

Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte	83	S. 317 - 325	Halle (Saale)	2000
--	----	--------------	---------------	------

„Archäognost“ - ein zerstörungsarmes, einfaches qualitativ-chemisches Analysesystem zur Untersuchung von archäologischem und historischem Kulturgut

von Christian-Heinrich Wunderlich, Halle (Saale)

Zerstörungsarme bzw. „zerstörungsfreie“ Methoden zur Untersuchung von Kulturgut haben ein breites Anwendungsspektrum gefunden. Die meisten der Methoden, z. B. Rasterelektronenmikroskopie mit EDX, Neutronenaktivierung, haben unzweifelhaft einen großen Vorteil: Sie arbeiten quantitativ oder zumindest halbquantitativ, und die Schädigung des Objektes hält sich trotzdem in engen Grenzen. Diese Anwendungen sind aus der Praxis der naturwissenschaftlichen Untersuchung von Kulturgut auch nicht wegzudenken. Der Nachteil dieser Methoden liegt jedoch darin, daß sie extrem teuer sind und den meisten Museen oder Restaurierungswerkstätten für Routineuntersuchungen nicht zur Verfügung stehen. Häufig reichen nämlich auch einfache qualitative Aussagen über die Zusammensetzung eines archäologischen oder kulturhistorischen Gegenstandes schon völlig aus. Beispiel: „Welches Pigment ist das?“ oder: „Handelt es sich um Kupfer, Bronze oder Messing?“

Bereits in der Vergangenheit sind dazu einfache chemische Tests vorgeschlagen worden, die auch von chemisch nicht geschultem Personal (Restauratoren, Archäologen) durchgeführt werden können.

M. Laver schlug 1978 ein Analyseverfahren auf der Basis von Spot-Tests für die Elemente Gold, Kupfer, Eisen, Zinn, Zink, Blei, Nickel und Antimon vor.¹ Nachteil ist hierbei, daß das Verfahren nur bei Metallen funktioniert. G. Eggert regte 1988 eine Reihe ähnlicher Tests für die Elemente Silber, Kupfer, Blei, Zinn und Zink an.²

Am Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt (LfA) wurde ein relativ umfassendes und einfaches Schnelltestsyste entwickelt, mit dem man im Vergleich zu den bisherigen Schnelltests ein noch breiteres Spektrum kulturhistorisch relevanter Materialien auf möglichst einfache Weise untersuchen kann.

Das Verfahren erfährt in der Restaurierungswerkstatt und im archäochemischen Labor des LfA eine breite, nahezu alltägliche Anwendung. Die Methode und die zugehörigen Rezepturen seien im folgenden vorgestellt, um diese einfache Technik auch anderen Restauratoren und Wissenschaftlern zugänglich zu machen.

Archäognost eignet sich sowohl zur qualitativen Bestimmung der meisten historisch relevanten Metalle und Legierungen als auch zur Analyse vieler nichtmetallischer Werkstoffe, insbesondere zur Bestimmung und Unterscheidung vieler gängiger historischer Pigmente.

Archäognost beinhaltet derzeit die Bestimmung von Gold, Silber, Kupfer, Blei, Antimon, Zinn, Zink, Wismut, Nickel, Aluminium, Eisen, Titan sowie Sulfid. Außerdem können die organischen Substanzen Cellulose und Proteine nachgewiesen werden. Eine Analyse dauert durchschnittlich ein bis fünf Minuten.

Wie funktioniert Archäognost?

Vom Objekt wird auf einer Magnesiumrinne (oder einem Korundstäbchen) ein dünner Abstrich gemacht (wie ein feiner Bleistiftstrich). Direkt auf der Rinne können mit geeigneten Nachweisreagenzien qualitative Nachweisreaktionen durchgeführt werden. Die nachzuweisenden Stoffe äußern sich dann in spezifischen Farbreaktionen auf oder um den Abstrich herum. Einige wenige Reaktionen werden unter Zuhilfenahme einer kleinen Lötflamme durchgeführt, die meisten Proben kommen ohne dieses Hilfsmittel aus.

Probenahme bei Pigmenten und pulvrigen Substanzen: Entweder wird auch hier der Abstrich mit einer Magnesiumrinne direkt vom Objekt genommen. Wenn das nicht möglich ist, wird die Rinne an die senkrechte Probenfläche gehalten, mit einer Nadel werden ein paar Krümelchen abgeschabt und auf die Rinne gelegt. Die Krümel werden anschließend mit einem feinen Holzstäbchen in der Rinne festgedrückt.

Was wird für Archäognost benötigt?

