

Stiftung Historische Museen Hamburg
Museum für Hamburgische Geschichte
z.H. Frau Beiner-Büth
Holstenwall 24
20355 Hamburg

Frank Mucha
Freiberuflicher Chemiker
Naturwissenschaftliches Labor
Fachbereich Konservierung und
Restaurierung
Fachhochschule Erfurt
Altonaer Str. 25
99085 Erfurt
Tel. 0361/6700788
Fax. 0361/6700766
E-Mail: f.mucha@fh-erfurt.de
Web: <http://res1.fh-erfurt.de/labor/labor.htm>

Auftrag vom 23.08.2010

Mein Zeichen: Mu

Erfurt, den 29.03.2023

Analysenergebnisse

Objekte: Tapete, Musikzimmer, Villa Rücker

Sehr geehrte Frau Beiner-Büth,

gemäß Ihrem Auftrag vom 23.08.2010, übergeben von Herrn Methfessel, wurden von mir Bindemittel- bzw. Farbuntersuchungen an 1 Probe durchgeführt.

Anbei sende ich Ihnen die Analysenergebnisse.

Mit freundlichen Grüßen

Frank Mucha

Anlage: Untersuchungsergebnisse, Kostenaufstellung

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Probe	Ergebnisse
Bindemittel des Leims der Beflockung	Als Bindemittel des Klebers mit dem die Beflockung auf der Tapetenoberfläche fixiert ist wurde Leinöl verwendet. Zusatzinfos: Der Kleber insgesamt besteht aus einer relativ ölarmen Masse aus Bleiweiß und Leinöl. Das Öl war damit auch hochsikkativiert, was wohl neben den Konsistenzvorteilen in der Absicht der Anwender lag. Das Bleiweiß ist mittlerweile schon stark verseift.
Farbstoff der Beflockung	Das Markerprofil zeigt das es sich um Karminsäure handelt. Als Farbstoff fungiert also der insektoide Anthrachinonfarbstoff Karmin. Wahrscheinlich liegt die Karminsäure (aus Cochenille) als Calcium-Aluminiumlack vor, da auf den Fasern der Beflockung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse Calcium und Aluminium nachgewiesen wurden.

Protokoll

Probe: Bindemittel des Leims der Beflockung

Organische Bindemittelanalys

THM- (Thermally assisted hydrolysis and methylation) Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (THM-Py-GC/MS)

Ergebnis

Als Bindemittel des Klebers mit dem die Beflockung auf der Tapetenoberfläche fixiert ist wurde Leinöl verwendet.

Zusatzinfos: Der Kleber insgesamt besteht aus einer relativ ölarmen Masse aus Bleiweiß und Leinöl. Das Öl war damit auch hochsikkativiert, was wohl neben den Konsistenzvorteilen in der Absicht der Anwender lag. Das Bleiweiß ist auch schon stark verseift.

Die Peakintegration ergab ein Flächenverhältnis von Palmitinsäuremethylester/ Stearinsäuremethylester von 1,5, was in Übereinstimmung mit aktuellen Publikationen das Öl innerhalb der Gruppe trocknender Öle auf Leinöl festlegt (Leinöl < 2, Walnussöl ~ 3,5, Mohnöl ~ 5,1).

Die wichtigsten (allein Leinöl hat über 60, deshalb die Auswahl) Pyrolyseprodukte wurden (massenspektrometrisch und durch Vergleich der Retentionszeiten identifiziert) im Pyrogramm indiziert.

Diese diagnostischen Marker sind in der Tabelle detailliert aufgeschlüsselt.

