

Zusammensetzung und Aufbau des berühmten Stradivari-Lackes**

Jean-Philippe Echard,* Loïc Bertrand,* Alex von Bohlen, Anne-Solenn Le Hô, Céline Paris, Ludovic Bellot-Gurlet, Balthazar Soulier, Agnès Lattuati-Derieux, Sylvie Thao, Laurianne Robinet, Bertrand Lavédrine und Stéphane Vaiedelich

Antonio Stradivari ist wahrscheinlich der bekannteste aller Instrumentenbauer. Er wurde vor allem berühmt für seine Geigen, die er in Cremona zwischen etwa 1665 und seinem Tod im Jahr 1737 herstellte. Seine Erzeugnisse werden als der Höhepunkt der Cremonischen Geigenbaukunst erachtet, einer Tradition, die mit Andrea Amati in der Mitte des 16. Jahrhunderts ihren Anfang nahm. Insbesondere der Lack seiner Instrumente hat Musiker, Geigenbauer, Historiker und Chemiker seit dem Anfang des 19. Jahrhunderts fasziniert. Viele widersprüchliche Hypothesen wurden bezüglich des von Stradivari angewendeten Lackes aufgestellt,^[1–8] jedoch liefern die bisher vorliegenden Ergebnisse dazu keine eindeutigen Erkenntnisse.

Da Untersuchungen an Proben von Stradivaris Instrumenten selten möglich und schwer durchzuführen sind, wurde nur sehr begrenzt daran geforscht.^[9,10] In wesentlichen Arbeiten aus den vergangenen Jahrzehnten wurden die Elementzusammensetzung der Überzüge identifiziert,^[5,11,12] Hinweise auf enthaltene anorganische Verbindungen gesammelt^[13,14] oder der Aufbau der Lacksschichten^[13] analysiert. Insbesondere zwei Untersuchungen an Cremonischen Instrumenten deuten auf eine Schicht hin, die möglicherweise Pozzolana enthält.^[13,14] Die Charakterisierung der organischen Bestandteile steht jedoch noch aus. Typischerweise können diese tierischen Ursprungs (beispielsweise Albumin, Casein, Kollagen, Propolis) oder pflanzlichen Ursprungs sein (Öle, die reich an ungesättigten Fettsäuren sind, d. h. sikkativierte Öle, Exsudate wie Polysaccharide oder Terpene, d. h. Gummen oder Harze, oder fossilen Bernstein).^[6–8] Tiefergehende Erkenntnisse fehlen bisher, dass umfassende Analysemethoden auf Mikroebene nicht nur auf ein individuelles Instrument, sondern auf eine Gruppe von Instrumenten angewendet wurden. In früheren Arbeiten haben wir Fettsäuren aus gealterten sikkativierten Ölen und diterpenischen Biomarker für die *Pinaceae*-Harze bei drei Stradivari-Instrumenten identifiziert. Bei einer späten Geige von Stradivari fanden wir Zinnober (HgS, Quecksilbersulfid) eingebettet in einem Medium, das aus sikkativiertem Öl und Lärchenharz (*Larix decidua* Mill.) bestand.^[15–17] Diese Ergebnisse vermitteln jedoch lediglich Informationen über die Materialien und Techniken, die Stradivari für den Lack seiner Instrumente verwendete, nicht hingegen über den Schichtaufbau dieser Überzüge. Wir befanden, dass aufgrund der komplexen und heterogenen Beschaffenheit der verwendeten Materialien Einzelanalysen die Arbeitstechniken des Instrumentenbauers nicht vollständig wiedergeben können und zu fragwürdigen Ergebnissen führen würden, wenn nachträglich Restaurierungen ausgeführt oder Zusätze hinzugefügt wurden.^[17]