Ein komplettes „Analysekit“ für Archäognost hat schon in einem mittelgroßen Schuhkarton Platz. Archäognost eignet sich daher auch als „mobiler Analysekit“.

Ein solches Kit läßt sich zusammenstellen aus: ca. 20, je 10 ml fassenden Tropffläschen mit den Reagenzlösungen, einer Handvoll Magnesiumrinnen sowie einer Minilötflamme (z. B. vom Baumarkt oder Dentalbedarf).

Die Kosten für das Equipment liegen bei ca. 400 DM, wovon der Hauptanteil der Kosten auf die einmalig anzuschaffenden, leider nur in größeren Mengen erhältlichen Chemikalien entfällt.³ Eine durchschnittliche „Archäognost-Analyse“ kostet nur wenige Pfennige an Material.

Wer mit Archäognost arbeiten will, sollte die Nachweisreaktionen zunächst mit bekannten Materialien ausprobieren.

Beschreibung der Nachweisverfahren und Rezepturen im einzelnen

1. Metalle

Gold

Abstrich + Königswasser, einziehen lassen, dann einen Tropfen Rg-Au darauftropfen

Rg-Au: Zinn(II)-chlorid in Wasser, 10%ig

Schwarzviolettfröbung (Cassiuscher Goldpurpur) zeigt Gold an

Störungen: bisher keine bekannt

Silber

auf den Abstrich ein bis zwei Tropfen Salpetersäure, 65 %, geben, den noch feuchten Fleck mit einem Tropfen Rg-Ag dünn bestreichen:

Rg-Ag: gesättigte Lösung von 5-(4-Dimethylaminobenzyliden)rhodanin in Dowanol oder Aceton (ca. 0,05%ig)

Variante: Silbernachweis in Gold: Abstrich mit ein bis zwei Tropfen ASL 1 (Rezeptur s. unter Zinn) bestreichen, warten, bis gelbliche Färbung verschwunden ist; dann mit einem Tropfen Rg-Ag dünn bestreichen: Sofort eintretende Rotviolett färbung zeigt Silber an. Weder Kupfer noch Gold stören den Test.

Kupfer

auf den Abstrich einen Tropfen Rg-Cu geben

Rg-Cu: Bichinolin	0,2
Essigsäure	10,0
Methanol	87,8
Hydroxylamin 50 %	2,0

Violett färbung zeigt Kupfer an. Störungen: keine bekannt

Zinn

auf den Abstrich einen Tropfen Rg-Sn geben

Rg-Sn: Toluol-3-4-dithiol	2,0
HCl konz.	10,0
Methanol	88,0
(Lösung hält sich nur 14 Tage)	

Langsam eintretende, ausblutende Rotfärbung zeigt Zinn an. Störung: Bei Anwesenheit von Kupfer gibt es Gelbbraunfärbung, die das Rot nicht erkennen läßt. Sonst ist keine Störung bekannt.

Nachweis von Zinn bei Vorliegen von Kupfer (z. B. Bronze) erfordert etwas Geschick: Auf den Abstrich auf der Magnesiumrinne gibt man auf eine Stelle ein bis zwei Tropfen ASL 1. Man läßt die Lösung einziehen und wartet ca. ein bis zwei Minuten, bis die gelbbraune Verfärbung an der Auftropfstelle verschwunden ist. Dann setzt man nacheinander drei Tropfen Red-Lsg. 1 auf die Eintropfstelle und wartet jedesmal ab, bis die Tropfen eingezogen sind. Man wartet etwa eine Minute, dann setzt man wieder nacheinander ein bis drei Tropfen Rg-Sn vorsichtig auf die Eintropfstelle (möglichst die Stelle genau treffen). Nach einiger Zeit (eine bis fünf Minuten) entsteht langsam eine meist ringförmige rosa Verfärbung. Als Zinn-Nachweis gelten auch feinste Spuren roter Verfärbungen.

Mit etwas Geschick kann man sogar noch Zinn in alten Zwei-Pfennigstücken (vor 1968) nachweisen (Gehalt 2 % Zinn).

ASL 1: Salpetersäure konz. rauchend	90,0
Wasser	10,0
Red-Lsg. 1: Natriumsulfit	20,0
Wasser	80,0

Zink (Pigmente, Metalle und Legierungen)

Auf den Abstrich zwei Tropfen Natronlauge (20%ig) geben und einziehen lassen; darauf setzt man einen Tropfen Rg-Zn:

Rg-Zn:	Dithizon	0,10
	Aceton ad	100,00

(Die Lösung hält nur ca. zwei bis drei Wochen und muß dann wieder neu angesetzt werden.)