Tabelle der indizierten Markerverbindungen

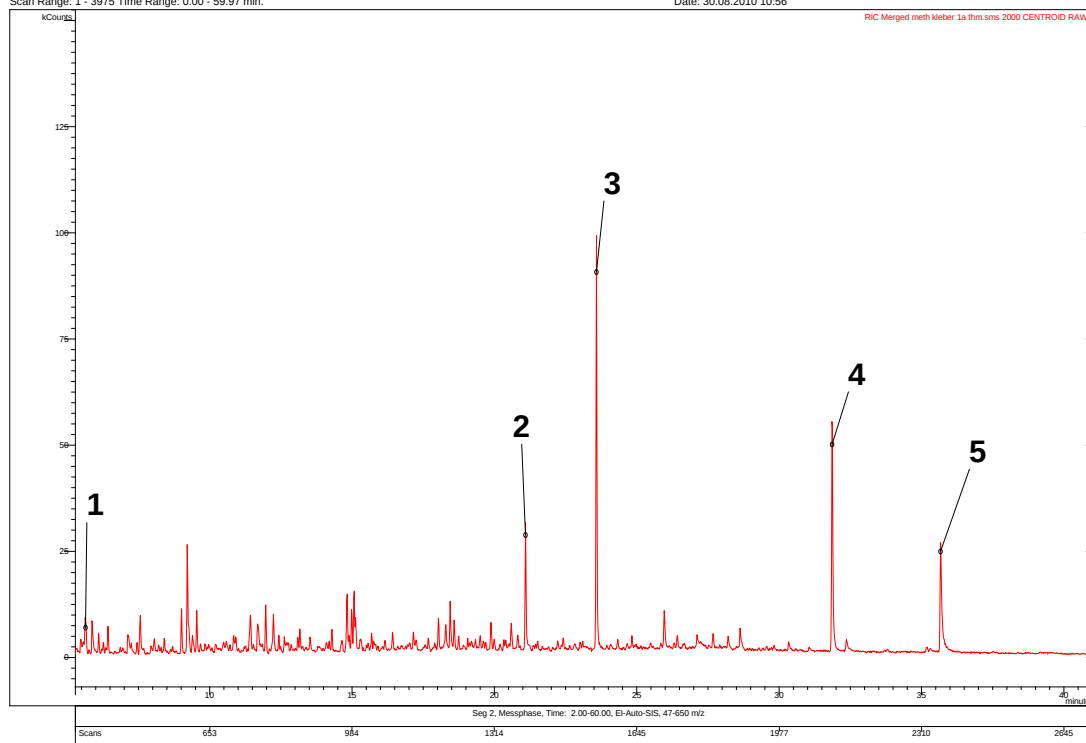
Peak-Indiz	Name der Markerverbindung Pyrogramm	Name nichtmethylierten Verbindung	Herkunft aus Malschicht-Komponente:
1	Glycerintrimethylether	Glycerin	Öl
2	Suberinsäuredimethylester	Suberinsäure	Öl
3	Azelainsäuredimethylester (Nonandisäuredimethylester)	Azelainsäure	Öl
4	Palmitinsäuremethylester	Palmitinsäure	Öl
5	Stearinsäuremethylester	Stearinsäure	Öl

Pyrogramm der Probe mit den indizierten diagnostischen Markern

Chromatogram Plot

File: ...tellungen\muchaleigene dateien\gcms\la proben\meth kleber 1a thm.sms
Sample: Meth Kleber 1a THM
Scan Range: 1 - 3975 Time Range: 0.00 - 59.97 min.

Operator:
Date: 30.08.2010 10:56



Naturwissenschaftliche Untersuchungen
Dipl.- Chem. Frank Mucha
Freiberuflicher Chemiker

Naturwissenschaftliches Labor
Fachhochschule Erfurt
FB Konservierung und Restaurierung
Altonaer Str. 25
99085 Erfurt

Bankverbindung:
Frank Mucha
Commerzbank Chemnitz
Konto-Nr. 312 029 201
BLZ 870 400 00

Probe: Farbstoff der Beflockung

THM- (Thermally assisted hydrolysis and methylation) Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (THM-Py-GC/MS)

Ergebnis

Das Markerprofil zeigt das es sich um Karminsäure handelt.

Als Farbstoff fungiert also der insektoide Anthrachinonfarbstoff Karmin.

