

analytik

A full-page photograph of a woman with dark hair, wearing a vibrant red, long-sleeved dress with a deep V-neckline. She is holding a dark brown violin above her head with both hands, as if in a dramatic or celebratory gesture. Her hair is blowing in the wind, creating a sense of movement. The background is plain white.

Vanessa Mae feierte als Teenager in den Neunzigern Welterfolge. Auch die britische Violinistin genießt den Klang der Stradivari-Violine.

Foto: www.hammerl-kommunikation.de
www.vanessamae.com

Der magische Lack

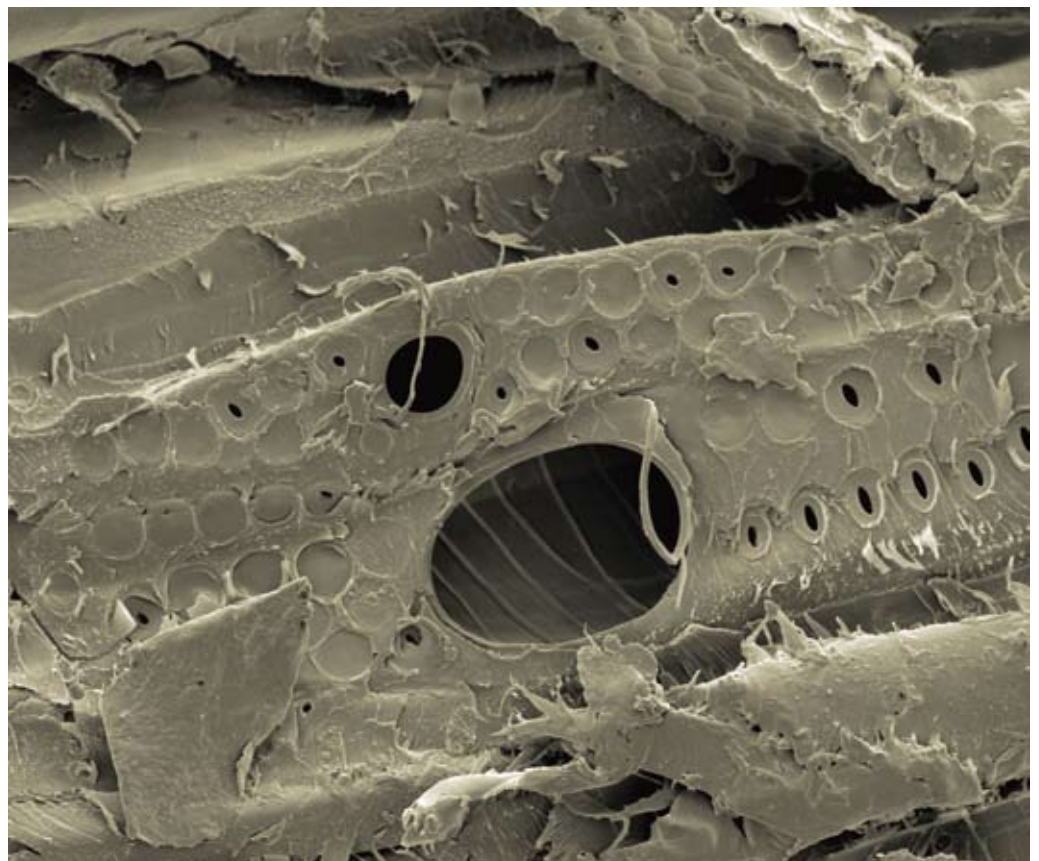
Die spektroskopische Antwort auf viele Spekulationen

Dr. Alex von Bohlen,
Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften, ISAS e.V.