Eine stark ausblutende, lang anhaltende, stabile Violettfärbung zeigt Zink an. Eignet sich auch gut zur Identifikation von Messing. (Bei Messing: möglichst dünnen, zarten Abstrich machen; dann ist die Farbe am besten zu sehen.) Störung: Zinn und besonders Blei erzeugen ebenfalls schwache Rotfärbung, die aber weniger stark ausblutet, nicht so intensiv ist und nicht so lange stabil bleibt. Zur Gegenprobe sollten Blei- und Zinn-Tests erfolgen. Vergleichsprobe mit bekannten Referenzproben machen!

Blei

auf den Abstrich einen Tropfen Rg-Pb geben

Rg-Pb:	Rhodizonsäuredinatriumsalz	0,02
	Essigsäure	10,00
	Wasser	89,98

Rotfärbung zeigt Blei an. Störung: keine bekannt

Antimon

Abstrich mit einem Tropfen Rg-Sb dünn bestreichen

Rg-Sb:	9-Phenylfluoron ca.	0,01
	HCl 2n	
	(konz. HCl 1+4 mit Wasser verdünnen)	4,99
	Ethanol	5,00

(Warten, bis Substanz gelöst ist und abfiltrieren.)

Rotviolette Verfärbung um den Strich herum zeigt Antimon an (metallisches Sb bzw. Sb(III); Sb(V) muß mit Mg reduziert werden).

Achtung: Fleck wird beim Eintrocknen immer rot; zur Sicherheit dann noch einmal mit frischem Reagenz überstreichen. Der Abstrich muß dann bei Vorliegen von Antimon rot bleiben.

Wismut

auf den Abstrich zwei Tropfen Salpetersäure 13%ig (1 Teil HNO₃ 65%ig 1+4 mit Wasser verdünnen) geben, einziehen lassen, dann ein bis zwei Tropfen Rg-Bi aufsetzen

Rg-Bi:	Thioharnstoff	2,00
	Weinsäure	1,00
	Wasser	7,00

(Ergibt konzentrierte Lösung über Rückstand, von dem abgegossen werden kann.)

Langsam eintretende Gelbfärbung (Ring) zeigt Wismut an.

Nickel

Abstrich mit einem Tropfen Salpetersäure (13%ig) betropfen, einziehen lassen; nach ca. einer Minute werden zwei bis drei Rg-Ni auf die Eintropfstelle getropft. Eine intensive Rosafärbung entlang und um die Striche zeigt Nickel an. Unterschied zu Eisen, das ebenfalls rosa Verfärbung bewirkt: Bei Eisen erfolgt eine ringförmige Verfärbung um die Eintropfstelle, die nach weiterem Zutropfen von Reagenz wandert und verschwindet.

Rg-Ni: Dimethylglyoximdinatriumsalz	0,5
Ammoniakwasser (25%ig)	2,5
Wasser	22,0

Aluminium

Den Abstrich mit einem Tropfen Natronlauge (20 %) betropfen, einziehen lassen; nach ca. einer Minute werden zwei bis drei Tropfen Rg-Al aufgesetzt. Intensive violette Flecken auf und um den Abstrich zeigen Aluminium an. (Vorsicht, Störungsmöglichkeiten: Einige andere Metalle bilden ähnliche Färbungen. Gegenprobe!)

Rg-Al: Aurintricarbonsäure	0,1
Ammoniumacetat	2,0
Essigsäure	1,0
Aqua dest.	6,9

Eisen

- in Metallen:

Auf den Abstrich einen Tropfen Salpetersäure (13%ig) geben, einziehen lassen; dann werden ein bis drei Tropfen Rg-Fe aufgetropft. Eine langsam eintretende blaue Verfärbung, insbesondere um und auf dem Abstrich, zeigt Eisen an. Achtung: Da auch die Magnesiumspuren von Eisen enthalten, kann auch so ein leichter blauer Ring entstehen (ausprobieren und Vergleichsprobe).

Rg-Fe: Kaliumhexacyanoferrat (II)	10,0
Wasser	90,0

- Nachweis von Eisen in Eisenoxiden (Eisenpigmente wie Hämatit, Ocker oder Eisenoxidschwarz):

Auf den Abstrich zwei Tropfen ASL 2 geben und einziehen lassen; dann die Eintropfstelle mit kleiner Lötflamme bis zu schwacher Rotglut kurz erhitzen und abkühlen lassen; dann ein bis zwei Tropfen Rg-Fe aufsetzen; stark blaue Verfärbung zeigt Eisen an.