Wahrscheinlich liegt die Karminsäure (aus Cochenille) als Calcium-Aluminiumlack vor, da auf den Fasern der Beflockung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse Calcium und Aluminium nachgewiesen wurden.

Prozedur: Es wurde Beflockungsmaterial mit dem Skalpell abgetrennt. Der Farbstoff wurde nach Schweppe mit siedender 10%-iger H_2SO_4 in Lösung gebracht.

Danach wurde er als Natriumsalz gefällt, abfiltriert, gespült, getrocknet und untersucht.

Die diagnostischen Marker wurden (massenspektrometrisch und durch Vergleich der Retentionszeiten identifiziert) im Pyrogramm indiziert.

Diese diagnostischen Marker sind in der Tabelle detailliert aufgeschlüsselt.

Tabelle der indizierten Markerverbindungen

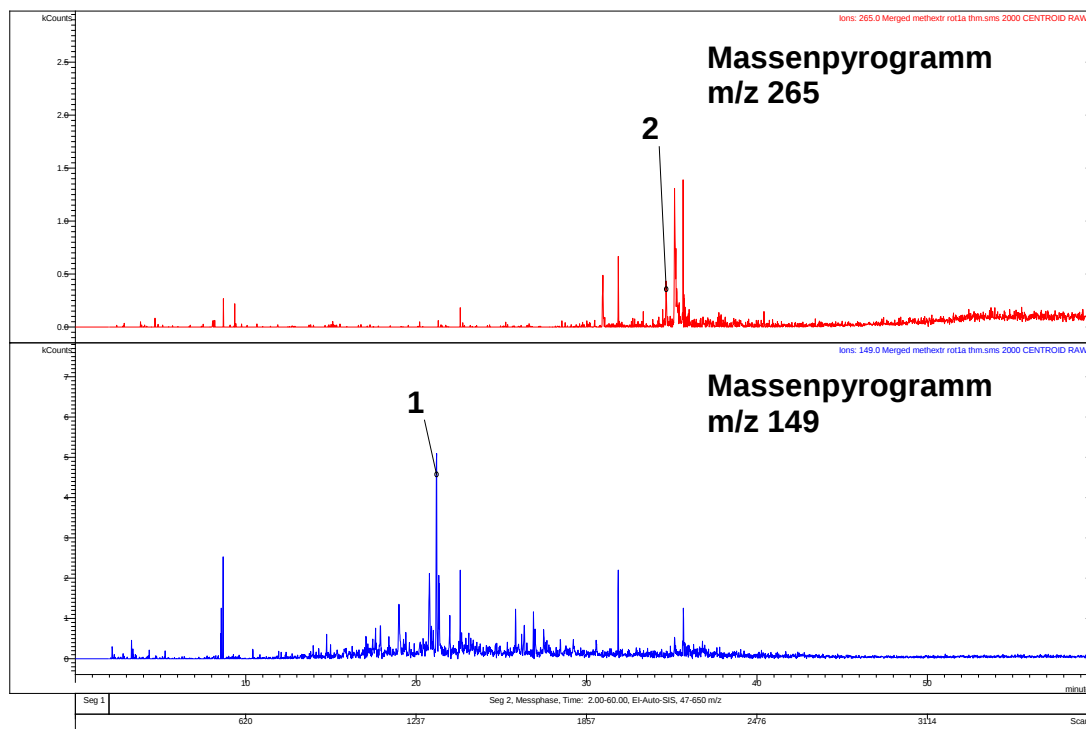
Peak-Indiz	Name der Markerverbindung Pyrogramm	Name nichtmethylierten Verbindung	Herkunft aus Malschicht-Komponente:
1	2-Methyl-6-methoxy-benzoesäuremethylester	-	Karminsäure
2	3-Methyl-5-methoxy-1,2,4-bezentricarbonsäure-trimethylester	-	Karminsäure

Pyrogramm und 2 Massenpyrogramme (m/z 265 und M/z 149) der Probe mit den indizierten diagnostischen Markern

Chromatogram Plots

File: ...tellungen\mucha\ eigene dateien\gcms\la proben\methextr rot1a.thm.sms
 Sample: MethExtr rot1a THM
 Scan Range: 1 - 3755 Time Range: 0.00 - 59.97 min.

