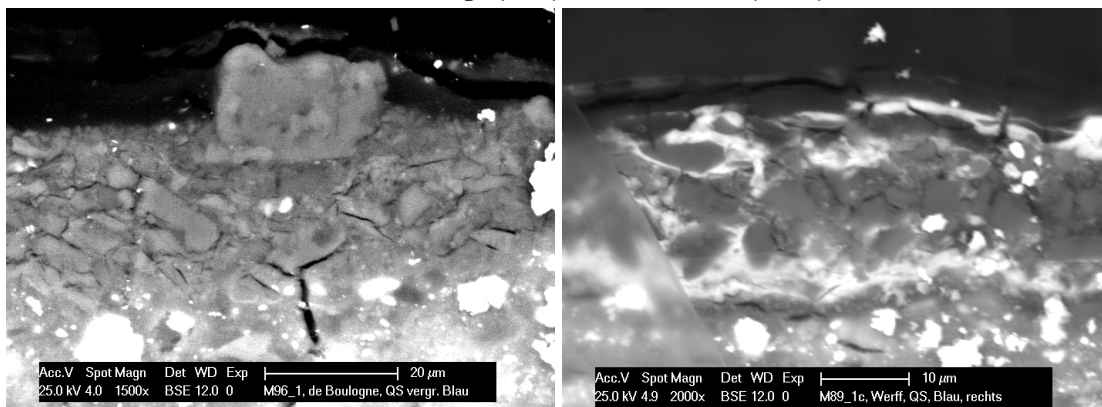
Lediglich die Untermalungen mit dem mutmaßlichen Indigo erschienen zum Teil blau. Wohl, weil in den vorliegenden Querschliffen die Ultramarinschichten den lichtempfindlichen Farbstoff vor dem Verblässen schützten. Im Gemälde von Metsu, wo das Ultramarin nur partiell aufgetragen wurde, war das Indigo in den offenliegenden Partien graubraun verfärbt (Tafel 11).

5.4.3 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie

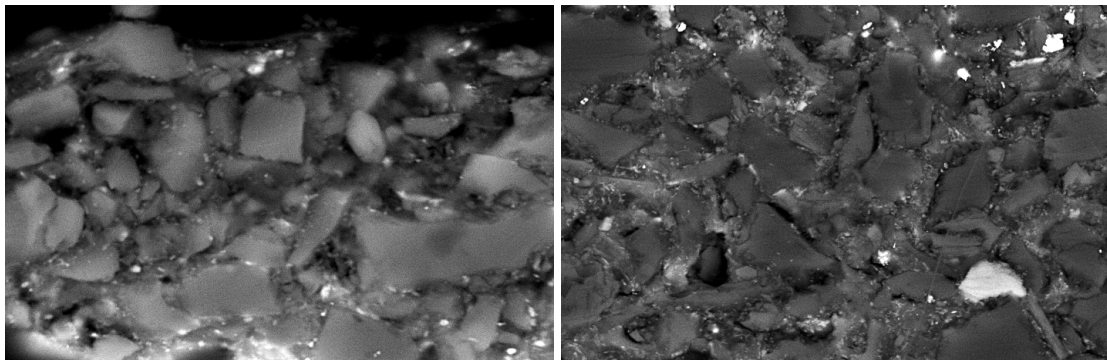
An den Rückstreuelektronenbildern (BSE) des Rasterelektronenmikroskops wurde die Textur der Querschliffe sichtbar. Da sich in den BSE-Bildern aufgrund des Elementkontrasts schwere Elemente hell und leichte dunkel darstellen, erscheinen die Risse und Kavernen schwarz. Aufgrund seiner organischen Natur müsste sich das Bindemittel theoretisch auch schwarz darstellen. Dass es dennoch in helleren Graustufen erkennbar ist, kann auf Verunreinigungen durch schwere Elemente zurückgeführt werden. In den Malschichten der untersuchten Bilder waren vielfach strukturelle Schäden zu beobachten. So waren in den Ultramarinschichten der Bilder von Candid, De Boulogne, Francia, Poelenburg, Werff, Rottenhammer und dem flämischen Meister unterschiedlich stark ausgeprägte Risse vorhanden. Die Risse verlaufen meist entlang der Grenzfläche von Pigment zu Bindemittel (Abb. 20, 21, 24).



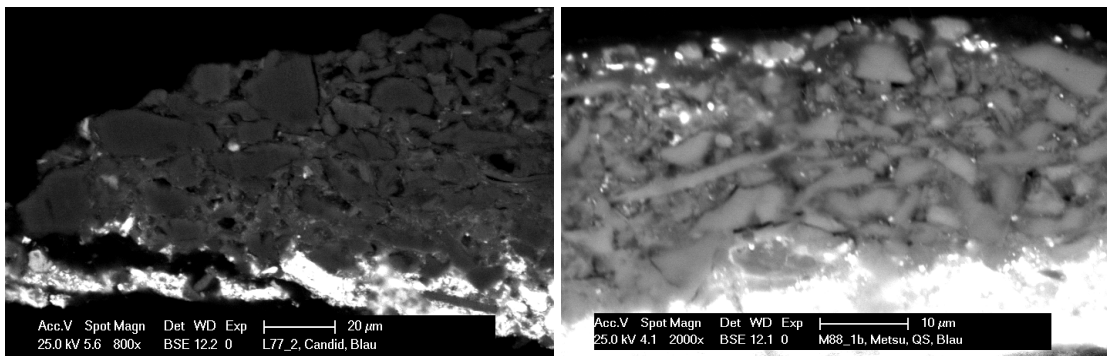
▲ Abbildung 20: Risse entlang der Grenzfläche von Ultramarin und Bindemittel. REM-BSE-Abbildungen der Querschliffe L69, Cornelis van Poelenburgh (links); L93-2, Il Francia (rechts).



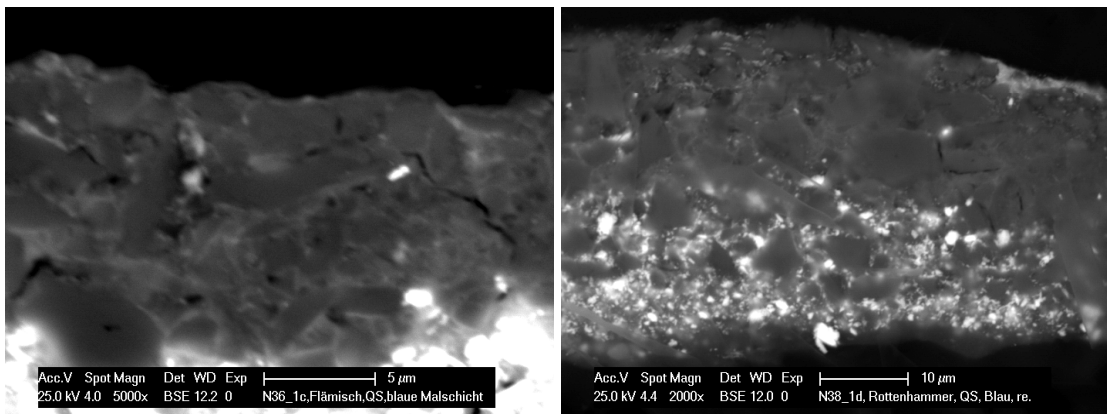
▲ Abbildung 21: Risse an den Grenzflächen von Partikel und Bindemittel. REM-BSE-Abbildungen der Querschliffe M96, De Boulogne (links) und M89, van der Werff (rechts).



▲Abbildung 22: Kavernen zwischen den Ultramarinpartikeln deuten auf einen Abbau des Bindemittels. REM-BSE-Abbildungen der Querschliffe L68, Flemalle (links) und L77-1, Candid (rechts).

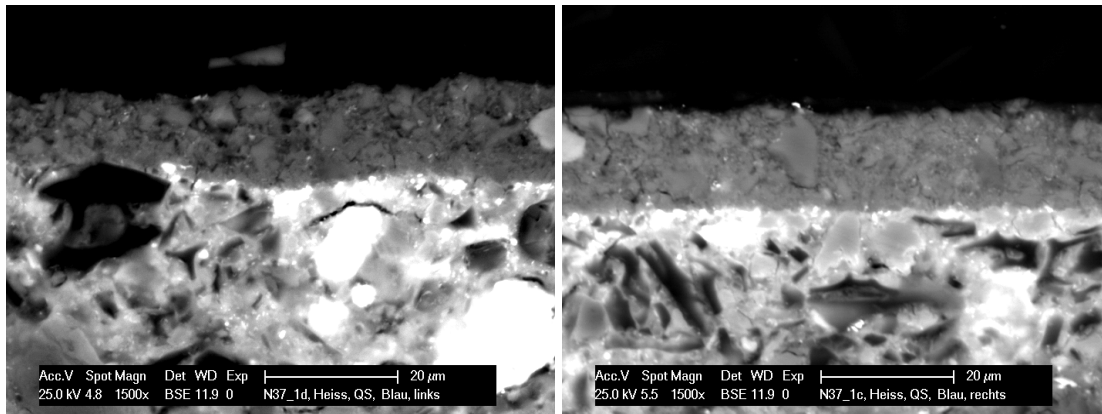


▲Abbildung 23: Kavernen zwischen den Ultramarinpartikeln deuten auf einen Abbau des Bindemittels. REM-BSE-Abbildungen der Querschliffe L77-2, Candid (links) und M88, Metsu (rechts).



▲Abbildung 24: In den REM-BSE-Abbildungen der Querschliffe N36, Flämisch (links) und N38, Rottenhammer (rechts) sind Risse und Kavernen aufgrund der sich ablösenden Kohlenstoffbeschichtung schlecht zu erkennen.

In den Querschliffen von Candid, Flemalle und Metsu sind zwischen den Partikeln Kavernen vorhanden, welche auf ein abgebautes Bindemittel deuten. (Abb. 22, 23). Die Abbauprodukte sind entweder an die Oberfläche migriert, verdunstet oder durch Lösemittel ausgewaschen worden. In Abbildung 25 ist der Querschliff aus dem Gemälde von Heiss dargestellt. Hier sind zwar auch Risse entlang einiger größerer Partikel erkennbar. Auffälliger sind jedoch die starke Zerklüftung und die geringe Korngröße vieler Partikel. Die Morphologie deutet auf eine chemische Zersetzung durch Säuren.



▲ **Abbildung 25:** In den REM-BSE-Abbildungen des Querschliffs N37, Heiss muss neben den Kavernen auch die zerklüftete Kornform der auffällig kleinen Partikel erwähnt werden.

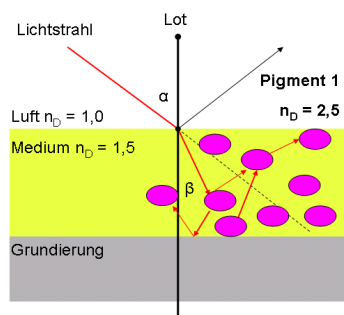
Strukturelle Schädigungen im Bindemittel pigmentierter Schichten können eine scheinbare Farbveränderung der Malschicht bewirken. Der Grund ist eine veränderte Lichtstreuung, die sich besonders gravierend auf das optische Verhalten von Lasurpigmenten auswirkt. Licht wird an der Grenzfläche von Bindemittel und Pigment reflektiert und gebrochen. Je größer die Differenz der Brechungsindices zwischen Bindemittel und Pigment ist, desto größer ist auch die Ablenkung des Lichtstrahls (Abb. 26). Bei deckenden Farbschichten ist eine hohe Differenz der Brechungsindices gegeben. Bei einem lasierenden Farbauftrag besteht dagegen keine oder eine sehr geringe Differenz. Das Licht wird folglich an der Grenzfläche nicht oder wenig gestreut und kann ohne Ablenkung durch ein transluzentes Pigment hindurchtreten. Wird der Lichtstrahl von einem hellen Untergrund reflektiert, tritt er bei dünn aufgetragenen Lasurschichten wieder hinaus (Abb. 27). Die Lasurfarbe leuchtet bei von „innen“. Mit steigender Schichtdicke wird jedoch zunehmend Licht absorbiert, der Transmissionsgrad verringert sich und die Schicht erscheint dunkler. Treten in einer Lasurschicht strukturelle Schädigungen wie Mikrorisse auf, entstehen zusätzlich Grenzflächen, an welchen sich das Licht brechen kann. Durch den Einschluss von Luft ($n_D = 1,0$) steigt die Differenz der Brechungsindices erheblich. Infolge der vergrößerten Lichtstreuung wird die Farbschicht deckend und opak. (Abb. 28).

Voraussetzung für einen lasierenden Farbauftrag ist die Kombination von Pigment und Bindemittel mit möglichst geringer Differenz im Brechungsindex zueinander. Ultramarin hat einen Brechungsindex (n_D) von nur 1,5.⁴²⁰ Bei Verwendung von Ultramarin in öligen oder harzigen Bindemitteln, wie Walnussöl ($n_D=1,48$), Leinöl ($n_D=1,484$) oder Mastix ($n_D=1,536$), entsteht aufgrund der relativ geringen Differenz der Brechungsindices eine transluzent erscheinende Farbschicht. Bei Anwendung von Ultramarin in Bindemitteln wie Vollei ($n_D=1,346$) oder Leim ($n_D=1,348$) vergrößert sich die Differenz der Brechungsindices. Die Farbschicht wird zunehmend deckend. Zumischungen von Bleiweiß ($n_D=1,94 - 2,09$) führen ebenfalls zu einer Erhöhung der Opazität.

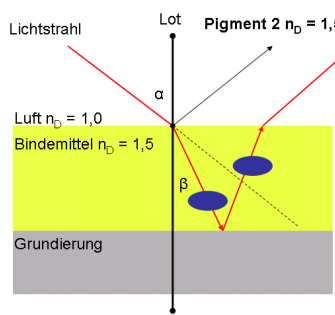
Neben strukturellen Schäden im Bindemittel können weitere Faktoren eine Veränderung der Lichtbrechung bewirken. So verändert sich das Lichtbrechungsvermögen von Bindemitteln durch seine natürliche Alterung. Der Brechungsindex von Leinöl kann im Alter auf $n_D=1,60$

⁴²⁰ Alle Angaben zum Brechungsindex nach KÜHN 1984, 13.

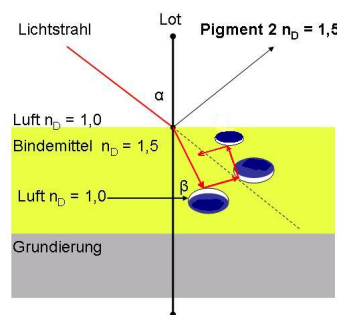
steigen.⁴²¹ Hierdurch wird sich die Differenz zum Brechungsindex von Ultramarin erhöhen und zu einer Abnahme der Transparenz gealterter Malschichten führen. Ferner können auch Entmischungen, Schichtentrennungen oder Bildung von Mikrokristalliten die Lichtbrechung einer Malschicht beeinflussen.⁴²²



▲Abb. 26: Strahlengang bei deckendem Pigment mit hohem Brechungsindex.



▲Abb. 27: Strahlengang bei lasierendem Pigment mit niedrigem Brechungsindex.



▲Abb. 28: Veränderung der Lichtbrechung durch Risse zwischen Pigment und Bindemittel.

5.5 Typologie der optischen Veränderungen ultramarinhaltiger Farbschichten

Die ultramarinhaltigen Farbschichten zeigen vielfältige Veränderungen. Die Ursache für die Fülle unterschiedlicher Erscheinungen liegt in der Lasurfähigkeit von Ultramarin begründet.

Die Lasureigenschaft wurde in der bildenden Kunst bewusst und effektiv genutzt. So kann zur Erzeugung räumlicher Tiefe das Lasurpigment mit einem hochbrechenden Bindemittel mehrschichtig aufgetragen werden, da mit zunehmender Schichtdicke weniger Licht von einer Unterlegung reflektiert wird und die Schicht somit dunkler erscheint. Diese Technik kam bereits bei der frühen flämischen und niederländischen Malerei zur Anwendung, wo die Anlage farbiger Schatten ausgehend von einer deckenden, wässrig gebundenen Lokalfarbe durch zunehmend transparenter werdende Lasuren erfolgte.⁴²³ So sind auch frühe niederländische und flämische Gemälde häufiger von der Ultramarinkrankheit betroffen. Wie in Gossaerts Prager Bild zu beobachten, beschränken sich die Veränderungen oft auf die Schattenfalten (Abb. A4, Anhang). Sehr deutlich ist diese partielle Veränderung auch bei der von Juan de Flandres um 1496–1499 ausgeführten Kopie des *Mirafloresaltars* zu beobachten (Abb. A20).⁴²⁴ Auf der rechten Tafel des Tryptichons ist Maria mit blauem Mantel dargestellt. Die Schattierungen sind dunkel, blaugrau und trüb, leuchtend blau erscheinen dagegen die Faltenhöhen. Das äußerst gut erhaltene Original von Rogier van der Weyden aus der Gemäldegalerie Berlin gibt eine Vorstellung der ursprüng-

⁴²¹ Vgl. LAURIE 1937, S. 128; BURMESTER/KREKEL 2000, S. 194.

⁴²² Vgl. MICHELS 1995, S. 28.

⁴²³ Vgl. COREMANS/GETTENS et al. 1952, S. 28; COREMANS 1954, S. 160 f.; STRAUB 1984, 219 f.

⁴²⁴ Juan de Flandres, möglicherweise auch Michel Sittow, Kopie des *Mirafloresaltar*, um 1496–1499, rechte Tafel, Metropolitan Museum of Arts, New York [vgl. KEMPERDICK/SANDER 2008, S. 317–327].

lichen Farbigkeit (Abb. A21).⁴²⁵ Die Beschränkungen der Veränderungen auf einen Teil des Mantels implizieren maltechnische Ursachen, die entweder in der Art des verwendeten Bindemittels, des Pigments oder eines stabilisierenden Farbmittels begründet liegen.

Die Veränderung des Marienmantel in van der Weydens *Middelburger-Altar* unterscheidet sich von den Vorgenannten deutlich (Abb. A22). Die Schattenpartien sind nicht dunkel und getrübt sondern aufgehellte und verschwimmen mit dem Mittelton. Lediglich der dunkelste Ton in der Faltentiefe hebt sich, wie eine durchscheinende Vorzeichnung, geringfügig aus dem kreideartigen Blau hervor.

Ob möglicherweise der Mantel in Gossaerts *Danae* (Tafel 4) ein vergleichbares Aussehen besaß, kann aufgrund der Regeneration nicht mehr nachvollzogen werden. Maltechnisch ähnlich aufgebaut ist der Marienmantel in Candids *Anbetung des hl. Wilhelm* (Tafel 6). Hier sind die Schatten von hell nach dunkel lasierend modelliert, jedoch ohne einen erkennbaren Lokaltönen und ohne erkennbare Schichtung des Ultramarins. Aufgrund des vermutlich altersbedingt abgebauten Bindemittels sind in der Ultramarinschicht große Kavernen entstanden, die zu einer Erhöhung der Opazität führen. Dadurch werden die lasierend aufgebauten Schattierungen aufgehellte und gleichen sich dem Mittelton an. Die plastische Tiefenwirkung geht verloren.

Zur plastischen Ausarbeitung kann Ultramarin auch lasierend über einer bereits modellierten, grisailleartigen Untermalung aufgetragen werden. Dieser einfachere Schichtenaufbau setzt sich im Laufe des 16. Jahrhunderts durch.⁴²⁶ Eine „plastisch“ durchgestaltete Untermalung aus Bleiweiß und Pflanzenschwarz ist bereits in der um 1475 entstandenen *Madonna mit der Nelke* von Leonardo da Vinci nachweisbar (Tafel 2). Beim schichtenweisen Aufbau wurde Ultramarin aus Gründen der Kostenersparnis oder gelegentlichen Beschaffungsproblemen häufig mit anderen blauen Farbmitteln wie Azurit, Indigo oder Smalte unterlegt.⁴²⁷ Nach KOLLER ist diese Form der Untermalung bereits im 15. Jahrhundert nachweisbar. Er nennt neben Mantegna, Montagna, Perugino auch Francesco Francia.³⁴⁰ Das in dieser Arbeit untersuchte Gemälde von Francia besitzt eine modellierende Untermalung aus Azurit, möglicherweise Indigo und Bleiweiß (Tafel 3). Die dünne Ultramarinlasur ist von geringer Farbqualität und weist Mikrorisse an den Grenzflächen von Pigment und Bindemittel auf. Die Lesbarkeit der Modellierung bleibt aber dank der geringen Schichtdicke und der Untermalung erhalten. Die Farbigkeit wirkt lediglich grauer.

Auch sieben weitere der untersuchten Gemälde waren mit anderen blauen Farbmitteln modellierend unterlegt. Diese sind zu trennen in Gemälde mit ganzflächiger oder Gemälde mit partiell aufgetragener Ultramarinlasur. Bei Letzterem treten die individuellen Malweisen der Künstler stärker hervor, wie im Gemälde der *Köchin* von Metsu zu beobachten (Tafel 11). Hier wurde die Ultramarinschicht zur Gestaltung charakteristischer Materialeigenschaften mit kurzen Pinselzügen und kräftigem Duktus aufgebracht.

Trotz der Fülle unterschiedlicher Erscheinungsbilder lassen sich zwei Phänomene benennen, die für die Ultramarinkrankheit auf Gemälden typisch scheinen: „Aufhellung“ und „Vergrauung“.

⁴²⁵ Rogier van der Weyden, *Mirafloresaltar*, um 1432, Staatliche Museen zu Berlin, Gemädegalerie.

⁴²⁶ Vgl. KOLLER 1984, S. 329 f., 362.

⁴²⁷ Vgl. KOLLER 1984, S. 322; BURMESTER/KREKEL 2000, S. 201.

Zwei weitere Veränderungen, die nicht direkt zur Ultramarinkrankheit gerechnet werden können, aber wiederholt an ultramarinhaltigen Farbschichten beobachtet wurden sind die „Verdunkelung“ und die „Inselbildung“.

5.5.1 Aufhellung

Bei einer Aufhellung verringert sich die Farbsättigung der ultramarinhaltigen Schicht. Die Malschicht wird hellblau, teilweise weißlich und ist opak. Im Farbton kommt sie einer mit Bleiweiß ausgemischten Ultramarinfarbe nahe. Unter dem Stereomikroskop sind immer kräftig blau gefärbte Ultramarinpartikel sichtbar. Durch Aufhellungen kann die plastische Wirkung der Malereien verflachen oder ganz verloren gehen.

Aufhellungen waren in den untersuchten Beispielen am häufigsten zu beobachten. Die unterschiedlichen Erscheinungen dieser Veränderung sind auf maltechnische Besonderheiten zurückzuführen. Der Verlust plastischer Wirkung durch Aufhellung ist in den Bildern von Candid und Troubillio am stärksten ausgeprägt, da die betroffenen Gewänder vollflächig mit Ultramarin ausgeführt sind und in den Schattenpartien durch lasierend aufgetragene Schichtungen modelliert wurden (Tafeln 6 u. 15). Die Gewänder stehen gegenwärtig durchweg hellblau und, sieht man von der Übermalung des Candid einmal ab, ist keinerlei Modellierung erkennbar.

Weniger deutlich ausgeprägt ist das Phänomen der Aufhellung, wenn keine vollständige Verflachung der Draperien eingetreten ist. Dies ist in der „Bestattung des Hephaistos“ von Flemalle (Tafel 9), der „Köchin“ von Metsu (Tafel 11) oder der „Dame vor dem Spiegel“ von Mieris (Tafel 12) der Fall. Hier sind die Modellierungen entweder durch die unterlegten Farbmittel, einem Bleiweißzusatz oder einen partiellen Farbauftrag erkennbar geblieben. Gelegentlich sind auch nur, wie im flämischen Gemälde der Callisto, pastose Stellen einer Malschicht von einer Aufhellung betroffen (Tafel 7).

5.5.2 Vergrauung

Vergrauungen lassen sich nur bedingt von den aufgehellten Ultramarinschichten abgrenzen. Die ultramarinhaltigen Farbschichten erscheinen hier nicht hellblau oder weißlich, sondern grau und tendenziell dunkel. Nur zwei der untersuchten Beispiele weisen ein solches Erscheinungsbild auf.

In der Heiligendarstellung Francias (Tafel 3) liegt die Ultramarinschicht über einer nahezu schwarzen Untermalung aus Azurit und vermutlich Indigo. Zwar sind innerhalb der Schicht vereinzelt größere, tiefblaue Partikel zu erkennen, die Schicht selbst erscheint aber grau. Prägnanter verhält es sich mit der grauen Farbschicht im Hemd des Schächers auf dem Gemälde von de Boulogne (Tafel 8), in welcher zunächst kein Ultramarin vermutet wurde. Eine blaue Farbwirkung ist lediglich an den hell unterlegten Faltenstegen zu erkennen. In den Mitteltönen und Faltentiefen ist die Ultramarinschicht vollständig grau. Wahrscheinlich ist der graue Farbeindruck von Ultramarin einerseits auf eine dunkle Unterlegung zurückzuführen. Andererseits scheint auch ein Zusammenhang zur Farbqualität des Pigments zu bestehen, denn in beiden Beispielen ist diese relativ schlecht und weist einen hohen Anteil farbloser Begleitminerale auf.

5.5.3 Inselbildung/Borkenbildung

Die Inselbildung ist keine Farbveränderung von ultramarinhaltigen Schichten. Sie beeinträchtigt jedoch die Lesbarkeit der Darstellung und indirekt auch die Farbwirkung aufgrund einer sichtbaren Unterlegung. Das Phänomen ist in der Kunsttechnologie bekannt und wird auch als „Borken“- oder „Schorfbildung“ bezeichnet.⁴²⁸ Es handelt sich um eine Form der Frühschwundrisse, bei der sich die Malerei auf einer unvollständig durchgetrockneten Unter- malung oder Grundierung zu Farbinseln zusammenzieht und dadurch eine borkenartige Oberfläche bildet.⁴²⁹ In den untersuchten Beispielen zeigten drei Gemälde dieses Phänomen.

Die Schwundrisse in der Ultramarinschicht im flämischen Bildnis (Tafel 7) und des von Rotten- hammer (Tafel 5) reichen bis auf die Grundierung hinab. Im Gemälde von Leonardo zieht sich die ultramarinhaltige Malschicht auf der Unter- malung zusammen (Tafel 2). Für dieses Gemälde wurden die Bindemittel bestimmt. Die grisailleartige, grau-schwarze Unter- malung ist hauptsäch- lich mit Nussöl und Nussölfirnis sowie kleinen Mengen Leinölfirnis und Ei gebunden.⁴³⁰ Die Ultramarinlasur weist große Mengen ungebundenes und schlecht trocknendes Walnussöl aus.⁴³¹ Nach NICOLAUS sind mit Walnuss- oder Mohnöl gebundene Farbschichten die häufigsten Ver- ursacher von Frühschwundrissen, wenn sie vor einer Übermalung unvollständig durchgetrocknet waren.⁴³² Zwar folgt der Ultramarinschicht in Leonardos Madonna keine weitere Malschicht, aber der festgestellte Bindemittelüberschuss könnte an der Malschichtoberfläche zur Bildung einer Haut geführt haben. Andere Partien im Gemälde zeigen hier die typischen Runzeln. Warum die Ultramarinschicht nicht runzelt, sondern reißt ist nach NIKOLAUS neben der Art des trocknenden Öls auch mit der Art und Korngröße des Pigments zu begründen: „*Pigmente wirken im trocknenden Öl als „Punktgitter“, an denen sich die Spannungen der schwindenden Ölmasse entwickelt und durch Reißen ausgleicht. Nur wenn ihre Korngröße das übliche Maß über- (mehr als 30 µm), oder, in Form kolloidaler Lösung, unterschreitet, schränken sie die Rissbildung ein.*“⁴³³ Als Kolloide werden Teilchen mit einer Größe zwischen etwa 1–1000 nm definiert.⁴³⁴ Die typische Größe von Ultramarinpartikeln liegt mit etwa 5–30 µm im Bereich der für Schwundrisse anfälligen Pigmente. Allerdings trifft dies für den überwiegenden Teil der in der Malerei gebräuchlichen Farbmittel zu.

In den beiden anderen Beispielen sind keine Bindemittelanalysen durchgeführt worden. Nussöl gilt als das typische Ölbindemittel der italienischen Malerei.⁴³⁵ Rottenhammer wird die Ver- wendung bekannt gewesen sein, da er lange Jahre in Italien lebte und das auf 1595 datierte Bild auch dort entstanden sein muss.

⁴²⁸ Vgl. NICOLAUS 1998, S. 174.

⁴²⁹ Nach NICOLAUS „bezeichnet man als Borken- oder Schorfbildung Farbinseln mit einer rauen, borkenartigen Oberfläche, die von breiten Frühschwundrissen umgeben sind.“ [NICOLAUS 1998, S. 174] Es ist anzumerken, dass nicht die Farbinseln eine raue, borkenartige Oberfläche besitzen, sondern die Farbinseln für eine raue, borkenartige Oberfläche der Malschicht verantwortlich sind.

⁴³⁰ Vgl. KOLLER/BAUMER 2006, S. 167.

⁴³¹ Vgl. KOLLER/BAUMER 2006, S. 168 f.

⁴³² Vgl. NICOLAUS 1998, S. 167 f. Siehe auch FOISSNER 1987, S. 272 f.

⁴³³ Vgl. NICOLAUS 1998, S. 167.

⁴³⁴ Vgl. Römpp-Online, Kolloidchemie, Stand Dezember 2009: „Genauer kann man Kolloide definieren als Teilchen, deren freie Enthalpie wesentlich vom Zustand und von der Größe der Grenzfläche bestimmt wird.“

⁴³⁵ Vgl. STRAUB 1984, S. 224.

5.5.4 Verdunkelung

Eine Verdunkelung ultramarinhaltiger Farbschichten konnte nur in einem Beispiel beobachtet werden: In dem toskanischen Tafelbild *Maria Verkündigung* erscheint der Marienmantel nahezu schwarz (S. 71). Da die sehr groben Partikel der Ultramarinschicht eine gute blaue Farbigekeit besitzen, kann hier nicht von einer Veränderung des Ultramarins ausgegangen werden. Vielmehr scheint die dunkle Farbwirkung des Mantels durch eine Farbvertiefung der Untermalung und/oder der Ultramarinschicht selbst hervorgerufen zu werden. Aufgrund der geringen Anzahl von Beispielen können hierzu aber keine Aussagen getroffen werden.

6 Herstellung, künstliche Alterung und Untersuchung von Ultramarinen

Um die Stabilität von natürlichem Ultramarin mittels chemischer Tests und künstlicher Alterung überprüfen zu können, wurde das Pigmentmaterial zunächst nach historischen Vorschriften aus Lapislazuli hergestellt. Die Testreihen zur Säure- und Laugenstabilität sahen vor, das Pulver mit unterschiedlich konzentrierten, organischen und anorganischen Säuren sowie Laugen zu entfärben und die Abbauprodukte mittels Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie zu untersuchen. Fraglich war, ob die Lasuritpartikel bei der Entfärbung vollständig aufgelöst werden, oder ob Säuren geringer Stärke in der Lage sind, Lasurit durch Ionenaustauschprozesse zu entfärben. Des Weiteren wurden Ultramarinaufstriche in verschiedenen Bindemitteln durch Temperatur-/Luftfeuchtwechsel und Schadgase bewittert. Querschliffe der künstlich gealterten Malschichten wurden durch Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse untersucht.

6.1 Herstellung von Ultramarin aus Lapislazuli

Lapislazuli wurde im Oktober 2004 auf einer Mineralienfachmesse bei einem afghanischen Händler zum Preis von 150 €/kg bezogen. Die Steine besaßen einen homogen blauen Farbton mit geringem Calcit- und Pyritanteil (Abb. 29).

Die Herstellung⁴³⁶ des Ultramarins aus Lapislazuli erfolgte nach Anweisungen aus kunsttechnologischen Quellenschriften. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Rezepturen wurden bevorzugt solche angewendet, die einen möglichst schädigenden Einfluss auf das Pigment erwarten ließen.⁴³⁷

Die Zerkleinerung des Gesteins kann sowohl kalt als auch durch Erhitzen erfolgen. So wurde die Hälfte des Lapislazulis im Muffelofen bei 750 °C zur Rotglut gebracht und anschließend in 5 % iger, kalter Essigsäure abgeschreckt.⁴³⁸ Dabei zersprangen die Brocken unter heftiger Gasbildung mit schwefeligem Geruch in kleinere Stücke. Nach dem Spülen der Bruchstücke in klarem Wasser wurde der Vorgang wiederholt.⁴³⁹ Beim Abschrecken in Wasser ohne Essigsäurezusatz war die Gasentwicklung deutlich geringer und nur ein leichter Schwefelgeruch wahrnehmbar. Eine Veränderung der Farbigkeit zwischen dem in Essigwasser oder Wasser abgeschreckten Lapislazuli wurde nicht festgestellt. Beide Präparate ließen sich anschließend im Messingmörser zerstoßen und im Achatmörser pulvern.

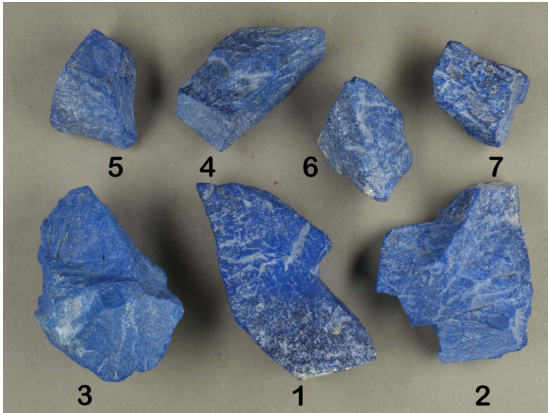
⁴³⁶ Für die Herstellung danke ich herzlich MARIA SEEBERG, MARIA WIMMER und SUSANNE BRUNNER.

⁴³⁷ Folgende Rezepte wurden berücksichtigt: Liber claritatis, Kap. 21; Sloane MS 342 [beide Ed. KURELLA/STRAUSS 1983]; CENNINI, Kap. 62 [Ed. ILG 1871]; LE BEGUE, Nr. 101, 112, 114, 118 [Ed. MERRIFIELD 1999]; Bologneser MS, Rezepte 3–5, 7–16, 19, 20, 24 [Ed. MERRIFIELD 1999]; DE MAYERNE, Rezept 151, 152, 159, 169 [Ed. BERGER 1901].

⁴³⁸ Das Glühen und Abschrecken in Essigwasser ist beschrieben bei DE MAYERNE, Nr. 151 und im Bologneser MS, Nr. 9 [vgl. DE MAYERNE, Ed. BERGER 1901, S. 227; Bologneser MS, Ed. MERRIFIELD 1999, S. 353].

⁴³⁹ Mehrfaches Brennen ist bei DE MAYERNE beschrieben [vgl. Ed. BERGER 1901, S. 227].

Die nicht geglähte Hälfte des Gesteins wurde mit schwerem Werkzeug in nussgroße Stücke zer-
schlagen, handverlesen und in einer mechanisch betriebenen Scheibenschwingmühle fein
gemahlen. Die Pulver wurden durch ein Metallsieb mit 63 μ Maschenweite gesiebt.



▲Abbildung 29: Lapislazuli-Stücke aus Afghanistan mit geringen Pyrit- und Calcitverwachsungen.



▲Abbildung 30: Schmelzen der Pastillenzutaten im Wasserbad.



▲Abbildung 31: blaue Wassertropfen auf der Pastille während des Ausknetens in Wasser.



▲Abbildung 32: Schnelle Verseifung der Pastille während des Ausknetens in 1%iger Pottaschenlauge.

Für die Extraktion des Ultramarins wurde eine Pastille nach dem Rezept Nr. 151 des
De Mayerne-Manuskripts angefertigt (Abb. 30). Die Zutaten sind je zwei Unzen weißes Pinien-
harz, Kolophonium, Mastix, Leinöl, Terpentin und Wachs.

