

Pressemeldung

Was ist Grünspan? Langsam lichtet sich in Stuttgart das Dunkel

Die Erforschung des historischen Farbpigments Grünspan trat lange Zeit auf der Stelle. Ein entscheidender Fortschritt gelang in Stuttgart dank modernster Auswertemethoden jetzt **Dr. Sebastian Bette**, Mitarbeiter bei **Prof. Dr. Gerhard Eggert** am **Lehrstuhl für Objektrestaurierung der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart** (ABK Stuttgart), in Zusammenarbeit mit **Prof. Dr. Robert E. Dinnebier** vom **Max-Planck-Institut für Festkörperforschung** in Stuttgart.

Eine kaum glaubliche Forschungslücke: Da wird ein bekanntes Farbmittel seit über zwei Jahrtausenden hergestellt – und die moderne Chemie kennt die genaue Zusammensetzung und den inneren Aufbau der beteiligten Verbindungen immer noch nicht. Die Rede ist von Grünspan, den schon die alten Griechen kannten, wie wir aus den Schriften von Theophrast wissen. Auch römische Autoren wie Vitruv in seinem 7. Buch über die Architektur und Plinius in seiner Naturgeschichte (Buch 34) berichten davon. Die Herstellung von Grünspan ist denkbar simpel: Oft werden kupferhaltige Metallbleche einfach für eine gewisse Zeit in einem verschlossenen Topf Dämpfen von Essig ausgesetzt. Gelinde Wärme, in dem man das Gefäß beispielsweise in Mist vergräbt oder an die Sonne stellt, beschleunigt die Reaktion. Von den Blechen lassen sich dann grüne und blaue Verbindungen abkratzen, die in der Malerei oder der Heilkunde eingesetzt wurden. Chemisch gesehen handelt es sich dabei um verschiedene Kupfersalze der Essigsäure (Acetate), die basisch sind, das heißt Hydroxid-Ionen enthalten und Wassermoleküle einbauen. Je nach Zahl der Einheiten von Kupferacetat-(x), Kupferhydroxid-(y) und Kristallwasser-(z) in der Formel werden sie als x-y-z-Phasen bezeichnet.

Natürlich haben sich schon viele Chemikerinnen und Chemiker an der Charakterisierung dieser Verbindungen versucht, zuletzt Anfang des Jahrtausends David Scott vom Getty-Museum in Los Angeles. Das Problem: Es scheint mindestens sieben verschiedene Verbindungen zu geben und bei den Versuchen zur Herstellung entstehen meist Mischungen. Daher fehlen Referenzdaten für die reinen Stoffe. Ausnahme waren nur die 1-3-2- und die 1-0-1-Phase (0 = kein Kupferhydroxid). Letztere (normales Kupferacetat-monohydrat = neutraler Grünspan) kommt sogar, wenn auch sehr selten, als Mineral Hoganit in der Natur vor. Beide Verbindungen kristallisieren aus Lösungen in ausreichend großen Kristallen aus. Durch Beugung von Röntgenstrahlen an deren regelmäßig aufgebauten Kristallgitterstrukturen ist deren innerer Aufbau, das Kristallgitter mit der Lage der einzelnen Ionen, erschließbar. Aber was macht man, wenn man für die anderen Verbindungen bisher keine reine Stoffe herstellen, geschweige denn brauchbare Einzelkristalle züchten kann?

Die Lösung fand sich in einer ungewöhnlichen Kombination von Stuttgarter Forschern: Prof. Dr. Gerhard Eggert vom Lehrstuhl für Objektrestaurierung erforscht an der ABK Stuttgart Korrosionsprodukte auf Kulturgut. Seit nunmehr 100 Jahren, nämlich der Gründung der „Chemisch-technischen Werkstätte“ an der damaligen Kunstgewerbeschule im Jahre 1918, sind dort Pigmente Gegenstand naturwissenschaftlicher Forschung.