ASL 2: Kaliumhydrogensulfat	30,0
Wasser	70,0

Titan (in Pigmenten)

In Farbproben meist vorhandene organische Bindemittel müssen zunächst ausgeglüht werden: Probe auf Rinne mit Flamme zur Rotglut erhitzen. Dann wird ein Tropfen konzentrier-

ter Schwefelsäure aufgesetzt und kurz erwärmt (Säure darf nicht vollständig verdampfen); anschließend von der Seite her einen Tropfen konzentrierte Wasserstoffperoxidlösung eindiffundieren lassen; Orangegelbfärbung zeigt Titan an.

Sulfid (Korrosionsprodukte, Pigmente)

Auf den Abstrich werden ein Tropfen Rg-S1 sowie ein Tropfen Rg-S2 gegeben. Die langsam entstehende, ausblühende blaue Verfärbung zeigt Sulfid an.

Rg S1:	N-N-Dimethyl-1,4-phenylen-	
	diammoniumdichlorid	0,1
	HCl konz.	1,0
	Wasser ad	10,0
Rg S2:	Eisen(III)-chlorid	0,1
	HCl konz.	2,0
	Wasser ad	10,0

2. Organische Materialien

Zellulose in archäologischem Holz (Abbaugrad):

Auf den Abstrich Rg-Cell geben; Blaugraufärbung zeigt Cellulose an.

Rg-Cell:	Zinkchlorid	64,0
	Wasser	30,0
	Kaliumjodid	6,0
	(darin Jod zur Sättigung lösen)	

Aminosäuren und Proteine

	Ninhydrin	0,05
	Natriumacetat	1,00
	Essigsäure	1,00
	Ethanol ad	10,00

Den mit Reagenzlösung betroffenen Abstrich so lange mit einem Heißluftfön erwärmen, bis violettrote Farbreaktion im Abstrich erscheint. (Nicht immer möglich, da manche Proteine keine Reaktion geben. Eine eindeutig positive Reaktion ergibt aber beispielsweise Knochenleim.)

Anwendungsbeispiele für Archäognost

1. Metallobjekte (Bodenfunde, Kunstgewerbe, Münzen, etc.)

Unterscheidung von archäologischen Buntmetallfunden (auch zur Grobdatierung)

Archäologische Buntmetallfunde sind meistens aufgrund der Korrosionserscheinungen nicht ohne weiteres per Augenschein hinsichtlich der Metallart zu charakterisieren.

Archäognost bietet hier eine sehr einfache Möglichkeit, Buntmetallfunde aus Kupfer, Bronze, Messing, Bleibronze, Mehrstofflegierung zu unterscheiden.

Während der Test auf Kupfer in aller Regel angesichts der grünen Korrosionsprodukte überflüssig ist, empfiehlt sich der Test auf Zinn, Zink und Blei.

Bei der Probe auf Messing sollte man darauf achten, daß nur ein ganz schwacher, hauchdünner Abstrich zum Testen genommen wird. Unbedingt aber sollte der Abstrich bei allen Buntmetallproben nicht von den Korrosionsprodukten, sondern von der freigelegten, blanken Metalloberfläche genommen werden. Bei der Probe auf Messing empfiehlt es sich, die Metalloberfläche ein wenig durch Anschleifen zu dünnen, da Messing bei der Bodenlagerung oberflächlich „entzinkt“ worden sein kann.

Bei der Probe auf Bronze wird etwa ein Zinngehalt von über 1-2 % angezeigt. Geringere Spuren von Zinn ergeben in der Regel keine positive Nachweisreaktion.

2. Glas

Der Bleitest eignet sich auch zur Unterscheidung von gewöhnlichem und Bleiglas.

3. Pigmente (vorzugsweise Wandmalerei, Tempera, etc.)

Probenahme bei Pigmenten

Bei größeren Flächen können Abstriche mit der rückwärtigen, gewölbten Seite der Magnesiumrinne gemacht werden. Ansonsten wird mit einem Skalpell oder einer Glaskapillare ein kleines Pigmentkorn entnommen und auf die Magnesiumrinne gegeben.

Weißpigmente

Bleiweiß

Bleinachweis positiv

Titanweiß

positiv (siehe Titannachweis)

Zinkweiß

wie beschrieben, Probe auf Zink: stark ausblutende Violettfärbung; Sulfidprobe negativ (Unterscheidung zu Lithopone/Zinksulfidweiß). Bleiweiß gibt nur schwache, instabile Violettfärbung (Gegenprobe auf Blei empfohlen).