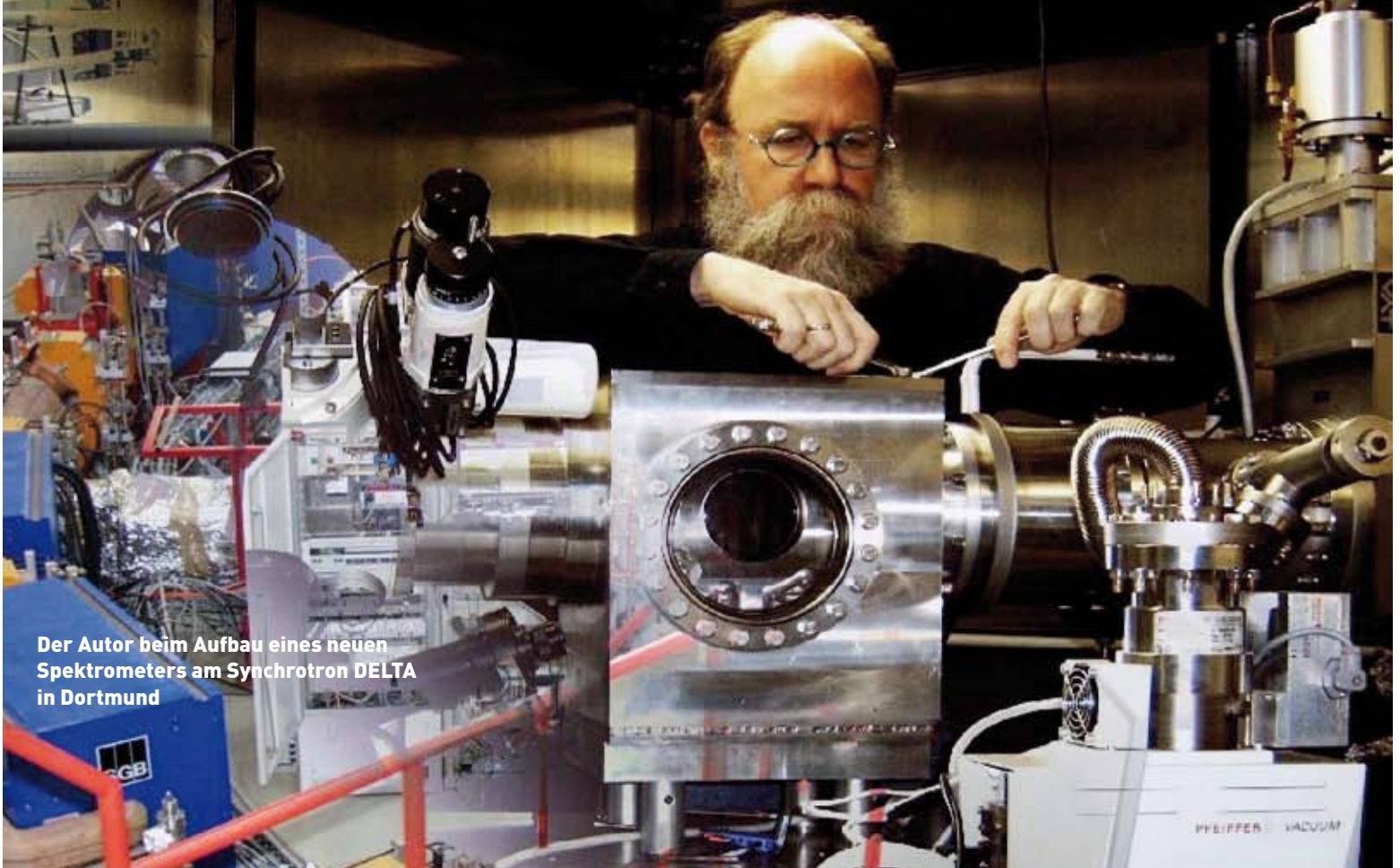
Riskieren wir einen Blick in die Lackküche von Antonio Stradivari. Es wäre töricht, die Hoffnung zu hegen, dort das Geheimnis seiner Lacke in einem kleinen roten Buch zu finden. Er hat, wie so viele Handwerker und Künstler seiner Zeit, nichts Schriftliches hinterlassen. Ob er überhaupt irgendetwas notiert hat, ist auch nicht geklärt. Dennoch hat er seiner Nachwelt die schönsten und bestklingenden Geigen und Celli hinterlassen. Sie sind Zeugnis seines Könnens und sollten alles beinhalten, um dieses, sein „Geheimnis“ zu bewahren. An uns liegt es, dieses „Geheimnis“ zu lüften.