Operator:
 Date: 01.09.2010 18:48



Methoden / Messbedingungen:

THM- (Thermally assisted hydrolysis and methylation) Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (THM-Py-GC/MS)

Es erfolgte zur Erzeugung flüchtigerer, weniger reaktiver und damit besser indizierbarer Methyl-Derivate des Pyrolysats, eine Hydrolyse/Methylierung in situ während der Pyrolyse durch Zugabe von 1µl TMAH (25% Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser)

Pyrolyse: 20s bei 700°C im Quarzröhrchen mit CDS Pyroprobe 5000;
GC/MS-System: Varian Saturn GC 3900 und MS 2100 System;
Säule: Varian FactorFour CP8944, 30m x 0,25mm ID DF=0,25);
GC: Start 50°C, Hold 2min, Heizrate: 5K/min bis 300°C, Hold 8min;
MS: Ionization Mode: EI Auto, Ion Preparation SIS

Die Identifizierung der diagnostischen Marker erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten und der Massenspektren mit eigenen Referenzmessergebnissen, der NIST02 Spektrendatenbank und Ergebnissen aus wissenschaftlichen Publikationen. Die diagnostischen Marker sind in den Tabellen detailliert aufgeschlüsselt und im Pyrogramm indiziert.

Verwendete Literatur

Organische Farbstoffe

[D. Fabbri, G. Chiavari, He Ling: Analysis of anthraquinoid and indigoid dyes used in ancient artistic works by thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of tetramethylammonium hydroxide]

Öle

[Van den Berg et al.; Chemical changes in curing and ageing oil paints, Triennial meeting (12th), Lyon 1999, 248-253]

[Dominique Sclarone et al.; Thermally assisted hydrolysis and methylation-pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of light-aged linseed oil; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58 59 (2001) 503-512]

[Francesca Cappitelli et al.; An initial assessment of thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometry for the identification of oils from dried paint films; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63 (2002) 339-348]

Challinor: A rapid simple pyrolysis derivatisation gas chromatography – mass spectrometry method for profiling of fatty acids in trace quantities of lipids

Kostenaufstellung

Lfd. Nr.	Bezeichnung des Gegenstandes bzw. der Leistung	Menge und Einheit	Preis je Einheit	Gesamtpreis
			Euro	Euro
1	Bindemittelanalyse / Farbstoffanalyse mittels Pyrolysegaschromatographie- Massenspektrometrie	2	120,00	240,00
Summe				240,00
Ust. 19%				45,60
Rechnungsbetrag				285,60