Hier beschreiben wir die Zusammensetzung der Materialien und den Aufbau der Lackproben von fünf Stradivari-Instrumenten unter Anwendung eines einheitlichen Analyseprotokolls. Bei den Geigen handelt es sich um ein „Allongé“-Modell, möglicherweise aus dem Jahr 1692; die „Davidoff“, datiert auf das Jahr 1708; die „Provigny“, datiert auf das Jahr 1716; die „Sarasate“, datiert auf das Jahr 1724, die eher untypisch ist;^[18] und den Kopf einer Viola d'amore, datiert um 1720. Alle diese Instrumente sind unbestritten Werke Stradivaris.^[18,19] Der Kopf der Viola d'amore hat einen der besterhaltenen Stradivari-Lacke überhaupt. Die Instrumente sind seit mindestens einem Jahrhundert Bestandteil der Sammlung des Musée de la musique in Paris. In dieser Zeit wurden sie gut dokumentiert und deutlich seltener angefasst

[*] J.-P. Echard, B. Soulier, S. Vaiedelich
Laboratoire de recherche et de restauration
Musée de la musique, Cité de la musique
221 avenue Jean Jaurès, 75019 Paris (Frankreich)
Fax: (+33) 144-844-641
E-Mail: jpechard@cite-musique.fr
Homepage: <http://www.citedelamusique.fr/lab>

Dr. L. Bertrand, Dr. L. Robinet
IPANEMA, Synchrotron SOLEIL
BP 48 Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette cedex (Frankreich)
E-Mail: loic.bertrand@synchrotron-soleil.fr
Homepage: <http://www.synchrotron-soleil.fr/panema>

Dr. A. von Bohlen
Institute for Analytical Sciences (ISAS), Dortmund (Deutschland)

J.-P. Echard, Dr. A. Lattuati-Derieux, S. Thao, Prof. B. Lavédrine
Centre de Recherche sur la Conservation des Collections
MNHN-CNRS-MCC, Paris (Frankreich)

Dr. A.-S. Le Hô
Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, (LC2RMF) UMR171, CNRS and MCC, Paris (Frankreich)

Dr. C. Paris, Dr. L. Bellot-Gurlet
Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR)
UMR 7075, CNRS and Univ. P. et M. Curie, Thiais (Frankreich)

B. Soulier
Staatliche Akademie der Bildenden Künste
Institut für Technologie der Malerei, Stuttgart (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns herzlich bei Dr. P. Dumas und Dr. C. Sandt (SMIS, SOLEIL-Synchrotron), D. Jaillard (CCME Univ. Paris-Sud), Dr. M.-A. Languille (IPANEMA, SOLEIL) und Dr. E. van Elslande (C2RMF). Wir danken T. Maniguet, Kurator im Musée de la musique, für die Unterstützung und die Zustimmung zur Probenentnahme an den Instrumenten. Diese Arbeit wurde im Rahmen des transnationalen Kooperationsprojekts FP6 IA-SFS der Europäischen Kommission unterstützt. Dr. B. H. Berrie, Dr. M. Spring, Prof. P. Laszlo und Prof. T. Blundell überprüften das Manuskript. Deutsche Übersetzung von I. Grüneberg (Durchsicht: K. Soppa).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905131> zu finden.

und weniger gespielt als Instrumente, die sich im Besitz von Musikern befinden.

Um die Schwierigkeiten zu umgehen, die bei Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung von mikrometrisch dünnen Lackschichten auftreten, wurden sich ergänzende spektroskopische Untersuchungen ausgeführt.^[9,20] Die Proben, die sowohl Holz als auch Lack enthielten, wurden an sorgfältig ausgewählten Stellen entnommen. Querschnitte der Proben wurden mit einer Methode erstellt, die die Erhaltung der räumlichen Anordnung der Holz- und Lackschichten gewährleistete. Wenn möglich, wurde jeder Querschnitt mit denselben Analysentechniken untersucht. Eine gründliche lichtmikroskopische Betrachtung wurde durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung jeder Lackschicht wurde flächenmäßig mithilfe von Mikro-FTIR-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung (SR-FTIR) und Mikro-Raman-Konfokalspektroskopie (MRS) analysiert. Ein REM-EDX mit Feldemissionskathode wurde verwendet, um Aussagen über die Elementzusammensetzung zu erhalten, insbesondere zur Charakterisierung der anorganischen Bestandteile der Lackschichten. Ergänzend zu diesen zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden wurde die molekulare Zusammensetzung jeder Schicht der Proben mit Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (PyGC-MS) bestimmt.