Lithopone und Zinksulfid

Probe auf Zink: langsam um den Abstrich entstehende Violettfärbung; Probe auf Sulfid positiv (dazu größere Probe erforderlich)

Grünpigmente

Grüne Kupferpigmente (Grünspan und Malachit)

Probe auf Kupfer positiv; Unterscheidung von Malachit zu anderen Kupfergrünpigmenten: nur bei größerer Probemenge möglich; Malachit schäumt auf, wenn es mit 13%iger Salpetersäure betropft wird (Beobachtung im Mikroskop).

Blaupigmente

Azurit, Ägyptischblau und Kupfercalciumacetatblau (alle historischen Kupferblaupigmente)
 Unterscheidung von Azurit und Kupfercalciumacetatblau: nur bei größeren Mengen, die rein präpariert sind, d. h. vor allem ohne Kalkanteil sind: bei Betropfen mit verdünnter Essigsäure wird Azurit grün, während Kupfercalciumacetatblau seine Farbe behält.

Ägyptischblau behält seine Farbe auch nach Betropfen mit Salzsäure. Es ist zudem glashart.

Berliner Blau

entfärbt sich beim Betropfen mit 20%iger Natronlauge

Ultramarin

mit Natronlauge stabil, entfärbt sich mit 13%iger Salpetersäure langsam; Sulfidprobe positiv (bei größerer Probenmenge)

Rotpigmente

Eisenoxidrot, roter Ocker etc.

Eisennachweis positiv

Zinnober

Es wird bei kurzzeitigem Erhitzen mit der Lötflamme schwarz, beim Erkalten wieder rot, bei längerem Glühen verschwindet es.

Mennige

Der Bleitest ist positiv.

Gelbe Pigmente

gelber Ocker

Eisennachweis positiv; wird die Probe in der Flamme geglüht, ist die Farbe nach dem Abkühlen rotbraun.

Bleizinnigelb

sowohl Zinn- als auch Bleitest positiv

Schwarzpigmente

Kohlenstoffschwarz

verschwindet langsam beim Glühen

Eisenoxidschwarz

Eisennachweis positiv; Farbe verschwindet nach dem Glühen nicht.

Schlußbemerkung

Selbstverständlich ist „Archäognost“ kein vollwertiger Ersatz für „High-Tech“-Analytik wie PIXE, Rasterelektronenmikroskopie oder EDX. Vor allem können mit „Archäognost“

keine quantitativen Aussagen über die Materialzusammensetzung gemacht werden. Die hier vorliegenden Beispiele sollten aber zeigen, daß auch schon qualitative Aussagen, wie sie mit „Archäognost“ zu erzielen sind, nützliche und oft auch schon ausreichende Informationen liefern können. „Archäognost“ kann auch von Laien eingesetzt werden und ist ständig verfügbar. Richtig eingesetzt, kann es Kosten für teure Analytik sparen.

Summary

„Archäognost“ - a low destructive, simple qualitativ-chemical system for the analysis of archaeological and historical objects

„Archäognost“ is a method for qualitative analysis of archaeological and historical materials, e.g. metals and pigments. It works by scratching very small amounts of material from the surface of the object with a stick of magnesium oxide and then applying some test-solutions on the described recipes of test-reagents for detection of Au, Ag, Sn, Pb, Bi, Sb, Zn, Fe, Al, Ti, S₂-, cellulose and proteins.

Anmerkungen

¹ Laver 1978, S. 78/23/8/1 ff.

² Eggert 1988, S. 204 ff.

³ Die Kosten könnten noch weiter gesenkt werden, wenn man „Archäognost“ in Art eines „Chemiebaukastens für Archäologen, Kunsthistoriker und Restauratoren“ in Serie produzieren würde.

Literaturverzeichnis

Eggert, G. 1988

Qualitative Analyse von Kupferlegierungen durch den Restaurator - Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 2, Gruppe 2, Mainz, S. 204-209

Laver, M. 1978

Spot Tests in Conservation : Metals and Alloys - ICOM CC Commitee for conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb, S. 78/23/8/1-78/23/8/11

Abkürzungsverzeichnis

ad	auffüllen auf
EDX	energy-dispersive x-ray-spectroscopy
PIXE	particle-induced x-ray-emission-spectroscopy
RG	Reagenz

Anschrift: Dr. rer. nat. Christian-Heinrich Wunderlich, Landesamt für Archäologie - Landesmuseum für Vorgeschichte, Richard-Wagner-Straße 9-10, D - 06114 Halle (Saale)

Manuskriptabgabe: 01.10.1998