

Identifikation von Elfenbein mit Hilfe der Infrarotspektroskopie

Marion Egelkraut-Holtus, Bernhard Westphäling

Shimadzu Europa GmbH

Es gab eine Zuckerfabrik „Sugarfactory Oriente“ auf der Karibik-Insel Puerto Rico, die von 1895 bis 1910 existierte. Nach der Auflösung der Fabrik gingen viele Erbstücke in die Hände der nächsten Generationen über und gelten als Antiquität.

Jetzt in der dritten Generation kam die Frage nach der Wertigkeit der Gegenstände auf. Die Originalität der Objekte ist bestätigt; sie sind aus natürlichen Materialien, die heute nicht mehr verwendet werden dürfen (zum Beispiel Elfenbein; hier gilt das „Washingtoner Artenschutzgesetz“). Oder die Gegenstände sind aus Werkstoffen aufgebaut, die durch weniger brennbare, preiswertere oder evtl. haltbarere Substanzen ersetzt wurden. Alter und Echtheit sind ein Kriterium, um diese Gegenstände als Antiquität einzustufen. Für das Alter gilt: mindestens 100 Jahre, seltener wird auch mehr als 50 Jahre genannt.

Tab. 1: Zeitliche Zuordnung der „frühen“ Kunststoffe (early plastics)

Jahr	Name	Ausgangsstoffe
1839	Kautschuk	Naturkautschuk mit Schwefel vulkanisiert
1860	Linoleum	Leinöl
1865	Celluloid	Nitrocellulose und Kampher
1885	Nitroseide	Cellulose und Salpetersäure
1897	Galalith	Kasein und Formaldehyd
1910	Bakelit	Phenol und Formaldehyd
1913	PVC	Vinylchlorid

Natürlicher Werkstoff oder Imitat?

Historische Werkstoffe können ein Kriterium sein, um Antiquitäten als wirklich alt zu bestimmen und als nicht nachgemacht zu identifizieren. In Tabelle 1 ist eine Liste von Plastikvarianten aus der Vergangenheit wiedergegeben. Es wurde mit Naturmaterialien gearbeitet wie Kautschuk, Leinöl oder Kasein. Aus Cellulose und Salpetersäure wurde Nitrocellulose hergestellt. Diese Seide wurde auch als Chardonnat-Seide bekannt.

Durch Zusatz von Kampher als Lösungsmittel war es möglich, aus der Nitrocellulose die ersten Thermoplaste (Celluloid) herzustellen. Sie waren nicht so leicht entzündlich und dienten dann für die Produktion zahlreicher Gebrauchsgegenstände oder als Ersatzstoff (Imitat) für die Herstellung von Objekten, die

sonst aus Elfenbein, Bernstein, Horn oder Perlmutter gefertigt wurden.

Celluloid oder Perlmutter oder?

Der in Abbildung 1 gezeigte kleine Zollstock (mit metrischer und Inch-Skalierung) stammt von dem Unternehmen Aikten Co. Dieses Unternehmen sowie Mirrlees Watson aus Glasgow belieferten um 1900 die Zuckerfabriken in Amerika mit Maschinen. So gelangte dieser Zollstock auf dem Seeweg von Schottland über New York nach Arcibo, Puerto Rico, zur Zuckerfabrik Oriente und später nach dem Verkauf der Fabrik nach Bremen.

Um herauszufinden, ob dieser Zollstock aus dem Material Celluloid besteht, wurde mit Hilfe einer Diamant-ATR Einheit ein Infrarotspektrum von der Oberfläche der Zollstockprobe aufgenommen. Dazu wurde der Zollstock in eine ATR-Einheit eingespannt und die Oberfläche an das Diamantfenster der Einheit gedrückt. In der Abbildung 1 ist der Zollstock zu sehen und in der Abbildung 2 das Spektrum der Oberflächenmessung dieses Gliedermaßstabs. Mit Hilfe der Bibliotheksuche lässt sich das Spektrum eindeutig der Nitrocellulose zuordnen (Abbildung 3).



