

Zerstörungsfreie Untersuchung bedeutender Autographe

## Charakterisierung historischer Eisengallustinten mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

Dr. Oliver Hahn, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

### Einführung und Motivation

Schriftgut zählt zu den bedeutenden Kulturgütern der Menschheit. Die Bewahrung und konservatorische Betreuung, aber auch die Untersuchung historischer Texte gehört zu den wichtigsten kulturhistorischen Aufgaben.

Schreib- und Zeichenmaterialien in historischen Dokumenten werden seit alters her aus verschiedenen Materialien nach unterschiedlichsten Rezepturen hergestellt (Abbildung 1).

Je nach Vorkommen und Herstellungsart enthalten die Ausgangsmaterialien zusätzliche Verunreinigungen oder Beimischungen, die weitere chemische Komponenten beinhalten. Die wechselnde chemische Zusammensetzung ist daher eine charakteristische Eigenschaft verschiedener historischer Schreibmaterialien. Einerseits finden sich qualitativ unterschiedliche Bestandteile, bzw. Verunreinigungen, andererseits tauchen diese in völlig differierenden Quantitäten auf. Die Analyse dieser Bestandteile führt zu einer genauen Charakterisierung des Schreibmaterials, die in Form von *fingerprints* angegeben werden können.

Die Erfahrung zeigt, dass eine absolute Quantifizierung der Einzelbestandteile nicht immer möglich, aber auch gar nicht notwendig ist. Die Angabe relativer Bestandteile reicht aus, um eine Unterscheidung oder Übereinstim-

mung verschiedener Schreibmaterialien durchzuführen.

Basierend auf diesen *fingerprints* sollen verschiedene Eisengallustinten charakterisiert und chronologisch klassifiziert werden. Fragmente unbekanntes Alters könnten somit aufgrund der Materialzusammensetzung in die Chronologie eines künstlerischen Gesamtwerks eingeordnet werden, um indirekt datiert zu werden. Weiterhin ist es möglich, die Genese eines Werkes nachvollziehbar zu machen, eventuell Korrekturen und Hinzufügungen vom Entwurf zu trennen.

Ein weiterer Schritt zur Entlarvung von Fälschungen ist denkbar.

### Eisengallustinten

Die Anfänge der Verwendung eines Gemischs von Eisensalzen und von gerbsäurehaltigen Substanzen zur Herstellung einer Schreibflüssigkeit lassen sich bis in die Antike zurückverfolgen. So findet man beispielsweise im zweiten Jahrhundert vor Christus bei *Philon von Byzanz* ein Rezept zur Bereitung einer Geheimtinte, bei der mit Gallapfelextrakt geschrieben und die Schrift anschließend mit Eisensalzen sichtbar gemacht wird. *Plinius* erwähnt in einem Rezept die Reaktion als Indikator zum Nachweis von Eisensalzen als Verfälschung von Alaun und beschreibt weiterhin, dass die Schuster



Abbildung 2: Hauptbestandteile einer Eisengallustinte: Galläpfel und Eisenvitriol

die frisch gegerbten Stiefel mit *atramentum* einreiben, um diese schwarz zu färben. Mit *atramentum* kann nur Eisenvitriol gemeint sein [1].

Eine Vielzahl verschiedener mittelalterlicher und frühneuzeitlicher Tintenrezepturen mit völlig unterschiedlichen Angaben zu Bestandteilen und Mengen sind überliefert.

Die Eisengallustinte wird durch Mischen von natürlichem Eisenvitriol [mineralisches Eisen(II)sulfat] mit Gallapfelextrakten hergestellt (Abbildung 2). Durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff entsteht daraus der schwarze, schwerlösliche Eisen(III)gallat-Komplex [2]. Üblicherweise enthalten die Tinten neben weiteren organischen Materialien wie Gerbstoffe ein wasserlösliches Bindemittel, z.B. Gummi arabicum, zur Extraktion der Galläpfel werden Lösemittel wie Wasser, Wein oder Essig verwendet.