Sorgfältige lichtmikroskopische Untersuchungen ließen den Schluss zu, dass der Lackaufbau als Zweischichtensystem angesehen werden kann. Die untere Schicht dringt in die oberen Holzzellen ein und füllt sie teilweise auch aus. Die obere Schicht befindet sich hingegen nur auf dem Holz, ohne in die Zellen einzudringen (Abbildung 1).

Das Material, das die oberen Holzzellen füllt, hebt sich optisch kaum vom Holz ab. Dieser Überzug dringt ca. 10 bis 30 µm in das Fichtenholz der Decken („Davidoff“- und „Provigny“-Proben, Abbildung 1) und 30 bis 100 µm in das Ahornholz ein (Viola d'amore und „Allongé“-Modell). Die unterschiedlichen Eindringtiefen richten sich nach der Orientierung der Markstrahlen des Holzes. Diese Schicht sieht unter dem Lichtmikroskop homogen aus und zeigt unter UV-Licht eine weißliche Fluoreszenz. Mit REM-EDX wurden

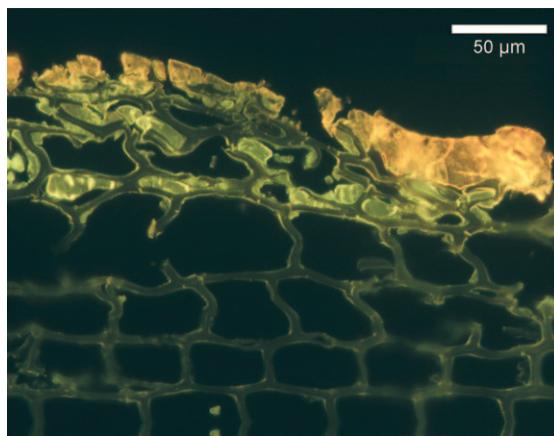


Abbildung 1. Mikrotomquerschnitt des Lacks aus der Decke der „Provigny“ von Stradivari (Anregung bei 450–490 nm). Von unten: Holzzellen, untere Lackschicht (weißliches Material zur Imprägnierung der Holzzellen) und obere Lackschicht (getönt).

keine anorganischen Bestandteile identifiziert, was für die organische Beschaffenheit dieser Schicht spricht. Dafür finden sich im FTIR-Spektrum Absorptionsbanden, die auf O-H-, C-H- und C=O-Bindungen hinweisen (Abbildung 2). Die Schulter bei 2958 cm⁻¹ ist charakteristisch für die asym-

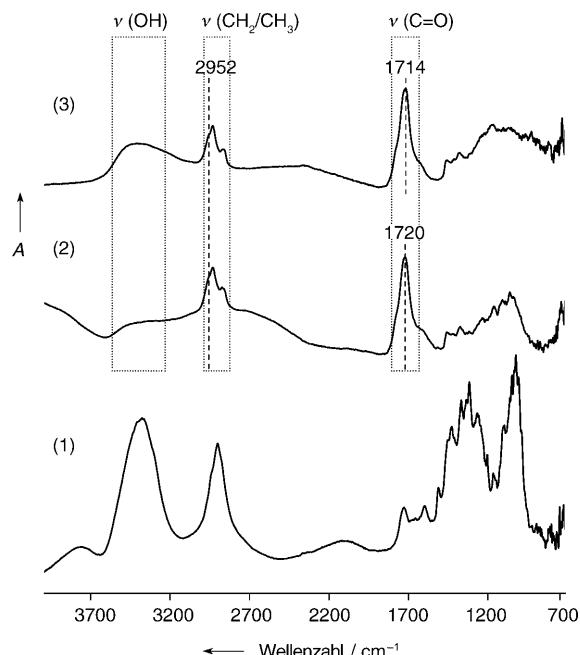


Abbildung 2. Typische Mikrofokus-SR-FTIR-Spektren von Punktanalysen zur Stratigraphie des Lacks der „Provigny“. 1) Holz, 2) untere Schicht und 3) obere Schicht. Zu beachten ist die ausgeprägte ν_{as} -(CH_3)-Schulter um 2952 cm⁻¹.