Leistungs- und Preisverzeichnis für naturwissenschaftliche Untersuchungen

Substanzklasse / Methode	Kosten je Probe in EURO
Bindemittelklassen- und Pigmentanalyse mittels FT-IR-Spektroskopie (ATR oder Mikroskop) Eingrenzung der Bindemittelklasse: Öl, Harz, Wachs, tierischer Leim, pflanzlicher Leim Pigmentanalyse durch kombinierte Röntgenfluoreszenz- und Infrarotspektroskopie	40,00 80,00
Pigmentbestimmung mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) optional Elementaranalyse von Legierungen, Auflagerungen, Baustoffen etc. Aufnahme eines RFA-Spektrums und Auswertung	meist in Kombination mit der FT-IR-Spektroskopie 40,00
Detaillierte Bindemittelanalyse mittels Pyrolysegaschromatographie-Massenspektrometrie Tierische Leime: Kasein, Hühnerei, Glutinleime (Hautleim, Knochenleim etc.) Trocknende Öle: Leinöl, Mohnöl, Walnussöl Wachse: Bienenwachs, Carnaubawachs, Candellilawachs, Montanwachs, Paraffin Harze: Dammar, Kopale, Mastix, Kolophonium, Schellack, Terpentine, Elemi etc. Pflanzliche Leime: Stärken, Cellulosederivate, Gummen Kunstharze: Alkydharze, Acrylharze, Polyurethane, Copolymere, Polyvinylacetate, Vinyl-Acryl-Copolymere, Epoxidharze, Siliconharze, Additive, Weichmacher Komplett:	120,00
Bestimmung der Anionen bauschädlicher Salze (Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat und Fluorid), quantitativ, ionenchromatographisch,	55,00
Bestimmung der Zusammensetzung von Baustoffen (Zuschläge, Bindemittel, Korngrößenverteilung, Sieblinie)	235,00
Querschliff (Anfertigung) Mikroskopische Aufnahmen (Auflicht oder UV-Fluoreszenz) Untersuchung /Analyse der Schichtfolge	40,00 30,00 nach Aufwand
Dünnschliff Anfertigung Aufnahme (Durchlicht , UV-Fluoreszenz oder Polarisierung) Untersuchung und Auswertung	70,00 30,00 nach Aufwand
Faser-Identifizierung Spektroskopisch, mikroskopisch (mit Aufnahme)	65,00
Bestimmung chemisch/physikalischer Größen Schmelzpunkt pH-Wert	20,00 20,00
Holz Untersuchung auf Holzschutzmittel	120,00
Weitere Untersuchungen sowie Erstellung von Gutachten	Nach Vereinbarung

Es gelten die allgemeinen Vertragsbedingungen der FH Erfurt sowie Haftungsausschluss.

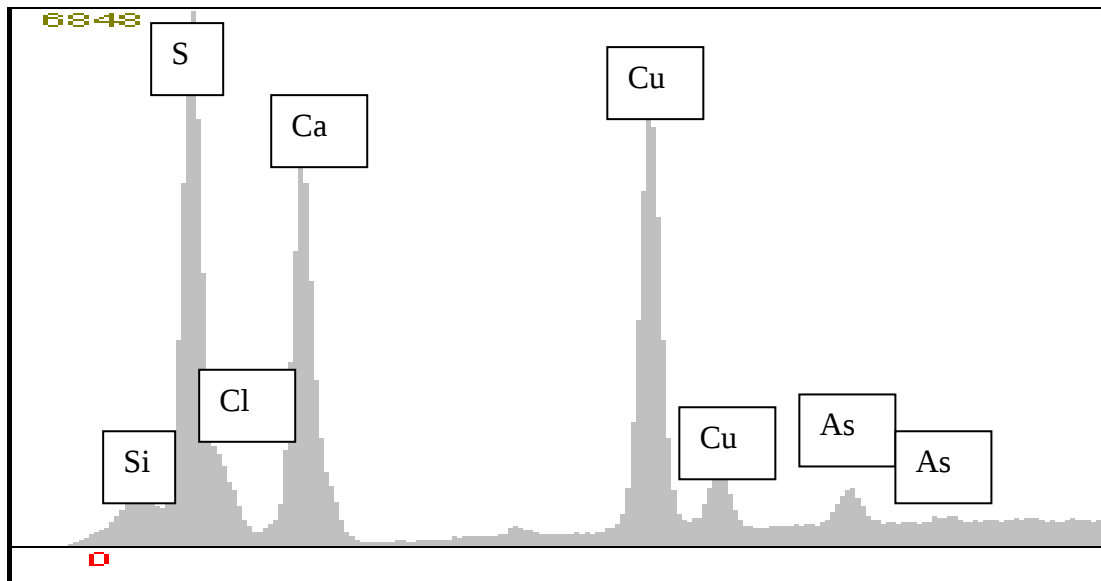
Probe 01, Grünpigment der Druckschicht eines Tapetenfragments

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Es wurde eine mikroskopisch separierte Teilprobe mit einem Spotdurchmesser von 300µm gemessen:

Hauptanteil: Cu, S, Ca, As, Cl

Nebenanteil / Spuren: Si



Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie):

