

Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst
Fachhochschule Hildesheim/Holzminde/Göttingen, Fachbereich Konservierung/Restaurierung
Studienrichtung Konservierung /Restaurierung von gefassten Holzobjekten und Gemälden

Pigmentanalytik II

Referat:

Das Pigment Grünspan

vorgelegt von:

Melanie Revermann
Hildebrandstr. 38
31135 Hildesheim
Tel.: 0160-92926362
Matrikel – Nr.: 318242

Dozenten:

Prof. Dr. Schulz
Dipl.Rest. Andreas Buder

Grünspan

Gruppe/Herkunft:

Künstliches Mineralpigment

Chemische Formel:

Man unterscheidet basischen und neutralen Grünspan

Kupferacetat: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}) \bullet 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ (blau bis blaugrüner Farbton)

Neutraler Grünspan: $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (bläulich-grünem Farbton)

Synonyme:

- nach Plinius „wide hispanicum“
- Kupfergrün
- Spanischgrün
- Verderame
- Basischer Grünspan hatte im Handel meist Beinamen wie: französischer, englischer, deutscher oder roher, gemeiner

Zeitliche Verwendung:

Grünspan wird seit der Antike verwendet. Beschreibung des Pigmentes erfolgte schon bei Theophrast, Vitruv und Plinius. Häufig wurde er auf Bildern des 15. Und 16. Jahrhunderts, mit starken Lokalfarben, verwendet. In späteren Jahrhunderten wurde Grünspan weniger oft verarbeitet. Verwandt wurde das Pigment bis in das 19. Jahrhundert.

Herstellung:

Rezepte zur Herstellung finden sich in zahlreichen Quellenschriften von der Antike bis in das 19. Jahrhundert. Basischer Grünspan wurde vor allem in Weinbaugebieten (z.B. in Südfrankreich) erzeugt indem man Kupferplatten und Weintrester abwechselnd aufschichtete und gären ließ. Durch die dabei entstehende Essigsäure bildete sich auf der Kupferoberfläche Grünspan, der dann abgekratzt werden konnte.

Eine weitere Herstellungsweise nach mittelalterlichen Rezepten war, das Kupferstreifen in einem geschlossenen Holzgefäß, dessen Boden mit Essig bedeckt war, in Mist vergraben wurde. Nach einigen Monaten Lagerung konnte das Pigment vom Kupfer abgekratzt, gereinigt und getrocknet werden.

Neutraler Grünspan wurde hergestellt indem Basischer Grünspan in Essig aufgelöst und anschließend wieder auskristallisiert wurde.



Abb.1 Herstellung von Grünspan nach Theopilus, 12. Jahrhundert



Abb.2 Grünspan auf einer Kupferoberfläche

Bindemittelverträglichkeit:

Das Pigment ist nicht alkalienbeständig und daher nicht für die Wandmalerei geeignet. In wässrigen Bindemitteln kann sich Grünspan in Mischung mit schwefelhaltigen Pigmenten dunkel färben (Bildung von Kupfersulfid). In Öl- und Temperabindemitteln ist Grünspan weitgehend beständig. In Öl ohne Weißzusatz lasierend, mit Weißzusatz deckende, leuchtende Farben.

Verträglichkeit mit anderen Pigmenten:

Nicht mit Schwefelhaltigen Pigmenten wie Auripigment, Cadmiumgelb, Ultramarin oder Litopone zusammen verwendbar, da es zu einer Schwärzung des Pigment kommt (Kupfersulfid). Aus diesem Grund wurde Grünspan früher oft unvermischt verwendet und /oder isolierend zwischen Firnissschichten eingeschlossen.