Abb. 1: Ein Zollstock, produziert um 1900

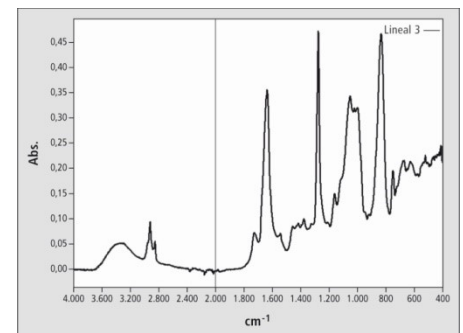


Abb. 2: Infrarot-Reflexionsspektrum einer ATR-Messung von der Oberfläche eines Zollstocks aus Nitrocellulose

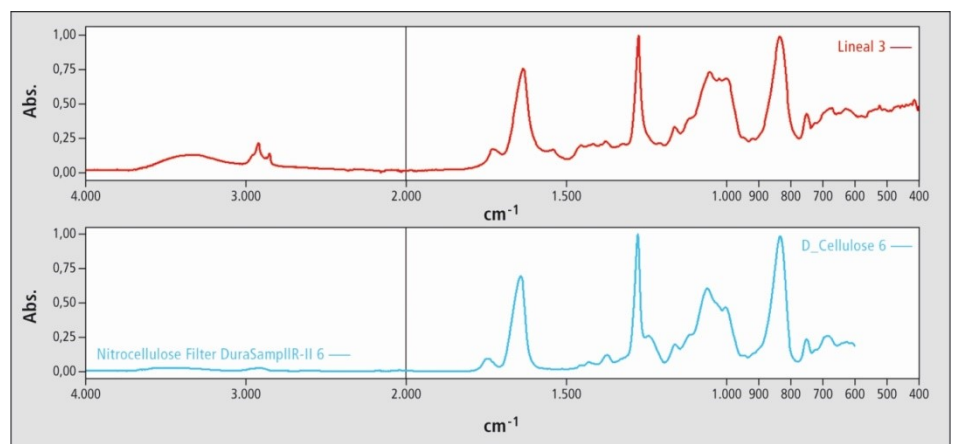


Abb. 3: Suchergebnis für die Oberfläche des Zollstocks – es wird Nitrocellulose gefunden

Horn, Zahn oder Knochen?

Ein anderes interessantes Thema ist Elfenbein, das in der Vergangenheit oftmals für Kleinodien verwendet wurde. Die Quellen von Elfenbein beschränkten sich nicht nur auf Elefantenzähne und Hörner von Nashörnern, sondern betreffen auch im Wasser lebende Tiere, wie die Walrösser mit ihren langen Stoßzähnen. Das Legat aus Puerto Rico enthielt auch eine Mini-Schachfigur aus einem Walrosszahn (Abbildung 4; zum Größenvergleich fotografiert neben einer 1-Cent-Münze).



Abb. 4: Mini-Schachfigur aus einem Walrosszahn geformt, abgebildet mit einem 1-Cent-Stück, um die Größe der Figur zu visualisieren

Von der Unterseite der Figur wurde ein Partikel gelöst und diese Probe mit der ATR-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene Infrarotspektrum weist anorganische Signale auf. Da Elfenbein hart ist, findet man im ATR-Spektrum zudem das Rauschen im Bereich der Diamantabsorption. Es verstärkt das CO_2 -Signal aus der Luft bei 2.300 cm^{-1} und das Rauschen durch Wasserdampf aus der Luft bei 3.500 und 1.600 cm^{-1} . Dieser Rauscheffekt entsteht, wenn das Material das Messfenster nicht vollflächig abdecken kann.

Die Suche des Infrarotspektrums führte zu Apatit in den eingesetzten Infrarotspektren-Bibliotheken. Dieses Ergebnis ist korrekt, da Zahn- oder Knochenmaterialien Apatit enthalten. Nach gängiger Literatur handelt es sich um Hydroxylapatit, ein Calciumphosphatmineral, das je nach Funktionalität in unterschiedlicher Konzentration in Knochen, Huf, Horn oder Zahn gefunden wird. In Abbildung 7 sind die Spektren von unterschiedlichen Quellen (Pferdehuf, Walkieferknochen, Apatit und die Schachfigur) zu sehen.

Die gezeigten Spektren sind keine Reinsubstanzen, sondern als natürliche Stoffe eine Summe aus verschiedenen Substanzen. Dem Spektrum des Apatits ist als ein weiterer natürlicher Stoff das Kollagenspektrum

addiert. Sowohl der Apatit-Bereich ($1.200 - 800\text{ cm}^{-1}$) als auch der Protein-Bereich ($1.700 - 1.400\text{ cm}^{-1}$) lassen sich zur konkreten Beurteilung des natürlichen Materials einsetzen. Es hilft, Horn, Zahn und Knochen zu unterscheiden und bestimmte Signale können zur Altersbestimmung verwendet werden [1].