1 Teil Gummi arabicum  
2 Teile Vitriol  
3 Teile Galläpfel  
30 Teile Wasser

Peter Canneparius  
„De Atramentis“, Venedig 1660

42 Teile Aleppogalle  
3 Teile Holländischer Krapp  
(mit 120 Teilen Wasser  
ausgezogen)  
1,2 Teile Indigosulfonsäurelösung  
5,2 Teile Eisensulfat  
2 Teile holzessigsäure Eisenlösung

Leonhardi  
„Rezept für Alizarintinte“, 1856

23,4 g Tannin  
7,7g Gallussäure  
30,0 g Eisensulfat  
10,0 g Gummi arabicum  
10,0 g Salzsäure  
1,0 g Phenol  
1000g Wasser

„Grundsätze für die amtliche  
Tintenprüfung des Deutschen  
Reichskanzleramts“, 1888

Abbildung 1: Verschiedene Rezepturen für Eisengallustinten



Abbildung 3: Herstellung von Vitriol, die eingekochte verdickte Lösung kristallisiert an hängenden Ruten aus (Agricola 1556)

Da es sich bei den Ausgangsmaterialien überwiegend um natürlich vorkommende Rohstoffe handelt, weisen die Tinten materialtechnologisch eine sehr heterogene Zusammensetzung auf. Die Rinden- oder Gallapfelextrakte enthalten unterschiedliche Mengen von Gallussäure, das verwendete Vitriol besteht nicht nur aus Eisensulfat, sondern enthält meist Kupfer-, Mangan-, Aluminium- und Zinksulfat [3].

Während die Reinigung der Vitriole seit dem Mittelalter durch Umkristallisation des Rohproduktes erfolgte (Abbildung 3), wurden im Zuge zunehmender Industrialisierung Methoden eingeführt, reines Eisensulfat aus Eisen und Schwefelsäure zu synthetisieren. Dieses findet neben dem mineralischen Verwendung. Ab 1800 findet sich hauptsächlich synthetisch hergestelltes Eisenvitriol auf dem Markt. Bereits für das 18. Jahrhundert sind je-



Abbildung 4: ArtTAX-Messkopf über einem Manuskript

doch Zusätze von Kupfervitriol, Grünspan und Alaun zu Eisengallustinten überliefert.

### Analytik

Für die Charakterisierung der anorganischen Tintenbestandteile ist eine Elementanalyse erforderlich, die aufgrund der Fragilität der Objekte absolut zerstörungs- und berührungsfrei erfolgen muss. Daher erfolgten die Untersuchungen mittels mobiler Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, ArtTAX®, Firma RÖNTEC GmbH, Berlin). Das Gerät ist so konzipiert, dass an Luft gemessen werden kann. Die Anregungsröhre (Mo, 50 kV, 0,6 mA) und der Detektor (Xflash™ detector) befinden sich in einem Messkopf (Kapillaroptik, Messfleck: 70 bis 100 µm Ø), der in einem Abstand von 0,5 cm an die Oberfläche des Objektes herangebracht wird (Abbildung 4). Mit Hilfe einer xyz-Schrittmotoreinheit kann dieser Messkopf an eine beliebige Stelle gefahren werden. Zur exakten Positionierung des Messflecks markiert eine Leuchtdiode die Position des Anregungsstrahls (Abbildung 5). Eine CCD-Kamera überwacht die Positionierung.

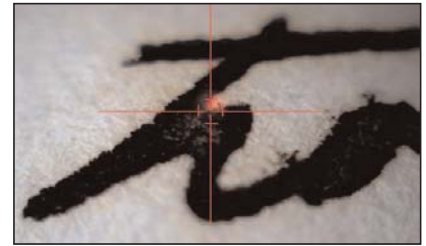


Abbildung 5: Positionierung des Messflecks mit Hilfe einer Leuchtdiode

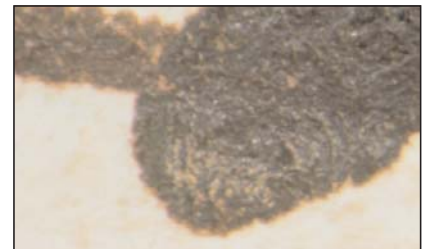


Abbildung 6: Detail einer Eisengallustinte auf Hadernpapier, deutlich sind inhomogene Bereiche zu erkennen

innerhalb der Probe ebenso wie eine elementspezifische Abschwächung durch „Deckschichten“, die das Ergebnis verfälschen können.