*„Zuerst schmelze den Terpentin in einem Gefäß auf schwachem Feuer, dann füge nach und nach das Pinienharz
hinzu, dann das Kolophonium, dann den Mastix, alle diese je auf dreimal und hernach das in kleine Stücke
geschnittene Wachs, rühre alles mit einem Holz-Spatel zusammen, bis es gut vermischt ist und zuletzt gib das Leinöl
hinzu, rühre andauernd um, bis es genügend gekocht ist, was nach einer Viertelstunde oder etwas mehr der Fall ist.
In dieser Zeit wirst du das Geräusch des Kochens hören. Um zu versuchen, ob es genügend gekocht ist, tropfe einen
Tropfen davon mit dem Holzspatel in kaltes Wasser, und wenn es sofort fest wird und sich nicht auseinander breitet,
auch nicht an deinen Fingern klebt, wenn du es berührst, dann ist das ein Zeichen des genügenden Kochens. Bevor es
hart wird und wenn es nur mäßig heiß ist, sodass du damit Handtieren kannst, nimm es aus dem Wasser und
bearbeite es mittels deiner mit Leinöl eingestrichenen Hände, bis kein Wasser mehr darin ist, dann lasse erkalten und
es ist fertig.“⁴⁴⁰*

⁴⁴⁰ DE MAYERNE, Rezept Nr. 151 [Ed. BERGER 1901, S. 227 ff.]. Da das Terpentin geschmolzen werden soll, ist von einem durch Lebendharzung gewonnenen Terpentinbalsam auszugehen. Daher wurde Venezianer Terpentin verwendet.

„Schmelze sie [die Paste] in einem irdenen Topf auf dem schwachen Feuer glühender Asche [...]. Wenn die Paste geschmolzen ist, verrühre sie mit einem mit Leinöl oder Bittermandel-Oel bestrichenen Holzspatel und gib nach und nach in kleinen Partien das Lapislazuli-Pulver hinzu und rühre es zusammen [...]. Dann hebe sie vom Feuer, lass ein wenig auskühlen, sodass du damit hantieren kannst. Dann verarbeite sie mit deinen mit Oel bestrichenen Händen zwei Stunden lang, damit das Lapislazuli-Pulver gut inkorporiert sei. Mache Kugeln daraus und gib sie in reines kaltes Wasser und lasse sie 8 oder 10 Tage stehen; je länger sie stehen, desto reiner wird der Azur.“

Je 100 g Ultramarin auf 100 g Pastille ergaben handliche Kugeln. Nach acht Tagen Lagerung im kalten Wasser wurde die Pastille mit den Händen unter Wasser ausgeknetet. Aufgrund der enormen Klebkraft ließ sich die Masse nur mit eingöhlten Händen berühren. Das Auskneten in Pottaschenlauge, wie beispielsweise bei CENNINI beschrieben, führte zu vorzeitiger Verseifung der Pastille und hat sich bei dem hier verwendeten Rezept nach DE MAYERNE nicht bewährt (Abb. 32).⁴⁴¹

Die Pastille wurde jeweils für eine halbe Stunde geknetet und danach das Wasser gewechselt. Die austretenden Lasurit-Partikel sammelten sich in Wassertropfen an der Pastillenoberfläche (Abb. 31). Nach vier bis sechs Durchgängen war die Pastille aufgeweicht und fiel beim Kneten auseinander. Sie wurde daher in ein feines Baumwolltuch eingebunden und konnte so weiterbearbeitet werden. Nach spätestens neun Durchgängen sonderte sich nur noch sehr wenig blaues Material ab. Es wurde festgestellt, dass sich ungebranntes Ultramarin sehr viel schlechter aus der Pastille löst als das Gebrannte. Die Ausbeute war dort nur halb so groß.

Das gewonnene Ultramarinpulver war durch anhaftende Pastillenreste verklebt und nicht rieselfähig. Es ist daher anzunehmen, dass sich die hoch lichtbrechenden Bindemittel der Pastille um die Partikel legten und dem Ultramarin dadurch eine stärkere Farbintensität verleihen.⁴⁴² Die anhaftenden organischen Substanzen wurden mit Lauge in verschiedenen Konzentrationen verseift und bis zur Einstellung von pH 7 gewaschen.⁴⁴³ Es zeigte sich, dass die Farbintensität mit zunehmenden Waschungen nachließ. Dennoch bot das in Lauge gewaschene Ultramarin gegenüber dem ungereinigten Ausgangsprodukt einen deutlich intensiveren Farbton. Dies ist auf eine größere Anzahl blauer Partikel zurückzuführen. Anhand von Streupräparaten ließ sich die abnehmende Anzahl blauer Teile mit zunehmender Knetdauer bestätigen.⁴⁴⁴ Das gereinigte Ultramarin wurde zu drei Fraktionen und Ultramarinasche zusammengefasst.

6.2 Stabilität von Ultramarin gegenüber Säuren

Die Aufbewahrung von Ultramarin in Calciumhydroxid (pH-Wert 13) unter Luftabschluss führte nach etwa 48 Stunden zur Entfärbung, wobei der Schwefel eine gelbe Schicht an der Oberfläche bildete. Konnte das Calciumhydroxid carbonatisieren, blieb ein heller Blauton erhalten.

⁴⁴¹ Vgl. CENNINI, Kap. 62 [Ed. ILG 1871, S. 37]. CENNINI'S Rezept enthält kein Öl. Sehr wahrscheinlich ist die schnelle Verseifung durch die 1 %ige Pottaschenlauge auf den hier verwendeten Ölteil zurückzuführen.

⁴⁴² Diese Vermutung äußerten bereits FUCHS und OLTROGGE [vgl. FUCHS/OLTROGGE 1990, S. 108 f.].

⁴⁴³ Das Waschen der Pigmente mit Lauge, Ei oder Ochsen-galle wird in der Literatur erwähnt [vgl. Sloane MS 342; LE BEGUE Nr. 117, Ed. MERRIFIELD 1999; Bologneser MS Nr. 16, Ed. MERRIFIELD 1999; DE MAYERNE, Nr. 151, Ed. BERGER, S. 227 ff.].

⁴⁴⁴ Vgl. SEEBERG, MARIA; WIMMER, MARIA: *Ultramarinherstellung*, Seminararbeit TU-München, WS 2005/06.

Vorversuche zur Entfärbung von natürlichem Ultramarin wurden mit 20 %iger Salz- und Schwefelsäure (pH-Wert 0) durchgeführt. Die Farbe verschwand innerhalb weniger Sekunden unter heftigem Aufbrausen. Zurück blieb eine gallertartige Masse.

Auch deutlich schwächere Säuren führen zur Entfärbung. In 1 %iger Citronensäure- (pH-Wert 3) und Essigsäurelösung (pH-Wert 3,5) erfolgte eine vollständige Entfärbung nach wenigen Minuten. Ob schwache organische Säuren aus Bindemitteln eine Entfärbung des Ultramarins hervorrufen können, sollte durch Versuche mit sauren Abbauprodukten ölhaltiger Bindemittel, wie Palmitin-, Stearin- und Azelainsäure, ermittelt werden. Da Palmitin- und Stearinsäure keine Wasserlöslichkeit besitzen, wurde die Stabilität von Ultramarin exemplarisch mit Azelainsäure überprüft. Azelainsäure ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), auch Nonandisäure genannt, gehört zu den Dicarbonsäuren und entsteht bei der Oxidation trocknender Öle.⁴⁴⁵ Sie ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser jedoch leicht löslich.⁴⁴⁶

6.2.1 Material und Versuchsdurchführung

Je 1 g gebranntes und ungebranntes Ultramarin der 1. Fraktion (beste Qualität), gesiebt mit 63 μm Maschenweite, wurden in eine Lösung aus 0,5 g Azelainsäure in 50 ml Wasser gegeben. Die Lösung besaß einen pH-Wert von ca. 3,5 und wurde unter ständigem Rühren auf 100 °C für 10 Stunden am Tag erhitzt, die restlichen 14 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Entfärbung wurden die Rückstände gefiltert, bis zur Einstellung von pH 7 gewaschen und getrocknet. Von den Rückständen ließen sich Streupräparate für die Durchlichtmikroskopie herstellen.

6.2.2 Ergebnisse

Eine Entfärbung durch die organische Azelainsäure prinzipiell möglich ist. Allerdings verläuft dieser Prozess sehr langsam. Merkbare Farbveränderungen traten erst nach fünf Tagen ein, eine weitgehende Entfärbung aller Partikel war nach 14 Tagen gegeben, wobei noch geringfügige Anteile blaufarbiger Körner im Bodensatz erkennbar waren.

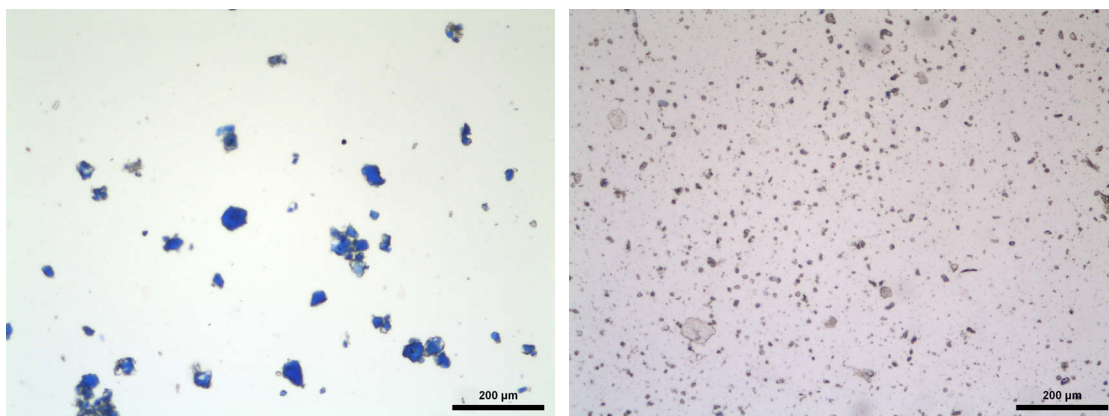
Anhand von Streupräparaten war unter dem Polarisationsmikroskop eine deutliche Verringerung des Anteils blauer Partikel nach dem Säurebad erkennbar (Abb. 33). Lediglich größere Partikel besaßen einen umlaufenden farblosen Rand und waren in der Mitte noch blau gefärbt (Abb. 34). Die Entfärbung vollzieht sich von außen nach innen. Farblose Partikel zeigten nur noch teilweise ihre für Lasurit typische glaseckige Kornform mit muscheligen Bruch. Viele Partikel sind gerundet, die Korngrößen haben durch die Säurebehandlung erkennbar abgenommen. Eine Übertragung des Ergebnisses auf die Situation in einer Malschicht ist nicht möglich, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur nicht bestimmen lässt.⁴⁴⁷

⁴⁴⁵ Vgl. MILLS/WHITE 2006, S. 39 f.

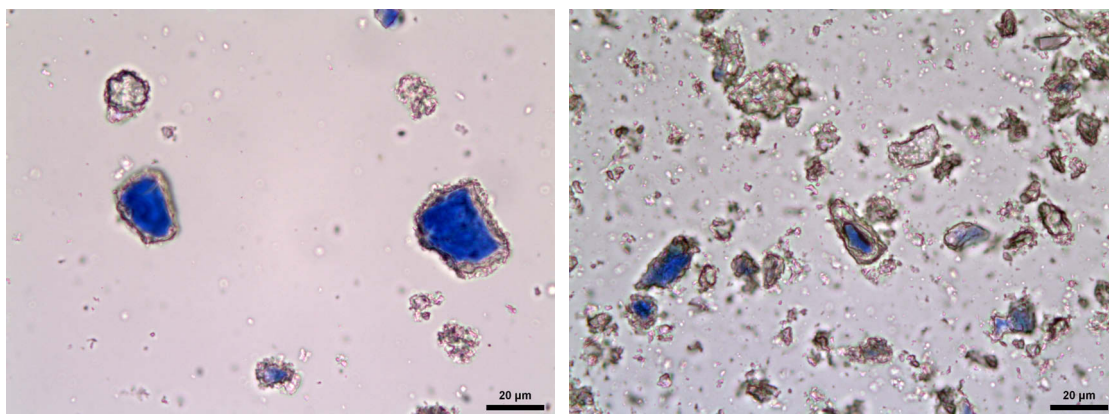
⁴⁴⁶ Vgl. Römpp-Online, Stichwort *Nonandisäure*, Stand: August 2008.

⁴⁴⁷ Die RGT- oder Van 't-Hoff-Regel besagt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ändert. Eine Erhöhung um 10 Kelvin hat ungefähr eine Verdoppelung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Eine chemische Reaktion verläuft also z. B. bei 100 °C mindestens $2^8 =$ rund 250 mal schneller als bei 20 °C. Allerdings wird diese Faustregel bei hohen Temperaturdifferenzen zunehmend ungenau [vgl. Römpp-Online, Stichwort *Van 't-Hoff-Regel*, Stand: März 2006]. Hinzu kommt, dass sich die Löslichkeit der Azelainsäure bei hohen Temperaturen ändert.

Hinzu kommt der Umstand, dass sich die Löslichkeit der Dicarbonsäuren bei hohen Temperaturen erhöht und sie in Bindemittel einer Farbschicht vergleichsweise immobil vorliegen.⁴⁴⁸



▲ Abbildung 33: Streupräparate Ultramarin gebrannt, 1. Fraktion. Links: Vorzustand. Rechts: nach 14 Tagen in Azelainsäure. Die Partikel sind durch das Säurebad größtenteils entfärbt und kleiner geworden.



▲ Abbildung 34: Streupräparat Ultramarin gebrannt, 1. Fraktion nach 14 Tagen in Azelainsäure. Links: Größere Partikel besitzen noch einen blauen Kern, die Entfärbung vollzieht sich von außen nach innen und hinterlässt farblose, unregelmäßige Ränder. Rechts: Die Körnchen haben teils gerundete, teils noch glas-eckige Kornformen mit dem für Lasurit typischen muscheligen Bruch.

6.3 Aufstriche

Für die zwei Serien Aufstrichtafeln wurde Ultramarin der besten Qualität verwendet. Serie 1 enthält gebranntes Ultramarin, Serie 2 ungebranntes Ultramarin (Abb. 35). Von jeder Serie wurden vier Tafeln für die verschiedenen Alterungstests angefertigt (A: Referenz; B: Licht; C: Temperatur- und Luftfeuchtewechsel; D: Schadgase). Auf den Tafeln ist das Ultramarin in sechs verschiedenen Bindemitteln gebunden (1: Leinölfirnis, gesäuert; 2: Leinöl-Standöl; 3: Walnussöl; 4: Sandarak-Lärchenterpentin; 5: Hühner-Vollei; 6: Hautleim). Die Aufstriche erfolgten je Bindemittel einmal pur und einmal mit Bleiweiß ausgemischt auf angerauten Teflon-Tafeln. Die Bindemittel wurden im Fachhandel erworben, der „gesäuerte Leinölfirnis“ wurde eigenhändig modifiziert. Hierfür wurde ein handelsüblicher, doppelt sikkativierter Leinölfirnis mit Palmitin-, Stearin- und Azelainsäure übersättigt. Die Säuren sind typische Abbauprodukte von trocknenden

⁴⁴⁸ Freundliche Mitteilung von Dr. PATRICK DIETEMANN, Doerner Institut.

Ölen und entstehen durch Oxidation der Fettsäureketten. Sie werden bei Bindemittelanalysen in ölhaltigen Malschichten nachgewiesen.⁴⁴⁹ Der Zusatz soll ein bereits gealtertes Ölbindemittel simulieren.

6.3.1 Farbmessung

Von allen Aufstrichen wurden Farbmessungen erstellt. Die Messungen in Reflexion erfolgten mit einem Gerät der Firma Konica-Minolta, Typ CM-2600d, im L*a*b Farbsystem bei Normalbeobachter 10°, Normlicht D65 (6500 Kelvin) und einer Messgeometrie 45/0.

Zwischen dem geglühten und dem kalt zerkleinerten Produkt besteht bereits nach dem Pulverisieren ein Farbunterschied. Die Farbigkeit der geglühten Variante hat nach Augenschein einen wärmeren, rötlicheren Farbton und wirkt stumpfer. Das Blau der kalt zerkleinerten Variante ist leuchtender und im Farbton kühler. Der visuell deutlich erkennbare Farbunterschied ist auch im Reflexionsspektrum messbar. Das Reflexionsmaximum der geglühten Variante liegt in allen Aufstrichen bei 460 nm, und damit 10 nm höher als das des nicht geglühten Ultramarins. Das in Abbildung 36 vorgestellte Reflexionsspektrum wurde an Ultramarin in Hautleim gemessen und ist aus jeweils zwölf Einzelmessungen von vier Aufstrichfeldern gemittelt. Die wässrig gebundenen Aufstriche zeigen homogene, deckende Farbschichten und werden in der Farbtiefe nicht durch den Lasureffekt beeinflusst. Neben der Verschiebung des Maximums ist auch zwischen 400–500 nm eine geringere und zwischen 500–700 nm eine höhere Reflexion erkennbar.

6.3.2 Ergebnisse

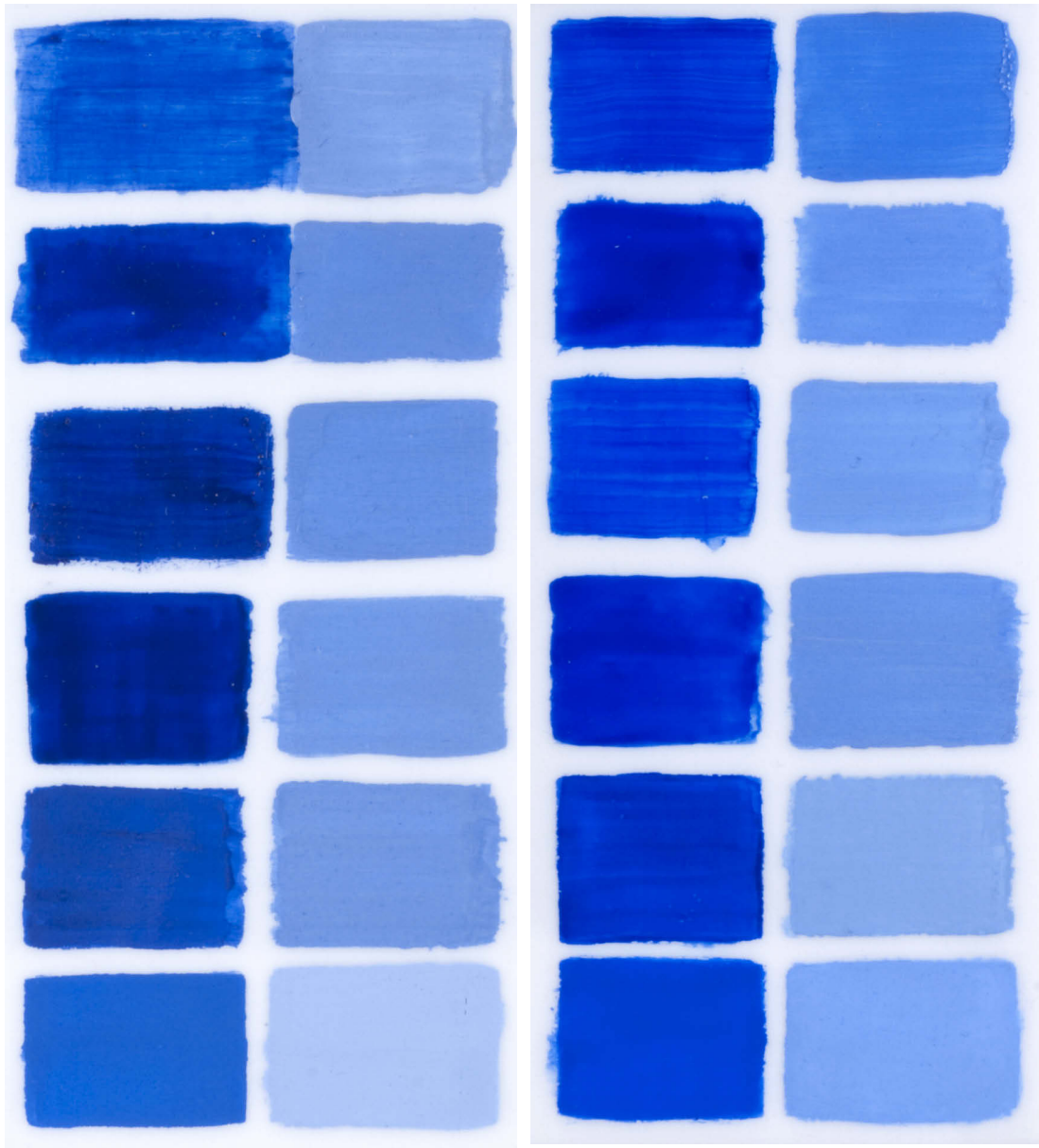
Die Ursache der Farbunterschiede zwischen gebranntem und ungebranntem Ultramarin ist unklar. Bei höheren Temperaturen wird der im Lapislazuli enthaltene Pyrit (FeS_2) über die Zwischenstufe Pyrrhotin (FeS) zu Hämatit (Fe_2O_3) oxidiert.⁴⁵⁰ Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung fand sich Eisenoxid nur in den gebrannten Varietäten, welche nicht durch das Knetverfahren gereinigt wurden.⁴⁵¹ Der wärmere Farbeindruck kann folglich nicht allein durch Anteile von Hämatit hervorgerufen werden, da das Mineral durch Reinigung weitgehend entfernt wird. Möglicherweise ist die Farbverschiebung auf die Veränderung des Verhältnisses der beiden Chromophore zurückzuführen. Durch die Raman-Spektroskopie konnte ein ansteigendes Verhältnis des gelben Chromophors gegenüber dem blauen Chromophor festgestellt werden.⁴⁵²

⁴⁴⁹ Vgl. MILLS/WHITE 2006, S. 42–45.

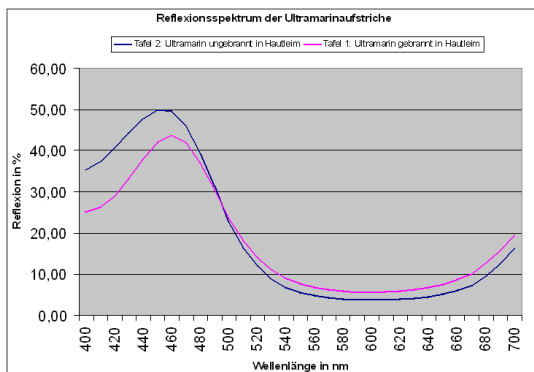
⁴⁵⁰ Vgl. HOLLEMAN/WIBERG 1995, S. 563, 582, 1505, 1527; OKRUSCH 2005, S. 38.

⁴⁵¹ In REM/EDX-Messungen der Brennreihe, für welche ungereinigtes Ultramarin verwendet wurde, konnten Pyritpartikel (67 At% Fe; 33 At% S) bei der Temperaturstufe 100 °C festgestellt werden. Das bei 800 °C gebrannte Pulver beinhaltete Eisen lediglich in Form von Eisen(II)-oxid (51 At% Fe; 49 At% O). Das metastabile Eisenoxid entsteht bei Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen oberhalb von 570 °C [vgl. Römpp-Online, Stichwort *Eisenoxide*, Stand: Dezember 2007] und ist hier wahrscheinlich auf das Abschrecken des glühenden Pulvers in Wasser zurückzuführen. In den gereinigten Pulvern wurden keine eisenhaltigen Minerale gefunden.

⁴⁵² Vgl. Kapitel Raman-Spektroskopie.



▲Abbildung 35: Links: Aufstriche mit geblühtem Ultramarin, Vorzustand 2006. Rechts: Aufstriche mit nicht geblühtem Ultramarin, Vorzustand 2006. Die jeweils linke Spalte einer Tafel enthält pures Ultramarin, die rechten Spalten Ultramarin und Bleiweiß. Die Bindemittel in den Zeilen 1: Leinölfirnis, gesäuert; 2: Leinöl-Standöl; 3: Walnussöl; 4: Sandarak; 5: Vollei; 6: Hautleim.



◀Abbildung 36: Vergleich der Reflexionsspektren von geblühtem und nicht geblühtem Ultramarin am Beispiel des Aufstrichs in Hautleim (je 12 Einzelmessungen gemittelt). Das Reflexionsmaximum der geblühten Variante liegt bei 460 nm, das der ungeblühten bei 450 nm. Das geblühte Ultramarin zeigt eine geringere Reflexion zwischen 400–500 nm und eine etwas höhere Reflexion zwischen 500–700 nm.

Da der gebrannte Lapislazuli aber augenscheinlich nicht grünlicher, sondern rötlicher erscheint, kann dieses Phänomen nicht direkt Ursache für die Verschiebung des Farbtons sein. Es belegt aber, dass die Chromophore durch Hitze verändert werden. Die mögliche Entstehung eines roten Chromophors ist nicht auszuschließen. Ein solches konnte aber mittels Raman-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

6.4 Simulation von Klimaschwankungen und Bewitterung mit Schadgasen

Die Versuche zur künstlichen Alterung sahen vor, die Aufstrichtafeln kontrollierten Temperatur-Luftfeuchte-Wechseln und einer Schadgas-Atmosphäre auszusetzen. Durch Temperatur-Luftfeuchte-Wechsel sollten klimatische Einflüsse auf die Malschicht simuliert werden. Klimaschwankungen sind als Ursache von Trübungen von Malschicht und Firnis bekannt. Die Aufbewahrung in einer Schwefeldioxidatmosphäre sollte den Eintrag von Säure durch Luftverschmutzung simulieren und klären, ob diese die Farbigkeit des Ultramarins verändern können. Schwefeldioxid entsteht bei der Verbrennung von Braun- und Steinkohle und wurde mit Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert in großen Mengen in die Umwelt abgegeben. Bereits EIBNER sah hierin eine mögliche Ursache für eine Vergrauung von Ultramarin im Außenbereich.⁴⁵³ Erst ab etwa 1980 gelang eine deutliche Senkung des Schwefeldioxidgehalts in der Luft durch die Entschwefelung von Rauchgasen.

6.4.1 Versuchsdurchführung

Die Alterung durch Temperatur- und Luftfeuchtwechsel erfolgte durch die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin. Die Tafeln 1C und 2C wurden für zehn Stunden einer Temperatur von -10 °C bei 80 % relativer Luftfeuchte (r. F.) ausgesetzt. Danach folgte innerhalb von zwei Stunden eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C bei Senkung der relativen Feuchte auf 20 %. Diese Werte wurden wiederum für zehn Stunden gehalten und anschließend innerhalb von zwei Stunden auf die ersten Werte zurückgefahren. Der Zyklus wurde über eine Dauer von vier Wochen ca. 50mal wiederholt.

Die Bewitterung der Aufstrichtafeln mit dem Schadgas Schwefeldioxid erfolgte ebenfalls durch die BAM nach eigenen Standards. Die Tafeln 1D und 2D wurden für zwei Wochen einer Schwefeldioxidkonzentration von 5 ppm ausgesetzt. In der Kammer wurde gleichzeitig ein Temperatur- und Luftfeuchte-Wechsel mit einem täglichen Zyklus von 10 °C bei 80 % r.F. (10 Std.) und 30 °C bei 20 % r.F. (10 Std.) gefahren. An den Wochenenden wurde die SO₂-Zufuhr eingestellt und die Temperatur der Kammer auf -10 °C und 80 % r. F. gesenkt. Eine Kondensation von Wasser auf den Oberflächen war nicht gegeben. Da sich nach den zwei Wochen keine Veränderungen zeigten, wurde die Bewitterung für zwei weitere Wochen bei einer Konzentration von 10 ppm fortgesetzt. Die Menge von 5 ppm entspricht 13313 µg/m³. Diese

⁴⁵³ Vgl. EIBNER 1909, S. 151.

Menge beträgt das mehr als 100fache des heute gültigen Höchstwerts von $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über 24 Stunden.⁴⁵⁴ Durch die sehr hoch gewählte Konzentration sollte lediglich eine qualitative Auswirkung der SO_2 -Konzentration auf die Farbschichten festgestellt werden.

6.4.2 Ergebnisse der Temperatur- und Luftfeuchtewechsel

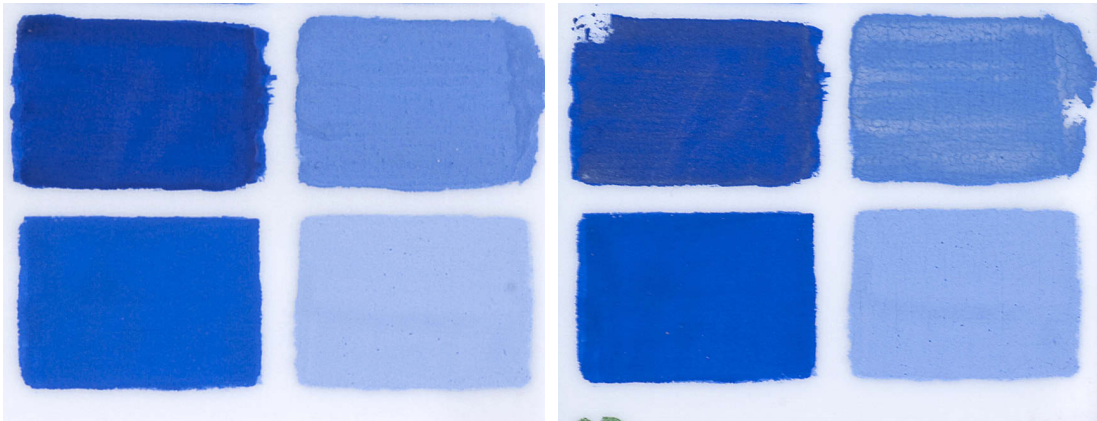
Nach vier Wochen zeigten die mit Vollei gebundenen Aufstriche großflächige Malschichtlockerungen. Die Aufstriche in anderen Bindemitteln waren strukturell nicht geschädigt. In keinem der Aufstriche konnte eine Veränderung der Farbigkeit beobachtet werden. Die Abplatzungen resultierten aus der schlecht haftenden Verbindung des Ei-Aufstrichs zur Teflon-Tafel.

6.4.3 Ergebnisse der Schadgas-Bewitterung

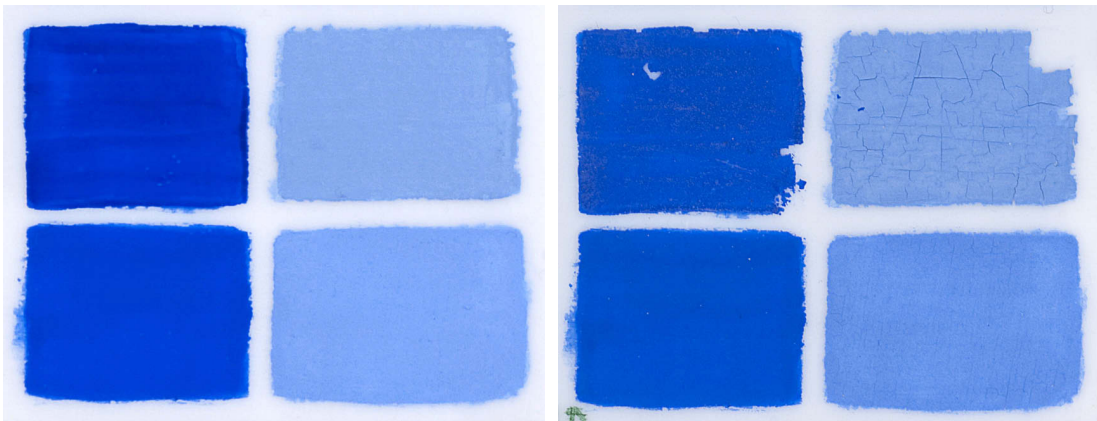
Nach der Schadgas-Bewitterung stellten sich sichtbare Farbveränderungen nur an den mit Vollei gebundenen Ultramarinaufstrichen ein. Die Malschichten erscheinen teilweise trüb und weißlich verfärbt. Die Aufhellungen sind in den durch Pinselduktus erzeugten pastosen Stellen besonders deutlich ausgeprägt (Abb. 37, 38).

In Abbildung 39 sind die Spektren der Farbmessung von Ultramarin in Leim und Vollei vor und nach der Schwefeldioxid-Bewitterung dargestellt. Während sich die Reflexion der Leimaufstriche nur minimal veränderte, zeigen die Volleiaufstriche nach der Maßnahme eine insgesamt höhere Reflexion. Alle weiteren Aufstriche blieben unverändert. Die Aufstriche in lasierenden Bindemitteln zeigten auch keine Veränderung der Transparenz. Es ist daher anzunehmen, dass die Verfärbungen der Volleiaufstriche primär auf das Bindemittel zurückzuführen sind. Der Bleiweißanteil hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Stabilität der Farbigkeit.

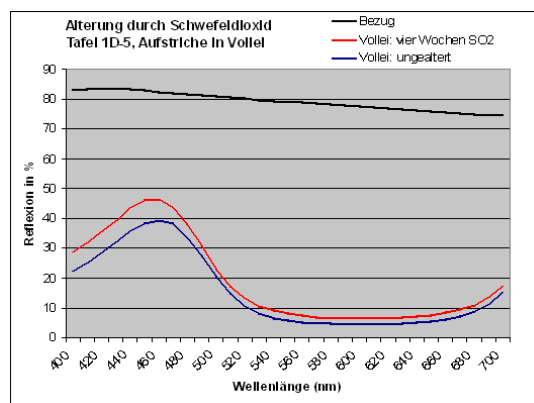
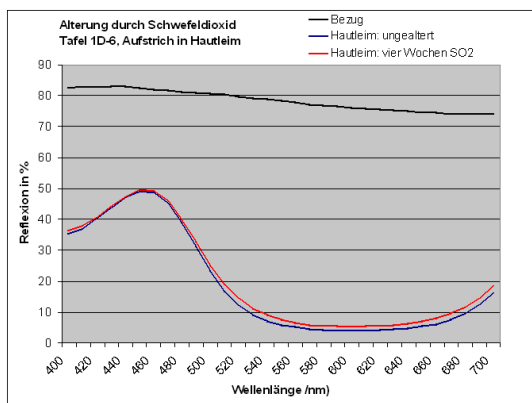
⁴⁵⁴ Nach heutigen EU-Richtlinien darf die Schwefeldioxidkonzentration die Höchstgrenze von $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über 24 Stunden nur dreimal jährlich überschreiten [vgl. Richtlinie 1999/30/EG vom 22. April 1999, <<http://eur-lex.europa.eu>> Stand: Jan 2009].



▲Abbildung 37: Tafel 1D, Aufstriche in Vollei (obere Zeile) und Hautleim (untere Zeile). Links: Vorzustand, rechts: Nach vier Wochen in SO₂-Atmosphäre. In den mit Vollei gebundenen Aufstrichen sind weißliche Verfärbungen der Malschichten zu erkennen. In der Bleiweißausmischung treten die Aufhellungen deutlicher hervor. In den Leimaufstrichen ist keine Veränderung zu beobachten.



▲Abbildung 38: Tafel 2D, Aufstriche in Vollei (obere Zeile) und Hautleim (untere Zeile). Links: Vorzustand, rechts: Nach vier Wochen in SO₂-Atmosphäre. Auch hier sind in den mit Vollei gebundenen Aufstrichen weißliche Verfärbungen der Malschichten zu erkennen. Im Vergleich zu Tafel 1D, Abb. 37, sind die Aufhellungen hier geringer. In den Leimaufstrichen ist keine Veränderung zu beobachten.



▲Abbildung 39: Farbmessungen der Ultramarinaufstriche pur in Leim (links) und Vollei (rechts) vor der Alterung (blaue Kurve) und nach der Alterung durch Schwefeldioxid (rote Kurve). Die Aufhellungen der mit Vollei gebundenen Farbe machen sich im Spektrum durch eine erhöhte Reflexion bemerkbar. Eine Verschiebung des Reflexionsmaximums ist nicht gegeben.

6.5 Mikroskopie der Aufstriche und REM/EDX-Analyse

Die Ultramarinaufstriche der mit Schadgas behandelten Tafeln und ihren natürlich gealterten Referenzen wurden mittels Auflichtmikroskopie und REM/EDX untersucht. Am Beispiel der Aufstriche in gesäuertem Leinölfirnis und Vollei (Tab. 23) sollte festgestellt werden, ob eine Abnahme des Schwefelgehalts in den mit Schwefeldioxid bewitterten Tafeln feststellbar ist.