metrische CH_3 -Streckschwingung bei langen aliphatischen Ketten. Die ziemlich breite $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande liegt mittig zwischen 1725 und 1715 cm⁻¹. Dieses Merkmal stammt vermutlich vom teilweise oxidierten und hydrolysierten sikkativierten Öl.^[21] Das Fehlen von Amid-I- und Amid-II-Banden bei etwa 1650 cm⁻¹ bzw. 1550 cm⁻¹ schließt Proteine aus Ei, Kasein oder tierischem Leim als wesentliche Bestandteile dieser Schicht aus. Gleichermaßen wurde weder eine $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Bande um 1040 cm⁻¹ noch scharfe Doublets bei 1470/1460 cm⁻¹ für CH_2/CH_3 -Beugeschwingungen, die für Gummien und Wachse charakteristisch sind, beobachtet.

Die obere Schicht ist bei allen Instrumenten 10 bis 30 µm dick. Unter dem Lichtmikroskop erscheint sie homogen, und unter UV-Licht fluoresziert sie gelb. Bei vier Instrumenten wurden darin eingebettet rote Partikel gefunden. Der Durchmesser der roten und teilweise transparenten Partikel in der oberen Lackschicht der „Provigny“ liegt zwischen 1 und 10 µm. Die erhaltenen MRS-Spektren sind für Anthraquinonfarbstoffe typisch.^[22] Die beste Übereinstimmung mit unseren Referenzspektren ergab Karminsäure; dies deutet auf die Verwendung von Cochenille hin (Abbildung 3a).^[23] REM-EDX-Analysen belegen, dass die Partikel reich an Aluminium und Sauerstoff sind. Dies lässt auf einen roten Farblack auf einem Aluminiumoxid-Substrat schließen.^[24] Diese Art von verlackten Pigmenten wurde damals durch Präzipitation von Karminsäure mit Aluminiumoxidhydrat,