Üblicherweise handelt es sich bei archäometrischen Proben um Mehrschichtsysteme. Nicht nur farbig gestaltete Objekte bestehen aus verschieden zusammengesetzten Farbschichten, sondern auch dünnsschichtige Proben wie Buchmalereien oder historische Manuskripte bilden Mehrschichtsysteme, bei denen der Untergrund, d.h. das Papier oder Pergament bei der Analyse mittels RFA nicht vernachlässigt werden kann. Zudem sind diese Schichten oftmals sehr inhomogen zusammengesetzt (Abbildung 6).

Im flüssigen Zustand dringt die Tinte beim Verschreiben unterschiedlich stark in das Papier ein. Hadernpapier enthält herstellungsbedingt die gleichen Elemente wie die Tinte, besonders die Elemente Fe, Cu, Zn sind bei der Quantifizierung zu berücksichtigen (Abbildung 7). Je weniger Tintenmaterial auf dem Papier verschrieben ist, d.h. je geringer die Massenbelegung ist, desto stärker muss der Untergrund bei der Analyse Beachtung finden.

Basierend auf einem Fundamentalparameteransatz führt eine Modellbeschreibung dieses Mehrschichtsystems Tinte-Papier zu dem fingerprint-Parameter  $W_i = [i]/[Fe]$ , der eine relative Quantifizierung des Nebenelements  $i$

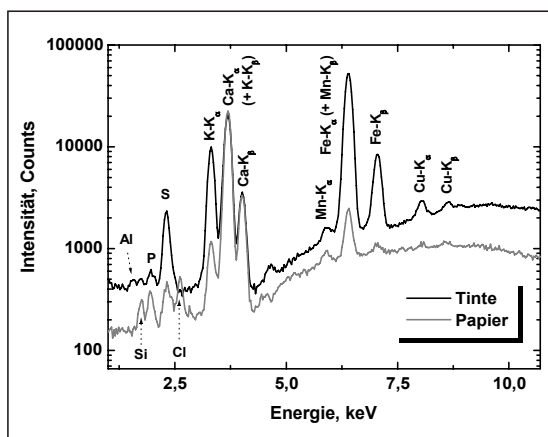


Abbildung 7: Repräsentatives Röntgenfluoreszenzspektrum einer historischen Eisengallustinte auf Hadernpapier. Die Abbildung verdeutlicht, dass der Papieruntergrund die gleichen Elemente enthält, die sich auch in der Tinte finden

Mit Hilfe einer zugeschalteten Heliumspülung zwischen Anregungs- und Detektionsweg ist es möglich, auch die leichten Elemente ( $z < 20$ ) mit hinreichender Sensitivität zu analysieren [4].

Bei der quantitativen Bestimmung insbesondere von Nebenkomponten oder Spurenelementen sind unterschiedliche Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit der Probe zu berücksichtigen. Hierzu gehören Verstärkungen des Messsignals durch Sekundäranregung

bezogen auf die Hauptkomponente Eisen ermöglicht (Abbildung 8). Der Parameter  $W_i$  berücksichtigt dabei im wesentlichen drei Parameter: den experimentell bestimmten Transmissionskoeffizienten des Gesamtsystems, die Eindringtiefe der Tinte in das Papier sowie die normalisierten Absorptionskoeffizienten, welche die Zusammensetzung der Matrix berücksichtigen. Weitere wichtige Informationen sind aus der Massenbelegung der Tinte zu gewinnen. Es resultiert ein *fingerprint*-Modell, das mit den entsprechend aufbereiteten Daten eine zuverlässigere Quantifizierung ermöglicht [5].

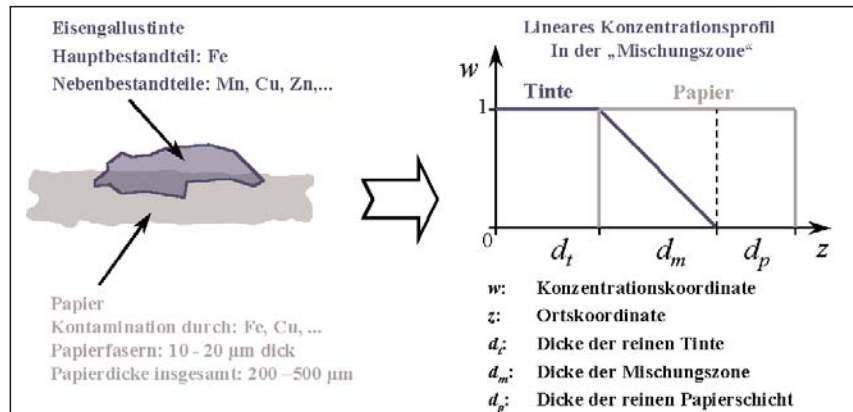


Abbildung 8: Modellhafte Beschreibung des Mehrschichtsystems Eisengallustinte/Papier

### Ergebnisse

Anhand einiger ausgewählter Beispiele aus dem Bestand des *Goethe- und Schiller-Archivs* in Weimar soll die Anwendbarkeit des *fingerprint*-Modells demonstriert werden.