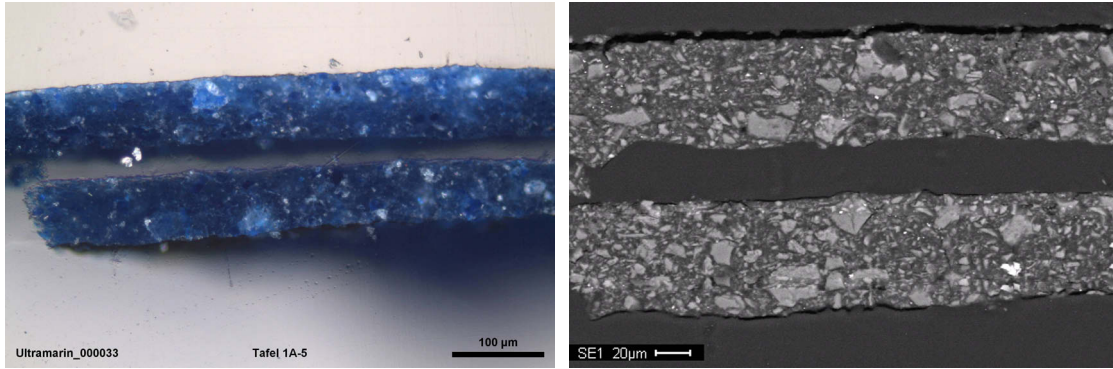
Tabelle 23: Liste der untersuchten Aufstrichtafeln

Probe	Anmerkung
1A-5	Serie 1: Ultramarin geblüht; Variation A: unbehandelte Referenztafel; Feld 5: Aufstrich in Vollei
1D-5	1: Ultramarin geblüht; D: Alterung durch Schadgase; 5: Aufstrich in Vollei
2A-1	2: Ultramarin nicht geblüht; A: unbehandelte Referenztafel; 1: Aufstrich in gesäuertem Leinölfirnis
2D-1	2: Ultramarin nicht geblüht; D: Alterung durch Schadgase; 1: Aufstrich in gesäuertem Leinölfirnis
2A-5	2: Ultramarin nicht geblüht; A: unbehandelte Referenztafel; 5: Aufstrich in Vollei
2D-5	2: Ultramarin nicht geblüht; D: Alterung durch Schadgase; 5: Aufstrich in Vollei

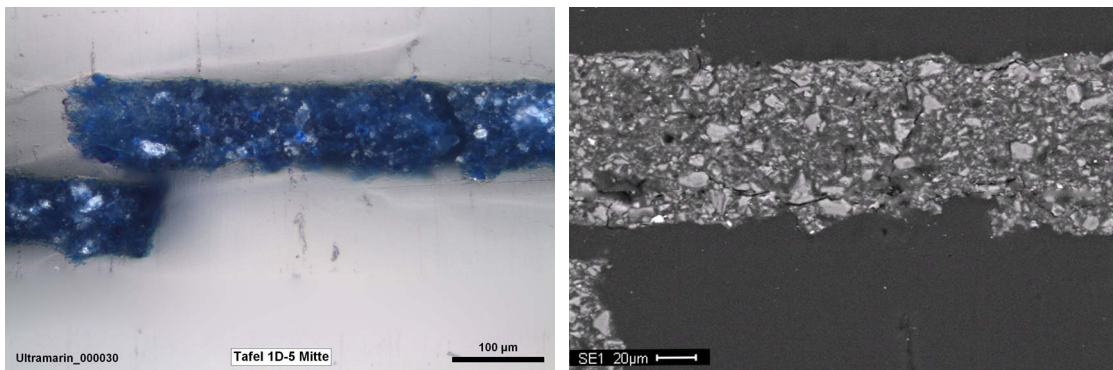
6.5.1 Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen

Nur die mit Ei gebundenen Aufstriche zeigten nach der Bewitterung in Schwefeldioxid-atmosphäre Aufhellungen der Malschichten. Die Aufstriche mit dem theoretisch reaktivsten Bindemittel, dem gesäuerten Leinölfirnis, wiesen dagegen keine sichtbaren Farbveränderungen auf. Von den Aufstrichen wurden Querschliffe angefertigt und mikroskopisch untersucht.

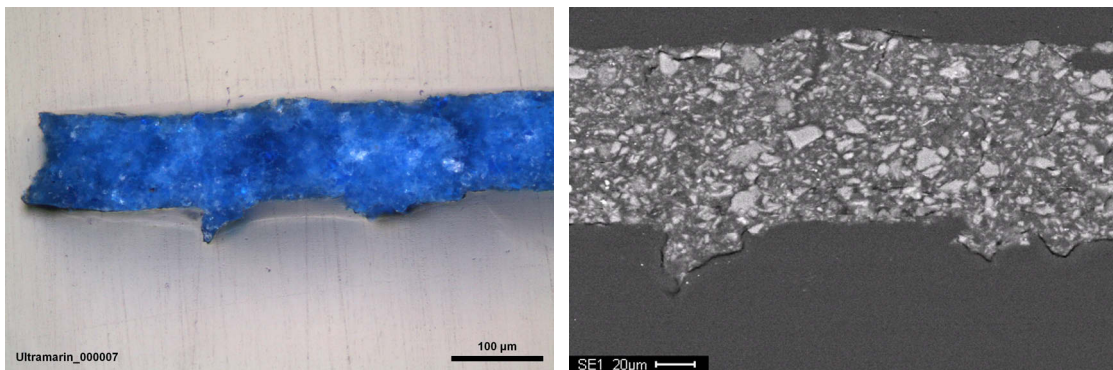
Die in den Volleiaufstrichen sichtbaren Aufhellungen konnten in den Querschliffen nicht nachvollzogen werden. Zwar zeichnet sich eine Trennung zwischen Einbettmittel und Querschliff ab, eine Mikrorissbildung im Bindemittel oder an den Grenzflächen von Pigment zu Bindemittel kann nicht beobachtet werden. Eine Farbveränderung der Pigmentpartikel selbst ist auch nicht in den oberflächennahen Bereichen der rund 100 µm dicken Malschichten gegeben. Somit kann eine Einwirkung des sauer reagierenden Schadgases auf diese Pigmentkörner ausgeschlossen werden. Wie auch in der Aufsicht ist lediglich ein farbiger Unterschied zwischen geblühtem und nicht geblühtem Lapislazuli sichtbar (Abb. 40-42).



▲ Abbildung 40: Tafel 1A-5, Ultramarin geblüht in Vollei, ungealterte Referenztafel. VIS und BSE-Aufnahme.



▲ Abbildung 41: Tafel 1D-5, Ultramarin geblüht in Vollei nach Bewitterung in Schwefeldioxidatmosphäre, VIS und BSE-Aufnahme. Die im Aufstrich sichtbare Aufhellung kann im Querschnitt nicht nachvollzogen werden. Es sind weder entfärbte Partikel noch Risse in der Malschicht erkennbar.



▲ Abbildung 42: Tafel 2D-5, Ultramarin nicht geblüht in Vollei, nach Bewitterung in Schwefeldioxidatmosphäre, VIS und BSE-Aufnahme. Auch hier kann die im Aufstrich sichtbare Aufhellung im Querschnitt nicht nachvollzogen werden. Es sind weder entfärbte Partikel noch Risse in der Malschicht erkennbar.

6.5.2 Ergebnisse der EDX-Untersuchung

Von jedem Querschliff wurden mindestens sechs lasurhaltige Partikel durch REM-EDX Punktmessung erfasst. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 24–29 dargestellt.

Tabelle 24: Aufstrich 1A-5, Ultramarin gebrannt in Vollei, Referenz, Spot-Messungen

Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At%)	Mg (At%)	Al (At%)	Si (At%)	S (At%)	Cl (At%)	K (At%)	Ca (At%)	Si/S
g	blau	8,00	12,95	0,00	14,65	15,92	5,82	0,32	0,67	1,56	2,74
h	blau	3,00	14,98	0,53	16,17	19,02	2,21	4,87	0,75	1,75	8,61
j	blau	7,00	12,20	0,14	14,76	15,50	5,72	0,29	0,41	2,36	2,71
l	blau	5,00	12,03	0,20	14,14	15,96	6,43	0,36	0,70	1,40	2,48
n	blau	5,00	11,82	0,32	14,18	16,30	5,56	0,58	0,52	1,68	2,93
o	blau	8,00	12,63	0,09	14,84	16,01	7,16	0,31	0,45	1,92	2,24
Mittelwert:			12,77	0,21	14,79	16,45	5,48	1,12	0,58	1,78	3,62
Standardabw.:			$\pm 1,16$	$\pm 0,19$	$\pm 0,74$	$\pm 1,28$	$\pm 1,71$	$\pm 1,84$	$\pm 0,14$	$\pm 0,33$	$\pm 2,46$

In Messung 1A-5-h liegen die Werte für Chlor, Silicium, Natrium und Aluminium außerhalb der Standardabweichung (Tab. 24). Die sehr stark erhöhten Chlorgehalte implizieren das Vorhandensein von Sodalith.

Tabelle 25: Aufstrich 1D-5, Ultramarin gebrannt in Vollei, Schadgas, Spot-Messungen

Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At%)	Mg (At%)	Al (At%)	Si (At%)	S (At%)	Cl (At%)	K (At%)	Ca (At%)	Si/S
d	blau	5,00	13,47	0,28	14,06	14,88	5,43	0,33	0,55	1,54	2,74
e	blau	3,00	8,40	5,80	11,02	16,45	3,94	0,33	1,91	1,17	4,18
h	blau	3,00	11,59	0,80	12,08	17,28	4,24	0,78	1,52	1,65	4,08
j	blau	5,00	12,69	0,16	14,75	15,39	4,06	0,34	0,65	1,69	3,79
l	blau	5,00	13,49	0,22	14,06	15,40	6,85	0,37	0,50	2,00	2,25
m	blau	4,00	13,63	0,72	12,82	15,40	4,60	0,41	1,10	1,44	3,35
Mittelwert:			12,21	1,33	13,13	15,80	4,85	0,43	1,04	1,58	3,40
Standardabw.:			$\pm 2,02$	$\pm 2,21$	$\pm 1,41$	$\pm 0,89$	$\pm 1,12$	$\pm 0,18$	$\pm 0,58$	$\pm 0,28$	$\pm 0,77$

In Messung 1D-5-e sind signifikant hohe Magnesiumgehalte vorhanden (Tab. 25). Auch der Kaliumgehalt ist erhöht, die Werte für Natrium und Aluminium liegen unter dem Durchschnitt. Dies spricht für eine Verwachsung mit einem Magnesium- oder Magnesium-Kalium-Silicat.

Tabelle 26: Aufstrich 2A-1, Ultramarin ungebrannt in gesäuertem Leinölfirnis, Referenz, Spot-Messungen

Nr.	Farbe	Größe (μm)	Na (At%)	Mg (At%)	Al (At%)	Si (At%)	S (At%)	Cl (At%)	K (At%)	Ca (At%)	Si/S
d	blau	10,0	12,32	0,08	14,40	15,12	5,48	0,46	0,73	1,72	2,76
e	blau	6,00	12,00	0,22	14,77	15,21	6,22	0,34	0,67	2,12	2,45
f	blau	3,00	9,89	0,38	15,95	19,09	7,44	0,49	0,87	5,89	2,57
g	blau	5,00	13,47	0,07	13,85	15,02	5,71	0,40	0,31	1,23	2,63
j	blau	3,00	10,32	0,72	12,14	17,09	4,24	0,26	0,64	2,08	4,03
k	blau	2,00	10,74	0,41	13,49	15,39	4,10	0,43	0,69	3,27	3,75
l	blau	3,00	11,41	0,33	15,55	17,45	7,44	0,39	0,94	1,85	2,35
Mittelwert:			11,45	0,32	14,31	16,34	5,80	0,40	0,69	2,59	2,93
Standardabw.:			$\pm 1,25$	$\pm 0,22$	$\pm 1,29$	$\pm 1,57$	$\pm 1,35$	$\pm 0,08$	$\pm 0,20$	$\pm 1,58$	$\pm 0,67$

Die Gehalte für Natrium, Silicium und Calcium weichen in Messung 2A-1-f überdurchschnittlich stark von ihren Mittelwerten ab (Tab. 26). Hier liegt sehr wahrscheinlich eine Verwachsung mit einem Calciumsilicat vor.

Tabelle 27: Aufstrich 2D-1, Ultramarin ungebrannt in gesäuertem Leinölfirnis, Schadgas, Spot-Messungen

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
e	blau	8,00	12,34	0,11	14,14	14,92	6,08	0,49	0,74	1,55	2,45
f	blau	5,00	12,37	0,25	16,12	19,17	7,10	0,43	0,82	1,94	2,70
g	blau	5,00	12,82	0,18	14,07	15,51	4,67	0,37	0,47	1,48	3,32
i	blau	6,00	11,72	0,14	14,35	15,40	6,06	0,44	0,75	2,69	2,54
j	blau	8,00	12,61	0,19	14,66	15,75	5,73	0,29	0,71	1,59	2,75
l	blau	5,00	15,62	0,16	15,79	17,30	3,52	3,05	0,44	0,75	4,92
n	blau	3,00	11,85	0,24	13,84	15,60	5,62	0,29	0,70	1,94	2,78
o	blau	5,00	13,51	0,19	13,92	14,90	6,19	0,38	0,82	1,52	2,41
Mittelwert:			12,86	0,18	14,61	16,07	5,62	0,72	0,68	1,68	2,98
Standardabw.:			± 1,25	± 0,05	± 0,87	± 1,46	± 1,09	± 0,95	± 0,15	± 0,55	± 0,83

Messung 2D-1-l zeigt hohe Chlor- und Natriumgehalte, der Gehalt für Calcium ist auffallend niedrig (Tab. 27). Der Chlorgehalt spricht für eine Anwesenheit von Sodalith.

Tabelle 28: Aufstrich 2A-5, Ultramarin ungebrannt in Vollei, Referenz, Spot-Messungen

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
d	blau	2,00	10,55	0,47	13,97	18,15	5,59	0,42	1,06	1,64	3,25
e	blau	3,00	10,41	0,92	14,15	17,82	5,63	0,46	1,28	2,13	3,17
f	blau	3,00	10,20	0,41	16,46	19,87	9,54	0,59	1,45	3,60	2,08
i	blau	5,00	12,87	0,18	14,99	16,35	3,82	1,93	0,39	1,14	4,28
j	blau	5,00	13,31	0,16	14,00	15,25	5,84	0,44	0,79	1,41	2,61
m	blau	4,00	12,57	0,29	14,38	16,67	5,98	0,43	0,97	1,69	2,79
Mittelwert:			11,65	0,41	14,66	17,35	6,07	0,71	0,99	1,94	3,03
Standardabw.:			± 1,41	± 0,28	± 0,96	± 1,62	± 1,88	± 0,60	± 0,37	± 0,88	± 0,74

Bei Messung 2A-5-f ist besonders der stark erhöhte Schwefelgehalt hervorzuheben (Tab. 28). Möglicherweise ist diese Messung durch Pyrit verunreinigt.

Tabelle 29: Aufstrich 2D-5, Ultramarin ungebrannt in Vollei, Schadgas, Spot-Messungen

Nr.	Farbe	Größe (µm)	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
d	blau	6,00	11,85	0,29	14,42	15,44	6,22	0,45	0,65	1,69	2,48
e	blau	8,00	13,31	0,37	14,35	14,87	5,35	1,01	0,82	1,47	2,78
f	blau	3,00	11,46	0,52	13,92	16,46	5,71	0,60	0,65	1,18	2,88
j	blau	10,0	12,11	0,29	14,44	15,63	7,83	0,26	0,43	1,78	2,00
m	blau	3,00	9,79	0,91	13,09	16,43	4,94	0,67	0,96	1,93	3,33
n	blau	5,00	11,66	0,41	14,10	16,21	5,10	0,40	0,87	1,46	3,18
q	blau	5,00	10,57	0,26	14,97	16,12	6,58	0,36	1,03	1,97	2,45
Mittelwert:			11,54	0,44	14,18	15,88	5,96	0,54	0,77	1,64	2,73
Standardabw.:			± 1,12	± 0,23	± 0,58	± 0,59	± 1,01	± 0,25	± 0,21	± 0,29	± 0,46

Messung 2D-5-e zeigt einen geringfügig erhöhten Chlorgehalt, 2D-5-m besitzt einen niedrigen Natrium- und leicht erhöhten Magnesiumgehalt (Tab. 29). Der absolute Schwefelgehalt und das Si/S-Verhältnis sind trotz Schadgas-Bewitterung normal.

In den Querschliffen der Aufstrichtafeln sind keine farblosen Minerale mit der chemischen Zusammensetzung von Lasurit vorhanden. Die lasurithaltigen Partikel entsprechen weitgehend der chemischen Normalformel. In vier Fällen deuten hohe Chlorgehalte auf eine Verwachsung des Lasurits mit Sodalith, in einem Fall spricht ein hoher Magnesiumgehalt für die Verwachsung mit Diopsid. Erhöhte Kaliumgehalte sind in zwei Messungen festzustellen. In drei Partikeln sind die Siliciumgehalte überdurchschnittlich stark erhöht. Damit sind vergleichbare Abweichungen wie in den Ultramarinpigmenten der Gemäldequerschliffe gegeben. Insgesamt wurden in den Aufstrichtafeln aber weniger farblose Begleitminerale und auch keine farblosen Partikel mit lasuritartiger Konstitution detektiert. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Tafeln und aller Einzelwerte sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Arithmetische Mittel und Standardabweichungen der lasurithaltigen Partikel aus den Aufstrichtafeln (Spot-Messungen).

Tafel	Na (At %)	Mg (At %)	Al (At %)	Si (At %)	S (At %)	Cl (At %)	K (At %)	Ca (At %)	Si/S
1A-5	12,77 ± 1,16	0,21 ± 0,19	14,79 ± 0,74	16,45 ± 1,28	5,48 ± 1,71	1,12 ± 1,84	0,58 ± 0,14	1,78 ± 0,33	3,62 ± 2,46
1D-5	12,21 ± 2,02	1,33 ± 2,21	13,13 ± 1,41	15,80 ± 0,89	4,85 ± 1,12	0,43 ± 0,18	1,04 ± 0,58	1,58 ± 0,28	3,40 ± 0,77
2A-1	11,45 ± 1,25	0,32 ± 0,22	14,31 ± 1,29	16,34 ± 1,57	5,80 ± 1,35	0,40 ± 0,08	0,69 ± 0,20	2,59 ± 1,58	2,93 ± 0,67
2D-1	12,86 ± 1,25	0,18 ± 0,05	14,61 ± 0,87	16,07 ± 1,46	5,62 ± 1,09	0,72 ± 0,95	0,68 ± 0,15	1,68 ± 0,55	2,98 ± 0,83
2A-5	11,65 ± 1,41	0,41 ± 0,28	14,66 ± 0,96	17,35 ± 1,62	6,07 ± 1,88	0,71 ± 0,60	0,99 ± 0,37	1,94 ± 0,88	3,03 ± 0,74
2D-5	11,54 ± 1,12	0,44 ± 0,23	14,18 ± 0,58	15,88 ± 0,59	5,96 ± 1,01	0,54 ± 0,25	0,77 ± 0,21	1,64 ± 0,29	2,73 ± 0,46
MW (aller Einzelwerte)	12,09	0,46	14,30	16,29	5,64	0,65	0,78	1,87	3,09
Standardabw.	± 1,42	± 0,89	± 1,09	± 1,31	± 1,34	± 0,84	± 0,33	± 0,84	± 1,11
Median	12,16	0,27	14,27	15,94	5,71	0,42	0,72	1,69	2,75
Max.	15,62	5,80	16,46	19,87	9,54	4,87	1,91	5,89	8,61
Min.	8,40	0,00	11,02	14,87	2,21	0,26	0,31	0,75	2,00

Der absolute Schwefelgehalt aller Lasuritpartikel in den Aufstrichtafeln schwankt zwischen 4,06 und 9,5 At% um einen Mittelwert von 5,8 At%. Er liegt damit deutlich über dem Idealwert von 4,35 At%. Das durchschnittliche Silicium-Schwefel-Verhältnis aller Partikel beträgt 3,09 und trifft den Idealwert von 3 äußerst genau. Die Einzelwerte schwanken von 2,00–8,61 um den Mittelwert, wobei der Maximalwert einen Ausreißer darstellt – der zweithöchste Wert beträgt nur 4,28.

Die Querschliffe der Aufstrichtafeln zeigten nach der Bewitterung durch Schwefeldioxid keine farbliche oder strukturelle Veränderung. Die in den Querschliffen der Gemälde entdeckten Risse

im Pigment-Bindemittel-Gefüge konnten in keinem der Aufstrich beobachtet werden. Auch sind beim Vergleich der absoluten Schwefelgehalte oder Si/S-Verhältnisse keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Die durch Schadgas gealterten Proben (Variation D) weisen im Vergleich zu den unter Normalbedingungen aufbewahrten Tafeln (Variation A) sowohl minimal höhere, als auch niedrigere Silicium-Schwefel-Verhältnisse auf.

Obwohl die Aufstriche in Vollei eine sichtbare Vergrauung der Oberfläche besitzen, zeigten Punktmessungen von Partikeln an der Oberfläche keine Abweichungen vom Idealwert. Die Farbveränderung des mit Ei gebundenen Ultramarins kann somit nicht auf sinkende Schwefelgehalte zurückgeführt werden. Auch ein Vergleich von Frame-Messungen aus dem oberen Drittel mit dem unteren Drittel der Malschichten zeigte keine signifikanten Veränderungen im Schwefelgehalt.

Ein Unterschied zeichnet sich jedoch beim Vergleich von gebranntem und ungebranntem Ultramarin ab. Die Aufstriche mit gebranntem Ultramarin weisen Si/S-Verhältnisse von durchschnittlich 3,50 auf. Die mit ungebranntem Ultramarin ausgeführten Aufstriche zeigen im Durchschnitt ein Verhältnis von 2,92. Ob das höhere Verhältnis auf die Erhitzung des Lapislazulis zurückzuführen ist, kann aufgrund der wenigen Beispiele nicht postuliert werden.

7 Raman-Spektroskopie von Ultramarin

Mittels Raman-Spektroskopie lassen sich die Chromophore des Ultramarins im Spektrum darstellen. Hierdurch sollte geklärt werden, ob die Farbveränderung mit einer Veränderung der Intensität oder Veränderung des relativen Verhältnisses der Chromophore einhergeht. Gemessen wurden blaue und entfärbte Partikel mit lasuritartiger Konstitution in ultramarinhaltigen Farbschichten ausgesuchter Gemälde (Tab. 31). Diese Partikel waren bereits mit REM-EDX untersucht, dieselben Messstellen wurden auch für die Raman-Spektroskopie ausgewählt. Als Referenzmaterialien dienten Ultramarinpigmente aus der eigenen Herstellung, dem Fachhandel sowie Lapislazuli-Mineralstufen aus Afghanistan und der Baikalsee-Region (Tab. 32).

Ferner erfolgte eine Untersuchung unterschiedlich gealterter Ultramarinaufstriche (Tab. 32). Die Tafeln der Serie D, welche vier Wochen in einer Klimakammer bei wechselnder relativer Luftfeuchte und erhöhter Schwefeldioxidkonzentration gelagert wurden, sind in den mit Volleigebundenen Aufstrichen vergraut. Die Tafeln der Serie A wurden unter normalen Umweltbedingungen aufbewahrt und dienen als Referenz.

Eine gesonderte Messreihe diente der Bestimmung des relativen Schwefelradikalverhältnisses von unterschiedlich stark erhitztem Ultramarin (Proben LL100–LL800). Hierfür wurde pulverisierter Lapislazuli aus Afghanistan für jeweils eine Stunde im Muffelofen auf Temperaturstufen von 100–800 °C erhitzt und anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt. Probe LL800b wurde nicht in kaltem Wasser abgeschreckt, sondern kühlte im geschlossenen Ofen langsam aus. Das Glühen von Lapislazuli wird in der Literatur beschrieben und bewirkt eine Zermürbung des harten Gesteins.⁴⁵⁵ Durch die Versuchsreihe sollte der Einfluss der Temperatur auf das Schwefelradikalverhältnis ermittelt werden.

Tabelle 31: Verzeichnis der Querschliffproben für die ramanspektroskopische Untersuchung

Gemälde	QS- Nr.	Messstellen REM/EDX	Bezeichnung der Messstellen
Flämisch	N-36	N36-d; N36-f; N36-g*	Flämisch-bl.; Flämisch-d; Flämisch-f; Fläm.-g
Johann Heiss	N-37	N37-i; N37-l; N37-m; N37-n	Heiss-i; Heiss-l; Heiss-m; Heiss-n
Gabriel Metsu	M-88	M88-h; M88-i; M88-j; M88-o	Metsu-h; Metsu-i; Metsu-j; Metsu-o
Adrian van der Werff	M-89	M89-i; M89-lj; M89-n; M89-p; M89-r	Werff-i; Werff-lj; Werff-n; Werff-p; Werff-r
De Boulogne	M-96	M96	DeBoulogne-1; DeBoulogne-2; DeBoulogne-3

*Farblose Partikel sind grau hinterlegt.

⁴⁵⁵ Das Gestein Lapislazuli besitzt eine Mohshärte von 6 und lässt sich mittels Hammer und Mörser nur mühsam zerkleinern. Durch Glühen (Rotglut ab ca. 700°C) und Abschrecken in kaltem Wasser zerspringt der Stein und kann danach deutlich leichter weiter verarbeitet werden.

Tabelle 32: Verzeichnis der Referenzproben und Aufstrichtafeln

Probe	Anmerkung	Herkunft, Bezugsquelle
P1	Aus Lapislazuli hergestelltes Pigment, nicht gegläht, geschlämmt	Afghanistan (Mineralienmesse München, 2005)
P2	Aus Lapislazuli hergestelltes Pigment, gegläht, geschlämmt	Afghanistan (Mineralienmesse München, 2005)
P4	Aus Lapislazuli hergestelltes Pigment, gegläht, in Pastille geknetet, in Lauge ausgewaschen	Afghanistan (Mineralienmesse München, 2005)
P5	Aus Lapislazuli hergestelltes Pigment, nicht gegläht, in Pastille geknetet, in Lauge ausgewaschen	Afghanistan (Mineralienmesse München, 2005)
P6	Aus Lapislazuli hergestelltes Pigment, nicht gegläht	Afghanistan (Kremer Pigmente, Aichstätten)
LL-Afghanistan	Lapislazuli Mineralstufe, hohe Qualität	Afghanistan (TUM Mineraliensammlung)
LL-Baikalsee	Lapislazuli Mineralstufe, hohe Qualität	Russland (TUM Mineraliensammlung)
LL-Chile	Aus Lapislazuli hergestelltes Pigment	Chile (Kremer Pigmente, Aichstätten)
1A-5	Ultramarin 1: gegläht; Tafel A: unbehandelte Referenztafel; Feld 5: Aufstrich in Vollei	wie P4
1D-5	Ultramarin 1: gegläht; Tafel D: künstliche Alterung durch Schadgase; Feld 5: Aufstrich in Vollei	wie P4
2A-5	Ultramarin 2: nicht gegläht; Tafel A: unbehandelte Referenztafel; Feld 5: Aufstrich in Vollei	wie P5
2D-5	Ultramarin 2: nicht gegläht; Tafel D: künstliche Alterung durch Schadgase; Feld 5: Aufstrich in Vollei	wie P5

7.1 Qualitative Auswertung der Raman-Spektren

In Tabelle 34 sind die Bandenlagen aller untersuchten Proben aufgelistet. Die Messungen der Pigmentpartikel in den Querschliffen ergaben überwiegend gut auswertbare Spektren. Lediglich der Querschliff aus dem Gemälde von De Boulogne lieferte keine verwertbaren Ergebnisse. Trotz 15-minütigen Bleichens konnte hier nur Fluoreszenzstrahlung detektiert werden.

Abbildung 43 zeigt das Raman-Spektrum eines blauen Partikels aus dem Gemälde von Adrian van der Werff. Anhand der Lage der Banden und ihrer relativen Intensität kann eine qualitative Bestimmung der molekularen Bestandteile des Partikels durch den Vergleich mit Referenzspektren erfolgen.

Die Bande des S_3^- -Ions zeigt die höchste Extinktion bei einer Raman-Shift von 546 cm^{-1} , die Bande des S_2^- -Ions liegt bei 584 cm^{-1} als Schulter an der S_3^- -Bande.⁴⁵⁶ Beide Banden sind auf symmetrische Streckerschwingung (ν_1) der Molekülbindungen zurückzuführen. Aufgrund harmonischer Schwingung bildet das S_3^- -Ion weitere Banden bei $1093, 1648, 2182, 2727$ und 3278 cm^{-1} . Von den harmonischen Schwingungen des S_2^- -Ions, welche theoretisch bei $1168, 1747$ und 2320 cm^{-1} liegen, ist hier lediglich die schwache Bande bei 1180 cm^{-1} sichtbar. Hinzu kommen weitere schwache Banden bei $257, 803, 1351$ und 1898 cm^{-1} , welche durch Deformationsschwingung (ν_2) des S_3^- -Ions verursacht werden. Die vier Banden bei $344, 673, 991, 1120\text{ cm}^{-1}$ können dem Lasurit nicht zugeordnet werden. Das Raman-Spektrum eines grauen

⁴⁵⁶ Raman-Referenzspektren für Lasurit: HOLZER et al. 1969, S. 16; CLARK/FRANKS 1975, S. 71; LEDE et al. 2007, S. 1465.

Partikels aus dem Gemälde von Gabriel Metsu zeigte ein vergleichbares Ergebnis (Abb. 44). Die Banden sind hier gegenüber den theoretischen Werten um plus acht Wellenzahlen verschoben, eine Zuordnung ist aber anhand der relativen Lage möglich. Nicht zum Lasurit gehörig sind die schwachen Banden bei 361, 681 und 987 cm^{-1} .

Auch in allen weiteren Messungen wurde Lasurit anhand der aussagekräftigen Banden bei 548, 586, 1096 und 1641 cm^{-1} als Hauptkomponente eindeutig identifiziert (Tab. 34).⁴⁵⁷ Die Anzahl der detektierten Banden schwankt, da solche mit schwacher Intensität bei erhöhter Fluoreszenz vom Untergrund geschluckt werden. In den rechten Spalten der Tabelle finden sich die Positionen der nicht zum Lasurit gehörigen Banden. Diese zeigen im Vergleich zu den resonanten Banden des Lasurits durchweg sehr schwache Intensitäten. Die Bandenlagen können aufgrund der permanenten Dekalibrierung des Detektors um bis zu ± 10 Wellenzahlen abweichen.

In Anbetracht der Inhomogenität des Gesteins Lapislazuli sind neben Lasurit weitere Minerale zu erwarten.⁴⁵⁸ Einige der ultramarinhaltigen Farbschichten enthalten zudem Bleiweiß oder Kreide. Tabelle 33 listet die bekannten Begleitminerale und mögliche Pigmente mit ihren Bandenlagen im Raman-Spektrum auf. Die Einordnung der Banden in die fünf Intensitätsstufen (*very strong*, *strong*, *medium*, *weak* und *very weak*) richtet sich prozentual nach der jeweils höchsten Intensität eines Spektrums.

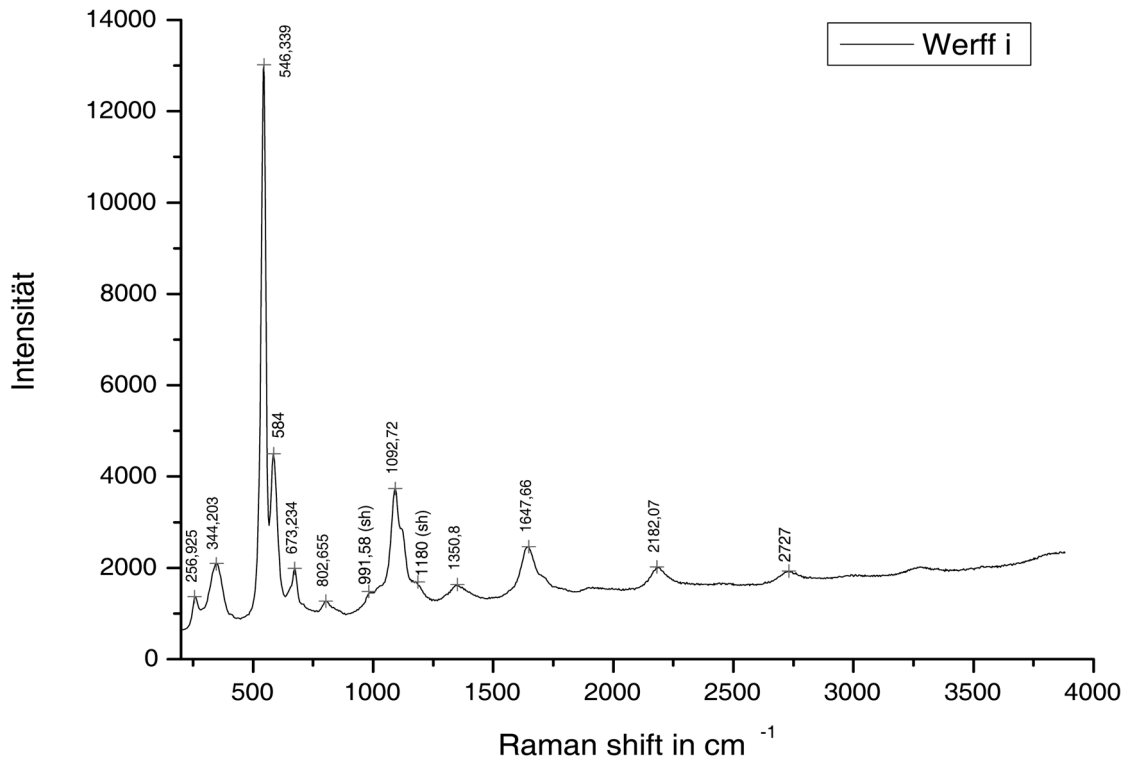
Tabelle 33: Bandenlagen der potentiellen Mischpigmente und Begleitminerale von Lapislazuli.⁴⁵⁹

Mineral	very strong (vs) (100–75 %)	strong (s) (75–50 %)	medium (m) (50–25 %)	weak (w) (25–10 %)	very weak (vw) (<10%)
Lasurit	548	—	1096	586; 1641	259; 807; 1355; 1747 1899; 2187; 2320; 2730; 3270
Calcit	1084	—	—	289; 710	153
Pyrit	377	340	—	—	428
Sodalith	463	—	986	264	192; 166; 294
Nosean	983	434	—	—	619
Haüyne	988	—	440; 545	1087	—
Afghanit	540; 990	—	450	576; 1088	264; 767; 896
Wollastonit	970	635;	423; 830	—	—
Diopsid	665; 1012	—	140; 323; 393;	853; 1045; 1087	766
Phlogopit	680; 193	—	353	280; 549	—
Forsterite	825	856	—	920; 960	—
Humit	862	785; 832, 847	967	755; 807; 933	210; 261; 289; 485, 540, 590
Indigo	1572	1584	253; 546; 599; 1310;	98; 136; 236; 265; 277; 311; 676; 758; 1015; 1226; 1248; 1363; 1461; 1483; 1626; 1701	172; 181; 320; 468; 862; 871; 1149; 1191;
Bleiweiß	1051; 1055	—	—	—	667; 687; 829

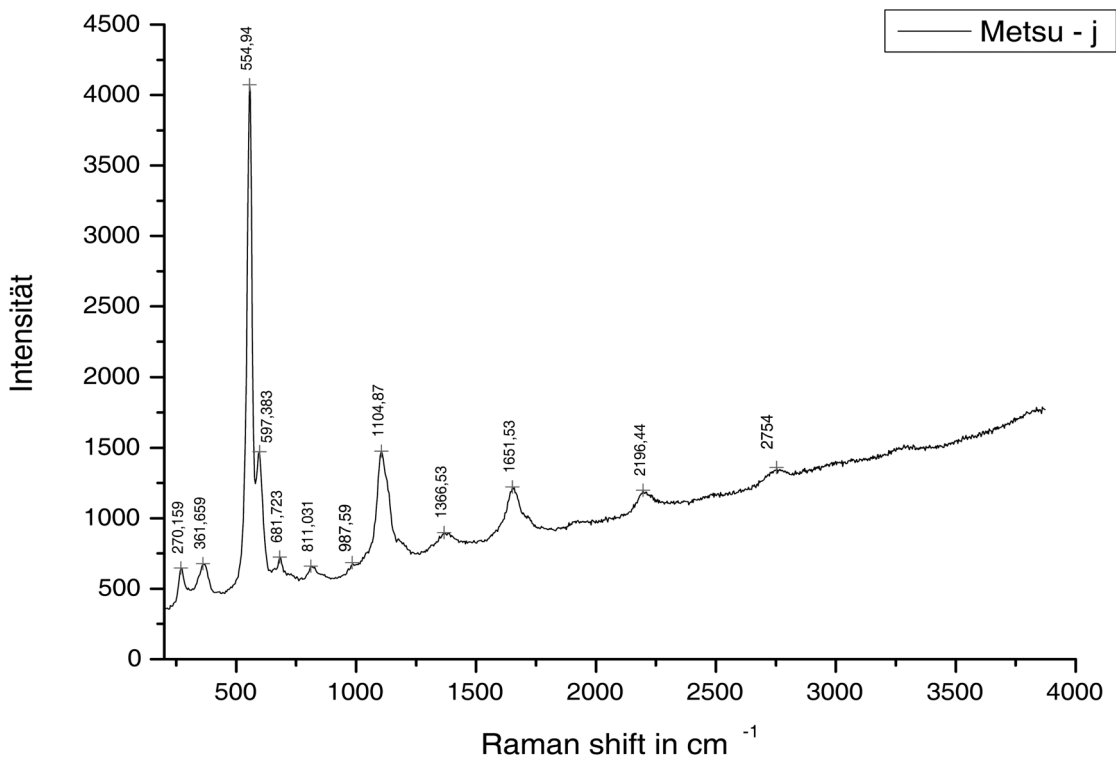
⁴⁵⁷ Die Spektren aller gemessenen Proben sind dem Anhang beigegeben.