Mythos

Seinem schönen roten Lack wird seit über 150 Jahren eine geheimnisvolle Wirkung auf den Klang der Instrumente angedichtet. Was macht man als Wissenschaftler in einem solchen Falle? Man untersucht ganz einfach den Lack und versucht dabei so objektiv wie nur möglich zu bleiben. In diesem speziellen Falle ein durchaus schwieriges Unternehmen. Denn trotz aller zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden, die uns die instrumentelle analytische Chemie bereitstellt, sehen wir uns gezwungen, eine Probe zu nehmen. Und wer gibt schon freiwillig ein, wenn auch nur winziges, Stückchen seiner Stradivari her? Keiner! Erschwerend kommt noch hinzu, dass viele der häufig gespielten Instrumente durch den Gebrauch abgenutzt werden und von Zeit zu Zeit einer Auffrischung unterworfen werden müssen. Mit anderen Worten, der Lack wird nachgebessert und poliert. So besteht zu Recht ein gewisser Zweifel an der Originalität des Überzuges. Den Ausweg bieten demnach nur noch Instrumente, die selten gespielt werden, also keine acht Stunden am Tag, Tag für Tag, Jahr für Jahr. Solche Instrumente befinden sich oft in Museen, wohl behütet, regelmäßig, aber dezent gespielt und mit etwas Glück noch



Ahornholz, frische Bruchstelle. Dieses Holz wird erst lange gelagert, zum Teil mehrere Jahrzehnte, ehe es im Geigenbau verwendet wird. Dem Holz kommt eine besondere Rolle beim Bau einer Geige zu. Von ihm und seiner Bearbeitung hängt im Wesentlichen die Qualität eines Instrumentes ab.



Der Autor beim Aufbau eines neuen Spektrometers am Synchrotron DELTA in Dortmund

Alex von Bohlen, von Hause aus Ingenieur, promovierte in Physik. Seit über zwanzig Jahren befasst er sich meist mit methodischen und instrumentellen Entwicklungen in der Röntgenspektroskopie. Viele seiner Arbeiten sind im Bereich der analytischen Chemie angesiedelt, einige davon befassen sich mit analytischen Problemen zur Wahrung des Kulturerbes (Gemälde, Manuskripte, Musikinstrumente, Metallobjekte u.a.). Arbeiten zu historischen Geigenlacken gehören seit über zehn Jahren zu seinen persönlichen Favoriten.

mit dem Originalüberzug versehen. Das Problem der Probenahme bleibt aber bestehen.

Nach langen Verhandlungen durften wir vier Geigen und den Kopf einer Viola d'amore von Antonio Stradivari, die das *Musée de la musique* in Paris seit über einhundert Jahren sein Eigentum nennt, beproben. Die entnommenen Stücke waren nicht größer als ein metallener Stecknadelkopf. Diese Proben wurden mit einem Ultramikrotom in zwei bis fünf μm dünne Scheibchen geschnitten und nach und nach mit ausgewählten, sich ergänzenden Verfahren untersucht.

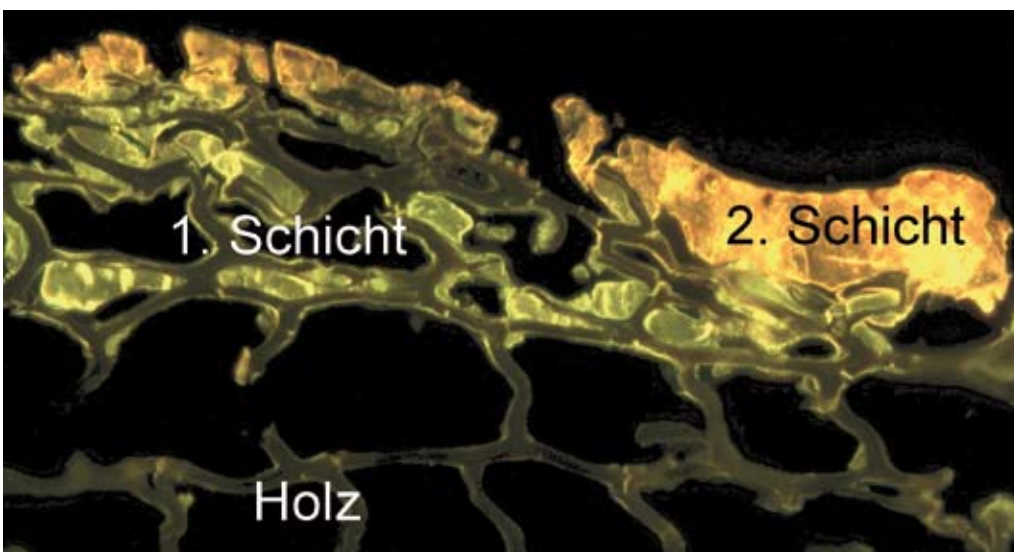
Synchrotron & Co.