Die Messungen wurden mit einem Shimadzu IRTracer-100 und einer Specac Quest Diamant-Einheit durchgeführt. Die Probenauflagefläche des Diamantfensters beträgt etwa 2 mm im Durchmesser.

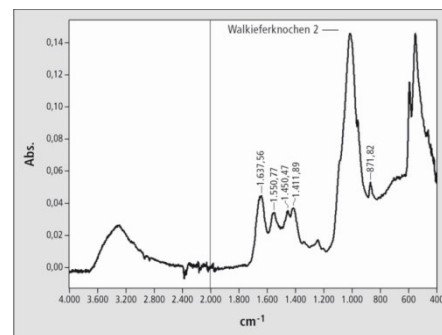


Abb. 5: ATR-Infrarotspektrum von Walrosselfenbein, aufgenommen mit einer Diamant basierenden Einfach-Reflexions-einheit

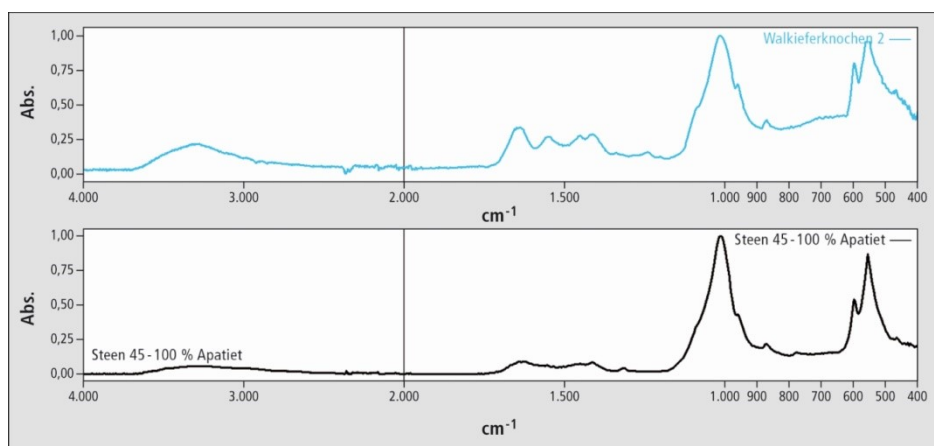


Abb. 6: Ergebnis der Bibliothekssuche, Infrarotspektrum von Apatit ($1.430, 860\text{ cm}^{-1}$ Carbonatbanden, 1.050 Phosphatbande) mit Spuren von Proteinanhaftung ($1.660, 1.550\text{ cm}^{-1}$)

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie können natürliche und künstlich hergestellte Materialien direkt analysiert werden. Die Identifikation kann schnell unter Einsatz von Spektrenbibliotheken erfolgen. Somit lassen sich in kürzester Zeit zum Beispiel antike Objekte auf ihre Materialbeschaffenheit überprüfen. Bei Elfenbein und Holz sind Aussagen über das Alter möglich.

Vielen Dank an Bernhard Westphäling für das interessante Thema, die Beratung und seine Mitwirkung als Co-Autor.

Literatur

[1] „Die Anwendung der spektroskopischen Analyse auf die Datierung von organischen Materialien ist patentiert.“ lt. Patent Nr. 01266808 – G. Matthaes, 1993

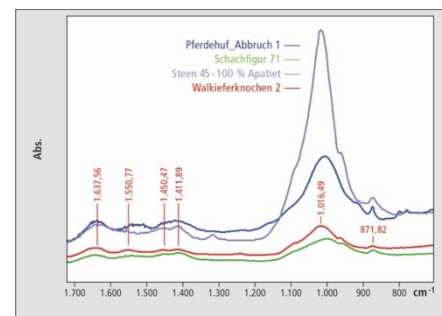


Abb. 7: Infrarotspektren von Knochen, Zähnen und Hufe verschiedener Herkunft und ein Apatit-Infrarotspektrum; im Spektrum des Walknochens sind einige Signale markiert, die für die Identifikation relevant sind