⁴⁵⁸ Ausführliche Angaben und Quellen zu den Begleitmineralen von Lapislazuli s. Kap. 2.

⁴⁵⁹ Referenzspektren Lasurit vgl. CLARK/FRANKS 1975, S. 71. Referenzspektren Bleiweiß und Indigo vgl. BURGIO/CLARK 2001. Referenzspektren Pyrit vgl. MULLET et al. 2007, S. 3259. Referenzspektren anderer Mineralien siehe.: DOWNS, R. T., *The RRUFF Project* 2006 <<http://rruff.info>>.



▲ Abbildung 43: Raman-Spektrum Ultramarin, Adrian van der Werff, Querschliiff M89, Messung -i. Anhand der Bandenlagen bei 256, 546, 584, 803, 1093, 1351, 1647 2182 und 2727 cm^{-1} und ihrer relativen Intensität lässt sich Lasurit identifizieren. Anregungsfrequenz 488 nm, Leistung $19,09 \text{ W mm}^{-2}$, 500x Vergrößerung.



▲ Abbildung 44: Raman-Spektrum Ultramarin, Querschliiff Metsu_624, Messung -j. Anhand der Bandenlagen bei 270, 554, 597, 811, 1104 1367, 1651 2196 und 2754 cm^{-1} und ihrer relativen Intensität lässt sich Lasurit identifizieren. Anregungsfrequenz 488 nm, Leistung $19,09 \text{ W mm}^{-2}$, 500x Vergrößerung.

Tabelle 34: Bandenlagen von Ultramarin und Lapislazuli nach ramanspektroskopischer Untersuchung.

Shift in cm^{-1}	Lasurit								Andere																
	259 vw: $S_3^- (v_2)$	548 vs: $S_3^- (v_1)$	586 w: $S_2^- (v_1)$	807 vw: $S_3^- (v_1+v_2)$	1096 m: $S_3^- (2v_1)$	1355 vw: $S_3^- (v_1+2v_1)$	1641 w: $S_3^- (3v_1)$	2187 vw: $S_3^- (4v_1)$	2730 vw: $S_3^- (5v_1)$	227 vw	287-300 vw	327-344 vw	352-370 vw	392-397 vw	414 vw	640 w	664-685 vw	972 m	979-995 vw	1003-1016 vw	1020-1029 vw	1052 vw	1444 vw	1506 vw	3833-3842 m
Fläm.bl.	261	546	588	806	1092	1350	1643	2185									681	991							
Fläm.-d		546	584	810	1092	1350	1643	2199		287		352					673	987							
Fläm.-f	256	546	585	798	1092	1366	1643			291	339						677	991							
Fläm.-g	257	546	585	802	1092	1354	1636	2182		287	344						677								
Heiss-i		555	597		1100		1647	2203									685	999							
Heiss-l	265	550	597		1100	1378	1640											987							
Heiss-m	270	555	593		1100	1382	1632					357					681								
Heiss-n		551	597		1096		1643										681	999							
Metsu-h		559	597		1104		1643			300															
Metsu-i	270	559	597	811	1104	1370	1613	2192				357					685								
Metsu-j	270	559	597	811	1104	1366	1651	2196				361					681	987							
Metsu-o	274	559	602	811	1104	1370	1651	2207				370					685		1007						
Werff-i	256	546	584	802	1092	1350	1647	2182	2727		344						673	991		1120					
Werff-lj	257	542	584	806	1089	1350	1632	2174	2716		340						673	983							
Werff-n	252	538	580	798	1084	1346	1632	2189	2716		335						669	979							
Werff-p	252	538	580	802	1088	1339	1636	2192	2727			352					669	983							
Werff-r		538	580		1084																				
Boul. 1-3																									
P1-1	256	546	580		1092		1643	2174	2774								673		1016						3839
P1-2	261	546	580		1092		1640	2178									664		1003	1129	1152		1506		3833
P2-1	256	542	580	806	1092		1640	2178			335	352					664		1011						3836
P2-2	256	542	580	802	1088		1643	2178	2780		335						669								3839
P-4-1		546	588		1088																				
P-4-2	261	546	588	798	1088		1643	2178			344						673								3839
P5-1		546	585		1093		1644																		
P6-1	256	546	584	802	1092			2178									673	991	1020						3842
P6-2	261	546	584	802	1092	1346	1643	2178	2734									991	1016						3836
LL-Afgh.	271	551	585	816	1097		1648	2186									674								
LL-Baikal	262	551	585	811	1093		1637	2175		227															
Ul.-Chile	258	547	585		1097						336			414	640		972			1049					
LL100	257	546	580	807	1093	1351	1640	2182									673		1016						
LL200	258	546	581	807	1097		1641	2186	2778				397				670		1016						
LL300	262	547	581	811	1097		1641	2179	2771		327		397				670		1012						
LL400	262	547	585	791	1093		1641	2182			332		392				674		1016						
LL500	258	547	585	803	1093		1644	2186									674								
LL600	258	547	585	807	1093		1644	2190									670		1016						
LL700	262	547	585	811	1093		1648	2190	2774		336		397				670		1016						
LL800	258	547	585	803	1093		1644	2182	2778		332		392				670		1016						
LL800b	258	547	585	807	1093		1644				336		397				674		1016						
2A-5	256	546	584	815	1092						335	361							995						
2D-5	257	546	580	806	1092		1640	2174										992				1444			
1A-5		547	581	811	1097	1347	1644																		
1D-5	266	551	589	811	1093		1641	2172																	

Molekülschwingungen: v_1 = symmetric stretching vibration; v_2 = bending vibration;
 Intensitätsstufen: vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak; vw = very weak

In den Proben Flämisch-d, Metsu-i, -j, -o, Werff-p und P2-1 finden sich Raman-Banden bei durchschnittlich 675 und 358 cm^{-1} . Diese können mit dem Kalium-Magnesium-Silicat Phlogopit in Übereinstimmung gebracht werden, dessen stärkste Banden bei 680 (vs), 193 (vs) und 350 (m) cm^{-1} liegen. Die sehr starke Bande bei 193 cm^{-1} befindet sich außerhalb des gemessenen Bereichs.

Das Calcium-Magnesium-Silicat Diopsid mit den charakteristischen Banden bei 1012 (vs), 665 (vs), 323 (w) und 393 (w) cm^{-1} findet sich vermehrt in den Proben der Brennreihe, welche nicht durch das Knetverfahren gereinigt wurden. Dabei ist eine klare Unterscheidung von Phlogopit und Diopsid nicht immer möglich. Die Banden im Bereich zwischen 300–400 cm^{-1} sind häufig so stark verbreitert, dass kein klares Maximum erkennbar ist und die Diopsid-Linie bei 1012 cm^{-1} ist nur als Schulter der viel stärkeren Lasurit-Bande bei 1093 cm^{-1} wahrnehmbar.

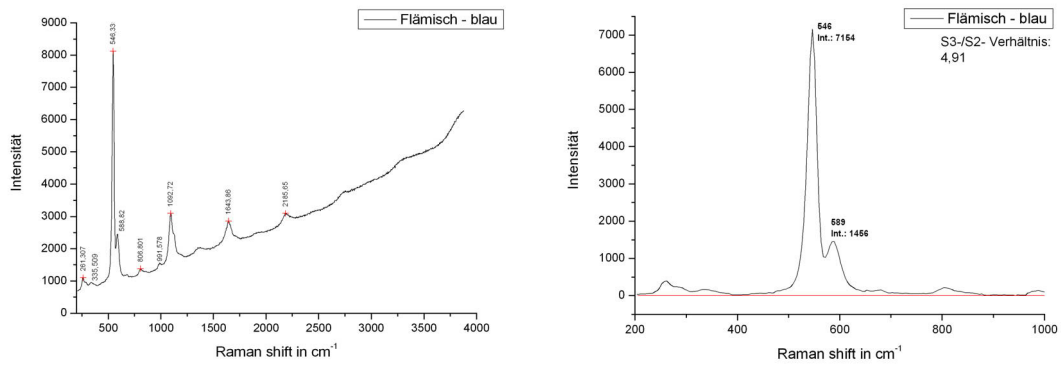
Die häufig auftretende Bande bei 990 cm^{-1} deutet auf die höchste Extinktion der Alumosilicate Nosean (983 cm^{-1}), Häüyn (988 cm^{-1}) oder Afghanit (990 cm^{-1}), wobei Letzteres in Lapislazuli untypisch wäre. Die Minerale können aufgrund fehlender schwächerer oder durch die S_3^- -Bande verdeckter Linien nicht weiter differenziert werden.

Eindeutig ist dagegen das Vorhandensein des Calciumsilicats Wollastonit im Ultramarin aus Chile mit den charakteristischen Banden bei 972 (m), 640 (w) und 414 (w) cm^{-1} .

Die nicht zum Lasurit gehörigen Banden lassen sich aufgrund ihrer relativ geringen Intensität nicht immer eindeutig einer Substanz zuordnen. Erschwerend kommt eine gegenseitige Überlagerung von Banden verschiedener Substanzen hinzu. So ist die Hauptbande von Calcit (1084 cm^{-1}) durch die erste harmonische Schwingung der S_3^- -Bande bei 1093 cm^{-1} verdeckt.

7.2 Auswertung der Peakhöhen-Verhältnisse

Bei einer chemischen Entfärbung von Lasurit muss der Gehalt farbgebender Substanzen sinken. Ein Vergleich des absoluten Anteils der Chromophore von künstlich gealterten Aufstrichen mit ihren Referenzen könnte die Ursachen einer möglichen chemischen Entfärbung klären. Da aber der absolute Gehalt der Chromophore durch die Raman-Spektroskopie nicht quantifiziert werden kann, ist ein direkter Vergleich über die Raman-Intensität nicht möglich. Möglich ist aber der Vergleich ihrer relativen Gehalte. Dabei dient nicht die Intensität der S_3^- - oder S_2^- -Bande als Bezugsgröße sondern das Verhältnis beider Peakhöhen zueinander. Eine chemische Veränderung in den Pigmenten kann folglich nur festgestellt werden, wenn sie nicht beide Chromophore in gleichem Maße betrifft.



▲ **Abbildung 45, links: Raman-Spektrum der Messung Flämisch-blau ohne Basislinienkorrektur. Rechts: Raman-Spektrum derselben Messung nach Basislinienkorrektur von 200–1000 cm^{-1} .**

Die Ermittlung des S_3^-/S_2^- -Verhältnisses erfolgte anhand des Verhältnisses beider Peakhöhen im Spektrum. Für eine Vergleichbarkeit der Spektren wurde eine lineare Basislinienkorrektur mit manuell eingefügten Stützpunkten durchgeführt (Abb. 45).

Tabelle 35: Raman-Messungen von Ultramarin in Querschliffen von Gemälden. S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse, Maxima und Intensitäten. Anregungswellenlänge 488 nm.

Probe	Farbe des Partikels	shift S_3^- (in cm^{-1})	Intensität S_3^-	shift S_2^- (in cm^{-1})	Intensität S_2^-	S_3^-/S_2^- Verhältnis
Flämisch-bl.	blau	546	7154	588	1456	4,91
Flämisch-d	blau	546	4221	584	1113	3,79
Flämisch-f	grau	546	3533	585	823	4,29
Flämisch-g	grau	546	7606	585	1416	5,37
						Ø 4,59
Heiss-i	grau	555	3897	597	684	5,69
Heiss-l	blau	550	3420	597	670	5,10
Heiss-m	grau	555	2603	593	683	3,81
Heiss-n	grau	551	2471	597	402	6,14
						Ø 5,19
Metsu-h	blau	559	3689	597	776	4,75
Metsu-i	blau	559	3429	597	759	4,52
Metsu-j	blau	559	3551	597	928	3,83
Metsu-o	grau	559	3420	602	805	4,25
						Ø 4,34
Werff-i	blau	546	12083	585	3550	3,40
Werff-lj	blau	542	4603	584	1139	4,04
Werff-n	grau	538	5681	580	1300	4,37
Werff-p	grau	538	4674	580	1407	3,32
Werff-r	grau	538	865	580	184	4,68
						Ø 3,96
DeBoulogne 1-3	grau	Fluoreszenz		Fluoreszenz		
					alle	Ø 4,49

Zunächst erfolgte die Bestimmung des S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisses blauer bis farbloser Partikel in den Querschliffproben (Tab. 35). Die S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse schwanken

zwischen den Werten 3,32 und 6,14 bei einem Gesamtdurchschnitt von 4,49. Die Streuung der Verhältnisse ist auch innerhalb einzelner Querschliffe gegeben. Es lässt sich weder für einzelne Querschliffe noch für die gesamte Gruppe ein Bezug zwischen der Farbigkeit und dem Peakhöhen-Verhältnis der Chromophore feststellen.

Für die Untersuchung der Referenzproben (Tab. 36) wurde der messtechnische Aufbau verändert. Das als Streupräparat und Mineralstufe vorliegende Material wurde mit kleinerer mikroskopischer Vergrößerung gemessen. Anhand der aus unterschiedlichen Regionen stammenden und auf unterschiedliche Art vorbehandelten Präparate sollte der Einfluss von Lagerstätte und Präparation abgeleitet werden. Die Peakhöhen-Verhältnisse der Referenzproben schwanken mit Werten zwischen 5,23 und 11,69 über einen deutlich größeren Bereich als die der Querschliffe. Sie teilen sich aber klar in zwei Gruppen: in den Messungen der Streupräparate P2, P4, Ultramarin Chile bewegt sich das Verhältnis sehr dicht um einen Durchschnitt von 5,64 ($\pm 0,4$). Die Verhältnisse der Streupräparate P1, P5, P6 und den beiden Mineralstufen liegen um einen Mittelwert von 10,8 (± 1) fast doppelt so hoch.

Tabelle 36: Raman-Messungen ungebundener Ultramarinpigmente. S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse, Maxima und Intensitäten. Anregungswellenlänge 488 nm.

Probe	Anmerkung	shift S_3^- (in cm^{-1})	Int. S_3^-	shift S_2^- (in cm^{-1})	Int. S_2^-	S_3^-/S_2^- - Verhält.
P1-1	nicht geblüht, geschlämmt	546	1095	580	103	10,63
P1-2	nicht geblüht, geschlämmt	546	1327	580	119	11,07
P2-1	geblüht, geschlämmt	542	1431	580	254	5,62
P2-2	geblüht, geschlämmt	542	2027	580	351	5,76
P4-1	geblüht, Pastille, Lauge	546	813	589	155	5,23
P4-2	geblüht, Pastille, Lauge	546	1209	580	210	5,73
P5-1	nicht geblüht, Pastille, Lauge	546	8928	585	925	9,65
P6-1	beste Qualität (nicht geblüht)	546	1195	580	108	11,06
P6-2	beste Qualität (nicht geblüht)	546	1798	585	172	10,45
P-Chile	Ultramarin aus Chile (Kremer)	547	3333	585	571	5,84
LL-Afgh.	Mineralstufe Afghanistan (TUM)	551	9226	585	835	11,05
LL-Baikal	Mineralstufe Baikalsee (TUM)	551	17035	585	1457	11,69

Auch die S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse der Aufstrichtafeln teilen sich deutlich in zwei Gruppen (Tab. 37). Die Tafeln der Serie 1 gehören mit durchschnittlich 5,68 zur Gruppe mit niedrigem Verhältnis, die Tafeln der Serie 2 mit durchschnittlich 9,92 zur Gruppe mit hohem Verhältnis. Dieser Unterschied lässt sich nicht auf die künstliche Alterung der Reihe D zurückführen. Obwohl die mit Schadgas behandelten Aufstriche von Ultramarin in Ei sichtlich im Farbeindruck verändert sind, können hier keiner messbaren Veränderungen gegenüber den ungealterten Referenzen festgestellt werden.

Das S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis wird offensichtlich durch die unterschiedliche Vorbehandlung der Pigmente bestimmt. Die Lapislazuli-Mineralstufen der Pigmente mit hohem Verhältnis wurden rein mechanisch zerkleinert. Die der Pigmente mit niedrigem Verhältnis wurde dagegen vor dem Mahlen und Reinigen bei Rotglut geröstet. Das Rösten oder Glühen von Lapislazuli ist eine bewährte und in der Literatur beschriebene Vorgehensweise zur einfacheren Zerkleinerung

des harten Gesteins. Um die Ergebnisse der bisherigen Untersuchung zu verifizieren, wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlich stark erhitztem Lapislazuli-Pulver erstellt und unter gleichen Bedingungen gemessen.

Tabelle 37: Raman-Messungen unterschiedlich gealterter Aufstriche von Ultramarin in Vollei. S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse, Maxima und Intensitäten. Anregungswellenlänge 488 nm.

Probe	Anmerkung	shift S_3^- (in cm^{-1})	Int. S_3^-	shift S_2^- (in cm^{-1})	Int. S_2^-	S_3^-/S_2^- - Verhält.
1A-5	(1) Ultramarin geblüht, Pastille, Lauge - (A) keine künstliche Alterung - (5) in Vollei aufgestrichen	547	7730	585	1367	5,65
1D-5	(1) Ultramarin, geblüht, Pastille, Lauge - (D) künstliche Alterung durch Schadgase - (5) in Vollei	551	10784	584	1884	5,72
2A-5	(2) Ultramarin, nicht geblüht, Pastille, Lauge - (A) keine künstliche Alterung - (5) in Vollei	546	9310	584	930	10,01
2D-5	(2) Ultramarin, nicht geblüht, Pastille, Lauge - (D) künstliche Alterung durch Schadgase - (5) in Vollei	546	11771	584	1197	9,83

Die Brennreihe (Tab. 38) zeigt eine Abnahme des S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis bei steigender Temperatur. Die Werte sinken in Schritten zwischen 1,46 bis 0,43 von 10,94 (bei 100 °C) bis 4,90 (bei 800 °C) mit einer durchschnittlichen Rate von 0,86 pro Temperaturstufe. Probe LL800b, welche nach dem Rösten bei 800 °C langsam im geschlossenen Ofen herunterkühlte, besitzt mit 6,90 einen höheren Wert als ihr schnell abgekühltes Pendant.

Tabelle 38: Brennreihe zur Bestimmung des Temperatureinflusses auf das S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis von Lapislazuli.

Probe	Anmerkung	shift S_3^- (in cm^{-1})	Int. S_3^-	shift S_2^- (in cm^{-1})	Int. S_2^-	S_3^-/S_2^- - Verhält.
LL100	Lapislazuli, 1h auf 100°C erhitzt	546	13828	580	1263	10,94
LL200	Lapislazuli, 1h auf 200°C erhitzt	546	9139	581	916	9,98
LL300	Lapislazuli, 1h auf 300°C erhitzt	547	7019	581	824	8,52
LL400	Lapislazuli, 1h auf 400°C erhitzt	547	8891	585	1153	7,71
LL500	Lapislazuli, 1h auf 500°C erhitzt	547	19746	585	3028	6,52
LL600	Lapislazuli, 1h auf 600°C erhitzt	547	11856	585	2047	5,79
LL700	Lapislazuli, 1h auf 700°C erhitzt	547	9048	585	1696	5,33
LL800	Lapislazuli, 1h auf 800°C erhitzt	547	8517	585	1737	4,90
LL800b	Lapislazuli, 1h auf 800°C erhitzt und langsam abgekühlt	547	7377	585	1069	6,90

7.3 Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

In allen Messungen konnte Lasurit durch die Banden der Chromophore bei 546 und 584 cm^{-1} als Hauptkomponente festgestellt werden. Gelegentlich deuten weitere Banden auf Nebenphasen wie Diopsid, Wollastonit und Phlogopit hin, die sich aufgrund ihrer relativ geringen Intensität nicht eindeutig identifizieren lassen.

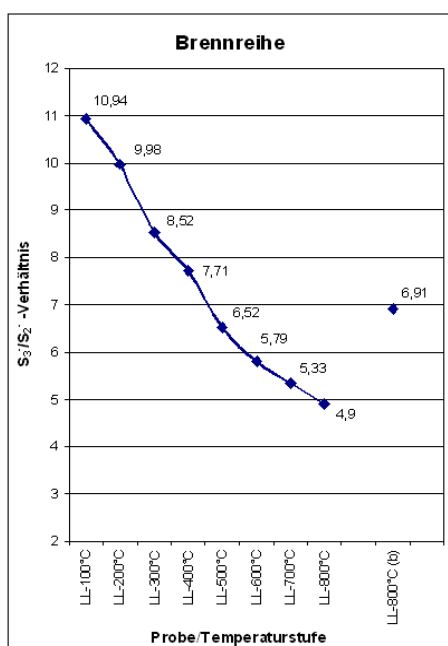
Die Chromophore wurden auch in farblos erscheinenden Partikeln gemessen. Da andere Mineralphasen hier nicht in signifikanter Weise hervortraten, ist anzunehmen, dass die

Chromophore bereits in sehr geringer Menge detektiert und gegenüber anderen Verbindungen überproportional dargestellt werden. Dies kann durch die gewählte Anregungswellenlänge, welche mit 488 nm im Preresonanzbereich der Lasurit-Chromophore lag, begründet werden.

Die unspezifische Empfindlichkeit macht eine Quantifizierung der absoluten Chromophor-Gehalte unmöglich. Ein Vergleich der Messungen erfolgte deshalb über das relative Verhältnis beider Chromophore zueinander. Dazu wurden die Spektren durch eine Basislinienkorrektur normiert und das Verhältnis der Peakhöhen des S_3^- und S_2^- -Ions gebildet.

Die Untersuchung blauer und farbloser Partikel in den Querschliffen zeigten leichte Schwankungen in den Verhältnissen beider Chromophore. Es ließ sich keine Korrelation zwischen der Farbsättigung und dem S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis herstellen.

Referenzpigmente, Mineralstufen und Aufstrichtafeln zeigten dagegen eine deutliche Zweiteilung der S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse. Diese Unterschiede sind auf die Vorbehandlung des Minerals zurückzuführen. Die Ultramarine mit niedrigem S_3^-/S_2^- -Verhältnis wurden vor dem Zerkleinern eine Stunde bei 700 °C geglüht und in kaltem Wasser abgeschreckt. Die Pigmente mit den höheren Verhältnissen wurden dagegen nicht erhitzt. Ein messbarer Unterschied zwischen den unterschiedlich gealterten Aufstrichtafeln ließ sich nicht feststellen.



▲ **Abbildung 46: Brennreihe Lapislazuli. S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse nach thermischer Behandlung im Muffelofen, Temperatur in °C.**

Die zur Verifizierung der Ergebnisse angefertigte Brennreihe von Lapislazuli zeigt ein abnehmendes S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis bei steigender Temperatur (Abb. 46, 47). Da beide Chromophore durch die Raman-Spektroskopie nicht absolut quantifizierbar sind - die Intensität ihrer Banden wird von der Anregungswellenlänge beeinflusst - können weder Aussagen über ihre absoluten Gehalte noch über das Maß der Veränderung getroffen werden. Es bleibt also unklar, ob und wie stark der Gehalt des blauen S_3^- -Ions sinkt, der Gehalt des gelben S_2^- -Ions steigt oder beides der Fall ist.

Das höhere S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis der Probe LL800b, welche nach dem Erhitzen im Ofen langsam abkühlte, ist wahrscheinlich auf eine Neuformierung des blauen S_3^- -Ions zurückzuführen. So wird bei der synthetischen Herstellung von Ultramarin die Temperatur ebenfalls langsam auf 500–400 °C reduziert. Hierbei findet eine kontrollierte Oxidation statt, bei der überschüssiger Schwefel zu Schwefeldioxid umwandelt und die farbgebenden Polysulfidradikale gebildet werden.⁴⁶⁰

Röntgenanalytisch wurden nur geringe Unterschiede des absoluten Schwefelgehalts bei gebranntem und ungebranntem Ultramarin festgestellt. Der Schwefel entweicht folglich nicht

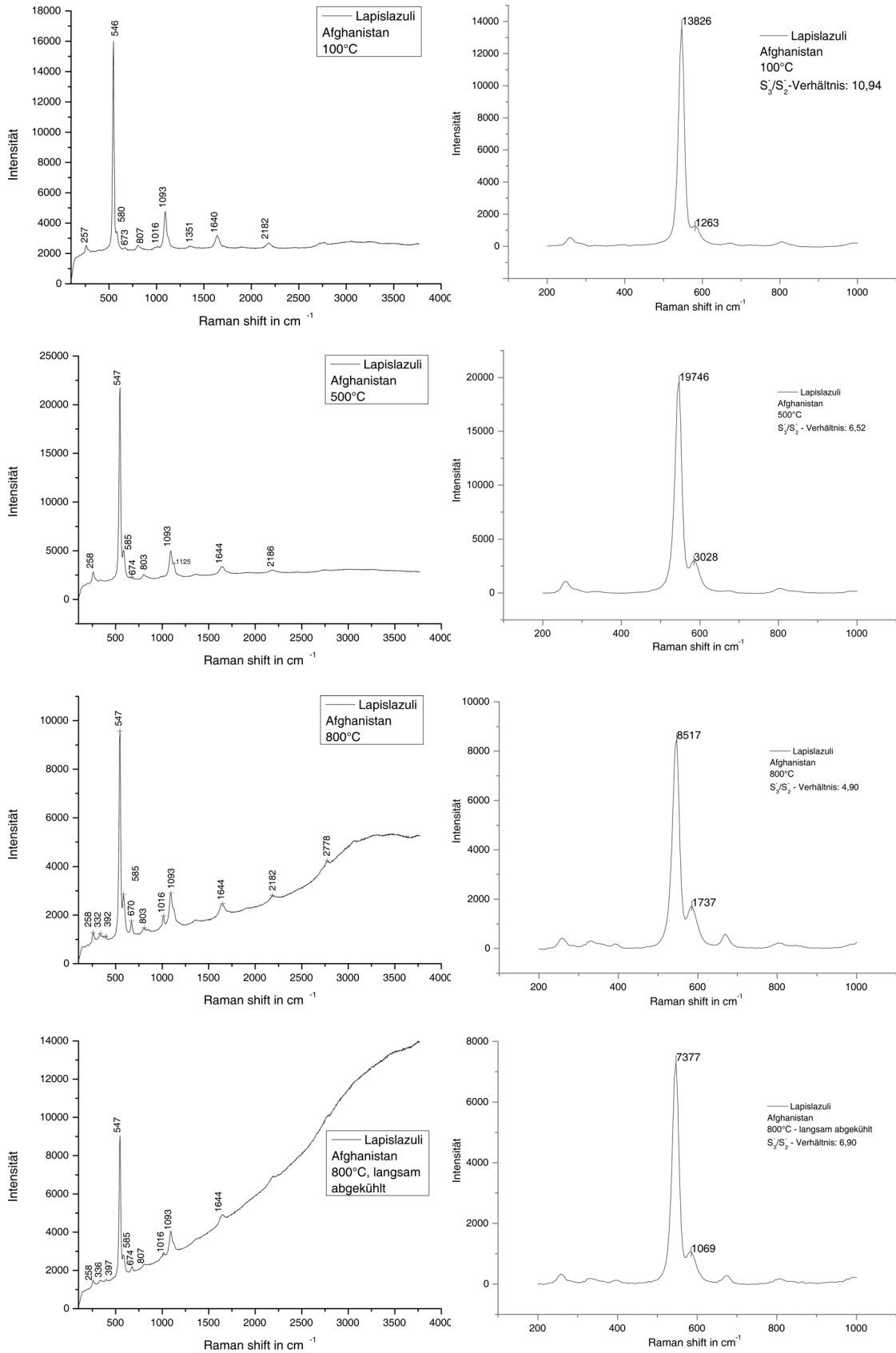
⁴⁶⁰ Vgl. KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 126–127; BUXBAUM et al. 2009, S. 31–32.

und bleibt im System enthalten. Unterschiede sind lediglich in der Farbigkeit zu beobachten. Das gebrannte Ultramarin wirkt stumpfer, das Maximum im Reflexionsspektrum verschiebt sich von 450 auf 460 nm minimal in den grünen Farbbereich.⁴⁶¹

Fraglich ist, inwieweit der natürlich vorkommende blaue Lapislazuli ein festes Schwefelionen-Verhältnis besitzt.⁴⁶² Die im Rahmen dieser Studie untersuchten unbehandelten Minerale weisen ein sehr dicht beieinanderliegendes Verhältnis auf, obwohl sie aus vier verschiedenen Quellen stammen. Die Unterschiede im S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis erlauben hier eine Zuordnung in geglühtes und nicht geglühtes Material. Die S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse der Partikel in den Querschliffen zeigen zwar ein eher niedriges Verhältnis, können aber aufgrund des veränderten messtechnischen Aufbaus nicht direkt mit den Streupräparaten der Brennreihe verglichen werden.

⁴⁶¹ Siehe Farbmessungen der Aufstrichtafeln im Kapitel zur Herstellung von Ultramarin aus Lapislazuli.

⁴⁶² Ramanspektroskopische Untersuchungen zum Schwefelionenverhältnis sind bisher nur an künstlichen Ultramarinen zur Charakterisierung blauer und grüner Varietäten betrieben worden [vgl. LEIDE et al. 2007].



▲ Abbildung 47: Raman-Spektren der Brennreihe. Von oben nach unten die Temperaturstufen 100°C, 500°C, 800°C und 800°C mit langsamer Abkühlung. Rechte Spalte gleiche Spektren mit Basislinienkorrektur.

8 Zusammenfassung und Diskussion

Die Unbeständigkeit von Ultramarin gegenüber Säuren ist seit mindestens Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt und wurde spätestens seit Mitte des 19. Jahrhunderts als Ursache der Ultramarinkrankheit in Betracht gezogen. Die Hypothese, erstmals durch den Chemiker ROHLAND 1906 schriftlich fixiert, wurde in den Folgejahren durch VAN DER SLEEN und DE WILD empirisch weiterentwickelt.⁴⁶³ McDANIEL und MAHER beschrieben 1979 die Säurestabilität von Zeolith-Mineralien und klassifizieren Sodalith-Typ-Zeolithe, zu denen auch Lasurit zählt, als nicht säurestabil. Das alumosilicatische Netzwerk werde durch Wasserstoffionen aufgebrochen und das Aluminium herausgelöst.⁴⁶⁴ DEL FEDERICO, SCHOEFBERGER et al. bestätigen 2006 diese Vorgänge für natürliches und künstliches Ultramarin.⁴⁶⁵ Sie beschrieben den Prozess der Zerstörung des Kristallgitters als „De-Alumination“, in dessen Folge die farbgebenden Polysulfidionen größtenteils in Form von Schwefelwasserstoffgas entweichen. Der Sodalithkäfig werde dabei wahrscheinlich in kleinere Fragmente zerlegt.⁴⁶⁶

Eigene Versuche bestätigten, dass natürliches und künstliches Ultramarin durch mineralische und organische Säuren auch bei geringen Konzentrationen innerhalb kurzer Zeit entfärbt wird. In den zurückgebliebenen, gelartigen Massen konnten mittels Röntgendiffraktometrie keine kristallinen Substanzen nachgewiesen werden. Ultramarine reagierten auch mit der in gealterten Ölbindemitteln vorkommenden Azelainsäure. Die in Wasser gelöste Dicarbonsäure entfärbte ca. 95 % der Partikel innerhalb von 14 Tagen, allerdings nur bei Erwärmung auf 100 °C. Wie lange der Prozess in einer Malschicht bei normaler Umgebungstemperatur benötigen würde, lässt sich nicht beziffern. Nach dem Azelain-Säurebad waren farblose Körner von 2–20 µm Größe mit unregelmäßigen, teils gerundeten, teils glaseckigen Kornformen vorhanden. Bei größeren Partikeln ließen sich auch farblose Ränder um einen blauen Kern erkennen.

Laut der von DEL FEDERICO, NEWMAN et al. beschriebenen „De-Alumination“ entweichen die farbgebenden Polysulfidradikale aus den Sodalithkäfigen infolge deren Zerstörung. Da die Sodalithkäfige des Lasurits aber dicht gepackt vorliegen, muss zur vollständigen Entfärbung eines Partikels das Netzwerk auch gänzlich zerlegt werden. Über die genauen Abbauprodukte besteht nach Aussage der Autoren jedoch noch Unklarheit.⁴⁶⁷

In den eigenen Versuchen nahm die Korngröße des Ultramarins nach dem Azelainsäurebad zwar deutlich ab. Dennoch waren unter dem Mikroskop farblose Partikel mit klaren Kornformen erkennbar. Entweder erfolgte die Entfärbung teilweise durch Ionenaustauschprozesse ohne Zer-

⁴⁶³ ROHLAND vermutete die Einwirkung von Kohlensäure und Luftfeuchtigkeit als Ursache der Entfärbung [vgl. ROHLAND 1906, 123].

⁴⁶⁴ Vgl. McDANIEL/MAHER 1979.

⁴⁶⁵ Vgl. DEL FEDERICO/SCHOEFBERGER et al. 2006.

⁴⁶⁶ Vgl. DEL FEDERICO/NEWMAN et al. 2007.

⁴⁶⁷ Vgl. DEL FEDERICO/NEWMAN et al. 2007.

störung des Netzwerks oder es kam zu einer Rekrystallisation kleinerer Fragmente. Für die weiteren Untersuchungen bedeutete dies, dass trotz einer Entfärbung durchaus größere entfärbte Partikel oder blaue Partikel mit entfärbtem Rand in den Malschichten vorhanden sein können.

Unzweifelhaft werden Ultramarine durch Säuren entfärbt. Fraglich ist jedoch, ob die als Ultramarinkrankheit bezeichneten Aufhellungen und Vergrauungen hierdurch verursacht wurden. Auch ist unklar, aus welcher Quelle die sauren Reaktionspartner stammten. In der Literatur werden Luftschadstoffe häufig als Ursache einer säurebedingten Entfärbung von Ultramarin genannt.⁴⁶⁸ Zunächst vermutete man umweltbedingte Einflüsse wie Kohlensäure oder die wesentlich aggressivere Schwefelsäure bzw. Schwefelige Säure, welche sich bei Feuchtigkeit aus einer mit Schwefeldioxid belasteten Luft bilden können.⁴⁶⁹ EIBNER beschränkte diese Art der Ultramarinkrankheit jedoch auf den Außenbereich: „*Diese Einwirkung findet naturgemäß am stärksten bei Freskogemälden statt und ist heutzutage stärker als früher, da besonders die Luft der Städte infolge der vorhandenen Steinkohlenfeuerungen gewisse Mengen von schwefeliger Säure enthält. Man beobachtet daher jetzt häufig allmähliches Verblässen des Ultramarins auf solchen Fresken, vergleiche die historischen Wandgemälde der Hofgartenarkaden in München.*“⁴⁷⁰

Ein Eintrag von Schadgasen in Gebäude kann jedoch nicht pauschal ausgeschlossen werden.⁴⁷¹ Neben Schwefeloxiden wären auch Stickoxide, Ozon oder flüchtige organische Verbindungen zu berücksichtigen.⁴⁷² Letztere können auch im Gebäude selbst entstehen. Ein zu erwartendes Indiz für eine von außen einwirkende Säure wäre eine Häufung farbloser Partikel an den Oberflächen der Malschicht.