Wie geht man vor, wenn man diese winzigen, unbezahlbaren Proben untersuchen möchte? Natürlich mit den empfindlichsten Verfahren, die einem zur Verfügung stehen. Unsere Strategie, die größtmögliche Informationsmenge zu erhalten, war einfach: „Harmlose“ Verfahren an den Anfang zu stellen und als Schlusslichter diejenigen einzusetzen, die die Proben unwiederbringlich verbrauchen. Also in der Reihenfolge: Lichtmikroskopie, FT-IR-Spektrometrie mit Synchrotron-Strahl-Anregung, Raman-Spek-

troskopie, Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgen-Detektion und Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie.

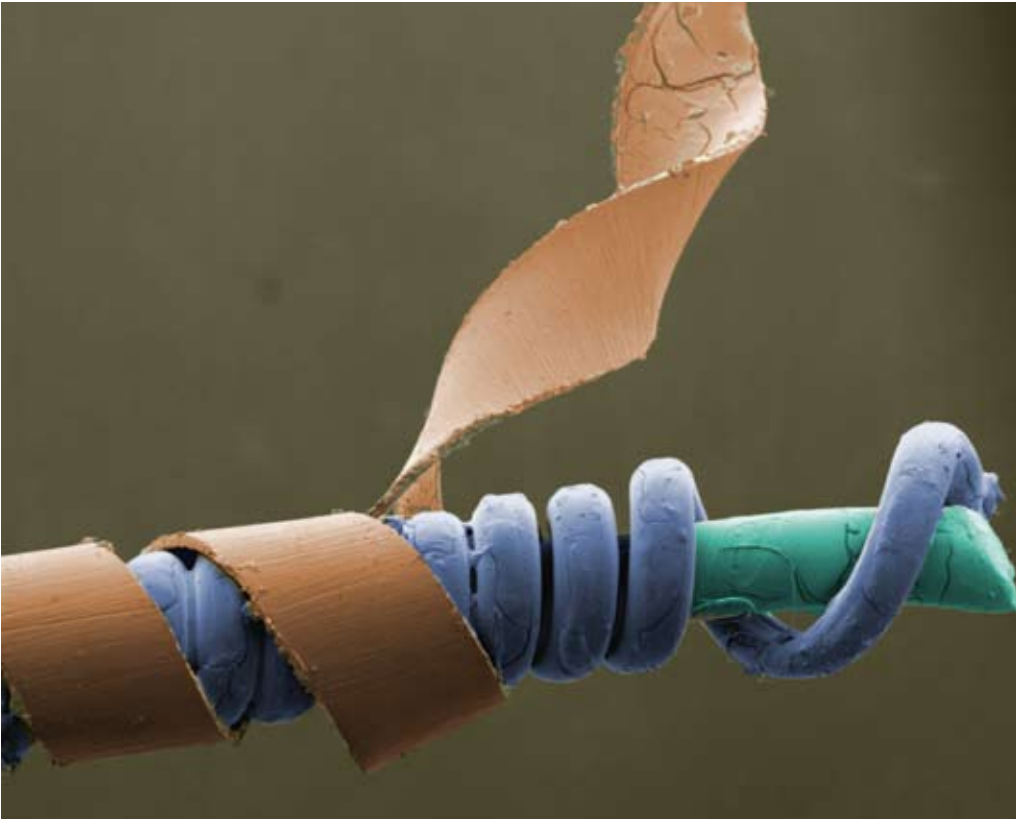
Die lichtmikroskopischen Durchmusterungen im sichtbaren wie auch im ultravioletten Bereich brachten als Erstes zu Tage, dass es sich bei allen fünf Objekten um einen Lack im Zweischichten-System handelt. Und dies, obwohl die Instrumente eine Spanne von 30 Jahren (1692–1724) im Schaffen des Antonio Stradivaris umfassen. Dabei fällt die geringe Dicke der ersten Schicht (10 bis $30\mu\text{m}$) auf, die direkt auf das Holz aufgetragen wurde. Aus den nun folgenden Analysen mit Sy-FT-IR und Raman-Spektroskopie wurde diese erste Schicht als reine Ölschicht eines trocknenden Öls erkannt. Dagegen ist die zweite Schicht ein Öl/Harz-Gemisch (Abbauprodukte von Triglyceriden, Azelainsäuren, Suberinsäuren und anderen). Diese sind Biomarker für Pinaceae-Harze. In ihr konnten wir verschiedene Pigmente bestätigt. Ein weiterer Befund ist das Fehlen von proteinhaltigen Zutaten in beiden Schichten, also keine Proteine, Gumen oder Wachse.