Abbildung 9 zeigt eine Manuskriptseite zu *Faust I* aus der Hand *Johann Wolfgang von Goethes* (1749-1832). Deutlich sichtbar sind Streichungen bzw. Korrekturen.

Die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse des nachfolgend als Fragment (a) bezeichneten Stückes zeigt deutlich, dass diese eingefügten Korrekturen vom Ursprungstext zu separieren sind (Abbildung 10). Es handelt sich wohl um eine spätere Arbeitsphase. Ein Vergleichsfragment (b), das ebenso aus dem *Faust I*-Konvolut stammt, zeigt die gleiche Originaltinte wie Fragment (a).

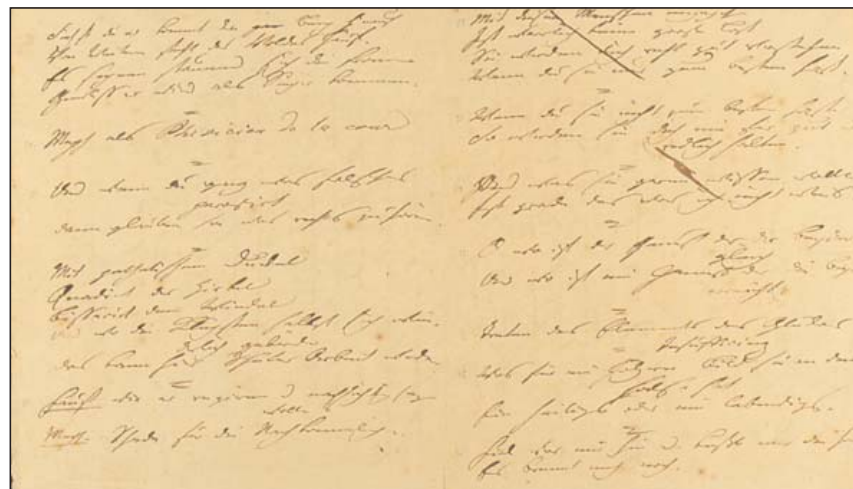


Abbildung 9: Manuskriptseite zu *Faust I* (mit freundlicher Genehmigung des Goethe- und Schiller-Archivs, Weimar)

Ein Vergleich der analysierten Korrekturtinte mit einer Tinte aus einem *Faust II*-Fragment jedoch legt nahe, diese in einen zeitlichen Kontext zu

setzen. Es ist zu vermuten, dass die Korrekturen an dem untersuchten *Faust I*-Fragment zeitgleich mit der Niederschrift des Fragments zu *Faust II* entstanden sind [6].