Zur Überprüfung der Hypothese wurden Probestafeln mit ungefirnissten Ultramarinaufstrichen in verschiedenen Bindemitteln einer Bewitterung mit einem Schadgas ausgesetzt. Die Durchführung erfolgte an der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) mit Schwefeldioxid nach eigenen Standards. Die Tafeln wurden für zwei Wochen einer Schwefeldioxidkonzentration von 5 ppm ausgesetzt. In der Kammer wurde ein Temperatur- und Luftfeuchte-Wechsel mit einem täglichen Zyklus von 10 °C bei 80 % r.F. (10 Std.) und 30°C bei 20 % r.F. (10 Std.) gefahren. An den Wochenenden wurde die Temperatur der Kammer auf -10°C und 80 % r.F. gesenkt. Da sich nach den zwei Wochen keine Veränderungen zeigten, wurde die Bewitterung für zwei weitere Wochen bei einer Konzentration von 10 ppm fortgesetzt. Die Menge von 5 ppm entspricht 13313 µg/m³. Diese Menge beträgt das mehr als 100 fache des heute gültigen Höchstwerts von 125 µg/m³ über 24 Stunden.⁴⁷³ Durch die bewusst gewählte hohe Konzentration sollte eine mögliche qualitative Auswirkung der SO₂-Konzentration auf die Farbschichten festgestellt werden. Eine Kondensation von Wasser auf der Malschicht war nicht gegeben.

⁴⁶⁸ Vgl. KÜHN 1974, S. 164; KITTEL 1960, S. 228.

⁴⁶⁹ Vgl. ROHLAND 1906, S. 123; EIBNER 1909, S. 151.

⁴⁷⁰ EIBNER 1909, S. 113. Neben dem Eintrag umweltbedingter Schadstoffe sind beim Farbverlust von Ultramarin auf Fresken auch die basischen Komponenten des Freskos selbst zu berücksichtigen.

⁴⁷¹ Vgl. THOMPSON 1999, S. 130–133.

⁴⁷² Vgl. THOMPSON 1999, S. 150–153.

⁴⁷³ Nach heutigen EU-Richtlinien darf die Schwefeldioxidkonzentration die Höchstgrenze von 125 µg/m³ über 24 Stunden nur dreimal jährlich überschreiten [Richtlinie 1999/30/EG vom 22. April 1999, <<http://eur-lex.europa.eu>> Stand: Jan 2009].

Eine farbliche Veränderung war lediglich an den Aufstrichen in Vollei zu beobachten. Diese Malschichten waren weißlich verfärbt und wirkten getrübt. Für die Verfärbung war hier aber keine säurebedingte Zerstörung des Lasurits verantwortlich. Die Silicium-Schwefel-Verhältnisse der mit Schadgas bewitterten Ultramarinaufstriche wichen nicht von ihren ungealterten Referenzen ab. Auch bei gezielter Messung oberflächennaher Partikel konnte keine Reduzierung des absoluten Schwefelanteils festgestellt werden. In diesem Fall war die Farbveränderung auf einen Abbau des Bindemittels zurückzuführen.

Alle weiteren Aufstriche in Leinölfirnis, Leinöl-Standöl, Walnussöl, Sandarak-Harz und Hautleim wurden weder durch die klimatische Alterung noch durch die Schadgasbewitterung in der Farbigkeit beeinflusst. Ein Mangel hinsichtlich der Versuchsdurchführung kann das relativ frische Ölbindemittel darstellen. Die Aufstriche in Leinölfirnis, Leinöl-Standöl und Walnussöl waren zum Zeitpunkt der Bewitterung etwa ein Jahr alt. Sie besaßen damit nicht die gleichen Eigenschaften eines natürlich, über Jahrhunderte gealterten Ölbindemittels, welches durch fortschreitende Oxidation spröder und poröser ist.⁴⁷⁴

Womöglich war die Alterungsdauer für eine messbare Veränderung nicht ausreichend. DE WILD nutzte für ähnliche Versuche zwei Jahre alte Leinöl-Aufstriche und bemerkte erste, fleckige Verfärbungen nach einem halben Jahr Lagerung in schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre.⁴⁷⁵ Das vollständige Entfärben der Partikel gelang DE WILD und VAN DER SLEEN auch nur nach Benetzen der Oberfläche mit Wasser.⁴⁷⁶ Es ist anzunehmen, dass sich in den Wassertropfen Schweflige Säure, bzw. Schwefelsäure in stärkerer Konzentration bildete. Die Kondensation von Wasser auf Gemälden oder anderen Kunstwerken in SO_x belasteter Luft wird folglich zu einer sehr schnellen Entfärbung des Ultramarinpigments führen.

In den untersuchten Querschliffen der natürlich gealterten Gemälde fanden sich keine Anhaltspunkte für eine Entfärbung des Ultramarins durch exogene Säuren. Alle Malschichten zeigten eine regelmäßige Verteilung blauer und farbloser Partikel. Eine Häufung farbloser Partikel an den Oberflächen konnte auch nicht bei besonders dicken Malschichten, wie beispielsweise bei den Querschliffen L77-1 und -2 des Werkes von Peter Candid, beobachtet werden (Tafel 6). Allerdings besaßen alle Gemälde eine Firnissschicht und waren vermutlich auch nie längere Zeit ohne schützenden Überzug aufbewahrt. Der Firnis würde das Eindringen von Säuren unterbinden oder zumindest reduzieren. Ein weiteres Indiz, dass die externe Säureeinwirkung nicht als Ursache der Ultramarinkrankheit gelten kann, ist die Existenz von Gemälden mit partiell betroffenen Ultramarinschichten, wie beispielweise das hier untersuchte flämische Gemälde der Callisto, wo sich Aufhellungen auf die Pastositäten der Malschicht beschränkten (Tafel 7).

Weitere Säuren, die in der Literatur als Verursacher der Ultramarinkrankheit aufgeführt werden, sind im Bindemittel selbst vorhanden und lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Säuren, die als Mal- oder Konservierungsmittel dem Bindemittel hinzugefügt wurden und Säuren, die als Abbauprodukte in öl-, harz- oder proteinhaltigen Bindemitteln selbst entstehen können. DOERNER

⁴⁷⁴ Vgl. MILLS/WHITE 2006, S. 39.

⁴⁷⁵ Vgl. DE WILD 1929, S. 15.

⁴⁷⁶ DE WILD wiederholte die Versuche VAN DER SLEENS oder beschrieb denselben Versuch in abgewandelter Form. In VAN DER SLEENS Publikation finden sich Fotografien der befeuchteten Oberfläche [vgl. Kapitel zur chemischen Beständigkeit und Entfärbung von Ultramarin].

nannte bereits 1922 Zusätze wie Alaun, Essig und Karbolsäure als schädigend für Ultramarin-farben.⁴⁷⁷ TRILLICH brachte drei Jahre später die sogenannten Harz- und Ölsäuren auf.⁴⁷⁸ Die durch fortschreitende Oxidation von Öl- und Harzbindemitteln entstehenden organischen Carbonsäuren werden in der Literatur sehr häufig als mögliche Ursache der Ultramarinkrankheit angegeben.⁴⁷⁹

Um festzustellen, ob organische Säuren auch innerhalb eines Malschichtfilms wirksam sind, wurde ein Leinölfirnis mit Azelain-, Palmitin- und Stearinsäure übersättigt. Das „gesäuerte“ Bindemittel sollte einen natürlich gealterten Ölfilm hinsichtlich seiner Abbauprodukte simulieren. Der handelsübliche Leinölfirnis besitzt nach DIN bereits eine Säurezahl von 5 mg KOH/g,⁴⁸⁰ das mittelviskose Leinöl-Standöl max. 12 mg KOH/g.⁴⁸¹ Die Säurezahl des verwendeten Walnussöls ist nicht bekannt. Eine Farbveränderung der Aufstriche stellte sich weder nach der oben beschriebenen Bewitterung, noch nach vier weiteren Jahren Aufbewahrung im Innenraumklima, ein. Der Versuch zur Entfärbung von Ultramarinpulver im heißen Azelainsäurebad verdeutlicht die Langsamkeit dieses Prozesses. Hinzu kommt, dass die relativ langkettigen Carbonsäuren im Bindemittelfilm eher immobil sind.⁴⁸² Ob und wann eine Entfärbung durch saure Abbauprodukte des Bindemittels in einer Malschicht eintritt, bleibt weiterhin ungewiss.

In den ultramarinhaltigen Farbschichten der untersuchten Gemälde waren immer sowohl farblose als auch blaue Partikel vorhanden. Eine Entfärbung aller Partikel, wie DE WILD in seinem Schreiben an MAX DOERNER berichtete,⁴⁸³ wurde in keinem der Fallbeispiele gefunden. Vielmehr entsprachen die eigenen Beobachtungen der Aussage von JOYCE PLESTERS, die in Querschliffen ultramarinkrankter Gemälde immer Partikel mit „guter Farbigkeit“ vorfand.⁴⁸⁴

Neben den Partikeln mit guter, dunkel- bis hellblauer Farbigkeit war in den Gemäldequerschliffen auch eine Vielzahl farbloser und grauer Teilchen vorhanden. Da natürliches, aus Lapislazuli gewonnenes Ultramarin immer farblose Begleitminerale wie beispielweise Calcit, Diopsid oder Phlogopit enthält, kann nicht pauschal auf entfärbte Lasuritpartikel geschlossen werden. Auch nicht dann, wenn das Lapislazulipulver durch das Pastillenverfahren gereinigt wurde. Hierdurch lassen sich die farblosen Verunreinigungen lediglich minimieren und nicht vollständig entfernen.⁴⁸⁵ Auch liegt bei natürlichem Ultramarin eine inhomogene Korngrößenverteilung vor. Nicht ausgeschlossen wäre, dass die Entfärbung nur kleinere Partikel vollständig betrifft. Zudem ist die Entfärbung durch Carbonsäuren ein langsam verlaufender Prozess, weshalb nicht von vollständig entfärbten Partikeln ausgegangen werden kann. Da sich eine

⁴⁷⁷ Vgl. DOERNER 1922, S. 64

⁴⁷⁸ Vgl. TRILLICH 1925, 80 f.

⁴⁷⁹ Vgl. DE WILD 1929; KITTEL 1960; PLESTERS 1966; GETTENS/STOUT 1966; KÜHN 1974.

⁴⁸⁰ Vgl. Deutsches Institut für Normung, Dok. Nr. 55932: Leinölfirnis, 1992, S. 2.

⁴⁸¹ Vgl. Deutsches Institut für Normung, Dok. Nr. ISO 276: Leinöl-Standöl, 2002, S. 4.

⁴⁸² Freundliche Mitteilung von Dr. PATRICK DIETEMANN, Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen.

⁴⁸³ „Die Ultramarinkrankheit habe ich an einigen Gemälden aus der biesige[n] Galerie mikroskopisch beobachten können. Ich habe dabei einwandfrei konstatieren können, das[s] die Krankheit eine Zersetzung des Farbstoffes war, denn die blaue[n] Partikelchen waren verschwunden.“ [Schriftstück DE WILDS an MAX DOERNER. Vorarbeiten zum Künstlerfarbengesetz, Schreiben zwischen 1922–1934. Archiv Doerner Institut, München].

⁴⁸⁴ Vgl. PLESTERS 1993 S. 44.

⁴⁸⁵ Vgl. Kapitel zur Herstellung von Ultramarin.

Zersetzung durch Säuren von außen nach innen vollzieht, könnte der Prozess bei größeren Partikeln nur die Oberflächen tangieren und einen blauen Kern zurücklassen. Folglich musste zur Verifizierung der säurebedingten Entfärbung jeder Partikel einzeln bewertet werden.

Partikel mit blauem Kern und farblosen Rändern ließen sich jedoch in keiner der untersuchten Gemäldeproben beobachten. In den Querschliffen existierten zwar Partikel, die nur teilweise blau gefärbt waren, jedoch entsprachen diese nicht dem Erscheinungsbild eines säureentfärbten Partikels. Hier zeigten gezielte EDX-Messungen der farblosen Segmente die Verwachsung mit Begleitmineralien. Wie mikroskopische Untersuchungen des selbst hergestellten und gereinigten Lapislazuli-Pulvers belegten, sind solche Verwachsungen nicht untypisch und können als Unterscheidungsmerkmal von künstlichen Ultramarinen dienen.

Es wurde ferner keine Korrelation zwischen Korngröße und Farbigkeit festgestellt. Sowohl kleine als auch große Partikel besaßen eine blaue Farbe oder erschienen farblos. Die Annahme, dass nur kleine Partikel aufgrund ihres geringeren Durchmessers von einer chemischen Entfärbung betroffen wären, bestätigte sich nicht.

Eine Ausnahme ist die Probe aus dem Gemälde von Johann Heiss (Tafel 16). In den BSE-Abbildungen erscheinen viele Partikel der Ultramarinschicht unterdurchschnittlich klein und stark zerklüftet. Sie sind oft farblos und entsprechen morphologisch dem Aussehen säureentfärbter Partikel. Dennoch waren in der Schicht auch Partikel mit guter, blauer Farbigkeit und den typischen glaseckigen Kornformen vorhanden. Eine säurebedingte Ursache der Farbveränderung wäre bei diesem Beispiel aufgrund der beobachteten Partikelmorphologie nicht ausgeschlossen.

Bei der säurebedingten Entfärbung von Ultramarin werden die farbgebenden Polysulfidionen in gasförmigen Schwefelwasserstoff umgewandelt und entweichen in die Luft. Zwar könnte nach DEL FEDERICO, SCHOEFBERGER et al. auch ein geringer Anteil als elementarer Schwefel zurückbleiben.⁴⁸⁶ Dennoch würde dieser Vorgang den absoluten Schwefelgehalt im Lasurit erheblich reduzieren. Wenn eine Entfärbung durch Säuren vorliegt, müssten farblose Partikel mit lasuritartiger Konstitution und sehr niedrigem Schwefelgehalt feststellbar sein. Aus diesem Grund wurde die chemische Zusammensetzung von rund 250 farblosen und farbigen Partikeln in den 19 Querschliffen mittels EDX-Spotmessungen bestimmt. Bewertungen und Vergleiche der Partikel erfolgten auf Grundlage des Silicium/Schwefel -Verhältnisses (At%), welches ausgehend von der chemischen Idealformel für Lasurit ($\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12})\text{S}$) den Wert 3,0 besitzt. Unberücksichtigt blieb das mögliche Vorhandensein des verwandten Minerals Häüyn, $[\text{Na}_3, \text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{SO}_4]$, das aufgrund seiner gleichartigen Struktur mit Lasurit Mischkristalle bilden kann.⁴⁸⁷ Da das Mineral ebenfalls blau und schwefelhaltig ist, kann es mittels Elementanalyse nicht vom Lasurit unterschieden werden.

Etwa 150 farblose Partikel konnten sicher als Begleitmineral identifiziert werden. Von den 100 verbleibenden Partikeln mit lasuritartiger Elementzusammensetzung waren 66 blau und 34 farblos. Das Verhältnis von insgesamt 216 farblosen zu 66 blauen Partikeln spiegelt aber nicht die Reinheit des Ultramarins wider, da vermehrt farblose Partikel gemessen wurden. Bei den blauen

⁴⁸⁶ Vgl. DEL FEDERICO, SCHOEFBERGER et al. 2006.

⁴⁸⁷ Vgl. HASSAN/GRUNDY 1984, S. 6; HASSAN/PETERSON et al. 1985, S. 828.

Partikeln handelte es sich überwiegend um Lasurit, respektive Haiün. Bei sieben blauen Partikeln deuteten hohe Chlorgehalte auf Verwachsungen mit Sodalith. Das Si/S-Verhältnis aller blauen Partikel betrug im Durchschnitt 4,1 und lag damit etwas über dem theoretischen Wert. Das Si/S-Verhältnis der 34 farblosen Partikel mit lasuritartiger Konstitution war mit einem Mittelwert von 8,7 mehr als doppelt so hoch. Jedoch gab es bei 20 farblosen Partikeln Indizien für die Anwesenheit anderer Mineralien. Signifikante Abweichungen in den Magnesium-, Kalium- oder Siliciumgehalten deuten auf eine mikrokristalline Verwachsung von Lasurit mit einem der Begleitminerale. Diese Abweichungen drückten sich auch in den Mittelwerten der absoluten Elementgehalte aus: im Vergleich zu den Blauen wiesen die farblosen Partikel doppelt soviel Kalium und dreimal mehr Magnesium auf. Der absolute Siliciumgehalt betrug 18,8 At% und lag damit 1,8 At% über dem der blauen Partikel. Die Gehalte von Aluminium sanken in farblosen Partikeln dagegen leicht ab. Dies deutet auf einen höheren Anteil silicatischer Minerale in den farblosen Partikeln. Eine denkbare Bildung sekundärer Aluminiumverbindungen wie Aluminiumchloride, -sulfate oder -carbonate, durch das bei einer „De-Alumination“ aus dem Sodalithkäfigen herausgelöste Aluminium konnte in den REM-EDX-Analysen nicht nachgewiesen werden.

Von ursprünglich 184 gemessenen farblosen Partikeln verblieben lediglich 14, deren chemische Konstitution eine mögliche Entfärbung durch Säuren zulassen würde. Anbetracht der inhomogenen Konstitution von Lapislazuli ist es wahrscheinlicher, dass es sich um bildungsbedingte Schwankungen in der Zusammensetzung von Lasurit handelt.⁴⁸⁸ Dafür spricht auch, dass diese 14 Partikel aus sieben unterschiedlichen Gemälden stammen. Mit einer Ausnahme verfügten diese Gemälde gleichzeitig über eine hohe Anzahl blauer Partikel.

Diese Ausnahme ist das um 1624 entstandene Gemälde *Die Dornenkrönung* von Valentin de Boulogne (Tafel 8). Vier der 14 potentiell säureentfärbten Partikel stammten aus diesem Bild, zudem enthielt es nur wenige blaue Partikel. Jedoch fanden sich hier überproportional häufig kalium- und magnesiumhaltige Begleitminerale, die sich nur durch die Verwendung einer minderwertigen Ultramarinqualität wie Ultramarinasche erklären lassen. Offensichtlich steht die Häufung farbloser Partikel mit lasuritartiger Konstitution in Zusammenhang mit der Pigmentqualität.

Im Gemälde von Johann Heiss (Tafel 16), wo aufgrund der Partikelmorphologie eine säurebedingte Entfärbung vermutet wurde, fanden sich ebenfalls vier farblose Partikel mit lasuritartiger Konstitution. Diese besaßen sehr hohe Si/S-Verhältnisse, die sowohl auf niedrige absolute Schwefelgehalte aber auch auf signifikant hohe absolute Siliciumgehalte zurückzuführen waren. In einigen Partikeln waren zusätzlich hohe Kaliumgehalte vorhanden. Die Zusammensetzung spricht eher für eine Verwachsung von Lasurit mit silicatischen Begleitmineralen. Auch weist der überdurchschnittlich hohe Anteil von natrium- und kaliumhaltigen Aluminumsilicaten in diesem Querschliff auf eine geringe Qualität des verwendeten Ultramarins. Aufgrund der Partikelmorphologie ist bei diesem Beispiel eine Einwirkung durch saure Medien wahrscheinlich, kann aber letztlich durch die REM-EDX-Analysen nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

⁴⁸⁸ Vgl. Untersuchungen zur kristallographischen Zusammensetzung von Lasurit von: TAYLOR 1967; HASSAN/GRUNDY 1984; HASSAN/PETERSON et al. 1985; TAUSON 2003; FLEET/LIU et al. 2005.

Eine säurebedingte Entfärbung als Ursache der Ultramarinkrankheit konnte damit für keines der im Rahmen der Studie untersuchten Gemälden eindeutig nachgewiesen werden. In allen Querschliffen waren neben den Farblosen auch immer blaue Partikel vorhanden. Bei der überwiegenden Anzahl gab es aber aufgrund einer intakten, glaseckigen Kornform und einer Färbung bis an den Rand keine Hinweise auf die Degradation durch Säuren. Bei etwa 80 % aller gemessenen farblosen Teilchen handelte es sich um Begleitminerale, bei weiteren 12,5 % lagen Indizien für eine mikrokristalline Verwachsung mit Begleitmineralen vor und nur 7,5 % könnten aufgrund ihrer Konstitution prinzipiell durch Säure entfärbt worden sein. Diese Anzahl erscheint zu gering, um als Hauptursache der Farbveränderung auf Gemälden gelten zu können.

In den Querschliffen der Gemälde fanden sich neun Partikel, die über ein normales Si/S-Verhältnis verfügten und trotzdem farblos erschienen. Umgekehrt waren Partikel blau, obwohl sie ein hohes Verhältnis aufwiesen. Anhand des Si/S-Verhältnisses allein kann somit nicht auf die Farblosigkeit geschlossen werden. Es ist anzunehmen, dass der Schwefel nicht ausschließlich als Chromophor vorliegt, sondern auch andere Konstitutionen besitzt. In der Literatur wird beispielweise die Existenz eines farblosen S^{2-} -Anions diskutiert.⁴⁸⁹

Durch Raman-Spektroskopie können die beiden farbgebenden Polysulfidionen, S_3^- (blau) und S_2^- (gelb) bestimmt werden.⁴⁹⁰ Entsprechende Messungen erfolgten im Preresonanzbereich bei 488 nm Anregungswellenlänge mit einer Ortsauflösung von etwa einem Mikrometer an farblosen und blauen Partikeln ausgesuchter Querschliffe. Eine quantitative Abschätzung der Chromophor-Gehalte im Lasurit anhand ihrer Intensität im Ramanspektrum ist jedoch unmöglich, da die hohe spezifische Empfindlichkeit der Raman-Spektroskopie im Preresonanzbereich auch geringe Anteile der resonanten Moleküle überproportional darstellt. Deswegen wurde der Versuch unternommen, anhand des Peakhöhen-Verhältnisses normierter S_3^- - und S_2^- -Banden den relativen Anteil beider Chromophore in den Partikeln zu vergleichen. Hierdurch sollte die mögliche Veränderung eines der beiden Chromophore relativ zum anderen sichtbar werden. PLESTERS und HERM beschrieben die Farblosigkeit veränderter Ultramarinschichten als gelblich-grau und beige-hellgelb.⁴⁹¹ Möglicherweise ist diese Gelbfärbung auf die Bildung von elementarem Schwefel zurückzuführen. Jedoch könnte eine einseitige Reduzierung des blauen S_3^- -Ions in den β -Käfigen ebenfalls zu einer gelblichen Färbung führen. GOBELTZ-HAUTECOEUR, DEMORTIER et al. zeigten durch Raman- und Elektronenspinresonanz-Messungen, dass in synthetischem Ultramarin weniger als die Hälfte der β -Käfige mit dem blauen S_3^- -Chromophor belegt sind.⁴⁹² Den Anteil des gelben Chromophors konnten sie nicht bestimmen. Somit ist unklar, wie hoch der Gehalt und wie stark die Farbwirkung des gelben S_2^- -Ions im blauen Lasurit ist. Aufgrund der blauen Farbe des Lasurits ist aber anzunehmen, dass das blaue Chromophor dominant ist.

Die relativen S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse der gemessenen Partikel aus den Gemäldequerschliffen schwankten zwischen 3,3 und 6,1. Es wurde aber keine Korrelation zwischen der

⁴⁸⁹ Vgl. GOBELTZ-HAUTECOEUR/DEMORTIER et al. 2002, S. 2854.

⁴⁹⁰ Vgl. CLARK/FRANKS 1975.

⁴⁹¹ PLESTERS 1966, S. 68: yellowish-grey; HERM 2007, S. 12: beige-hellgelb.

⁴⁹² Vgl. GOBELTZ-HAUTECOEUR, DEMORTIER et al. 2002, S. 2852.

Farbigkeit und dem relativen S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis festgestellt. Die grauen Färbungen von Partikeln mit lasuritartiger Konstitution können somit nicht auf das einseitige Verschwinden des blauen Chromophors zurückgeführt werden.

Es wurde jedoch festgestellt, dass das Peakhöhen-Verhältnis von Lasurit stark durch den Grad der Erhitzung des Lapislazulis bei der Pigmentherstellung beeinflusst wird. So teilten sich die relativen S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnisse der Partikel von Aufstrichtafeln und Referenzproben in zwei Gruppen mit Werten von 5,64 ($\pm 0,4$) und 10,8 (± 1). Alle nicht erhitzten Vergleichsproben besaßen hohe Verhältnisse, die im Muffelofen bei 750 °C geglühten Mineralien niedrige Verhältnisse. Bei Erhitzung von Lapislazuli von 100–800 °C sank das S_3^-/S_2^- -Peakhöhen-Verhältnis um durchschnittlich 0,85 pro 100 °C-Schritt. Der Gehalt des blauen S_3^- -Chromophors nahm folglich relativ zum gelben S_2^- -Chromophor ab. Ob der Gehalt des gelben Chromophors anstieg und/oder der Gehalt des blauen Chromophors abfiel, konnte mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Auf die Farbigkeit des Ultramarins hatte das veränderte Chromophorverhältnis kaum Auswirkungen. Das gebrannte Ultramarin besaß einen minimal wärmeren Farbton. Farbmessungen belegten eine Verschiebung des Reflexionsmaximums von 450 auf 460 nm.

Als Ursache der Ultramarinkrankheit wird auch häufig die Bildung von Mikrorissen angenommen. MAX VON PETTENKOFER führte bereits 1870 die Entfärbung der Malschichten auf Risse im Bindemittel zurück.⁴⁹³ Er begründete seine Theorie mit der erfolgreichen Regenerierung des ultramarinkranken Manteltuchs von Jan Gossaerts *Danae* (Tafel 4), welches einen „*kreideartigen Hauch mit kaum erkennbaren Faltenzug*“⁴⁹⁴ angenommen hatte. Es gelang, die Risse mit Kopaivabalsam zu füllen und so eine Vertiefung der Farbwirkung zu erreichen. Das im Rahmen der Arbeit untersuchte Gemälde besitzt zwar noch rund 140 Jahre nach dieser Maßnahme einen intensiven, leuchtend blauen Farbton. Aufgrund der unregelmäßigen Farbsättigung erscheint die Komposition des Tuchs aber fleckig und unansehnlich. Ob dieser Umstand allein auf das starke Nachdunkeln des Kopaivabalsams zurückzuführen ist, ist fraglich.

Auch andere Autoren berichteten von erfolgreichen Regenerierungen ultramarinkranker Malschichten.⁴⁹⁵ Gelegentlich scheint eine Firnisabnahme zu genügen, um die Farbwirkung erheblich zu verbessern. DUNKERTON erörterte die Restaurierung zweier Gemälde Sassoferratos, welche gelblich-grau verfärbte Ultramarinschichten besaßen. Bereits bei Abnahme des Überzugs sei die blaue Farbigkeit wieder hergestellt gewesen.⁴⁹⁶ Vergleichbares war nach der Firnisabnahme im Gemälde von Cornelis van Poelenburgh zu beobachten (Tafel 13). Hier war das Anlösen des Alten und Aufbringen eines neuen Firnis` offensichtlich ausreichend, um die Risse in der dünnen Ultramarinschicht zu schließen und die Farbwirkung erheblich zu verbessern.

In den Ultramarinschichten der Gemälde von Candid, De Boulogne, Flemalle, Francia, Metsu, Poelenburg, van der Werff, Heiss, Rottenhammer und dem flämischen Meister wurden unterschiedlich deutlich ausgeprägte Mikrorisse und Mikrohohlräume beobachtet. Sie heben sich in den BSE-Bildern der Querschliffe dunkel von den heller erscheinenden Pigmentkörnern und

⁴⁹³ Er führte die Veränderung auf den „Verlust der Kohäsion“ des Bindemittels und seiner „molekularen Trennung“ zurück [vgl. PETTENKOFER 1870].

⁴⁹⁴ Vgl. *Organ für christliche Kunst* 1865, Nr. 11, S. 129.

⁴⁹⁵ Vgl. BOISSONNAS 1977, S. 43–44; BOSSHARD 1978, S. 4;

⁴⁹⁶ Vgl. DUNKERTON 1986, 284.

Bindemitteln ab. Die Risse verlaufen zumeist entlang den Partikelgrenzen von Pigment zu Bindemittel und sind weniger als einen μm stark. Die Kavernen im Bindemittel sind unregelmäßig in Größe und Anzahl.

Mikrorisse und Mikrohohlräume im Bindemittel sind eine häufige Ursache für Trübungen von Malschichten.⁴⁹⁷ In pigmentierten Malschichten können sie eine scheinbare Farbveränderung hervorrufen, wenn die strukturellen Schäden größer als die Wellenlänge des Lichts sind und dieses brechen können. Die veränderte Lichtbrechung und eine daraus resultierende vermehrte Lichtstreuung führen zu einer Erhöhung der Opazität. Dies wirkt sich besonders gravierend auf die Wirkung von lasierend gemalten Farbschichten aus.

Das optische Verhalten von Lasurschichten erklärt die als Aufhellung oder Vergrauung beschriebenen Veränderungen der untersuchten Bilder. So kann beispielsweise der Verlust plastischer Tiefenwirkung im Gemälde von Peter Candid auf eine dieses Phänomen zurückgeführt werden (Tafel 6). Der Faltenwurf des Manteltuchs ist durch lasierend aufgebraute Schichtungen mit Ultramarin von hell nach dunkel modelliert. Die Querschiffe aus Schatten- und Mittelton besaßen deutliche Mikrohohlräume im Bindemittel und Risse an den Grenzflächen von Pigment und Bindemittel. Diese reduzieren die Transluzenz der dunklen Lasuren. Sie erscheinen aufgrund der erhöhten Opazität aufgehellt und im gleichen Farbton wie der helle Lokaltone. Nicht alle ultramarinhaltigen Malschichten der untersuchten Gemälde zeigten so stark ausgeprägte Veränderungen. Oft beschränkten sich die Aufhellungen nur auf pastose Bereiche der Malschichten.

Fraglich ist, ob die festgestellten Mikrorisse und Mikrohohlräume alleinige Verursacher der Farbveränderung sind. MICHELS nannte verschiedene Faktoren die eine Veränderung der Farbsättigung von Malschichten bewirken können.⁴⁹⁸ So führen beispielsweise Mikrokristallite in oder auf der Malschicht zu Trübungen. Auch KOLLER und BURMESTER beschrieben kristalline Ablagerungen durch migrierte Fettsäuren auf einem Gemälde von Poliakkoff, welche die Malschicht trübten.⁴⁹⁹

Bei den hier untersuchten Gemälden konnten in keinem Fall kristalline Sekundärprodukte bestimmt werden. Zwar fanden sich im Gemälde von Berchem (Tafel 10) Bleichloride, die zu einer Veränderung der Lichtstreuung beitragen könnten. Diese wurden aber nicht innerhalb der ultramarinhaltigen Schicht nachgewiesen. Auch für alle weiteren Bilder ließen sich keine Mikrokristallite bestätigen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die großen Mikrohohlräume der Malschichten infolge eines Bindemittelabbaus entstanden sind. Unklar ist, wohin die Abbauprodukte migrierten. Möglicherweise wanderten sie in tieferliegende Malschichten, kristallisierten sie nicht aus oder wurden bereits bei früheren Firnisabnahmen entfernt.

In einigen Gemälden war die Bildung von Bleiseifen zu beobachten. Die Aggregate formierten sich meist in tieferliegenden Schichten, drückten aber bei den Gemälden von Cordua und dem flämischen Meister in die Ultramarinschicht (Tafeln 7, 17). Im Gemälde von van der Werff waren

⁴⁹⁷ Vgl. HESS 1938, 1965; WYLD/MILLS/PLESTERS 1980, S. 60; MICHELS 1995, S. 18–23; CASTRO/VON REDEN et. al. 2009, S. 189.

⁴⁹⁸ Vgl. MICHELS 1995, S. 34.

⁴⁹⁹ Vgl. KOLLER/BURMESTER 1990, S. 138 f.

ebenfalls hohe Bleigehalte in der ultramarinhaltigen Schicht sichtbar (Tafel 14). Hier ist allerdings unklar, ob es sich um Bleiseife oder ein Sikkativzusatz handelt. Die Migration der mobilen Bleiseife in eine Ultramarinlasur könnte ebenfalls zu einer Erhöhung der Opazität beitragen.

Auch können Wassergehalte im Bindemittel eine Veränderung des Brechungsindex der Malschicht bewirken. Nach FUNKE führt die heterogene Einlagerung von Wasser in Bindemittelfilmen zu einer weißlichen Trübung des Films, wenn die Größe der Wassercluster die der Lichtwellen erreicht und diese brechen kann.⁵⁰⁰ Als Ursache dieser Clusterbildung werden hydrophile Gruppen der Bindemittelmoleküle vermutet, die sich bereits bei der Filmbildung aus dem flüssigen Anstrichmittel assoziieren und so Keimzellen für die Wassereinlagerung bilden. Mögliche Wassergehalte im Bindemittelfilm können aber durch die herkömmliche Rasterelektronenmikroskopie nicht bestimmt werden.

Fraglich ist, warum die Bildung von Rissen und Mikrohohlräumen gehäuft in ultramarinhaltigen Malschichten auftritt. Laut PETTENKOFER sei dafür ein Tongehalt im Ultramarin verantwortlich, welcher auf Feuchtwechsel mit Quell- und Schwundbewegungen reagiere und das Bindemittel reißen lasse.⁵⁰¹ PETTENKOFERS Schlussfolgerungen über den Mechanismus sind jedoch nicht mehr gültig. Der alumosilikatische Anteil im Ultramarin ist nach heutiger Definition keine Tonerde, sondern bildet das gerüstsilicatische Kristallgitter der Sodalithkäfige.⁵⁰² Ein Quellverhalten, wie es die schichtsilicatischen Tonminerale besitzen, ist bei den dreidimensional verknüpften Gerüstsilicaten nicht gegeben. Zudem verliefen die Risse in den untersuchten Querschliffen immer entlang der Grenzflächen von Pigment zu Bindemittel und nicht, wie von PETTENKOFER vermutet, innerhalb des Bindemittels.

Letzte Beobachtung deckt sich mit der von KITTEL postulierten Begründung für das Abkreiden von Ultramarinen im Außenbereich, wonach Feuchtigkeit durch den Bindemittelfilm dränge und eine Lösung des hydrophilen Ultramarins zum Bindemittel bewirke. Zudem habe die Oberfläche des Pigments, als Komplexsilicat, eine geringe Adhäsion zu organischen Stoffen.⁵⁰³

Die hydrophilen Eigenschaften des Ultramarins liegen in der Zusammensetzung des Kristallgitters begründet. Durch den Einbau von dreiwertigem Aluminium in das alumosilicatische Gerüst entstehen Ladungen, die eine Polarität erzeugen und die Hülle für polare Moleküle affin machen.⁵⁰⁴ Je höher der Aluminiumanteil, desto hydrophiler das Alumosilicat. Ein Wechsel des Oberflächencharakters von hydrophil zu hydrophob erfolgt ab einem Si/Al-Verhältnis von etwa 10–20.⁵⁰⁵ Nach der chemischen Idealformel für Ultramarin beträgt das theoretische Verhältnis von Silicium zu Aluminium 1,0.⁵⁰⁶ Die im Rahmen der Arbeit mittels EDX gemessenen Lasurit-

⁵⁰⁰ Vgl. FUNKE 1969, S. 14.

⁵⁰¹ Vgl. PETTENKOFER 1870, S. 10 f. 32; auch DOERNER 1922 und KITTEL 1960 sprechen von Quellung des Pigments.

⁵⁰² Diese wurden erst 60 Jahre nach Pettenkofer durch JAEGER entdeckt [vgl. JAEGER 1929].

⁵⁰³ Vgl. KITTEL 1960, S. 233.

⁵⁰⁴ Vgl. ROLAND/KLEINSCHMIT, S. 6.

⁵⁰⁵ Vgl. ROLAND/KLEINSCHMIT, S. 6; Nach FLANIGAN wechselt der Oberflächencharakter von hochpolar zu nichtpolar bereits bei einem Si/Al-Verhältnis von 10 [vgl. FLANIGAN 1980, S. 2196].