Die Rasterelektronenmikroskopie mit angeschlossener Röntgenanalyse und die Raman-Spektroskopie brachten neue Erkenntnisse zu organischen und anorganischen Pigmenten, die Stradivari seinem Lack hinzugegeben hat. Es konnten eindeutig Eisenverbindungen (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)

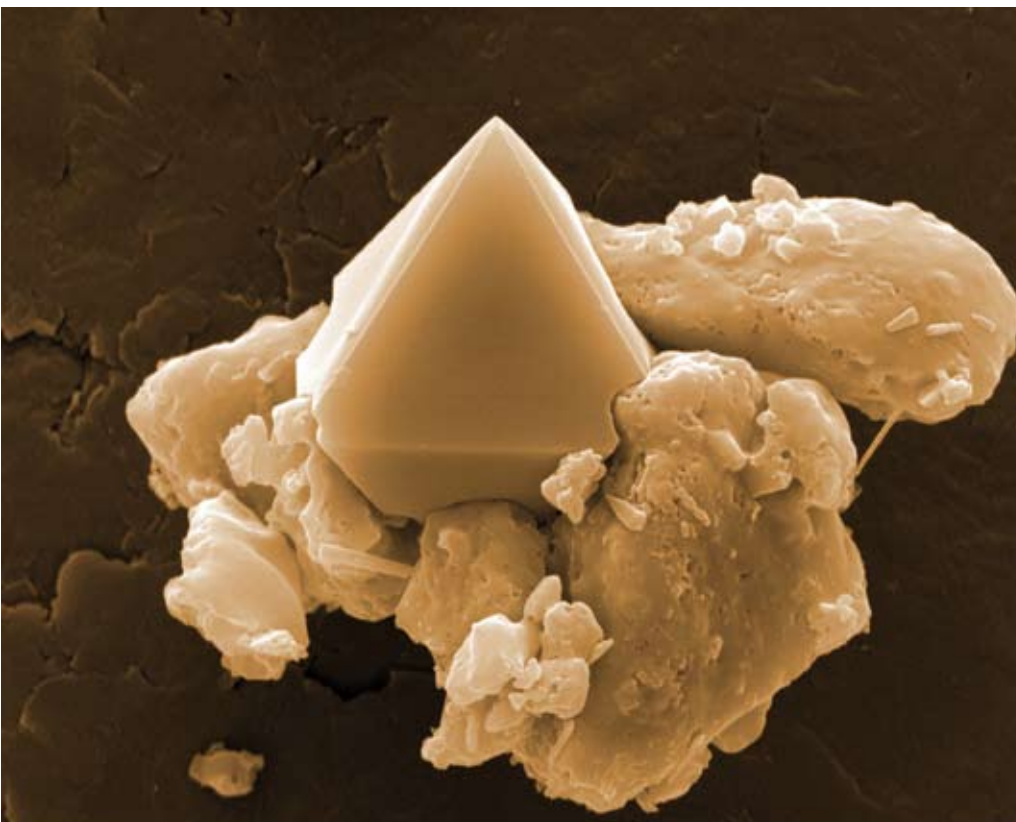


Mikrotom-Schnitt einer Holz/Lack-Probe der ‚Geige Provigny‘ aus dem *Musée de la musique*, Paris. Lichtmikroskopische Aufnahme im ultravioletten Licht nach 1,2. Von unten nach oben sind das Holz, die erste Lackschicht auf dem Fichtenholz in weißlicher Fluoreszenz und eine etwas zertrümmerte zweite Lackschicht in gelblicher Fluoreszenz deutlich zu erkennen. Die Lackschichten sind nicht dicker als $70\mu\text{m}$.