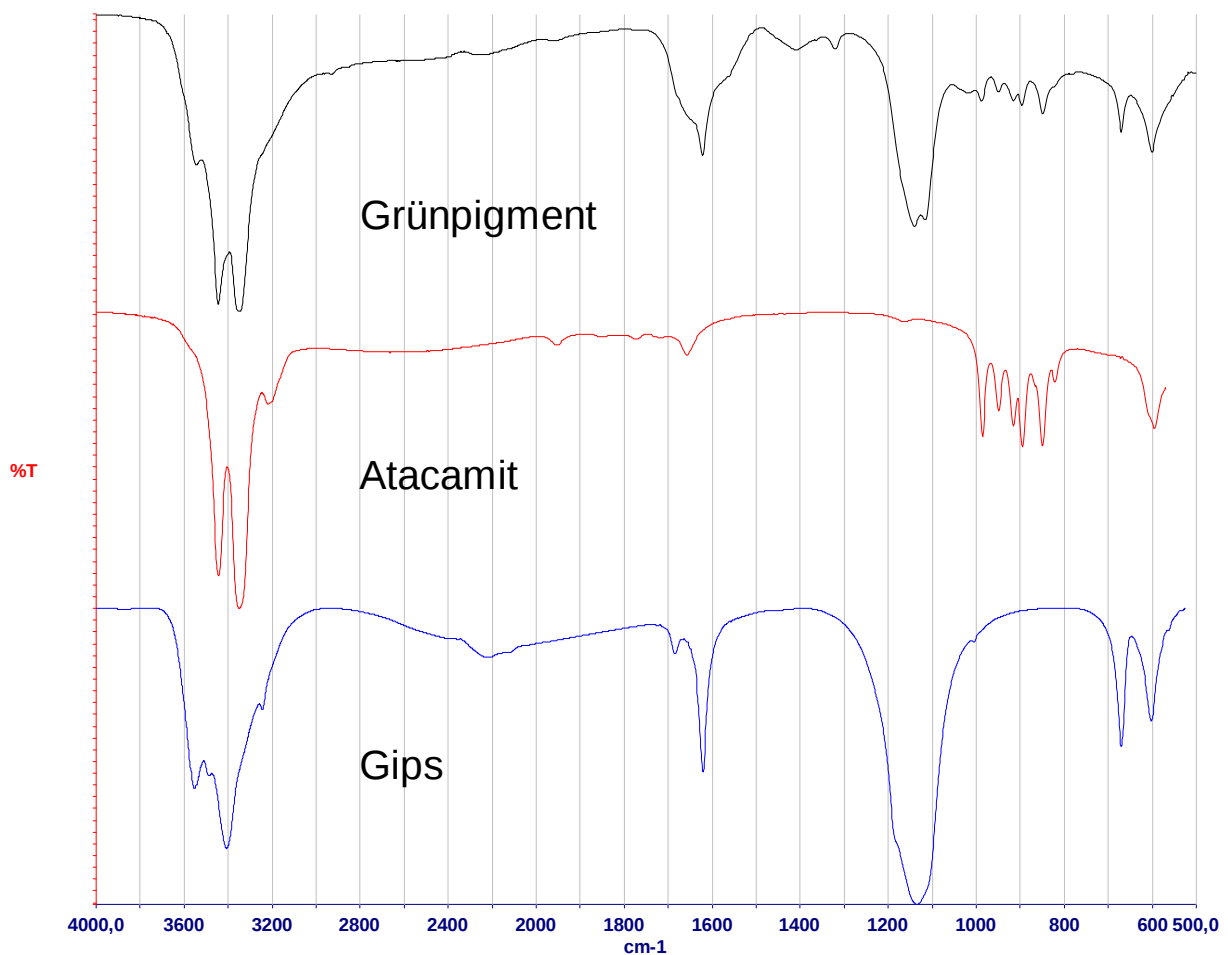
Ergebnis:

Es liegt das Grünpigment Atacamit (eine von 4 Dikupfertrihydroxychloridmodifikationen ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) in einer Gipsmatrix (wahrscheinlich sulfatisierte Kreide) vor.