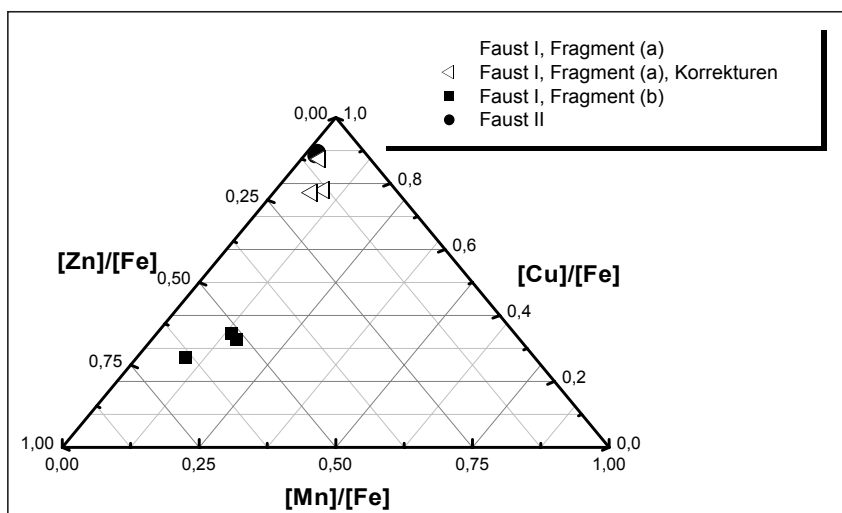


Abbildung 10: Röntgenfluoreszenzanalyse der Eisengallustinten in zwei Manuskriptseiten (a) und (b) aus *Faust I*. Beide Fragmente sind mit der gleichen Eisengallustinte geschrieben. Die Korrekturtinte im Fragment (a) besitzt die gleiche chemische Zusammensetzung wie die Eisengallustinte aus der *Faust II*-Manuskriptseite

Wie bereits beschrieben, sind die untersuchten Proben inhomogen, daher handelt es sich bei den dargestellten Messwerten nicht um Einzelmessungen sondern um einen Mittelwert von mindestens zehn unabhängigen Messungen.

Ein weiteres Beispiel dokumentiert die „Werkstattarbeit“ *Goethes* mit seinem Schreiber *Johann August Friedrich John* (1794-1854). Untersucht wurde ein Fragment aus der Hand *Goethes*, ein Auszug aus seiner *Metamorphose der Pflanzen*, das augenscheinlich mit verschiedenen Tinten verfasst wurde.

Weiterhin wurden mehrere Briefe *Goethes* an *Friedrich Justin Bertuch* (1747-1822) und im Vergleich dazu ein Blatt untersucht, welches *Goethes* Schreiber *John* zugeordnet wird. Die Untersu-

chungen zeigen (Abbildung 11), dass das untersuchte Fragment *Metamorphose der Pflanzen* mit nur einer Tinte verfasst worden ist.

Zwei von *Goethe an Bertuch* verfasste Briefe, die in einem zeitlich vergleichbaren Rahmen entstanden sind, weisen die gleiche Zusammensetzung der Tinte auf. Ein zu einem früheren Zeitpunkt entstandener Brief wurde mit einer deutlich anderen Tinte geschrieben. Im Gegensatz zu den Faustfragmenten enthalten diese Tinten kein Mangan, so dass die relativen Gehalte von Cu, bzw. Zn zu Fe ausreichen, um die Tinten zu charakterisieren.

Im Falle des dem Schreiber *John* zugeschriebenen Fragments lässt sich mit Sicherheit sagen, dass die Rectoseite (*Studien zu Naturwissenschaften...*) mit einer anderen Tinte beschrieben wurde als die Versoseite (*Entwurf zu einem Brief*). Wenn *John* beide Seiten beschrieben haben sollte, ist davon auszugehen, dass die beiden Manuskripte nicht in einem engen zeitlichen Kontext entstanden sind.

Eine weitere Interpretation wäre, dass *John* nur eine Seite beschrieben hat, *Goethe* hingegen die andere. Die Korrekturen im Entwurf zu dem Brief wurden jedoch zeitnah mit der Originaltinte des Entwurfs ausgeführt.

Ein letztes Beispiel widmet sich schließlich dem Werke *Friedrich von Schillers* (1759-1805) und den zeitgenössischen Fälschungen *Gerstenbergks*.

Nur wenige Originalhandschriften Schillers sind erhalten; aufgrund von Alterung und Korrosion sind diese wenigen Fragmente äußerst fragil.

Die Abbildung 12 zeigt die Röntgenfluoreszenzanalyse einer Originalhandschrift aus der Feder Schillers und einigen Manuskripten aus dem Konvolut *Sammlungen zu Schillers Leben, Werk und Nachwirkung, Gerstenbergksche Fälschungen, Gedichte aus dem Musenalmanach 1797*. Die zu Lebzeiten im Stile *Schillers* verfassten Briefe oder Manuskripte lassen sich aufgrund unterschiedlicher Papierqualitäten nicht von den Originalen trennen, die Unterscheidung des unterschiedlichen Tintenmaterials lässt eine Zuschreibung jedoch möglich werden.