analytik



Moderne Cellosaite. Die heutigen Musikinstrumentensaiten sind kleine technologische Meisterleistungen. Sie bestehen oft aus den unterschiedlichsten Materialien und Materialkombinationen und dienen als Tonerzeuger u.a. bei Geigen. Unter den eingesetzten Materialien finden wir Naturprodukte (Darm, Seide), Metalle und Metalllegierungen (Eisen, Kupfer, Nickel, Silber, Gold, Aluminium, Stahl, Messing u. a.) und Kunststoffe (Nylon, Polyester). Hier eine rasterelektronenmikroskopische Ansicht einer zerlegten Cellosaite mit einer Seele aus Edelstahl, die mit einem Nylonfaden umwickelt ist, der schließlich durch ein Band aus Superaloy (Aluminium-Chrom-Eisen Legierung) umschlossen wird.



Pigmentkörnchen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines arsenhaltigen Pigments (Realgar As_2S_3 , giftig), wie es ab und zu in Geigenlackrezepturen erwähnt wird. Im Lack eingebettete Pigmentkörnchen sind nicht immer leicht zu finden, denn sie kommen in transparenten klaren Lacken in nicht sehr hoher Stückzahl vor. Zu hohe Pigmentkonzentration führt zu opaken dunklen Lacken.

und Aluminium, Sauerstoff mit Karminsäure (diese aus Cochenille auf Aluminiumsubstrat im Lack) nachgewiesen werden.

So konnten wir, unterstützt durch eine sinnvolle Kombination von modernen Analysenmethoden, zeigen, dass die Stradivari-Lacke aus gebräuchlichen zeitgemäßen Produkten, die jedermann zur Verfügung standen, hergestellt wurden 1,2. Weder eine geheimnisvolle noch eine exotische Substanz wurde hinzugemischt, die einen Einfluss auf den außergewöhnlichen Klang der Instrumente hätte haben könnte. Natürlich bleiben noch viel Fragen offen, so zum Beispiel: Wie wurden diese Lacke zubereitet oder wie wurden sie aufgetragen und getrocknet? Diese Fragen lassen sich leider nicht so einfach beantworten, denn z.B. lässt sich der Alterungsprozess über drei Jahrhunderte nicht im Labor in einigen Wochen oder Monaten nachahmen. Weiterhin kennen wir den Reinheitsgrad der einzelnen Substanzen nicht. Diese hat zur Folge, dass eine gewisse Unsicherheit im modernen „Nachkochen“ solcher Lacke besteht.

Fazit

Es ist und bleibt eine Herausforderung, kleinsten Proben ein Maximum an Informationen zu entlocken, auch wenn man Spezialisten und modernste Technologie einsetzt. Im Falle des Geigenlackes von Antonio Stradivari konnten wir keinen Grund finden, ihm eine geheimnisvolle Substanz anzudichten, die den besonderen Klang der Instrumente erklären könnte.

Das „Geheimnis“ muss ein anderes sein. Wir können nur konstatieren: Antonio Stradivari war eine Ausnahmeerscheinung, ein exzellenter Handwerker mit einmaligem künstlerischen Blick, der im Dienste der Musik perfekte Arbeit leistete.

→ vonbohlen@isas.de

Literatur

J.-P. Echard, L. Bertrand, A. von Boblen, A.-S. Le Hô, C. Paris, L. Bellot-Gurlet, B. Soulier, A. Lattuati-Derieux, S. Thao, L. Robinet, B. Lavédrine, S. Vaiedelich. *Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's Instruments*. *Angew. Chemie Int. Ed.* 122 (2010) 197–201.

J.-P. Echard, L. Bertrand, A. von Boblen, A.-S. Le Hô, C. Paris, L. Bellot-Gurlet, B. Soulier, A. Lattuati-Derieux, S. Thao, L. Robinet, B. Lavédrine, S. Vaiedelich. *Zusammensetzung und Aufbau des berühmten Stradivari-Lackes*. *Angew. Chemie* 122 (2010) 202–206.