⁵⁰⁶ Vgl. HASSAN/GRUNDY 1984, S. 10.

partikel wiesen durchweg ein sehr homogenes Si/Al-Verhältnis von durchschnittlich 1,3 auf und waren damit eindeutig auf der hydrophilen Seite. Ultramarine können deswegen bis zu 2 % ihres Gewichts in Form von Wasser oberflächlich anlagern.⁵⁰⁷

Ob die alumosilicatische Oberfläche des Ultramarins generell eine geringe Haftung zu organischen Stoffen aufweist, wie KITTEL postuliert, ist fraglich. Aufgrund des hydrophilen Charakters kann aber auf eine verminderte Adhäsion zu unpolaren Bindemitteln wie beispielsweise Öl geschlossen werden. Auch ist wahrscheinlich, dass ein angelagerter Wasserfilm die Benetzung der Partikel beim Anreiben mit einem unpolaren Bindemittel verschlechtert.

Die verminderte Adhäsion zu unpolaren Bindemitteln könnte die stark unterschiedlichen Farbveränderungen von Ultramarin in den Alterungstests von DE LA RIE, QUILLEN et al. erklären.⁵⁰⁸ Die größten Farbabweichungen wurden bei Ultramarinaufstrichen gebunden in Laropal® A81, Mastix in Terpentin und Paraloid® B72 festgestellt. Dabei handelt es sich um unpolare Bindemittel. Die Aufstriche mit wasserlöslichem Acrylharz und Polyvinylacetat veränderten sich weniger stark.

Die von HESS formulierte These, dass die Ultramarinkrankheit nur in ölgebundenen Schichten infolge hoher Luftfeuchtigkeit beim Trocknungsprozess entstehe,⁵⁰⁹ erscheint beachtenswert. So besitzen Öle wie z.B. Leinöl ein relativ hohes Wasseraufnahmevermögen. Die Menge des eingelagerten Wassers steigt mit der relativen Luftfeuchte und bildet bei konstanten Bedingungen eine Ausgleichsfeuchte. Bis zu einer relativen Luftfeuchte von 96 % r. F. ist in einem Leinölfirnis nur knapp 2 Gew.% Wasser enthalten, aber oberhalb von 96 % r. F. steigt sein Sorptionsvermögen sehr stark an.⁵¹⁰ Bei unpigmentierten Bindemittelfilmen lagert sich das Wasser homogen ein, ausgenommen die bereits erwähnte heterogene Wassereinlagerung durch Clusterbildung. Nach FUNKE wird das Wasseraufnahmevermögen von pigmentierten Bindemittelfilmen stark von der Art des Pigments und der Pigmentvolumenkonzentration⁵¹¹ beeinflusst.⁵¹² Pigmente mit hydrophilen Oberflächen lagern das vom Bindemittel absorbierte Wasser an ihre Grenzflächen an. Durch die Adsorption würden hydrophile Pigmente wie Ultramarin einerseits die absolute Wasseraufnahme der Farbschicht erhöhen und andererseits ihre Haftung zum Ölbindemittel verschlechtern. Letzteres könnte zum Verlust der Pigment-Bindemittelhaftung führen und Mikrorisse an den Grenzflächen des Ultramarins verursachen. Hinzu kommen weitere Faktoren, die speziell das System Ultramarin in Öl für diese Art der Wasseraufnahme begünstigen. So ist die Wassersorption von Leinöl umso höher, je geringer der Oxidationsgrad der Öle ist.⁵¹³ Voroxidierte und schnell trocknende Öle zeigen aber eine hohe Vergilbungstendenz, welche bei blauen Farbpigmenten zu einer unansehnlichen grünlichen Farbwirkung führt. Dessen waren sich die Maler spätestens seit dem 15. Jahrhundert bewusst.⁵¹⁴ Für blaue Farbmittel wurden deswegen

⁵⁰⁷ Vgl. KITTEL/SPILLE 2003, Bd. 5, S. 127. Anteil flüchtiger Stoffe bei 105°C nach DIN-ISO 787-2.

⁵⁰⁸ Vgl. DE LA RIE/QUILLEN et al. 2000, S. 51–59.

⁵⁰⁹ Vgl. HESS 1965, S. 69.

⁵¹⁰ Vgl. die Sorptionsisothermen von Leinölfirnis bei KLOPPER 1974, S. 26 [zitiert n. MICHELS 1995, S. 57].

⁵¹¹ Die Pigmentvolumenkonzentration [PVK] ist das Verhältnis des Gesamtvolumens der Pigmente und/oder Füllstoffe und/oder anderer nichtfilmbildender fester Teilchen in einem Produkt zum Gesamtvolumen der nichtflüchtigen Anteile, ausgedrückt in Prozent [DIN EN 971-1: 1996-09].

⁵¹² Vgl. FUNKE 1969, S. 13 ff.

⁵¹³ Vgl. SCHIEMANN/DÜRING/VOHWINKEL 1959, S. 914.

⁵¹⁴ Vgl. EIKEMA HOMMES 2004, S. 17.

wässrige Bindemittel oder langsam trocknende Öle verwendet. So im hier untersuchten Gemälde von Nicolaes Berchem langsam trocknendes Leinöl und Ei als Hauptkomponenten für das Blaupigment im Himmel festgestellt werden. Alle weiteren Farben in diesem Gemälde waren dagegen mit einem schnell trocknenden Leinölfirnis angerieben worden.⁵¹⁵ Ferner wurden in den untersuchten Ultramarinschichten selten trocknungsbeschleunigenden Komponenten wie Bleiweiß gefunden. Ultramarin selbst hat nur eine geringe Trockenwirkung auf Öle.⁵¹⁶ Auch die Bindemittelanalyse des Marienmantels der *Madonna mit der Nelke* von Leonardo da Vinci zeigte die Verwendung von großen Mengen unbehandeltem Walnussöl, welches langsam trocknet und wenig gilbt.⁵¹⁷

Eine weitere Ursache für die Entstehung von Trübungen durch Mikrorisse und Mikrohohlräume ist die Behandlung der Malschichten mit Lösemitteln.⁵¹⁸ Hierdurch können lösliche Bestandteile der Bindemittelschicht entfernt werden und Mikrohohlräume zurücklassen. Da Ultramarin keine Reaktion mit den Fettsäuren des Bindemittels eingeht, besitzt es keine stabilisierende Eigenschaft auf die Farbschicht. Eine Extraktion möglicher Abbauprodukte aus reinen Ultramarinschichten ist somit einfacher.

Häufig werden auch extreme klimatische Bedingungen als mögliche Ursache für die Entstehung struktureller Schäden an Farb- und Firnissschichten angeführt. Schwankungen von relativer Luftfeuchte und Temperatur sorgen für mechanische Belastungen der Malschichten. Um festzustellen, diese eine Bildung von Mikrorissen auslösen, wurden Ultramarinaufstriche in Lein-, Walnussöl, Sandarak, Vollei und Leim durch Temperatur- und Luftfeuchtewechsel künstlich in einem Zyklus von je 10 Stunden bei -10 °C bei 80 % r. F. bis 40 °C bei 20 % r. F. vier Wochen lang bewittert. Die Aufstriche zeigten jedoch keine Veränderung der Farbigekeit oder Trübungserscheinungen. Hier ist fraglich, ob sich Veränderungen bei einem vergleichsweise jungen und flexiblen Ölaufstrich einstellen können.

Unter welchen klimatischen Bedingungen die im Rahmen der Arbeit untersuchten Gemälde aufbewahrt wurden, ist meist nicht überliefert. Nur bei den Altarbildern von Peter Candid (Tafel 6), aus der alten Kapelle des alten Schlosses Schleißheim und von Johann Andreas Trubillio (Tafel 15), aus der Renatuskapelle zu Lustheim, lässt sich die Klimageschichte rekonstruieren. So wurden Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit in der Renatuskapelle über den Winter 2002/03 durch KILIAN gemessen.⁵¹⁹ Die Dokumentation belegte, dass die Temperatur die Frostgrenze oft unterschritt und die relative Luftfeuchte meist oberhalb von 70 % lag. Die nur wenige Hundert Meter entfernte Kapelle im Schloss Schleißheim wurde sogar bereits 1818 aufgrund schlechter klimatischer Zustände aufgegeben.⁵²⁰ Auffällig ist, dass beide Gemälde

⁵¹⁵ Vgl. Kap. 5.2.10. Eine Bindemittelanalyse der ultramarinhaltigen Fläche konnte an diesem Gemälde nicht vorgenommen werden.

⁵¹⁶ Vgl. WEHLTE 1967, S. 151.

⁵¹⁷ Vgl. Kap. 5.2.2. Neben großen Mengen Walnussöl fanden sich auch geringe Mengen Leinölfirnis und Ei.

⁵¹⁸ Vgl. GROEN 1988, S. 48 ff.; MICHELS 1995, S. 45.

⁵¹⁹ Vgl. KILIAN 2004, S. 16 ff.

⁵²⁰ Mündliche Mitteilung von BETTINA SCHWABE, Leiterin der Gemälde- und Skulpturenrestaurierung der Bayerischen Verwaltung der Staatlichen Schlösser, Gärten und Seen. Die Notiz über die schlechten klimatischen Zustände stammt vom damaligen Galerieinspektor MATTHIAS HUBER.

besonders ausgeprägte Farbveränderungen zeigen. Es ist davon auszugehen, dass hohe Schwankungen von Temperatur und relativer Luftfeuchte die strukturellen Malschichtschäden begünstigen.

Eine andere Möglichkeit, die eine Rissbildung bei ultramarinhaltigen Farbschichten initiieren könnte, wäre die oben diskutierte Empfindlichkeit des Ultramarins gegenüber Säuren. Eine chemische Entfärbung der Pigmente kann zwar als hauptsächlich Ursache der Farbveränderung in den hier untersuchten Gemälden ausgeschlossen werden. Da aber die Säure als Erstes auf die Oberfläche des Pigmentpartikels wirkt, würde ein Säureangriff primär den Haftungsverlust des Bindemittels zum Pigment zur Folge haben. Durch die weitere natürliche Alterung des Bindemittels, sowie klimatisch bedingte Bewegungen könnten sich die Risse leichter vergrößern. Zudem entstünden durch die Abbauprodukte des Ultramarins neue Streuzentren.

Die geringe Adhäsion von Pigment und Bindemittel kann nicht allein Ursache der Rissbildung sein, da nur ein geringer Teil aller Gemälde mit ultramarinhaltigen Malschichten von den Veränderungen betroffen ist. Es muss folglich weitere Faktoren geben, die eine Rissbildung in den ultramarinkranken Gemälden veranlassen. Neben der bereits diskutierten Wasseraufnahme, die für Ultramarin aufgrund seiner hydrophilen Eigenschaft sicherlich eine latente Größe darstellt, ist vor allem das verwendete Bindemittel und vermutlich auch das Verhältnis von Pigment zu Bindemittel von Bedeutung. Aufgrund der Hydrophilie und der ausgeprägten Sensibilität von Ultramarinen gegenüber Säuren und Basen sollten wässrige Mittel, besonders saure oder basische Produkte bei restauratorischen Maßnahmen mit Vorsicht verwendet werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Ursachen, welche ultramarinhaltige Malschichten für die Bildung von Mikrorissen anfällig machen, mit den gegenwärtigen Untersuchungsmöglichkeiten nicht im Detail zu klären sind. Fraglich bleibt, ob Mikrohohlräume und Mikrorisse die alleinigen Auslöser für Trübungen ultramarinhaltiger Malschichten sind, oder ob noch weitere Faktoren eine Rolle spielen. Hier verbirgt sich eine Fülle von Variablen, die zum Teil nicht befriedigend geklärt werden konnten. Da im Rahmen der Studie nur für zwei der Fallbeispiele parallel Bindemittelanalysen durchgeführt wurden, kann über den Zusammenhang zwischen Ultramarinkrankheit und Bindemittel derzeit noch keine Aussage gemacht werden. Systematische Bindemitteluntersuchungen der Malschichten ultramarinkranker Gemälde könnten zukünftig nähere Informationen zur Art und Vorbehandlung des Öls, des stabilisierenden Einflusses möglicher Proteine oder denkbarer, schädigender Bindemittelzusätze treffen und klären, ob und in welchem Medium Veränderungen bevorzugt auftreten. Da für eine detaillierte Bestimmung der Bindemittelzusammensetzung oft noch relativ große Probenmengen nötig sind, wäre eine Weiterentwicklung der Analyseverfahren für die Untersuchung der oft kleinen, im Bildzentrum befindlichen Ultramarinschichten wünschenswert.

Ferner könnte ein Blick mit optisch hochauflösenden Methoden wie Raster- und Transmissions-Elektronenmikroskopen oder Mikrotomographie auf die Grenzflächen von Pigment und Bindemittel möglicherweise klären, ob sich das Bindemittel vom Pigment infolge einer oberflächlichen Säurezerstörung ablöst oder schlicht die Haftung verliert. Auch sollte der nicht

gelösten Frage der Verdunkelung ultramarinhaltiger Malschichten nachgegangen werden. Nicht zuletzt wären zukünftig vergleichbar Studien zur Ultramarinkrankheit in moderner Malerei und der Wandmalerei anzugehen.

Auch wenn nicht alle Fragestellungen restlos gelöst wurden, liefert die vorliegende Arbeit einen wichtigen und seit langer Zeit ersten Beitrag zum Verständnis der Farbveränderung von ultramarinhaltigen Malschichten auf Gemälden. Ausgehend von veränderten ultramarinhaltigen Farbschichten auf Gemälden des 14.–18. Jahrhunderts wurden die unterschiedlichen Veränderungserscheinungen erstmals beschrieben und typisiert. Durch die analytische Untersuchung der Malschichten von 14 Bildern konnte gezeigt werden, dass die häufig postulierte Säureentfärbung nur eine nachgeordnete Rolle spielt und die Farbveränderungen primär auf strukturelle Schäden der Malschicht zurückzuführen sind. Die neu gewonnene Erkenntnis ist zugleich eine gute Nachricht: die Farbigkeit ist nicht verloren und könnte zurückgeführt werden.

9 Literaturverzeichnis

- ANTHONY, JOHN WILLIAMS; BIDEAUX, RICHARD A.; BLADH, KENNETH W.; NICHOLS, MONTE C. (Hrsg.): *Handbook of Mineralogy*, Tuscon 1990–2003, <<http://www.handbookofmineralogy.org>>
- ARIELI, D.; VAUGHAN, D.; GOLDFARB, D.: *New Synthesis and Insight into the Structure of Blue Ultramarine Pigments*, in: *Journal of the American Chemical Society*, Nr. 18, Jg. 126, 2004, S. 5776–5788
- ASPEREN DE BOER, J. R. J. VAN: *An examination of particle size Distributions of azurite and natural ultramarine in some early netherlandish paintings*, in: *Studies in Conservation*, Jg. 19, 1974, S. 233–243
- ASTON, BARBARA; HARRELL, JAMES; SHAW, IAN: *Stone*, in: NICHOLSON, PAUL T.; SHAW, IAN (Hrsg.): *Ancient Egyptian materials and technology*, Cambridge, 2000, S. 5–77
- BALET, LEO: *Der Fröhbolländer Geertgen tot Sint Jans*, Haag 1910
- BALL, PHILIP: *Material witness. Birth of the blues*, in: *Nature Materials*, Nr. 12, Jg. 4, 2005, S. 880, <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat1541>>
- BARIAND, PIERRE: *Lapis Lazuli von Sar-e-sang, Afghanistan*, in: *Lapis*, Nr. 11 Jg. 4 1979, S. 9–14
- BARRER, R. M.; RAITT, J. S.: *Ion Exchange in Ultramarin*, in: *Journal of the Chemical Society*, 1954, S. 4641–4651
- BARTHOLD, W.: „Badakhschan“, in: BEARMAN, P. et al. (Hrsg.): *Encyclopaedia of Islam*, 2010, <<http://www.brillonline.nl>>
- BAUMER, URSULA; FIEDLER, IRENE; KOLLER, MANFRED: *Die Bindemittel auf Dürers Tafelgemälden*, in: GOLDBERG, GISELA; HEIMBERG, BRUNO; SCHAWÉ, MARTIN (Hrsg.): *Albrecht Dürer. Die Gemälde der Alten Pinakothek*, Ausst. Kat., Alte Pinakothek München, Heidelberg 1998, S. 102–119
- BAUR, WERNER H. ; FISCHER, REINHARD X.: *A historical note on the Sodalithe framework. The contribution of Frans Maurits Jaeger*, in: *Microporous and Mesoporous Materials*, Jg. 116, 2008, S. 1–3
- Bayerischen Akademie der Wissenschaften und Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Hrsg.): *Mittellateinisches Wörterbuch bis zum ausgehenden 13. Jahrhundert*, Bd. 1 ff., München 1967 ff.
- BAYERSDORFER, ADOLPH: *Adolph Bayersdorfers Leben und Schriften*, München 1902
- BELLUCCI, R.; CASTELLI, C.; CIANI-PASSERI, F. et al.: *Tecniche pittoriche del XIII secolo. Il dossale di Meliore di Jacopo in San Leolino a Panzano*, in: *OPD Restauro*, Nr. 2, 1990
- BENDER, BEATE: *Color caelestis. Anmerkungen zur Farbe Blau im Mittelalter*, in: GERCKE, HANS (Hrsg.): *Blau. Farbe der Ferne*, Ausst. Kat., Heidelberger Kunstverein, Stadt Heidelberg, 02. 03–13. 05. 1990, Heidelberg 1990, S. 82–103
- BENNEKE, DETLEF: *Marco Polo. Die Beschreibung der Welt 1271–1295*, München 2004
- BERG, JORRIT DIRK JAN VAN DEN: *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*, Dissertation, Institute for Atomic and Molecular Physics, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam 2002

- BERGER, ERNST: *Quellen für Maltechnik während der Renaissance und deren Folgezeit (XVI.–XVIII. Jahrhundert) in Italien, Spanien, den Niederlanden, Deutschland, Frankreich und England. Nebst dem DeMayerne-Manuskript*, München 1901
- BERGER, ERNST: *Fresko- und Sgraffito-Technik*, München 1909
- BERRIE, BARBARA H.: *Prussian Blue*, in: FITZHUGH, ELIZABETH WEST (Hrsg.): *Artists' pigments. A handbook of their history and characteristics*, Bd. 3, New York 1997, S. 191–217
- BISCHOFF, GUDRUN: *Das De-Mayerne-Manuskript. Die Rezepte der Werkstoffe Maltechniken und Gemälde-restaurierung*, München 2004
- BISCHOFF, MICHAEL; BORGGREFE, HEINER: *Hans Rottenhammer, begehrt – vergessen – neu entdeckt*, Ausst. Kat., Weser-Renaissance-Museum Schloss Brake (17. 08.–16. 11. 2008) und Nationalgalerie in Prag (11. 12. 2008–22. 02. 2009), München 2008
- BLAISE, ALBERT: *Lexicon latinitatis mediæ aevi praesertim ad res ecclesiasticas pertinens*, Turnhout 1975
- BOISSONNAS, PIERRE B.: *Correspondence. A treatment for blanching in paintings*, in: *Studies in Conservation*, Nr. 1, Jg. 22, 1977, S. 43–44
- BOMFORD, DAVID; BROUGH, JANET; ROY, ASHOK: *Three Panels from Perugino's Certosa di Pavia Altarpiece*, in: *National Gallery technical bulletin* Jg. 4, 1980, S. 3–31
- BOMFORD, DAVID; DUNKERTON, JILL; GORDON, D.; ROY, ASHOK: *Art in the Making. Italian Paintings before 1400*, London 1989, S. 72–89
- BOON, JAAP J.; VAN DER WEERD, JAAP; KEUNE, KATRIEN; NOBLE, PETRIA; WADUM, JORGEN: *Mechanical and chemical changes in Old Master paintings. Dissolution, metal soap formation and remineralization processes in lead pigmented ground*, in: VONTOBEL, ROY; ICOM Committee for Conservation (Hrsg.): *13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22.–27. September 2002*, Preprints, London 2002, S. 401–406
- BORGNET, AUGUSTUS: *Alberti Magni Opera omnia, ex ed. Lugdunensi religiose castigata, et pro auctoritatibus ad fidem vulgatae versionis accuratiorumque Patrologiae textuum revocata, auctaque B. Alberti vita ac bibliographia operum a PP. Quétif et Echarid exaratis, etiam revisa et locupletata*, Bd. 5, Paris 1890, in: *Alberti Magni E-Corpus*, <<http://www.arts.uwaterloo.ca/~albertus>>
- BORRADAILE, VIOLA; BORRADAILE, ROSAMUND: *Das Strassburger Manuskript. Handbuch für Maler des Mittelalters*, München 1966
- BOSSHARD, EMIL D.: *Discoloration of synthetic ultramarine. A case history*, in: ICOM Committee for Conservation (Hrsg.): *5th Triennial Meeting, Zagreb, 1.–8. Oktober 1978*, Preprints, Paris 1978, S. 4
- BOUVIER, P. L.: *Handbuch der Ölmalerei für Künstler und Kunstfreunde*, 7. Aufl., Braunschweig 1895
- BOWERSOX, GARY W.; CHAMBERLIN, BONITA E.: *Gemstones of Afghanistan*, Tucson 1995
- BRADLEY, W. H.: *Mineralogical Notes. Lazurite, talc and chlorite in the Green River formation of Wyoming*, in: *American Mineralogist*, Jg. 49, H. 5, 1964, S. 778–782
- BRAMMER, HANS: *Durch Restaurierungsmaßnahmen beschädigte Gemäldeoberflächen. 2 Beispiele aus der Kasseler Gemäldegalerie*, in: *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, Nr. 1, Jg. 1, 1987, S. 95–104

- BRÖGGER, W. C.; BÄCKSTRÖM, H.: *Die Mineralien der Granatgruppe*, in: Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie, Jg. 18, 1891, S. 209–276
- BROWN, KATHERINE L.; CLARK, ROBIN J. H.: *Analysis of key Anglo-Saxon manuscripts (8–11th centuries) in the British Library: pigment identification by Raman microscopy*, in: Journal of Raman Spectroscopy, Nr. 3, Jg. 35, 2004, S. 181–189
- BRUNI, S.; CARIATI, F.; CASADIO, F.; TONIOLO, L.: *Spectrochemical characterization by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art*, in: Vibrational Spectroscopy, Nr. 1 Jg. 20, 1999, S. 15–25, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72310-7_48>
- BRUNI, S.; GUGLIELMI, V.: *Applications of a Compact Portable Raman Spectrometer for the Field Analysis of Pigments in Works of Art*, in: Lasers in the Conservation of Artworks, 2008, S. 407–414
- BUCK, RICHARD: *Adriaen van der Werff and Prussian blue*, in: Bulletin of the Allen Memorial Art Museum, Oberlin, Nr. 2, Jg. 22, 1965, S. 74–76
- BURGIO, L.; CLARK, ROBIN J. H.: *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*, in: Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Nr. 7, 57A, 2001, S. 1491–1521
- BURMESTER, ANDREAS; KREKEL, CHRISTOPH: „Azurri oltromarini, lace et altri colori fini.“ *Auf der Suche der verlorenen Farbe*, in: SYRE, CORNELIA (Hrsg.): *Tintoretto. Der Gonzaga-Zyklus*, Ausst. Kat., Alte Pinakothek München, 17. 05.–27. 08. 2000, Ostfildern 2000, S. 193–212
- BURMESTER, ANDREAS; KREKEL, CHRISTOPH: *The relationship between Albrecht Dürer's palette and 15th/16th-century pharmacy price lists: the use of azurite and ultramarine*, in: ROY, ASHOK; SMITH, PERRY (Hrsg.): *Painting techniques history, materials and studio practice: contributions to the Dublin Congress, 7-11 September 1998*, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (Hrsg.), London 1998a, S. 101–105
- BURMESTER, ANDREAS; KREKEL, CHRISTOPH: *Von Dürers Farben*, in: GOLDBERG, GISELA; HEIMBERG, BRUNO; SCHAWÉ, MARTIN (Hrsg.): *Albrecht Dürer. Die Gemälde der Alten Pinakothek*, Heidelberg 1998b, S. 54–101
- BUXBAUM, GUNTER; PFAFF, GERHARD: *Industrial inorganic pigments*, 3. Aufl., Weinheim 2004
- BUXBAUM, GUNTER; PRINTZEN, HELMUT; MANSMANN, MANFRED; RÄDE, DIETER; TRENCZEK, GERHARD; WILHELM, VOLKER; SCHWARZ, STEFANIE; WIENAND, HENNING; ADEL, JÖRG; ADRIAN, GERHARD; BRANDT, KARL; CORK, WILLIAM B.; WINKELER, HEINRICH; MAYER, WIELFRIED; SCHNEIDER, KLAUS: *Pigments, Inorganic, 3. Colored Pigment*, in: ULLMANN, FRITZ; BOHNET, MATTHIAS (Hrsg.): *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Electronic Release 2003, 6. Ed., Weinheim, 2003
- CAMPBELL, LORNE; FOISTER, SUSAN; ROY, ASHOK: *Early Northern European Painting*, in: National Gallery Technical Bulletin, Nr. 18, 1997, S. 4–112
- CASTRO, SILVIA; REDEN, ANNA VON; BAUMER, URSULA; DIETEMANN, PATRICK; STEGE, HEIKE; FIEDLER, IRENE; TILENSCHI, CORNELIA; KLAAS, JÖRG: *Examinations of two 17th century Dutch paintings with respect to colour alteration and the greyish appearance of the paint layers*, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Nr. 2, Jg. 23, 2009, S. 177–195
- CLARK, ROBIN J. H.: *Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archaeology*, in: Journal of Molecular Structure, Nr. 834–836, 2007a, S. 74–80

- CLARK, ROBIN J. H.: *The scientific investigation of artwork and archaeological artefacts. Raman microscopy as a structural, analytical and forensic tool*, in: Applied Physics A: Materials Science & Processing, Nr. 4, Jg. 89, 2007b, S. 833–840
- CLARK, ROBIN J. H.; COBBOLD, DAVID G.: *Characterization of sulfur radical anions in solutions of alkali polysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide and in the solid state in ultramarine blue, green, and red*, in: Inorganic Chemistry, Nr. 11, Jg. 17, 1978, S. 3169–3174
- CLARK, ROBIN J. H.; FRANKS, M. L.: *The resonance Raman spectrum of ultramarine blue*, in: Chemical Physics Letters, Nr. 1, Jg. 34, 1975, S. 69–72
- CLARK, ROBIN J. H.; DINES, TREVOR J.; KURMOO, MOHAMEDALLY: *On the Nature of the Sulfur Chromophores in Ultramarine Blue, Green, Violet, and Pink and of the Selenium Chromophore in Ultramarine Selenium. Characterization of Radical Anions by Electronic and Resonance Raman Spectroscopy and the Determination of their Excited-State Geometries*, in: Inorganic Chemistry, Nr. 19, Jg. 22, 1983, S. 2766–2772
- CLIMENT-PASCUAL, ESTEBAN; SAEZ-PUCHE, REGINO; GOMEZ-HERRERO, ADRIAN; PAZ, JULIO ROMERO DE: *Cluster ordering in synthetic ultramarine pigments*, in: Microporous and Mesoporous Materials, 1-3, Jg. 116, 2008, S. 344–351
- COENRAADS, R. R.; CANUT DE BON, C.: *Lapis Lazuli from the Coquimbo Region, Chile*, in: Gems and Gemology, Jg. 36, H. 1, 2000, S. 28–41
- COREMANS, PAUL; GETTENS, R. J.; THISSEN, J.: *La technique des "Primitifs flamands"*, in: Studies in Conservation, Nr. 1, Jg.1, 1952, S. 1–29
- COREMANS, PAUL: *La technique des "Primitifs flamands". Etude scientifique des matériaux, de la structure et de la technique picturale. III. Van Eyck: l'Adoration de l'Agneau Mystique*, in: Studies in Conservation, Nr. 1, Jg.4, 1954, S. 145–161
- CRONSTEDT, AXEL: *Versuch einer neuen Mineralogie*, Übers. G. Wiedeman, Kopenhagen 1760
- DAMLE, N. R.; FORSTER, R. B.; KUDVA, K. G.: *The action of cement on ultramarine blue*, in: Journal of the Indian Chemical Society, Nr. 5, 1942, S. 221–225
- DANA, JAMES DWIGHT; GAINES, RICHARD V.: *Dana's new mineralogy*, 8. Aufl., New York, 1997
- DARMSTAEDTER, ERNST: *Liber claritatis totius alkimicae artis*, in: Archeion, Jg. 9, 1928, S. 63–80, 91–208, 462–482
- DEICHSEL, ECKEHARD: *Öl auf Kupfer. Beobachtungen zur Maltechnik Rottenkammers*, in: BISCHOFF, MICHAEL; BORGGREFE, HEINER; ROTTENHAMMER, HANS (Hrsg.): *Hans Rottenhammer: Begebrt, vergessen, neu entdeckt*. Ausst. Kat. Weserrenaissance-Museum Schloss Brake (17. 08.–16. 11. 2008); Nationalgalerie in Prag (11. 12. 2008–22. 02. 2009). München 2008, S. 87–91
- DEL FEDERICO, ELEONORA; NEWMAN, JACOB; TYNE, LINDSAY; O'HERN, CYNDI; ISOLANI, LICIO; JERSCHOW, ALEXEJ: *Solid-State NMR Studies of Ultramarine Pigments Discoloration*, in: Materials Research Society Symposium Proceedings, Magnetic Resonance in Material Science 984E 2007
- DEL FEDERICO, ELEONORA; SCHOEFFBERGER, WOLFGANG; KUMAR, RAJEEV; LING, WEN; KAPETANAKI, SOFIA M.; SCHELVIS, JOHANNES; JERSCHOW, ALEXEJ: *Solid-state NMR and resonance Raman studies of ultramarine pigments*, in: Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Issues in Art and Archaeology VII, Jg. 852, 2005, S. 247–254

- DEL FEDERICO, ELEONORA; SCHOEFBERGER, WOLFGANG; SCHELVIS, JOHANNES; KAPETANAKI, SOFIA; TYNE, LINDSEY; JERSCHOW, ALEXEJ: *Insight into Framework Destruction in Ultramarine Pigments*, in: *Inorganic Chemistry*, Nr. 3, Jg. 45, 2006, S. 1270–1276
- DENNINGER, EDGAR: *Die Herstellung von reinem, natürlichem Ultramarinblau aus Lapislazuli nach der Methode des Cennino Cennini*, in: *Maltechnik*, Nr. 1, Jg. 70, 1964, S. 2–5
- DENNINGER, EDGAR: *The Examination of Pigments and Media from the wooden Ceiling of St. Michael's Church at Hildesheim, West Germany*, in: *Studies in Conservation*, Jg. 14, 1969, S. 91–95
- DERRICK, M.; SOUSA, L.; KIESLICH, T.; FLORSHEIM, H.; STULIK, D.: *Embedding Paint Cross-Sections Samples in Polyester Resin. Problems and Solutions*, in: *Journal of the American Institute for Conservation*, Jg. 33, 1994, S. 227–245
- DOERNER, MAX: *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde. Nach den Vorträgen an der Akademie der bildenden Künste in München*, 2. Aufl., München 1922
- DOERNER, MAX: *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde. Nach den Vorträgen an der Akademie der bildenden Künste in München*, 3. Aufl., Berlin 1928
- DOWNES, R. T.: *The RRUFF Project. An integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan 2006* <<http://rruff.info>>
- DU CANGE, CHARLES DU FRESNE: *Glossarium Mediae et Infimae Latinitatis*, von Pierre Carpentier und G. A. Henschel (Hrsg.), 7 Bde., Paris 1840–1850
- DUEMICHEN, JOHANNES: *Historische Inschriften altägyptischer Denkmäler*, Bd. 1, Leipzig 1869, Tafel 32
- DUNKERTON, JILL: *The Cleaning and Technique of Two Paintings by Sassoferrato*, in: *The Burlington Magazine*, Nr. 997, Jg. 128, 1986, S. 282–291
- EIBNER, ALEXANDER: *Malmaterialienkunde als Grundlage der Maltechnik*, Berlin 1909
- EICHHOLZ, D. E.: *De lapidibus*, Oxford 1965
- EIKEMA HOMMES, MARGRIET VAN: *Painters' methods to prevent colour changes described in sixteenth- to early-eighteenth-century sources on oil painting techniques*, Bd. 36, in: HERMENS, ERMA; OUWERKERK, ANNEMIEK; COSTARAS, NICOLA (Hrsg.): *Looking through paintings. The study of painting techniques and materials in support of art historical research*, London 1998, S. 91–131
- EIKEMA HOMMES, MARGRIET VAN: *Discoloration in Renaissance and Baroque Oil Paintings*, Dissertation, Instituut voor Cultuur en Geschiedenis, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam 2002 <<http://dare.uva.nl/record/107736>>
- EIKEMA HOMMES, MARGRIET VAN: *Changing pictures. Discoloration in 15th–17th-century oil paintings*, London 2004
- ERNSTING, ARTHUR CONRAD: *Nuclei totius medicinae quinque partitus*, 5 Bde. Braunschweig 1741
- FENSTERBUSCH, CURT: *Vitruv. Zehn Bücher über Architektur*, 3. Aufl, Darmstadt 1981
- FERNBACH, FRANZ XAVER: *Die Oelmalerei*, München 1843
- FIELD, GEORGE: *Field's Chromatography or Treatise on Colours and Pigments as Used by Artists*, London 1835

- FLANIGEN, E. M.: *Molecular sieve zeolite technology. The first twenty-five years*, in: Pure and Applied Chemistry, Nr. 9, Jg. 52, 1980, S. 2191–2212
- FLEET, MICHAEL E.; LIU, XIAOYANG; HARMER, SARAH L.; NESBITT, H. WAYNE: *Chemical stat of sulphur in natural and artificial lazurite*, in: Canadian Mineralogist, Nr. 5, Jg. 43, 2005, S. 1589–1603
- FOISSNER, ELISABETH: *Frühschwundrisse. Entstehung und Erscheinung auf Ölgemälden des 19. Jb.*, in: ALTHÖFER, HEINZ (Hrsg.): *Das 19. Jahrhundert und die Restaurierung. Beiträge zur Malerei, Maltechnik und Konservierung*, München 1987, S. 272–278
- FRIMMEL, THEODOR VON: *Einleitung und Geschichte der kaiserlichen Gemäldegalerie. Geschichte der Wiener Gemäldesammlungen*, in: MEYER, GEORG HEINRICH: *Galeriestudien*, 2. Aufl., Leipzig 1899
- FRIMMEL, THEODOR VON: *Handbuch der Gemäldekunde*, 3. Aufl., Leipzig 1920
- FROMENT, FRANCOISE; COUPRY, CLAUDE; ROLLIER-HANSELMANN, JULIETTE: *Raman Studies of Medieval Wall Paintings*, in: VAN GRIEKEN, R. (Hrsg.): *Art 2002. 7th International Conference on Non-destructive testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, 2002
- FUCHS, ROBERT; OLTROGGE, DORIS: *Das Blau in der mittelalterlichen Buchmalerei. Quellenschriften als Basis naturwissenschaftlicher Farbuntersuchungen*, in: GERCKE, HANS (Hrsg.): *Blau. Farbe der Ferne*, Ausst. Kat., Heidelberger Kunstverein, Stadt Heidelberg, 02. 03–13. 05. 1990, Heidelberg 1990, S. 104–130
- FUNKE, W.: *Über die Einwirkung von Wasser auf Anstrichfilme*, in: Werkstoffe und Korrosion, Nr. 1, Jg. 20, 1969, S. 12–19.
- GAEHTGENS, BARBARA: *Adriaen van der Werff 1659–1722*, München 1987
- GAETANI, MARIA CAROLINA; SANTAMARIA, ULDERICO; SECCARONI, CLAUDIO: *The Use of Egyptian Blue and Lapis Lazuli in the Middle Ages. The Wall Paintings of the San Saba Church in Rome*, in: Studies in Conservation, Nr. 1, Jg. 49, 2004, S. 13–22
- GARDNER, DONALD M.; FRAENKEL, GEORGE K.: *Paramagnetic Resonance of Ultramarine*, in: Journal of the American Chemical Society, Nr. 23, Jg. 77, 1955, S. 6399–6400
- GEILMANN, W.: *Chemisch-technische Untersuchung der Wand- und Gewölbmalereien in der romanischen Kirche zu Idensen*, in: Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Nr. 5, 1938, S. 71–84
- GELLERT, CHRISTLIEB EHREGOTT: *Anfangsgründe zur Metallurgischen Chemie in einem Theoretischen und prtischen Theile nach einer in der Natur gegründeten Ordnung abgefasst*, Leipzig 1750
- GESNER, JOHANN MATTHIAS; ESTIENNE, ROBERT: *Novus Linguae Et Eruditionis Romanae Thesaurus*, 4 Bde., Leipzig 1749 <<http://www.uni-mannheim.de/mateo/camenahtdocs/camena.html>>
- GETTENS, RUTHERFORD J.: *The Materials in Wall Paintings of Bamiyan, Afghanistan*, in: Technical Studies in the Field of the Fine Arts, Jg. 6, 1937-1938a, S. 186–193
- GETTENS, RUTHERFORD J.: *The Materials in Wall Paintings of Kizil in Chinese Turkestan*, in: Technical Studies in the Field of the Fine Arts, Jg. 6, 1937-1938b, S. 281–294
- GETTENS, RUTHERFORD J.: *Lapis Lazuli and Ultramarine in Ancient Times*, in: Alumni, 3-4, Jg. 19, 1950, S. 342–357