Es sind einige größere Pigmentpartikeln vorhanden, aber zum großen Teil ist das Pigment sehr feinkörnig.

Der gelbgrüne helle Ton (Atacamit allein ist recht farbintensiv) wird durch eine Ausmischung mit einem Gelbpigment erzielt, bei dem es sich dem RFA-Spektrum zufolge um Auripigment handelt.

(Die drei weiteren Dikupfertrihydroxychloridmodifikationen sind Clinoatacamit, Botallackit und Paratacamit, von denen ebenfalls Anwendungen als Pigment dokumentiert sind)



Methoden / Messbedingungen:

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Mikro-RFA-System: Röntgenfluoreszenzspektrometer System: Nanomaster

Meßdauer	300s
Hochspannung	40kV
Strom	800µA
Kollimator	300µm
Kanalanzahl	1024
Energieeichung	$E(\text{keV}) = 0,020 + 0,032 \times K$
Röhre	OXFORD µFocus Be
Anode	Rh
Applikation	QUALITATIV

Für die Röntgenfluoreszenzuntersuchung wurde ein geeignetes Probenpartikel an der interessierenden Stelle mit einem Spotdurchmesser von 300µm angeregt.

Es sind jeweils mehrere Elektronenübergänge möglich, weshalb die Elemente meist mehrere Signale erzeugen.

Es werden Elemente ab der Ordnungszahl 23 (Natrium) detektiert. Organische Verbindungen (C, H, O, N) werden nicht detektiert.

Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie):

System: Perkin Elmer FT-IR-Spektrometer Spectrum 100 mit Spectrum Spotlight 200 FT-IR-Mikroskop

Spektrometereinstellungen und -informationen

Scaneinstellungen

von: 4000,00 cm⁻¹
bis: 450,00 cm⁻¹
Anzahl Scans: 1
Datentyp: Probe
Einheit: %T

Spektrometerinformationen

Detektortyp: MCT
Detektorposition: Ext1
Lichtquellentyp: MIR
Lichtquellenposition: Int1
Strahlteiler: OptKBr
Filterrad: none
J-Stop Wellenzahl: 4000,00 cm⁻¹
J-Stop Durchmesser: 8,94 mm

Spektrometereinstellungen

Auflösung: 4,00 cm⁻¹
Datenintervall: 1,000 cm⁻¹
Apodisierung: stark
Phasenkorrektur: Magnitude
Scangeschwindigkeit: 1,00 cm/s
CO₂/H₂O: Ja
AVI: Nein
Look Ahead: Nein

Erläuterung zur IR-Spektroskopie: Die Peaks, in der IR „Banden“ genannt, entsprechen Schwingungen der miteinander verbundenen Atome. Da diese unterschiedlich schwer sind und unterschiedlich stark miteinander verbunden sind, ergeben verschiedene Substanzen auch verschiedene und damit charakteristische Schwingungsbanden, die zur Identifizierung genutzt werden. Bei Gemischen addieren sich die Einzelspektren. Die als Referenz genutzten Spektren wurden zum Vergleich mit in die Diagramme gelegt.

Es wurde mikroskopisch geeignetes Zielmaterial aus der Gesamtprobe separiert auf der Diamantpresszelle des FT-IR-Mikroskops im Transmissionsmodus gemessen.

Verwendete Literatur

MARTENS Wayde ; FROST Ray L. ; WILLIAMS Peter A.: Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals: implications for the study of the copper and brass corrosion and "bronze disease"; Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen 178, 2 (2003), 197-215

Francisco JAVIER ALEJANDRE and Gonzalo MÁRQUEZ: Copper-zinc hydroxychlorides : origin and occurrence as paint pigments in Arcos de la Frontera's Chapel of Mercy (Spain), European Journal of Mineralogy 18 Nr.3 (2006) 403-409