Eggert wurde auf Prof. Dr. Robert E. Dinnebier vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart-Büsnau aufmerksam, der sich als Kristallograph mit der Entwicklung von modernen Methoden der Datenauswertung beschäftigt. Hier kann man jetzt auch ohne gut ausgebildete Kristalle direkt an Pulvern mit Röntgenstrahlen den Kristallaufbau erschließen. In zwei Pilotprojekten konnte dies an zwei sehr komplex aufgebauten musealen Korrosionsprodukten demonstriert werden: einer Ausblühung, die auf kalkhaltigen Objekten in Eichenschränken entsteht, und ein bleihaltiges Korrosionsprodukt auf einem 200 Jahre alten Bierkrug mit Zinndeckel. Mit diesen Erfolgen konnte Eggert dann bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) Drittmittel für das Projekt „Auf der Suche nach der Struktur“ einwerben. Mit Dr. Sebastian Bette fanden beide Professoren dann einen präparativen anorganischen Chemiker als Mitarbeiter, der sich schon in seiner Promotion mit der Herstellung basischer Verbindungen und deren Strukturbestimmung befasst hat. Nachdem er auf die Unzuverlässigkeit der bisherigen Vorschriften zur Herstellung definierter Grünspan-Verbindungen als reine Stoffe stieß, machte er sich an eigene Versuche. Recht bald gelang ihm die Herstellung der reinen 1-2-0-Phase, deren Struktur er dann auch prompt ermitteln konnte. Durch Vergleich der nunmehr vorhandenen Referenzdaten für dieses basische Kupferacetat stellte sich heraus, dass sich diese Grünspanverbindung in Madrid auch beim Nacharbeiten eines Rezepts aus dem 12. Jahrhundert gebildet hat. Die Vorschrift aus der Mappae Clavicula sieht vor, Kupferplatten den Dämpfen „stärksten Essigs“ in einem geschlossenen Topf in der Wärme für ein halbes Jahr auszusetzen. Eine von den Madrider Forscherinnen und Forschern auf den Kupferblechen aufgefundene „unbekannte“ Verbindung konnte nachträglich von den Stuttgartern als 1-2-0-Phase identifiziert werden (Dalton Trans., 2017, 46, 14847ff.)

Eines der Probleme bei der Herstellung dieser basischen Verbindungen: Sie brauchen oft sehr lange zum Auskristallisieren. Man muss viel Geduld haben und darf die Versuche nicht zu früh abbrechen. Erst nach 14 Monaten konnte Dr. Bette aus einem der vielen Ansätze den nächsten reinen Grünspan abfiltrieren, die 2-1-5 Phase. Auch hier gelang ihm wieder die Strukturaufklärung aus den Röntgenbeugungsmessungen am Pulver. Mit den Vergleichswerten ließen sich dann auch die genaue Zusammensetzung von Proben aus dem Medizinhistorischen Museum in Kopenhagen ermitteln. Die 2-1-5 Phase ist offensichtlich über Jahrhunderte stabil und war Bestandteil historischer Grünspan-Arzneien, wie die Stuttgarter Forscher gerade in den Dalton Transactions der britischen Royal Society of Chemistry publizierten (Dalton Trans., 2018, 47, 8209ff.).

Noch ist die Arbeit nicht beendet: Erst wenn alle anderen basischen Kupferacetate bekannt sind, lässt sich die Zusammensetzung beliebiger historischer Proben ermitteln. Unterschiede lassen sich dann vielleicht auf Rezeptvarianten in der Herstellung zurückführen. Dies könnte für die Kunstgeschichte Hinweise auf Zeiten und Regionen der Grünspanproduktion beinhalten. Und Fälschungen oder Retuschen mit modernem Grünspanpigment wären womöglich nachweisbar, zumindest würden Täuschungen erschwert.

Aber auch die moderne Festkörperchemie wird sich für weitere Strukturen interessieren. Da sich in den Kupferacetaten die Kupferionen sehr nahekommen, ergeben sich interessante magnetische Eigenschaften. So könnte ein uraltes Pigment sogar noch Impulse für die moderne Werkstoffwissenschaft liefern.

Kontakt:

PROF. DR. GERHARD EGGERT

Lehrstuhl für Objektrestaurierung

Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

gerhard.eggert@abk-stuttgart.de