Für eine komplette Interpretation sind die vorliegenden Ergebnisse noch

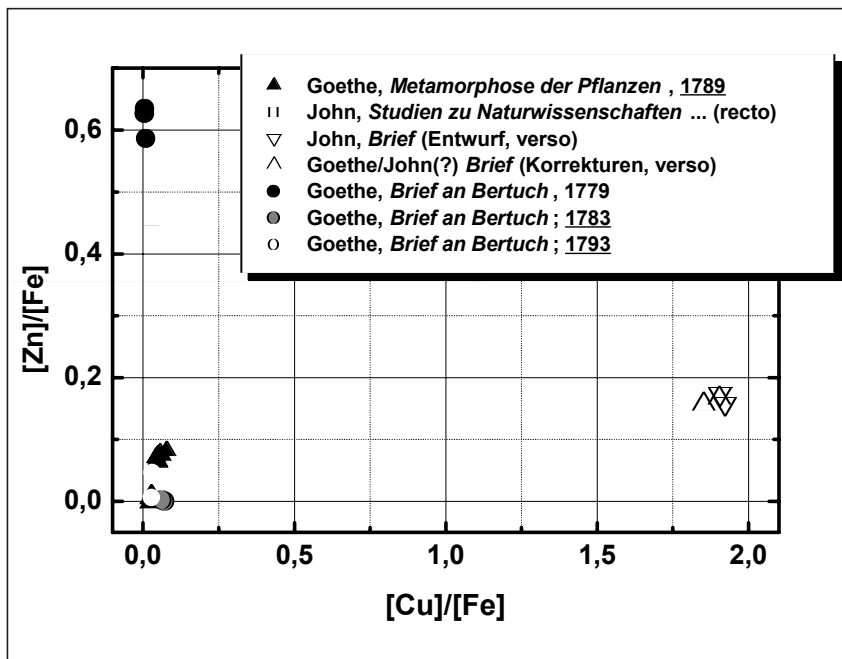


Abbildung 11: RFA-Analyse der Eisengallustinten von Goethes Manuskript *Metamorphose der Pflanzen*, von Goethes Briefen an Bertuch und von einem Blatt, welches Goethes Schreiber *John* zugeordnet wird

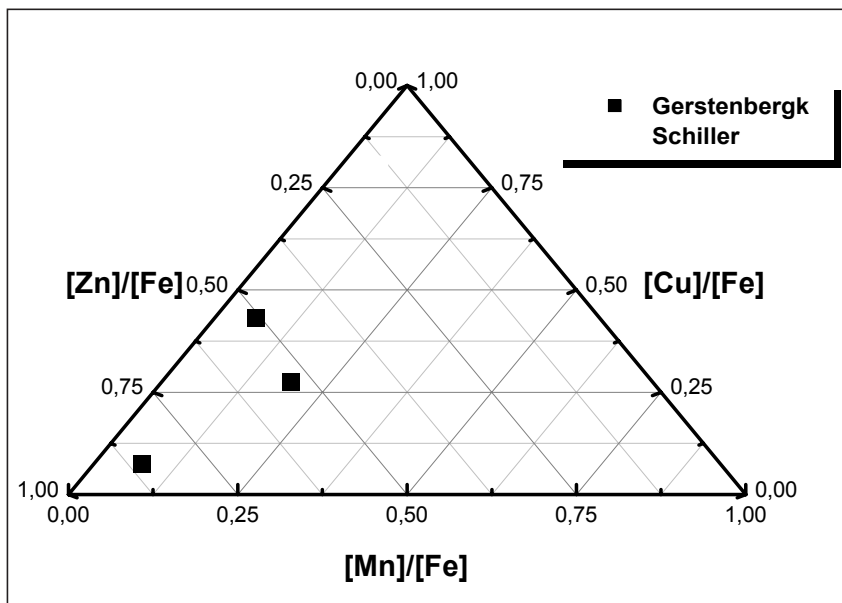


Abbildung 12: RFA-Vergleich einiger Tinten von Gerstenbergk mit der von Schiller

nicht ausreichend. Sie zeigen aber dennoch einen deutlichen Unterschied zwischen der von *Schiller* verwendeten Tinte und des von *Gerstenbergk* verschriebenen Materials.

Diese ersten Messungen sind insgesamt sehr vielversprechend und es sollte anhand weiterer Messungen geklärt werden, ob es möglich ist, materialtechnologisch zwischen den beiden unterschiedlichen Schreibern zu unterscheiden.

### Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse der hier dargestellten Pilotmessungen zeigen deutlich, dass eine materialtechnologische Charakterisierung von Eisengallustinten essentielle Beiträge für die kulturhistorische Forschung liefert.

Mit Hilfe der quantitativen Analyse und dem daraus resultierenden *finger-print* der Tinte ist es möglich, chronologische Abläufe innerhalb der Entste-

lungsgeschichte eines Werkes deutlich zu machen. Eine visuelle Charakterisierung reicht dafür oftmals nicht aus, da sie bei Korrosion bzw. Alterung von Tinten zu falschen Ergebnissen kommen kann. Auch Verdünnungseffekte, d.h. das einfache Auffüllen des Tintenfass, kann bei der visuellen Charakterisierung zu widersprüchlichen Beurteilungen führen.

Die Beispiele *Goethes (Faust I/II)* und *Johns (Entwurf zu einem Brief)* zeigen deutlich, dass Korrekturen an einem Entwurf zeitlich vom Originaltext entweder separiert oder eben zugeordnet werden können.

Die Untersuchungen von *Goethes Briefen an Bertuch* lassen eine Chronologie in der Benutzung von Tintenmaterial vermuten, hier sind jedoch noch weitere Analysen erforderlich, um ein umfassendes Bild zu gewinnen.

Schließlich lassen die ersten Messungen an den Nachlässen *Schillers* und *Gerstenbergs* hoffen, dass es eventuell möglich sein wird, die sogenannten *Gerstenbergschen Fälschungen* vom Werk *Schillers* zu trennen; jedoch sind gerade in diesem Fall umfangreiche Untersuchungen erforderlich, um diese These der Unterscheidung zu bestätigen.

### Danksagung

*Für die Möglichkeit, die hier vorgestellten Autographe zu untersuchen, danke ich Dr. Jochen Golz, Karin Ellermann und Nicole Stiebel (Goethe- und Schiller-Archiv, Weimar).*

*Ulrich Waldschläger und Dr. Armin Groß (Firma RÖNTEC GmbH) unterstützten das Projekt durch die Bereitstellung des ArtTAX™.*

*Dr. Birgit Kanngießer und Wolfgang Malzer (Technische Universität Berlin, Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik), entwickelten aus der Idee einer theoretischen Beschreibung ein physikalisches Modell, das die Voraussetzung für die Interpretation der hier vorgestellten Messungen bildet.*

### Literatur

- [1] KREKEL, Ch., 1998, Chemische Struktur historischer Eisengallustinten, Werkh. der Staatl. Archivverwaltung BW, Ser. A, Landesarchivdirektion, 10, Stuttgart, S. 25-36.
- [2] WUNDERLICH, Ch.-H.: Geschichte u. Chemie der Eisengallustinte, *Restaurio* 6 (1994), S. 414
- [3] HICKEL, E.: Chemikalien im Arzneischatz deutscher Apotheken des 16. Jahrhunderts unter besonderer Berücksichtigung der Metalle, Dissertation Braunschweig (1963).
- [4] BRONK, H.; RÖHRS, S.; BJEJUMIKHOV, A.; LANGHOFF, N.; SCHMALZ, J.; WEDELL, R.; GORNY, H.-E.; HEROLD, A.; WALDSCHLÄGER, U.: ArtTAX®: A new mobile spectrometer for energy dispersive Micro X-Ray Fluorescence Spectrometry on art and archaeological objects, *Fresenius J. Anal. Chem.* 371 (2001), S. 307.
- [5] MALZER, W.; HAHN, O.; KANNGIESSER, B.: A fingerprint model for inhomogeneous ink paper layer systems measured with micro X-ray fluorescence analysis, zur Veröffentlichung vorgesehen in *X-Ray Spectrometry*.
- [6] HAHN, O.; MALZER W.; KANNGIESSER, B.; BECKHOFF, B.; WALDSCHLÄGER, U.: Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts using X-Ray Fluorescence Spectrometry, Book of abstracts of the EDXRS 2002, Berlin, 16.06-21.06.02, p. 83.

### Der Autor:



Dr. Oliver Hahn, geboren 1966, studierte Chemie und Kunstgeschichte an der Universität zu Köln.

Nach einem Post-Doc Aufenthalt an der Fachhochschule Köln, Institut für Restaurierungswissenschaften ist er derzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter an der BAM.

(oliver.hahn@bam.de)