- GETTENS, RUTHERFORD. J.: *A Visit to an ancient gypsum quarry in Tuscany*, in: *Studies in Conservation*, Nr. 4, Jg. 1, 1954, S. 190–192
- GETTENS, RUTHERFORD J. ; STOUT, GEORGE L.: *Painting Materials. A short Encyclopaedia*, New York 1966
- GHAUS, E. G.: *Afghan Lapis Lazuli*, in: *Afghan Ministry of Minies and Industries Magazine* 3, 1958, S. 1–6
- GMELIN, CHRISTIAN GOTTLÖB: *Ueber die künstliche Darstellung einer dem Ultramarin ähnlichen Farbe*, in: *Naturwissenschaftliche Abhandlungen, Herausgegeben von einer Gesellschaft in Württemberg*, Bd. 2, Heft 1, Stuttgart, Tübingen 1828a, S. 191–224
- GMELIN, CHRISTIAN GOTTLÖB: *Ultramarin. Ueber die künstliche Darstellung einer dem Ultramarin ähnlichen Farbe*, in: *Jahrbuch der Chemie und Physik. Als eine Zeitschrift des wissenschaftlichen Vereins zur Verbreitung von Naturkenntnis und böherer Wahrheit*, Bd. 3, Heft 3, Halle 1828b, S. 360–380
- GOBELTZ, N.; LELIEUR, J. P.; DUHAYON, C.: *Correlation between EPR, Raman and colorimetric characteristics of the blue ultramarine pigments*, in: *Journal of the Chemical Society*, Nr. 5, Jg. 94, 1998a, S. 677–681
- GOBELTZ, N.; LELIEUR, J. P. ; DUHAYON, C.: *Encapsulation of the chromophores into the Sodalithe structure during the synthesis of the blue ultramarine pigment*, in: *Journal of the Chemical Society*, Nr. 15, Jg. 94, 1998b, S. 2257–2260
- GOBELTZ-HAUTECOEUR, N.; DEMORTIER, A.; LEDE, B.; LELIEUR, J. P.; DUHAYON, C.: *Occupancy of the Sodalithe Cages in the Blue Ultramarine Pigments*, in: *Inorganic Chemistry*, Nr. 11, Jg. 41, 2002, S. 2848–2854
- GOLDSTEIN, A. D.: *The Gemstones of Russia, Pamir and Baikal*, in: *Jewellery Making Gems and Minerals*, Nr. 528, 1981, S. 17
- GOLTZ, DIETLINDE: *Studien zur Geschichte der Mineralnamen in Pharmazie. Chemie und Medizin von den Anfängen bis Paracelsus*, Wiesbaden 1972
- GORDILLO, M. C.; HERRERO, C. P.: *Temperature dependence of the Si, Al distribution in ultramarines*, in: *Chemical Physics Letters*, Nr. 4, Jg. 200, 1992, S. 424–428
- GORDILLO, M. C.; HERRERO, C. P.: *Statistical mechanics of atom ordering in ultramarines*, in: *Journal of Physical Chemistry*, Nr. 31, Jg. 97, 1993, S. 8310–8315
- GROEN, KARIN: *Scanning Electron Microscopy as an aid in the study of blanching*, in: *Hamilton Kerr Institute Bulletin*, Nr. 1, 1988, S. 48–63
- GUIMET, J. M.: *Brief an M. Gay-Lussac*, in: *Annales de Chimie et de Physique*, Bd. 37, Jg. 13, 1828, S. 414–415.
- GUIQIN, YANG; XIAOZENG, LI: *Microencapsulation of Ultramarine Particles in Water/oil Emulsion and Surface Fractal Dimensionality of the Particles*, in: *Dyes and Pigments*, Nr. 1, Jg. 34, 1997, S. 57–62
- GUSSOW, KARL: *Maltechnische Winke und Erfahrungen*, München 1907
- HAHNEMANN, SAMUEL: *Apothekerlexikon*, Leipzig 1798 (elektr. Ressource: <<http://www.zeno.org/nid/20003697762> >)
- HASSAN, I.; GRUNDY, D.: *The crystal structures of Sodalithe-group minerals*, in: *Acta Crystallographica Section B*, Nr. 1, Jg. 40, 1984, S. 6–13

- HASSAN, I.; PETERSON, C.; GRUNDY, D.: *The structure of lazurite: ideally $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$, a member of the Sodalithe group*, in: Acta Crystallographica Section C, Nr. 6, Jg. 41, 1985, S. 827–832
- HEIDEN, RÜDIGER AN DER: *Die Alte Pinakothek. Sammlungsgeschichte Bau und Bilder*, München 1998
- HENCKEL, Johann Friedrich: *Johann Friedrich Henkels Kleine mineralogische, und chymische Schriften: nebst einer Vorrede von den Bergwerks-Wissenschaften zur Vermehrung der Cameral-Nutzungen*, Dresden, Leipzig 1744
- HERM, CHRISTOPH: *Die Farbigeit der Fassade in der Restaurierung*, in: Restauro Extra, Jg. 113, 2007, S. 4–13
- HERRMANN, GEORGINA: *The Scource, Distribution, History and Use of Lapis Lazuli in Western Asia from the earliest times to the end of the Seleucid era*, Dissertation, Universität Oxford, Oxford 1966
- HERRMANN, GEORGINA: *Lapis Lazuli. The Early Phases of its Trade*, in: Iraq, Nr. 1, Jg. 30, 1968, S. 21–57
- HERTEL, AUGUST W.: *Die Oelmalerei in umfassender technischer Beziehung für Künstler, Kunstliebhaber und Dilettanten bei Entwerfung, Anlage und Ausführung von Oelgemälden aller Art, enthaltend: die Kenntniß und Beurtheilung der Farben, der Malgründe, Beschreibung der Utensilien, Erfordernisse eines Ateliers, über Characterbildung der menschlichen Figur*, Weimar 1857
- HESS, MANFRED: *Häufige Anstrichmängel und Anstrichschäden. Ihre Ursachen und Verhütung, unter Berücksichtigung industrieller Arbeitsweisen*, Berlin 1938
- HESS, MANFRED: *Paint Film Defects. Their causes and cure*, 2. Aufl., New York 1965
- HIGUCHI, HIROSHI; MORITA, KAZUO; YAMASHITA, MORIYUKI: *Surface-treated ultramarine pigments*, Patentschrift, JP 61083258, Kokai Tokkyo Koho, Japan 1986
- HOCHHEIMER, K. F. A.: *Allgemeines ökonomisch-chemisch-technologisches Haus- und Kunstbuch*, Bd.1, 4. Aufl., Leipzig 1819
- HOENIGER, CATHLEEN: *The identification of blue pigments in early Sienese paintings by color infrared photography*, in: Journal of the American Institute for Conservation, Nr. 2, Jg. 30, 1991, S. 115–124
- HOFMANN, ULRICH; HERZENSTIEL, E.: *Analytische Ultersuchungen über den Schwefel im Ultramarin*, in: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Nr. 329, 1964, S. 102–109
- HOFMANN, ULRICH; HERZENSTIEL, E.; SCHOENEMANN, E.; SCHWARZ, KARL-HEINZ: *Ultramarin*, in: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 3-4, Jg. 367, 1969, S. 119–129
- HOGARTH, D. D.: *Lapis Lazuli near Lake Harbour, Southern Baffin Island, Canada*, in: Canadian Journal of Earth Science, Jg. 8, 1971, S. 1210–1217
- HOGARTH, D. D.; GRIFFIN, W. L.: *Lapis lazuli from Baffin island. A precambrian meta-evaporite*, in: Lithos, Nr. 1, Jg. 11, 1978, S. 37–60
- HOGARTH, WILLIAM: *The Analysis of Beauty*, London 1810
- HOLLEMAN, ARNOLD F.; WIBERG, EGON: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Berlin, New York 1995
- HOLZER, W.; MURPHY, W.F.; BERNSTEIN, H.J.: *Raman spectra of negative molecular ions doped in alkali halide crystals*, in: Journal of Molecular Spectroscopy, Nr. 1, Jg. 32, 1969, S. 13–23

- ILG, ALBERT: *Das Buch von der Kunst oder Tractat der Malerei des Cennino Cennini da Colle di Valdelsa*, in: EITELBERGER, RUDOLF VON: *Quellenschriften für Kunstgeschichte und Kunsttechniken des Mittelalters und der Renaissance I*, Wien 1871, Nachdr. Osnabrück 1970
- JAEGER, FRANS M.: *The constitution and the structure of ultramarine*, in: Transactions Faraday Society, Jg. 25, 1929, S. 320–345
- JENSEN, DAVID. E.: *Lapis Lazuli from Edwards, New York*, in: Rocks and Minerals, Nr. 51, 1976, S. 155
- KEFERSTEIN, CHRISTIAN: *Mineralogia Polyglotta*, Halle 1849, in: The Project Gutenberg eBook <<http://www.gutenberg.org/files/16718/16718-h/16718-h.htm>>
- KEMPERDICK, STEPHAN; SANDER, JOCHEN (Hrsg.): *Der Meister von Flémalle und Rogier van der Weyden*. Ausst. Kat., Städel Museum Frankfurt am Main (21. 11. 2008–22. 02. 2009) und Gemäldegalerie der Staatlichen Museen zu Berlin (20. 03.–21. 06. 2009), Ostfildern 2008
- KEUNE, KATRIEN: *Binding medium, pigments and metal soaps characterised and localised in paint cross-sections*, Dissertation, Institute for Atomic and Molecular Physics, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam 2005
- KIEFER, W.: *Raman-Spektroskopie*, in: HAARER; SPIESS: *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Darmstadt 1995
- KILLIAN, RALF: *Die Wandtemperierung in der Renatuskapelle in Lustheim. Auswirkungen auf das Raumklima*, in: KOENIGS, WOLF; HUSE, NORBERT; EMMERLING, ERWIN; NERDINGER, WINFRIED (Hrsg.): *Materialien aus dem Institut für Baugeschichte, Kunstgeschichte, Restaurierung und dem Architekturmuseum*, Diplomarbeit, Technische Universität München, München 2004
- KIRSCHBAUM, ENGELBERT; BANDMANN, GÜNTER et al.: *Lexikon der christlichen Ikonographie*, Bd. 2, Rom 1994
- KITTEL, HANS (Hrsg.): *Pigmente. Herstellung Eigenschaften Anwendung*, Stuttgart 1960
- KITTEL, HANS; SPILLE, JÜRGEN (Hrsg.): *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungstoffe. Pigmente, Füllstoffe und Farbmetrik*, Bd. 5, 2. Aufl., Stuttgart 2003
- KLAPROTH, HEINRICH MARTIN: *Beyträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper*, Bd. 1, o. O., 1795
- KNIRIM, FRIEDRICH: *Die Harzmalerei der Alten*, Leipzig, 1837
- KNOEPFLI, ALBERT; EMMENEGGER, OSKAR: *Wandmalerei bis zum Ende des Mittelalters*, in: KNOEPFLI, ALBERT; EMMENEGGER, OSKAR; KOLLER, MANFRED; MEYER, ANDRÉ (Hrsg.): *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*, Bd. 2, Stuttgart 1984
- KOCH, WOLFRAM; NATTERER, JOHANNES; HEINEMANN, CHRISTOPH: *Quantum chemical study on the equilibrium geometries of S_3 and S_5 . The electron affinity of S_3 and the low lying electronic states of S_5* , in: Journal of Chemical Physics, Nr. 15, Jg. 102, 1995, S. 6159–6167
- KÖNIG, RODERICH: *C. Plinius Secundus d. Ä., Naturkunde, lateinisch-deutsch*, Bd. 33, München 1984
- KÖNIG, RODERICH: *C. Plinius Secundus d. Ä., Naturkunde, lateinisch-deutsch*, Bd. 37, München 1994
- KOLLER, JOHANN; BURMESTER, ANDREAS: *Blanching of Unvarnished Modern Paintings. A Case Study on a Painting by Serge Poliakoff*, in: MILLS, JOHN, S.; SMITH, PERRY (Hrsg.): *Cleaning, Retouching and Coatings*, Preprints of the Contributions to the Brussels congress, 3.–7. September 1990, London 1990, S. 138–143

- KOLLER, JOHANN; BAUMER, URSULA: „Er [...] erprobte die seltsamsten Methoden, um Öle zu Malen [...] zu finden.“ *Leonardos Rolle in der frühen italienischen Ölmalerei*, in: SYRE, CORNELIA; SCHMIDT, JAN; STEGE, HEIKE (Hrsg.): *Leonardo da Vinci. Die Madonna mit der Nelke*, Ausst. Kat. Alte Pinakothek München, 15. 09.–3. 12. 2006, München 2006, S. 155–174
- KOLLER, MANFRED: *Das Staffeleibild der Neuzeit*, in: KÜHN, HERMANN; ROOSEN-RUNGE, HEINZ; STRAUB, ROLF, E.; KOLLER, MANFRED (Hrsg.): *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*, Bd. 1, Stuttgart 1984, S. 261–434
- KORZINSKI, D. S.: *Bimetasomatische flogopitovye i lazuritovye mestorozhdenija archeja pribbaikalja*, in: Trudy Instituta Geologeskich Nauk, Petrograficeskaja Serija Nr. 10, Moskau 1947
- KOTKOVÁ, OLGA: *The Feast of the Rose Garlands: what remains of Dürer?*, in: The Burlington Magazine, Nr. 1186, Jg. 144, 2002, S. 4–13
- KRÜNITZ, JOHANN GEORG: *Oeconomische Encyclopädie oder allgemeines System der Staats-, Stadt-, Haus- und Landwirthschaft*, 242 Bde., Berlin 1773–1858 <<http://www.kruenitz1.uni-trier.de>>
- KRUPA, ANDREAS; WAENTIG, FRIEDERIKE: *Zur Untersuchung von Holzoberflächen mit transparenten Überzügen. Einbettung mit dem neuen Kunstharz Technovit 2000 LC*, in: Restauro. Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, Nr. 4, Jg. 101, 1995, S. 244–247
- KÜHN, HERMANN: *Die Pigmente in den Gemälden der Schack-Galerie*, in: Bayerische Staatsgemäldesammlungen (Hrsg.): *Schack-Galerie, Gemäldekataloge*, Bd. II, München 1969
- KÜHN, HERMANN: *Farbe, Farbmittel. Pigmente und Bindemittel in der Malerei*, in: SCHMITT, OTTO; Zentralinstitut für Kunstgeschichte (Hrsg.): *Reallexikon zur deutschen Kunstgeschichte*, Bd. 7, 1974, Sp. 1–54
- KÜHN, HERMANN: *Erhaltung und Pflege von Kunstwerken und Antiquitäten. Mit Materialkunde und Einführung in künstlerische Techniken*, München 1974
- KÜHN, HERMANN: *Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel*, in: KÜHN, HERMANN; ROOSEN-RUNGE, HEINZ; STRAUB, ROLF, E.; KOLLER, MANFRED (Hrsg.): *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*, Bd. 1, Stuttgart 1984, S. 11–54
- KULKE, HOLGER: *Die Lapislazuli-Lagerstätte Sare-Sang (Badakshan). Geologie, Entstehung, Kulturgeschichte und Bergbau*, in: Afghanistan Journal, Nr. 2, Jg. 3, 1976a, S. 43–56
- KULKE, HOLGER: *Metamorphism of Evaporite Carbonate Rocks*, in: McELHINNY (Hrsg.): *The 25. International Geological Congress*, Sidney 1976b, S. 131–134
- KUNY, S.; KUNZMANN, T.: *Die Gewinnung des Farbpigmentes Ultramarin aus Lapis-Lazuli. Ein Flotationsprozess*, in: European Journal for Mineralogy, Beiheft, Jg. 11, 1999, S. 139
- KURELLA, ANNETTE; STRAUSS, IRMGARD: *Lapis Lazuli und natürliches Ultramarin*, in: Maltechnik Restauro, Nr. 1, Jg. 89, 1983, S. 34–54
- KURZ, HEINRICH (Hrsg.): *Goethes Werke*, Leipzig, Wien 1868
- LANDMAN, ANDREAS ADRIAAN: *Aspects of solid-state chemistry of fly ash and ultramarine pigments*, Dissertation, University of Pretoria, Pretoria 2006 <<http://upetd.up.ac.za/thesis/available/etd-06042004-062900>>
- LAURIE, A. P.: *Materials on Persian Miniatures*, in: Technical Studies in the Field of the Fine Arts Jg. 3, 1935–1936, S. 146–156

- LAURIE, A. P.: *The Refractive Index of a Solid Film of Linseed Oil Rise in Refractive Index with Age*, in: Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, Jg. 159, Nr. 896, 1937, S. 123–133
- LEDE, B.; DEMORTIER, A.; GOBELTZ-HAUTCOEUR, N.; LELIEUR, J. -P; PICQUENARD, E.; DUHAYON, C.: *Observation of the ν_3 Raman band of S_5^{2-} inserted into Sodalithe cages*, in: Journal of Raman Spectroscopy, Nr. 11, Jg. 38, 2007, S. 1461–1468
- LEPSIUS, RICHARD: *Die Metalle in Ägyptischen Inschriften*, in: Abhandlungen der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Philosophisch-historische Klasse, Berlin 1872, S. 27–148
- LESCHIEWSKI, KURT; MÖLLER, HEINZ: *Die Bedeutung des Alkalis im blauen Ultramarin*, in: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Nr. 4, Jg. 209, 1932a, S. 369–376
- LESCHIEWSKI, KURT; MÖLLER, HEINZ: *Oxydation und Reduktion von Ultramarin*, in: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Nr. 4, Jg. 209, 1932b, S. 377–382
- LESCHIEWSKI, KURT; MÖLLER, HEINZ: *Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff auf blaues Ultramarin*, in: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Nr. 4, Jg. 212, 1933, S. 420–424
- LESCHIEWSKI, KURT; MÖLLER, HEINZ; PODSCHUS, ERNST: *Substitution und Abbau des Alkalis im blauen Ultramarin*, in: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Nr. 3, Jg. 220, 1934, S. 317–328
- LESCHIEWSKI, KURT: *Die Chemie des blauen Ultramarins*, in: Angewandte Chemie, Nr. 32, Jg. 48, 1935, S. 533–536
- LOEWENSTEIN, WALTER: *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*, in: American Mineralogist, Nr. 1, Jg. 39, 1954, S. 92–97
- LOMAZZO, GIOVANI PAOLO: *Trattato dell'arte della pittura, scoltura et architettura di Gio. Paolo Lomazzo milanese pittore, diviso in VII libri, nei quali si contiene tutta la teoria e la pratica di esa pittura*, Milano 1584, in: BERGER, ERNST (Hrsg.): *Quellen für Maltechnik während der Renaissance und deren Folgezeit (XVI. - XVIII. Jahrhundert) in Italien, Spanien, den Niederlanden, Deutschland, Frankreich und England. Nebst dem De Mayerne-Manuskript*, München 1901
- LUCAS, ALFRED: *Ancient Egyptian Materials and Industries*, London 1948
- LÜSCHEN, HANS: *Die Namen der Steine. Das Mineralreich im Spiegel der Sprache*, 2. Aufl., Basel 1979
- LUTZENBERGER, KARIN: *Künstlerfarben im Wandel. Synthetische organische Pigmente des 20. Jahrhunderts und Möglichkeiten ihrer zerstörungswarmen analytischen Identifizierung*, Dissertation, Humboldt Universität Berlin, München 2009
- MACQUER, PIERRE JOSEPH: *Chymisches Wörterbuch oder allgemeine Begriffe der Chymie nach alphabetischer Ordnung*, 2. Aufl., übersetzt von J. G. LEONARDI, Leipzig 1789-91
- MAGNUS, ALBERTUS: *De Alchemia*, in: *Theatrum Chemicum*, Bd. 2, Straßburg 1602, S. 485–527
- MAIOROV; SUDERKIN: *Report by the Survey and Prospecting Team on the results obtained in 1963–1964 at the lapis-lazuli occurrences of Afghanistan*, Kabul, Rec. Off. DGMS, 1965
- MARGGRAF, ANDREAS SIEGMUND: *Marggrafs Chymische Schriften*, Berlin 1761
- MARTIN, ELISABETH; BERGEON, SÉGOLÈNE: *Des bleus profonds chez les Primitifs italiens*, in: Techné, Nr. 4, 1996, S. 74–89
- MARTIN, WILHELM: *Alt-holländische Bilder*, Berlin 1918

- MATAUSCHEK, KATJA: *Untersuchungen blauer Farbflächen am Gemälde „Die Heilige Familie“ von Piero di Cosimo, Gemäldegalerie Alte Meister Dresden, in situ*, Seminararbeit Hochschule für Bildende Künste Dresden, Dresden 2002
- MATTIOLI, PIETRO ANDREA: *Commentarii in sex libros Pedacii Dioscoridis Anazarbei de Medica materia*, Venedig 1565
- MCDANIEL, C. V.; MAHER, P. K.: *Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites*, in: RABO, JULE A. (Hrsg.): *Zeolite chemistry and catalysis*, 2. Aufl., Washington 1979, S. 285–331
- MERRIFIELD, MARY PHILADELPHIA: *The art of fresco painting*, London 1846
- MERRIFIELD, MARY PHILADELPHIA: *Medieval and Renaissance treatises on the arts of painting*, Mineola, 1999
- MICHELS, JUTTA: *Trübungen transparenter Überzüge und Farbschichten an Staffeilegemälden. Phänomenologie, Terminologie und mögliche Ursachen*, Diplomarbeit, Fachklasse für Restaurierung der Schule für Gestaltung Bern, Bern 1995
- MILLS, JOHN STUART; WHITE, RAYMOND: *The organic chemistry of museum objects*, 2. Aufl., Oxford 2006
- MOJANA, MARINA: *Valentin de Boulogne*, Mailand 1989
- MORSBACH, CHRISTIANE: *Die Genrebilder der in Wien und Umgebung wirkenden niederländischen Zuwanderer Jan van Ossenbeek (1624–1674), Jan Thomas (1617–1678), Johann de Cordua (um 1630?–1698/1702?) und Jacob Toorenvliet (1635–1719)*, in: *Acta historiae artis Slovenica*, Jg. 11, 2006, S. 47–69
- MULLET, MARTINE; DEMOISSON, FRÉDÉRIC; HUMBERT, BERNARD; MICHOT, LAURENT J.; VANTELON, DELPHINE: *Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite. Speciation and characterisation of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies*, in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Nr. 13, Jg. 71, 2007, S. 3257–3271
- NAUMANN, OTTO: *Frans van Mieris the Elder (1635-1681)*, Groningen 1981
- NAUMER, HANS; HELLER, WOLFGANG: *Untersuchungsmethoden in der Chemie. Einführung in die moderne Analytik*, 3., erw. und Neubearb. Aufl., Stuttgart, New York 1997
- NEGRO, EMILIO: *Francesco Francia e la sua scuola*, Modena 1998
- NICOLAI, FRIEDRICH: *Allgemeine deutsche Bibliothek*, Bd. 26, Berlin, Stettin 1775
- NICOLAUS, KNUT: *Handbuch der Gemälderestaurierung*, Köln 1998
- O'DONOGHUE, MICHAEL: *Gems. Their sources, descriptions and identification*, 6. Aufl., Amsterdam 2006
- OETTINGEN, WOLFGANG VON: *Antonio Averlino Filarete's Tractat über die Baukunst. Nebst seinen Büchern von der Zeichenkunst und den Bauten der Medici*, Wien 1890
- OKRUSCH, MARTIN: *Mineralogie; eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, 7. Aufl., Berlin 2005
- OSBORNE, LAUGHTON; BOUVIER, PIERRE LOUIS: *Handbook of young artists and amateurs in oil painting*, New York 1849
- OSTICOLI, I.; MENDES, N. F. C.; NEVIN, A.; GIL, FRANCISCO P. S. C.; BECUCCI, M.; CASTELLUCCI, EMILIO MARIO: *Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy*, in: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, S. 1–7

- PARTINGTON, JAMES RIDDICK: *Origins and development of applied chemistry*, London 1935
- PAULING, LINUS: *The principles determining the structure of complex ionic crystals*, in: *Journal of the American Chemical Society*, Nr. 4, Jg. 51, 1929, S. 1010–1026
- PERGER, ANTON R. VON: *Die Meisterwerke der Wiener Gemälde-Galerien. Sammlung der vorzüglichsten Gemälde aus den Gallerien des k. k. Bevedere, Beroldingen, Lichtenstein, Schönborn, Czernin, Thun, Bieble, Arthaber, Fellner und der k. k. Akademie*, Triest 1854
- PETTENKOFER, MAX VON: *Über Ölfarbe und Conservirung der Gemälde-Galerien durch das Regenerations-Verfahren*, Braunschweig 1870
- PFEIFFER, FRANZ: *Das Buch der Natur von Konrad von Megenberg*, Stuttgart 1861
- PLESTERS, JOYCE: *Cross-Sections and Chemical Analysis of Paint Samples*, in: *Studies in Conservation*, Nr. 3, Jg. 2, 1956, S. 110–157
- PLESTERS, JOYCE: *Ultramarine Blue. Natural and Artificial*, in: *Studies in Conservation*, Nr. 2, Jg. 11 1966, S. 62–91
- PLESTERS, JOYCE: *A Preliminary Note on the Incidence of Discolouration of Smalt in Oil Media*, in: *Studies in Conservation*, Nr. 2, Jg. 14, 1969, S. 62–74
- PLESTERS, JOYCE: *Ultramarine Blue. Natural and Artificial*, in: ROY, ASHOK (Hrsg.): *Artists' pigments. A handbook of their history and characteristics*, New York, Oxford 1993, S. 37–66
- PODSCHUS, ERNST; HOFMANN, ULRICH; LESCHEWSKI, KURT: *Röntgenographische Strukturuntersuchung von Ultramarinblau und seinen Reaktionsprodukten*, in: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Nr. 228, 1936, S. 305–333
- POLL-FROMMEL, VERONIKA; SCHMIDT, JAN; SYRE, CORNELIA: *Der Gonzaga-Zyklus*, in: SYRE, CORNELIA (Hrsg.): *Tintoretto. Der Gonzaga-Zyklus*, Ausst. Kat., Alte Pinakothek München, 17. 05.–27. 08. 2000, Ostfildern 2000, S. 28–128
- RAFT, ADAM: *Die Quellentexte zur Verwendung besonderer Bindemittel für blaue Pigmente*, in: *Restaurio. Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen*, Nr. 2, Jg. 88, 1982, S. 112–119
- RÉE, JOHANNES: *Peter Candid. Sein Leben und seine Werke*, Leipzig 1885
- REINEN, DIRK; LINDNER, GOTTLIEB-GEORG: *The nature of the chalcogen colour centres in ultramarine-type solids*, in: *Chemical Society Reviews*, Nr. 28, 1999, S. 75–84
- RICHTER, ERNST-LUDWIG: *Seltene Pigmente im Mittelalter*, in: *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, Nr. 1, Jg. 2, 1988, S. 171–177
- RIE, RENÉ DE LA; LOMAX, SUSANNE QUILLEN; PALMER, MICHAEL: *An Investigation of the Photometrical Stability of Urea-Aldehyde Resin Retouching Paints. Removability Tests and Colour Spectroscopy*, in: *International Institute of Conservation (Hrsg.): Tradition and innovation. Advances in conservation*, Contributions to the IIC Melbourne congress, 10–14. 10. 2000, London 2000, S. 51–59
- RODRÍGUEZ-GORDILLO, JOSÉ: *Chromatic behavior of inorganic pigments in restoration mortars (nonhydraulic lime, hydraulic lime, gypsum, and portland cement). A comparative study*, in: *Color Research & Application*, Nr. 1, Jg. 32, 2007, S. 65–70

- ROGERS, AUSTIN F.: *Lapis Lazuli from San Bernardino Country, California*, in: *American Mineralogist*, Jg. 23, H. 2, 1938, S. 111–114
- ROHLAND, P.: *Ultramarin*, in: ABEGG, RICHARD (Hrsg.): *Handbuch der anorganischen Chemie. Die Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems*, Bd. 3, Leipzig 1906, S. 120–128
- ROLAND, ECKERHART; KLEINSCHMIT, PETER: *Zeolites*, in: ULLMANN, FRITZ (Hrsg.): *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim 2005, S. 1–31
- ROOSEN-RUNGE, HEINZ: *Buchmalerei*, in: KÜHN, HERMANN; ROOSEN-RUNGE, HEINZ; STRAUB, ROLF, E.; KOLLER, MANFRED (Hrsg.): *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*, Bd. 1, Stuttgart 1984, S. 55–123
- ROSEN, LISSIE VON: *Lapis Lazuli in Geological Contexts and in ancient written sources*, Partille 1988
- ROSEN, LISSIE VON: *Lapis Lazuli in archaeological contexts*, Jonsered 1990
- ROY, ASHOK: *The Technique of the Wilton Diptych*. in: GORDON, DILLIAN; MONNAS, LISA; BARRON, CAROLINE M. (Hrsg.): *The Regal Image of Richard II and the Wilton Diptych*, London 1997, S. 125–136
- RULAND, MARTIN: *Lexicon Alchemiae sive dictionarium alchemisticum*, Frankfurt 1612, Nachdr. Hildesheim 1964
- SACHS, HANNELORE; BADSTÜBNER, ERNST; NEUMANN, HELGA: *Christliche Ikonographie in Stichworten*, München 1975
- SAGE, BALTHAZAR GEORGES: *Chemische Untersuchungen verschiedener Mineralien*, Göttingen 1775
- SANDNER, INGO: *Die Konservierung von Gemälden und Holzskulpturen*, Berlin 1990
- SANDRART, JOACHIM VON: *Teutsche Academie der Bau-, Bild- und Mahlerey-Künste*, Nürnberg 1675–1680, elektr. Ressource: <<http://www.sandrart.net>>
- SANTOS-GÓMEZ, S.; SAN ANDRÉS MOYA, M.; BALDONEDO RODRÍGUEZ, J. L.; CONEJO SASTRE, O.; BÁEZ AGLIO, M. I.; RODRIGUEZ MUÑOZ, A.: *Contribution to the study of grounds for panel painting of the Spanish School in the 15th and 16th centuries*, in: ROY, ASHOK; SMITH, PERRY (Hrsg.): *Painting techniques history, materials and studio practice. Contributions to the Dublin Congress, 7–11 September 1998*, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London 1998, S. 115–119
- SCHIAMANN, G.; DÜRING, H.; VOHWINKEL, F.: *Geschwefelte Öle III. Zur Schwefelung von Leinöl mit S₂C₁₂ und Schwefel*, in: *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, Jg. 61, Nr. 10, 1959, S. 913–917
- SCHLICHTERMAIER, HARRY: *Studien zum Werk Hans Rottenhammers des Älteren (1564-1625). Maler und Zeichner mit Werkkatalog*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen 1988
- SCHMAUDERER, EBERHARD: *Kenntnisse über das Ultramarin bis zur ersten künstlichen Darstellung um 1827*, in: *Veröffentlichungen des Forschungsinstitut des Deutschen Museums für die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik*, A, Jg. 47, 1969a, S. 147–160
- SCHMAUDERER, EBERHARD: *Die Entwicklung der Ultramarin-Fabrikation im 19. Jahrhundert*, in: *Tradition. Zeitschrift für Firmengeschichte und Unternehmerbiographie*, Jg. 48, 1969b, S. 127–152

- SCHMIDT, CHRISTIAN HEINRICH: *Vollständiges Farben-Laboratorium oder ausführliche Anweisung zur Bereitung der in der Malerei, Staffmalerei, Illumination, Fabrication bunter Papiere und Tapeten gebräuchliche Farben, und namentlich der Erd- und Metall- oder Druckfarben, Pastell- und Tuscharben*, 2. Aufl., Weimar 1847
- SCHMIDT, JAN; STEGE, HEIKE: *Wie man eine gute Malerei erkennen soll, und welche Eigenschaften sie haben muß um gut zu sein. Zur maltechnischen Ausführung*, in: SYRE, CORNELIA; SCHMIDT, JAN; STEGE, HEIKE (Hrsg.): *Leonardo da Vinci. Die Madonna mit der Nelke*, Ausst. Kat., Alte Pinakothek München, 15. 09.–3. 12. 2006, München 2006, S. 121–154
- SCHMIDT, PETER FRITZ: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Renningen-Malmsheim 1994
- SCHMITT, SIBYLLE: *Zur Regenerierung von Gemäldefirnissen*, Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Stuttgart 1988
- SCHMITT, SIBYLLE: *Das Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren. Eine Studie zur Geschichte einer Methode und ihren Auswirkungen*, in: *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, Nr. 1, Jg. 4 1990, S. 30–76
- SCHULTZ, ALWIN: *Einführung in das Studium der Kunstgeschichte*, 2. Aufl. Leipzig 1887
- SCHUTH, DIETMAR: *Die Farbe Blau. Versuch einer Charakteristik*, Diss., Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Münster 1995
- SCHWARZ, KARL-HEINZ: *Lapislazuli und Ultramarin*, Diss., Naturwissenschaftlich-Mathematische Fakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg 1969
- SCHWARZ, KARL-HEINZ; HOFMANN, ULRICH: *Lapislazuli und Ultramarin II*, in: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Nr. 2, Jg. 378, 1970, S. 152–159
- SCHWEDT, GEORG: *Taschenatlas der Analytik*, 2. überarb. und erw. Aufl., Stuttgart 1996
- SCHWEPPE, HELMUT; WINTER, JOHN: *Madder and Alizarin*, in: FITZHUGH, ELISABETH WEST (Hrsg.): *Artists' Pigments. A handbook of their History and Characteristics*, Bd. 3, Oxford 1997, S. 109–142
- SEEL, FRITZ; SCHÄFER, GISELA; GÜTTLER, HANS-JOACHIM; SIMON, GEORG: *Das Geheimnis des Lapis lazuli*, in: *Chemie in unserer Zeit*, Nr. 3, Jg. 8, 1974, S. 65–71
- SEZGIN, FUAD: *Das Problem des Gabir ibn Hayyan im Lichte neu gefundener Handschriften*, in: *Zeitschrift der Deutschen Morgenländischen Gesellschaft*, Jg. 114, 1964, S. 256–269
- SINGER, DOROTHEA WALEY: *Michael Scot and Alchemy*, in: *Isis*, Nr. 1, Jg. 13, 1929, S. 5–15
- SINGH, RAJINDER: *C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect*, in: *Physics in Perspective*, Nr. 4, Jg. 4, 2002, S. 399–420
- SLEEN, G. VAN DER: *Quelques recherches a propos du nettoyage des tableaux de Frans Hals a Harlem, Avec une Introduction de G. D. Gratama*, in: *Archives du Musée Teyler*, Nr. 3, Jg. 5, 1922
- SPEERSTRA, S.: *The Big Horn Mine. Lapis Lazuli from the High Sierras*, in: *Lapidary Journal* Nr. 33, 1979, S. 1208
- SPRING, MARIKA: *Pigments in sixteenth-century painting of the German School*, in: BÉGUERIE-DE PAEPE, PANTXIKA; MENU, MICHEL (Hrsg.): *Die Maltechnik von Grünewald und seinen Zeitgenossen*, Colmar 2007, S. 136–144