Kostenaufstellung

Lfd. Nr.	Bezeichnung des Gegenstandes bzw. der Leistung	Menge und Einheit	Preis je Einheit	Gesamtpreis
			Euro	Euro
1	Pigmentanalyse durch kombinierte Röntgenfluoreszenz- und Infrarotspektroskopie	1	80,00	80,00
Summe				80,00
Ust. 19%				15,20
Rechnungsbetrag				95,20

Leistungs- und Preisverzeichnis für naturwissenschaftliche Untersuchungen

Substanzklasse / Methode	Kosten je Probe in EURO
Bindemittelklassen- und Pigmentanalyse mittels FT-IR-Spektroskopie (ATR oder Mikroskop)	
Eingrenzung der Bindemittelklasse: Öl, Harz, Wachs, tierischer Leim, pflanzlicher Leim	40,00
Pigmentanalyse durch kombinierte Röntgenfluoreszenz- und Infrarotspektroskopie	80,00
Pigmentbestimmung mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) optional	meist in Kombination mit der FT-IR-Spektroskopie
Elementaranalyse von Legierungen, Auflagerungen, Baustoffen etc.	
Aufnahme eines RFA-Spektrums und Auswertung	40,00
Detaillierte Bindemittelanalyse mittels Pyrolysegaschromatographie-Massenspektrometrie Tierische Leime: Kasein, Hühnerei, Glutinleime (Hautleim, Knochenleim etc.) Trocknende Öle: Leinöl, Mohnöl, Walnussöl Wachse: Bienenwachs, Carnaubawachs, Candellilawachs, Montanwachs, Paraffin Harze: Dammar, Kopale, Mastix, Kolophonium, Schellack, Terpentine, Elemi etc. Pflanzliche Leime: Stärken, Cellulosederivate, Gummen Kunsthharze: Alkydharze, Acrylharze, Polyurethane, Copolymere, Polyvinylacetate, Vinyl-Acryl-Copolymere, Epoxidharze, Siliconharze, Additive, Weichmacher Komplett:	120,00
Bestimmung der Anionen bauschädlicher Salze (Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat und Fluorid), quantitativ, ionenchromatographisch,	55,00
Bestimmung der Zusammensetzung von Baustoffen (Zuschläge, Bindemittel, Korngrößenverteilung, Sieblinie)	nach Aufwand
Querschliff (Anfertigung)	40,00
Mikroskopische Aufnahmen (Auflicht oder UV-Fluoreszenz)	30,00
Untersuchung /Analyse der Schichtfolge	nach Aufwand
Dünnschliff Anfertigung	70,00
Aufnahme (Durchlicht , UV-Fluoreszenz oder Polarisierung)	30,00
Untersuchung und Auswertung	nach Aufwand
Faser-Identifizierung Spektroskopisch, mikroskopisch (mit Aufnahme)	65,00
Bestimmung chemisch/physikalischer Größen Schmelzpunkt	20,00
pH-Wert	20,00
Holz Untersuchung auf Holzschutzmittel	120,00
Weitere Untersuchungen sowie Erstellung von Gutachten	Nach Vereinbarung

Es gelten die allgemeinen Vertragsbedingungen der FH Erfurt sowie Haftungsausschluss.

Naturwissenschaftliche Untersuchungen
Dipl.- Chem. Frank Mucha
Freiberuflicher Chemiker

Naturwissenschaftliches Labor
Fachhochschule Erfurt
FB Konservierung und Restaurierung
Altonaer Str. 25
99085 Erfurt

Bankverbindung:
Frank Mucha
Commerzbank Chemnitz
Konto-Nr. 312 029 201
BLZ 870 400 00

Naturwissenschaftliche Untersuchungen
Dipl.- Chem. Frank Mucha
Freiberuflicher Chemiker

Naturwissenschaftliches Labor
Fachhochschule Erfurt
FB Konservierung und Restaurierung
Altonaer Str. 25
99085 Erfurt

Bankverbindung:
Frank Mucha
Commerzbank Chemnitz
Konto-Nr. 312 029 201
BLZ 870 400 00