Mikrochemische Nachweismethoden:

- Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren: in Salpetersäure ist Grünspan ohne Gasentwicklung vollständig löslich
- Nachweis mit Kaliumhexacyanoferrat(II): die in Salpetersäure gelöste Pigmentprobe wird mit einem Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(II) versetzt. Ist Kupfer vorhanden bildet sich spontan eine hautartige, rot-braune Ausflockung \Rightarrow Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II).
- Tüpfelreaktion: Die Probe wird in Salzsäure gelöst und auf ein Filterpapier aufgetragen. Die benetzte Stelle wird dann über eine geöffnete Flasche konz. Ammoniak gehalten und gleichzeitig ein Tropfen 1%iger alkoholischer Rubenwasserstofflösung aufgetragen. Ist Kupfer in der Probe enthalten bildet sich ein olivgrüner Fleck.
- Tripelnitritreaktion: Die Probe wird in Salpetersäure gelöst und vorsichtig eingedampft. Der Rückstand wird mit einer Bleiacetatlösung aufgenommen und nochmals eingedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit der zubereiteten Nitritreagenz¹ benetzt. Innerhalb von drei bis fünf Minuten entstehen braun-schwarze Kubische Kristalle \Rightarrow $K_2[PbCu](NO_2)_6$
- Nachweis mit Ammoniumtetracyanomercurat(II): Die Probe wird in Salpetersäure gelöst und anschließend mit einem Tropfen Schwefelsäure und Reagenzlösung² versetzt. Es bildet sich eine weiße Fällung die durch Kupfer violett gefärbt sind. Weiterhin sind gelbe, sternförmige Kristalle zu erkennen.

¹ je Ein Tropfen 30%ige KNO_2 -Lösung und Natriumacetat/Essigsäurepufferlösung

² durch Mischen von Ammonium-tetracyanomercurat(II) und Zinksulfatlösung werden Mischkristalle hergestellt

Nachweis mit PLM:

Merkmale im polarisiertem Durchlicht:

- Farbton: erscheint grünlich-blau
- Korngröße: ist inhomogen
- Kornform: Pigmente des basischen Grünspans zeigen unregelmäßige, z.T. faserige Formen, Pigmente des neutralen Grünspans zeigen nadelige Formen
- Relief/Spaltflächen: wenig Relief; Pigment weist Spaltflächen auf
- Pleochroismus: das Pigment aus Essigsäure umkristallisierte Pigment zeigt Pleo. von hellblau zu grün
- Brechungsindex: 1,53, 1,56

Merkmale unter gekreuzten Polarisatoren:

- Anisotrop
- Hohe, bunte Interferenzfarben
- Unvollständige Auslöschung

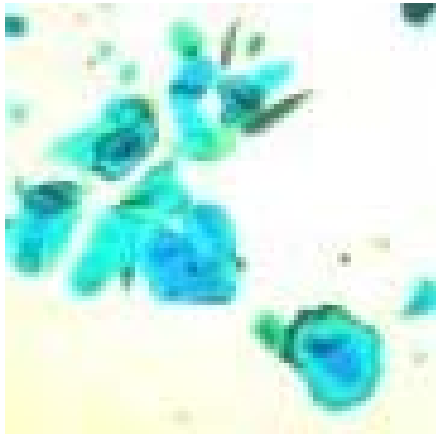


Abb. 3 Grünspan, polarisiertes Durchlicht

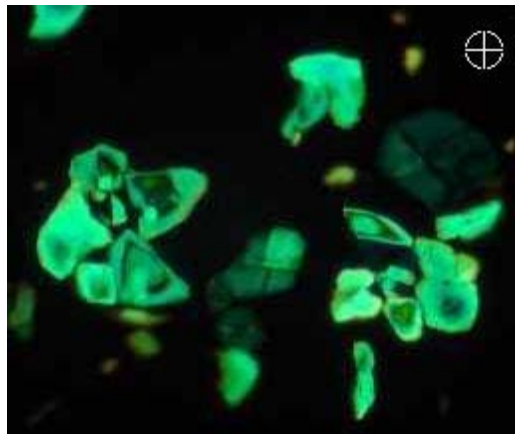


Abb. 4. Grünspan, gekreuzte Polarisatoren