- SPRING, MARIKA: *Investigation of Pigment-Medium Interaction Processes in Oil Paint containing Degraded Smalt*, in: National Gallery Technical Bulletin, Jg. 26, 2005, S. 56–70
- SPRING, MARIKA; PENNY, NICHOLAS; WHITE, RAYMOND; WYLD, MARTIN: *Colour change in the Conversion of the Magdalen attributed to Pedro Campaña*, in: National Gallery Technical Bulletin, Jg. 22, 2001, S. 54–63
- STEGE, HEIKE: „*Es ist nicht immer gut, was schön aussieht.*“ *Untersuchung zu den Farbmitteln*, in: SYRE, CORNELIA; SCHMIDT, JAN; STEGE, HEIKE (Hrsg.): *Leonardo da Vinci. Die Madonna mit der Nelke*, Ausst. Kat., Alte Pinakothek München, 15. 09.–3. 12. 2006, München 2006, S. 175–198
- STEGE, HEIKE; HAHN, OLIVER; MÜLLER, JÖRN: *Die mobile Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse. Neue Möglichkeiten der In-situ-Untersuchung*, in: Restauero, Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, Nr. 6, Jg. 110, 2004, S. 385–390
- STRAUB, ROLF E.: *Tafel- und Tüchleinmalerei des Mittelalters*, in: KNOEPFLI, ALBERT; EMMENEGGER, OSKAR; KOLLER, MANFRED; MEYER, ANDRÉ (Hrsg.): *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*, Bd. 1, Stuttgart 1984, S. 125–259
- STRUNZ, HUGO; TENNYSON, CHRISTEL: *Mineralogische Tabellen. Eine Klassifizierung der Mineralien auf kristalchemischer Grundlage*, 5. Aufl., Leipzig 1970
- TARLING, S. E.; BARNES, P.; KLINOWSKI, J.: *The structure and Si, Al distribution of the ultramarines*, in: Acta Crystallographica Section B, Nr. 2, Jg. 44, 1988, S. 128–135
- TAUBERT, JOHANNES: *Zur kunstwissenschaftlichen Auswertung von naturwissenschaftlichen Gemäldeuntersuchungen*, Univ. Diss. Marburg 1955, in: EMMERLING et al. (Hrsg.), Studien aus dem Institut für Baugeschichte und Bauforschung, Kunstgeschichte, Restaurierung und dem Architekturmuseum, München 2003
- THIEME, CRISTINA: *Das Tafelbild aus der Kathedrale von Trogir. Kunsttechnologische Studien zur Tafelmalerei Dalmatiens des 13. Jahrhunderts*, Wiesbaden 2007
- THOMPSON, DANIEL V., J.: *Medieval Color-Making. Tractatus Qualiter Quilibet Artificialis Color Fieri Possit from Paris, B. N., MS. latin 6749b*, in: Isis, Nr. 2, Jg. 22, 1935, S. 456–468
- THOMPSON, DANIEL VARNEY; HAMILTON, GEORGE HEARD: *De arte illuminandi. The technique of manuscript illumination. An anonymous fourteenth-century treatise, translated from the Latin of Naples MS XII.E.27*, Yale 1933
- THOMPSON, GARRY: *The Museum Environment*, 2. Aufl., London 1999
- THOMSON, SAMUEL HARRISON: *The Texts of Michael Scot's Ars Alchemie*, in: Osiris, Jg. 5, 1938, S. 523–559
- TRILLICH, HEINRICH: *Das deutsche Farbenbuch. Die Künstler-Farb- und Malmittel*, Bd. 2, München 1925
- VANDENABEELE, P.; WEHLING, B.; MOENS, L.; EDWARDS, H.; REU, M. DE; VAN HOOYDONK, G.: *Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art*, in: Analytica Chimica Acta, Nr. 1-2, Jg. 407, 2000, S. 261–274
- VAUQUELIN, LOUIS NICOLAS: *Sur une couleur bleue artificielle analogue à l'outremer*, in: Annales de chimie ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et spécialement la pharmacie, Nr. 89, 1814, S. 88–91
- VOGEL, RUDOLF AUGUSTIN: *Practisches Mineralystem*, Leipzig 1762, S. 183

- WÄCHTER, OTTO: *Die Restaurierung und Konservierung von Miniaturen*, in: Mitteilungen IADA 1975, S. 62 <http://palimpsest.stanford.edu/iada/ta75_047.pdf> Stand: Jan. 2006
- WAGNER, CORNELIA: *Arbeitsweisen und Anschauungen in der Gemälderestaurierung um 1800*, Diss. Univ. Zürich, München 1988
- WAGNER, HANS: *Die Körperfarben*, 2. neu bearb. und erg. Aufl., Stuttgart 1939
- WALLERIUS, JOHAN GOTTSCHALK: *Mineralogie*, Berlin 1750
- WALLERT, ARIE: *Wie man im Mittelalter Blaupigmente herstellte. Über Azurit und Ultramarin*, in: Restauro. Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, Nr. 1, Jg. 97 1991, S. 13–17
- WANG, JINYU: *The Producing Area of Hecub a Juno Application of Lapis Lazuli Pigment of Polychrome Arts on Ancient China*, in: Wenbo, Nr. 6, 2009
- WARD, GERALD W. R. (Hrsg.): *The Grove encyclopedia of materials and techniques in art*, New York, Oxford 2008
- WEBSTER, ROBERT: *Gems. Their sources, descriptions and identification*, 3. Aufl., London 1975
- WEERD, JAAP VAN DEN: *Microspectropic Analysis of traditional Oil Paint*, Dissertation, Institute for Atomic and Molecular Physics, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam 2002
- WEERD, JAAP VAN DER; BOON, JAAP J.; GELDOLF, MURIEL; HEEREN, RON M. A.; NOBLE, PETRIA: *Chemical changes in old master paintings. Dissolution, metal soap formation and remineralisation processes in lead pigmented paint layers of 17th century paintings*, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Nr. 1, Jg. 16, 2002, S. 36–51
- WEGENER, GERRIT: *Die Münchener Sammlungsgeschichte unter besonderer Berücksichtigung der Werke französischer Meister des 17. und 18. Jahrhunderts*, Norderstedt 2006
- WEHLTE, KURT: *Probleme der Gemäldeerhaltung*, in: Zeitschrift für Kunstgeschichte, Nr. 1, Jg. 12 1949, S. 90–104
- WEHLTE, KURT: *Werkstoffe und Techniken der Malerei. Mit einem Anhang über Farbenlehre*, unverä. Nachdruck d. 4. Aufl., Ravensburg 1981
- WEINER, KARL-LUDWIG; WEISE, CHRISTIAN: *Lapis lazuli - Lasurit: Zur Kulturgeschichte eines Minerals*, in: Lapis, Nr. 11, 2000, S. 35–42
- WEISS, A.; GIESEN, M.: *Ultramarine pigments. New criterion on mechanism of formation and the relation to the zeolitic molecular sieves*, in: FATIPEC Congress, Jg. 11, 1972, S. 155–162
- WILD, ANGENITUS MARTINUS DE: *Het natuurwetenschappelijke onderzoek van schilderijen*, Gravenhage 1928
- WILD, A. MARTIN DE: *The scientific Examination of Pictures. An investigation of the pigments used by the Dutch and Flemish masters from the brothers Van Eyck Av the middle of the 19th century*, London 1929
- WOOD, JOHN: *A Journey to the Source of the River Oxus*, 2. Aufl., London 1872
- WÜLFERT, STEFAN: *Der Blick ins Bild. Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau Fasern und Pigmenten*, Ravensburg 1999
- WYLD, MARTIN; MILLS, JOHN; PLESTERS, JOYCE: *Some observations on blanching with special reference to the paintings of Claude*, in: National Gallery technical bulletin, Jg. 4, 1980, S. 48–63

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Kurzform **Bedeutung, Erläuterung**

Å	Angström, 1×10^{-10} m
µm	Mikrometer, 1×10^{-6} m
µRFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
°C	Grad Celcius, Celcius-Temperatur
Aufl.	Auflage
At %	Atomprozent, Atomanteil von einer Verbindung in Prozent
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung
BSE	Backscatterd Electron, Rückstreuelektronen
cm	Zentimeter, 0,01 m
DI	Doerner Institut
Ed.	Edition
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
f.	folgende Seite
ff.	folgende Seiten
g	Gramm, 0,001 kg
Gew. %	Gewichtsprozent, Massenanteil einer Komponente an einem Stoffgemisch in Prozent
Inv.	Inventar
Kap.	Kapitel
kg	Kilogramm, SI-Masseneinheit
LD ₅₀	Lethale Dosis, Die Dosis, bei der 50 % der dem Stoff ausgesetzten Organismen stirbt
m	Meter, SI-Längeneinheit
MlatWB	Mittellateinisches Wörterbuch
n	Brechungsindex, Verhältnis von Vakuumlichtgeschwindigkeit zur Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium
Nr.	Nummer
QS	Querschleif, auch Anschleif, Farbschnitt, Querschnitt
o. J.	ohne Jahr
o. O.	ohne Ort
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
Stabw.	Standardabweichung, Maß für die Streuung der Werte einer Zufallsvariablen um ihren Mittelwert
Temp.	Temperatur
UV	Ultraviolett (Licht)
VIS	Visible, (sichtbares Licht)
vgl.	vergleiche
v. l.	von links
v. o.	von oben
v. r.	von rechts
v. u.	von unten
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy, (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
XRD	Röntgendiffraktometrie
zit.	zitiert

MATERIALVERZEICHNIS

Pastille:

Venetianer Terpentin:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 62010, 1998.
Kolophonium Balsamharz:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 60300, 1999.
Gummi Mastix, Chios Tränen:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 60300, 2004.
Bienenwachs Natur:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 62200, 1999.
Leinöl, kaltgepresst:	Lausitzer Ölmühle KG, Hoyerswerda, 2004
Kalimcarbonat	Carl Roth GmbH & Co. KG, Art. Nr. P743
Natriumcarbonat	Carl Roth GmbH & Co. KG, Art. Nr. A135
Essigsäure	Carl Roth GmbH & Co. KG, Art. Nr. P4483

Aufstriche:

Leinölfirnis:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 73100, 1999
Leinöl-Standöl:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 73200, 1999
Walnussöl:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 73550, 1998
Sandarak:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 60100, 1998
Hasenleim:	Kremer Pigmente, Aichstätten, Art. Nr. 63025, 2004

Alterung:

Stearinsäure:	Carl Roth GmbH & Co. KG, Art. Nr. 5274
Palmitinsäure	Carl Roth GmbH & Co. KG, Art. Nr. 5907
Citronensäure	Carl Roth GmbH & Co. KG, Art. Nr. X863
Azelainsäure:	Merck KGaA, Art. Nr. 820116

Querschleife:

Einbettmittel:	Technovit
Poliermittel:	MicroMesh

ABBILDUNGEN

Sämtliche rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden von Cornelia Tilenschi am Doerner Institut erstellt. Sofern nicht anders bezeichnet, stammen alle übrigen Abbildungen vom Verfasser.

Abb. 6: © U. HOFMANN et al: *Ultramarin*, in: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 3-4, Jg. 367, 1969.

Abb. 7: © M. Weller, Inorganic Materials <www.sotan.ac.uk> Stand: August 2007.

Abb. 9, 10: © G. HERRMANN: *The Source, Distribution, History and Use of Lapis Lazuli in Western Asia from the earliest times to the end of the Seleucid era*, Dissertation, Universität Oxford, Oxford 1966.

Abb. 11: G. VAN DER SLEEN: *Quelques recherches a propos du nettoyage des tableaux de Frans Hals a Harlem, Avec une Introduction de G. D. Gratama*, in: Archives du Musée Teyler, Nr. 3, Jg. 5, 1922.

Abb. 12: © E. DEL FEDERICO et al: *Solid-State NMR Studies of Ultramarine Pigments Discoloration*, in: Materials Research Society Symposium Proceedings, Magnetic Resonance in Material Science 984E 2007.

Tafel 1; 2; 4; 7; 8; 9; 11; 12; 13; 14; A6; A9; A 11; A13; A14; A15; A16: © Bayerische Staatsgemäldesammlungen, München.

Tafel 2.2; 2.3: © J. SCHMIDT, H. STEGE, Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, München.

Tafel 6; 6.1; 6.2: © B. SCHWABE, M. HOMOLKA, Bayerische Verwaltung der staatlichen Schlösser, Gärten und Seen.

Tafel 10: © G. BRÖCKER, Staatliches Museum Schwerin.

Tafel 10.1; 10.2: © C. TILENSCHI, H. STEGE, Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, München.

Abb. A1; A3; A7: © The National Gallery, London.

Abb. A20: © The Metropolitan Museum of Art, New York.

Abb. A2; A21; A22: © J. P. ANDERS, Staatliche Museen zu Berlin - Gemäldegalerie, Einrichtung der Stiftung Preußischer Kulturbesitz.

10 Anhang: Vergleichsbeispiele ultramarinkranker Gemälde und Raman-Spektren

Vergleichsbeispiele ultramarinkranker Gemälde	231
Raman-Spektren	251

Vergleichsbeispiel ultramarinkranker Gemälde



Abb. A1, rechte Seite: Pietro Perugino, The Virgin and Child with an Angel, 1496–1500, National Gallery London, Inv. Nr. NG 288.1 (Foto: The National Gallery). Der Altarflügel aus dem Karthäuserkloster Kloster Certosa di Pavia bei Mailand zeigt Vergrauungen in den Schattenfalten.



Abb. A2: Maso di Banco, *Maria mit dem Kind*, um 1335, Staatliche Museen zu Berlin, Gemäldegalerie, Inv. Nr. 1040 (Foto: J. P. Anders, Staatliche Museen zu Berlin, Gemäldegalerie). Beispiel für die Verdunkelung ultramarinhaltiger Malschichten.



Abb. A3: Leonardo da Vinci, *Virgin of the Rocks (Felsgrottenmadonna)*, zw. 1491–1519, National Gallery London, Inv. Nr. NG-1093 (Foto: The National Gallery). Das blaue Manteltuch der Madonna zeigt Aufhellungen der Ultramarinschicht was zu einer Verflachung der Draperien führt.

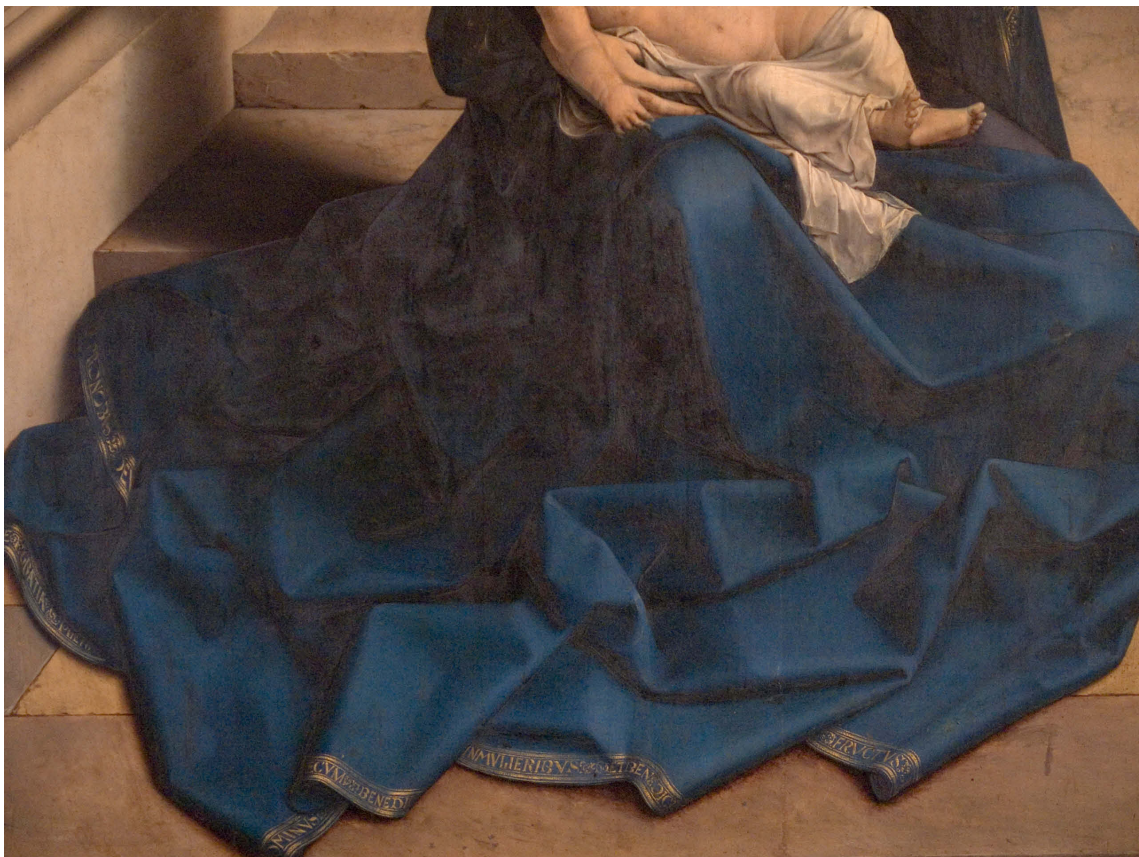
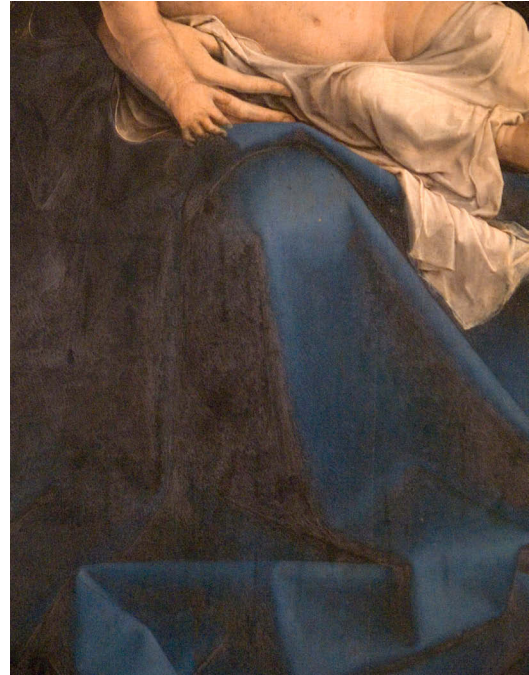


Abb. A4: Jan Gossaert, *Der hl. Lucas zeichnet die Madonna*, Národní Galerie Praze (Nationalgalerie Prag), Inv. Nr. VO-1261.

Das blaue Manteltuch zeigt eine deutliche Zweiteilung. Während der blaue Lokaltön perfekt erhalten ist, erscheinen die Schattenfalten vergraut. Die Veränderungen grenzen sich gegenüber den Lokaltönen scharf ab und folgen dem Pinselduktus der lasierend auf die Lokalfarbe gemalten Schattierungen. Analysen zu diesem Bild sind nicht bekannt. Es ist daher fraglich, ob der geteilte Erhaltungszustand einem unterschiedlichen Farbmittel oder Bindemittel zuzuschreiben ist.



Abb. A5: Oben: Francesco Francia, *Maria mit Kind und hl. Franziskus*, um 1503, Privatsammlung (Reproduktion nach NEGRO 1998, S. 167). Unten: Francesco Francia, *Maria mit Kind und zwei Engeln*, Boymans van Beuningen Museum Rotterdam, Inv. Nr. 2547. Das Manteltuch ist bei letzterem Beispiel gut erhalten.

Abb. A6: Oben: Francesco Francia, *Madonna mit Kind und Engeln*, BStGS Inv. Nr. 1052 (Foto BStGS). Unten: Francesco Francia, *Maria mit Kind, hl. Sebastian u. Franziskus*, BStGS Inv. Nr. 1432. Beide Gemälde Francias zeigen in den ultramarinhaltigen Manteltüchern deutliche Vergraunungen. Auch das Beispiel aus der Privatsammlung (Abb. oben links) ähnelt in seiner Farbwirkung den Bildern aus der Alten Pinakothek München.



Abb. A7: Francesco Francia, *The Virgin and Child with Two Saints*, zw. 1500–1510, National Gallery London, Inv. Nr. NG-638 (Foto: The National Gallery).

Das Gemälde aus der National Gallery London entspricht kompositorisch dem im Rahmen der Arbeit untersuchten Gemälde *Maria mit Kind, hl. Sebastian u. Franziskus* (Abb. A6 unten). Während das Beispiel der Alten Pinakothek eine Vergrauung des ultramarinhaltigen Manteltuchs zeigt, ist beim Londoner Bild ein stärker leuchtender und hellerer Farbton gegeben. Beeinflusst wird die unterschiedliche Farbigkeit allerdings von einem vergilbten Firnis auf dem Münchner Bild, wogegen der Firnis des Londoner Gemäldes klar ist.



Abb. A8: Oben: Hans Rottenhammer, *Maria mit Kind, den bl. Johannes u. Franziskus*, BSTGS Inv. Nr. 62.

Unten: Hans Rottenhammer, *Maria mit Kind und Heiligen*, Lemgo, Weserrenaissance-Museum.

Die Farbigkeit des blauen Manteltuchs ist in der Lemgoer Version deutlich intensiver und besser erhalten. Sie wirkt kompakter und leuchtender. Beim Münchner Bild wirkt eine graue Unterlegung durch, welche die Ultramarinschicht wirkt insgesamt grauer erscheinen lässt. Möglicherweise ist dies auf einen unterschiedlichen Bleiweißanteil in den ultramarinhaltigen Farbschichten der Gemälde zurückzuführen.



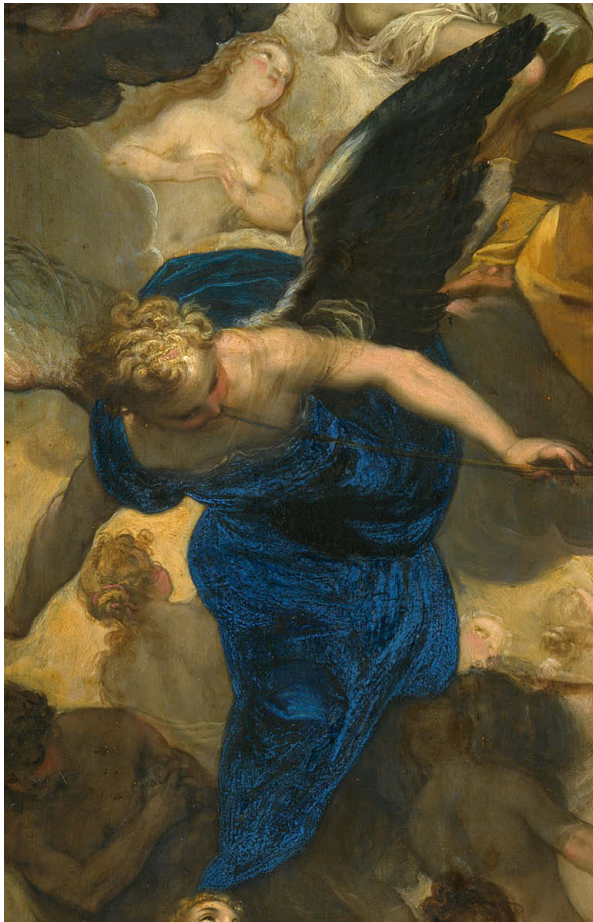


Abb. A9: Johann Rottenhammer, *Jüngstes Gericht*, BSTGS Inv. Nr. 45 (Foto: BStGS). Das ultramarinblaue Tuch des nur wenige Zentimeter große Engels ist aufgehell und bildet zum dunklen Schattenton starke Kontraste aus.



Abb. A10: Johann Rottenhammer, *Das Urteil des Paris*, BSTGS Inv. Nr. 750. Im blauen Tuch sind keine Modellierungen mehr erkennbar. Die Veränderungen sind im Vergleich zu anderen Bildern Rottenhammers ähnlich, (vgl. Abb. A9) jedoch stärker ausgeprägt. Die Malschicht scheint zudem durch frühere Eingriffe, möglicherweise einer Regenerierung, beschädigt worden zu sein.



Abb. A11: Cornelis van Poelenburgh: *Die Familie Friedrich V. von der Pfalz*, BSTGS Inv. Nr. 2089 (Foto BStGS). Im Gemälde von van Poelenburgh ist das blaue Textil der Dame rechts nicht mehr zu interpretieren, da sich die Modellierung vollständig verflacht hat. Dabei ist die blaue Farbigkeit erhalten, jedoch scheinen die Falttiefen aufgehellt. Die Kunst Poelenburghs Draperien realistisch zu gestalten wird an den übrigen Kleidungsstücken im Bild erkennbar.

Abb. A12, links, Mitte: Frans Douven, *Ruhe auf der Flucht*, vor 1723, Gemäldegalerie Alte Meister Inv. Nr. GK313, Museum Schloss Wilhelmshöhe, Kassel (Kopie nach Adriaen van der Werff).

Unten: Adriaen van der Werff, *Ruhe auf der Flucht*, BStGS Inv. Nr. 251 (Foto: BStGS).

Das ultramarinblaue Manteltuch aus dem Original ist besonders in den Schattenfalten aufgehellert. Das blaue Tuch der Kopie zeigt dagegen keine Veränderungen und gibt eine Vorstellung der ursprünglichen Farbwirkung und Modellierung.





Abb. A13: Adrian van der Werff, *Christus am Kreuz*, 1708, BStGS Inv. Nr. 223 (Foto BStGS).

Das Gemälde Adrian van der Werffs ist beispielhaft für eine äußerst gut erhaltene Ultramarinschicht. Der Marienmantel hebt sich durch seine leuchtend blaue, leicht ins rötliche ziehende Farbigkeit aus der dunkeltonigen Komposition hervor. Die farbigen Schatten besitzen auch in den Faltentiefen keine Anzeichen einer Aufhellung oder Vergrauung.



Abb. A14: Adrian van der Werff, *Ausgießung des Heiligen Geistes (Pfingstfest)*, 1711, BSTGS Inv. Nr. 227 (Foto BStGS).

Die Faltenwürfe des blauen Tuchs sind nur unzureichend erkennbar. Die Farbigkeit des Ultramarins ist zwar überwiegend tiefblau, jedoch farblich zwischen den Hell- und Mitteltönen nicht zu differenzieren. Die Farbwirkung und Lesbarkeit wird bei diesem Beispiel durch eine sehr dicken und gelbliche Firnissschicht, welche zudem zahlreiche Firnisprünge und Krepierungen aufweist, negativ beeinflusst.

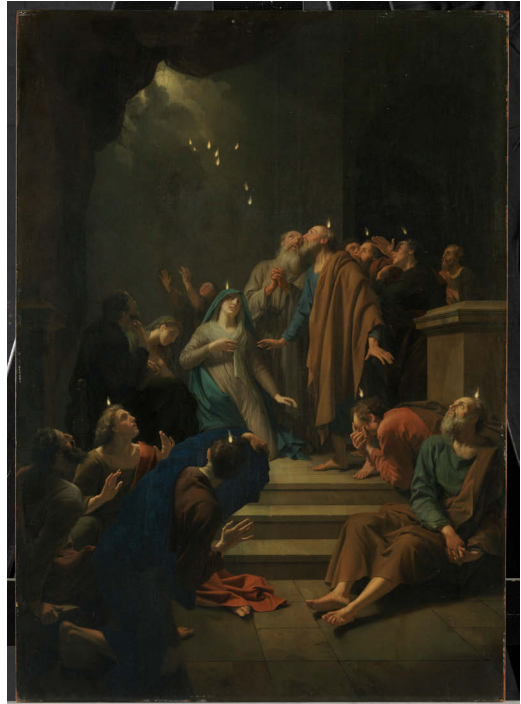




Abb. A15: Adrian van der Werff, *Büßende Magdalena*, BSTGS Inv. Nr. 263 (Foto BStGS). Die Farbigkeit des blauen Tuchs wird, wie im vorhergehenden Beispiel, von einer gelblichen Firnis-schicht beeinflusst. Auch hier ist der Faltenwurf nur bedingt lesbar. Die Malschicht wirkt zudem leicht Verputzt.





Abb. A16: Adrian van der Werff, *Grablegung Christi*, BSTGS Inv. Nr. 224 (Foto: BStGS). Das ultramarinhaltige Manteltuch zeigt eine sehr deutliche Aufhellung in den Schatten, wodurch die Modellierung verflacht.



Abb. A17: Johann de Cordua, *Der alte Buhler*, BStGS Inv. Nr. 1932.

Die blaufarbigem Ärmel wirken verflacht. Die Veränderung scheint hier primär in einer grau verfärbten Untermalung zu liegen. Das Ultramarin selbst hat einen guten Farbton und ist vermutlich nicht aufgehellt.



Abb. A18: Johann de Cordua, *Die alte Buhlerin*, BStGS Inv. Nr. 1938.

Auch beim Pendant sind die blaufarbigem Ärmel verflacht und die Veränderung scheint ebenfalls durch die grau verfärbte Untermalung verursacht zu sein. Der Farbton des Ultramarins ist hier jedoch nicht so intensiv wie links. Bei beiden Bildern wirkt sich das Durchscheinen der graufarbigem Untermalung störend auf die Komposition aus.

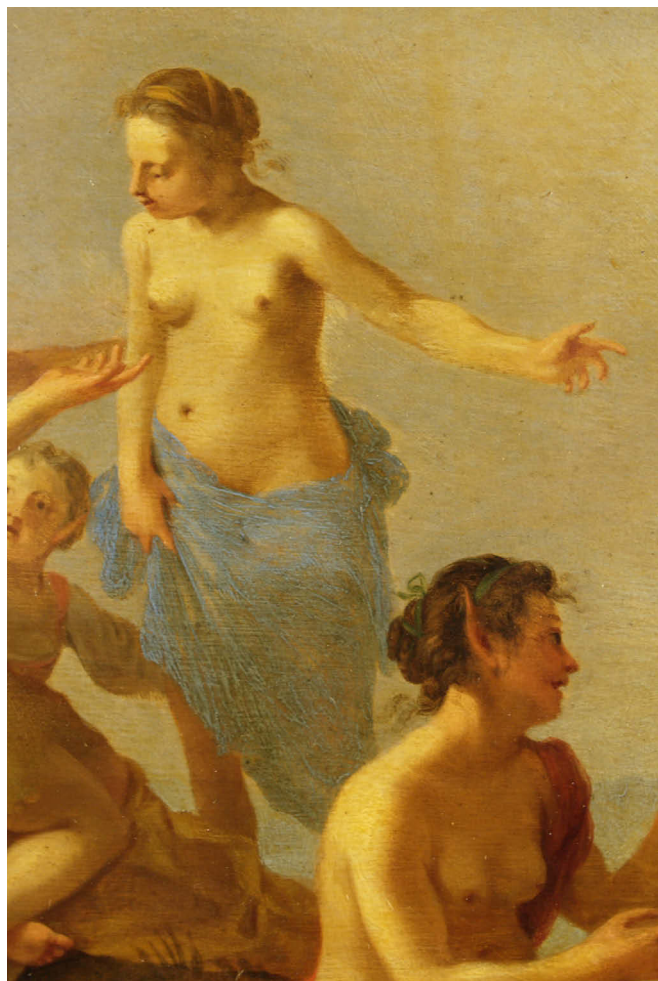


Abb. A19: Dirck van der Lisse, *Ruinenlandschaft mit tanzenden Faun*, BStGS Inv. Nr. 151.

Das Tuch der Dame ist mit Ultramarin gemalt. Die Farbe ist aufgehellt, die Farbschicht transparent geworden. Letzteres es möglicherweise auf eine Verseifung von Bleiweiß zurückzuführen.



Abb. A20: Juan de Flandres oder Michael Sittow, *Christ Appearing to His Mother*, um 1496, Metropolitan Museum of Art, New York, Inv. Nr. 22.60.58 (Foto: The Metropolitan Museum of Art). Zeitgenössische Kopie der rechten Tafel des Miraflores-Altars von Rogier van der Weyden.

Die blaue Malschichten des Marienmantels und des Beutels am oberen Bildrand sind stark vergraut. Die Vergrauungen treten besonders in den Schattenpartien des Manteltuchs hervor, lediglich die helle Lokalfarbe am Knie Mariens ist von der Veränderung nicht betroffen.

Anhand des Pinselduktus` wird erkennbar, dass die Schatten über dem unveränderten Lokaltön unterschiedlich stark aufgebracht wurden. In den Faltentiefen scheint die Schicht pastoser zu sein, was für einen lasierenden Aufbau der Schattierungen spricht. (Beobachtungen mit unbewaffnetem Auge)

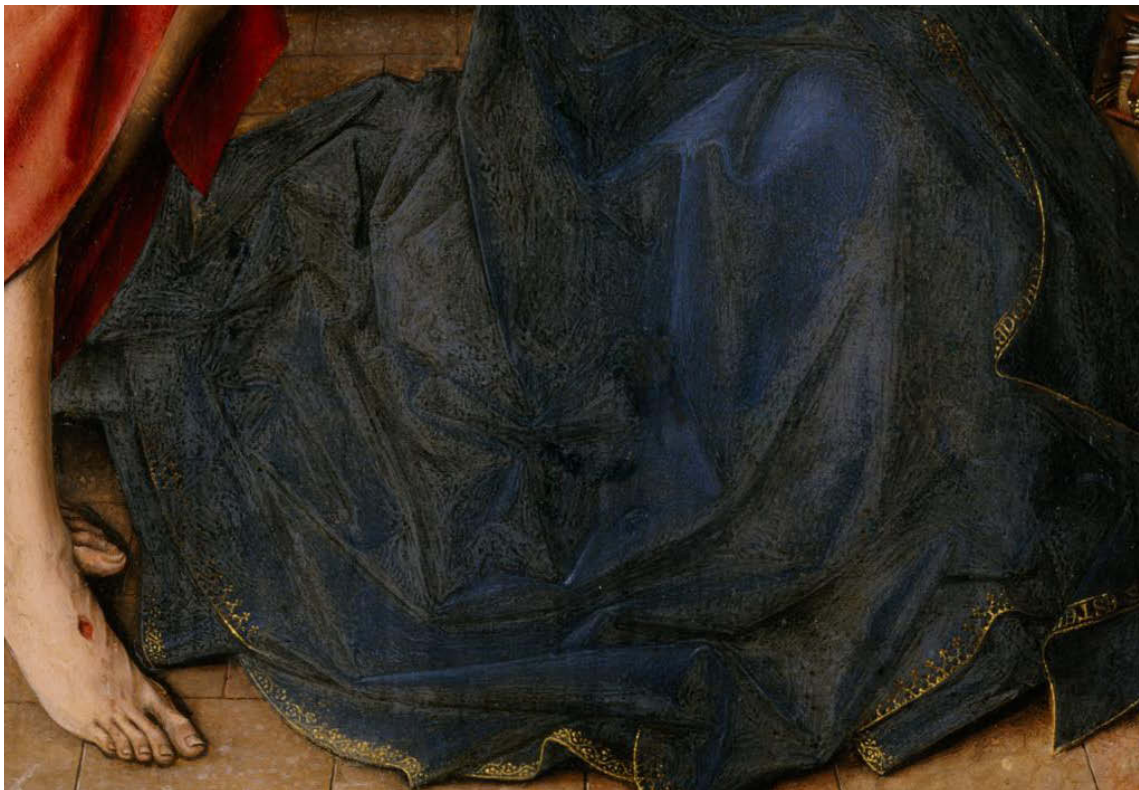




Abb. A21: Rogier van der Weyden, *Miraflores-Altar*, rechte Tafel, um 1435, Staatliche Museen zu Berlin, Gemäldegalerie, Inv. Nr. 534A (Foto: J. P. Anders, Staatliche Museen zu Berlin, Gemäldegalerie). Das etwa 60 Jahre ältere Original ist äußerst gut erhalten und vermittelt den ursprünglichen Farbeindruck der sehr präzise ausgeführten Kopie.



Abb. A22: Rogier van der Weyden, *Middelburger-Altar*, Mittelafel, um 1450, Staatliche Museen zu Berlin, Gemäldegalerie, Inv. Nr. 535 (Foto: J. P. Anders, Staatliche Museen zu Berlin, Gemäldegalerie).

Das Schattierungen des Marienmantels sind aufgehellt und haben sich dem Mittelton angeglichen. Die tiefsten Schatten wirken grau.



Raman-Spektren