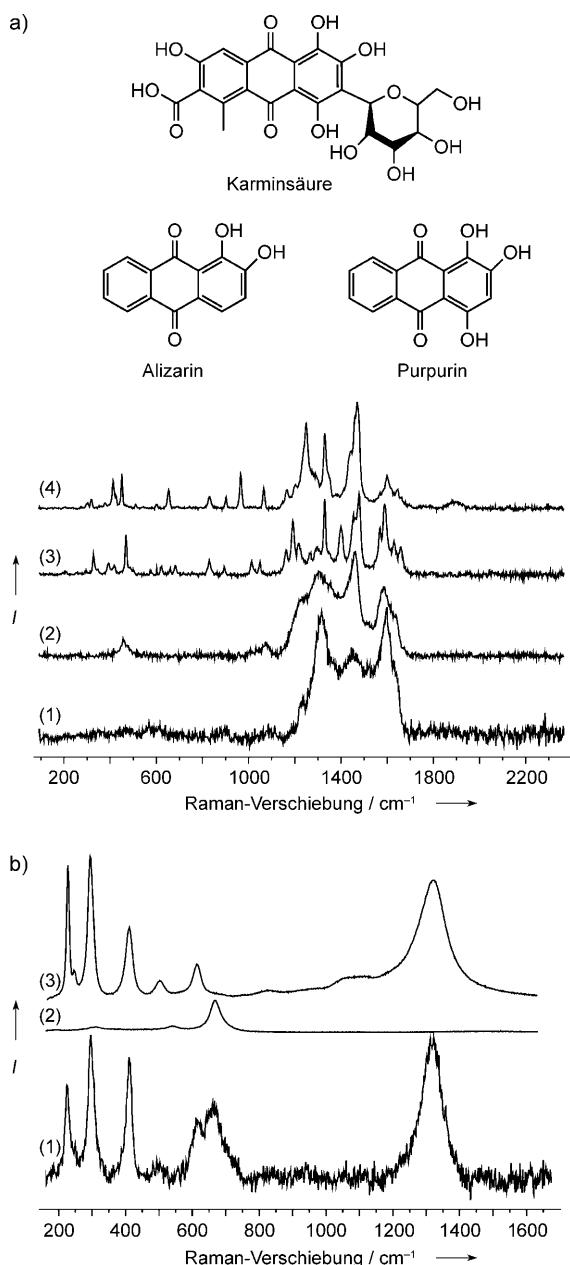


Abbildung 3. a) MRS-Spektren (Anregung bei 458 nm, mit Basislinienabgleich): 1) ein roter Partikel der „Provigny“ (Akquisitionszeit 5 × 60 s); Referenzsubstanzen: 2) Karminsäure (2 × 120 s), 3) Alizarin (2 × 150 s), 4) Purpurin (2 × 150 s). Unterschiede der relativen Bandenintensität zwischen (1) und (2) könnten auf der Wechselwirkung des Farbstoffs mit Aluminium oder dem umgebenden Medium beruhen. b) Der Vergleich des MRS-Spektrums (1) für einen roten Partikel der „Davidoff“ (Anregung 514 nm, Akquisitionszeit 300 s, mit Basislinienabgleich) mit Referenzspektren für Magnetit- (2) und Hämatitpulver (3) belegt das Vorhandensein von Eisenoxiden.

das bei der Reaktion zwischen einem Alkalialsalz und Alaun in situ entsteht, synthetisiert. Gemäß Kirby et al. handelt es sich dabei meistens um Kaliumalaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).^[24] Ähnliche rote Farblacke wurden in der oberen Schicht der „Davidoff“ und der Viola d'amore identifiziert, wobei opake rote Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und 5 µm beigemischt sind, die gemäß REM-EDX-Analyse reich an

Eisen und Sauerstoff sind. Sie konnten mithilfe von MRS als Eisenoxide (Hämatit, Fe_2O_3 , und Magnetit, Fe_3O_4) identifiziert werden (Abbildung 3b).^[25] Tonminerale und Quarz wurden nicht gefunden. Dies führt zu der Annahme, dass anstelle eines unbehandelten Erdpigments ein reiner oder gereinigter Ocker verwendet wurde.^[26]

Die oberen Lackschichten der „Provigny“ und der Viola d'amore konnten mit SR-FTIR-Spektroskopie untersucht werden. Die FTIR-Spektren dieser Schichten sind bei beiden Instrumenten sehr ähnlich und unterscheiden sich nur wenig von jenen der darunterliegenden Schichten (Abbildung 2). Den Hauptunterschied macht eine größere Variabilität in der Position der $\nu(\text{C=O})$ -Bande mit Maxima zwischen 1730 und 1695 cm⁻¹ aus. Die Banden bei 1730–1710 cm⁻¹ wurden den Abbauprodukten der ursprünglichen Triglyceride zugeschrieben, und die Banden unterhalb 1710 cm⁻¹ deuten auf das Vorhandensein von Harzsäuren in der oberen Schicht hin.^[27] Für die untere Schicht kann wiederum durch das Fehlen charakteristischer Banden ausgeschlossen werden, dass Proteine, Gummen oder Wachse die Hauptbestandteile sind.

Dafür bestätigen typische Profile, wie sie mit PyGC-MS für Fettsäuren bei gealterten sikkativierten Ölen erhalten werden, die ölige Beschaffenheit der unteren Schicht (Abbildung 4). Insbesondere Azelain- und Suberinsäure sind Marker für gealterte sikkative Öle, da sie die Endprodukte einer Autoxidation von langketten ungesättigten Fettsäuren darstellen.^[21] In der oberen Schicht wurden Diterpene, die durch die Oxidation von Abietan- bzw. Pimaranverbindungen entstehen, zusätzlich zu den Fettsäuren gefunden. Diese sind Biomarker für oxidierte Pinaceae-Harze.^[28]

Es ist bemerkenswert, dass alle fünf Instrumente trotz der Tatsache, dass sie in einem Zeitraum von drei Jahrzehnten hergestellt wurden, eine ähnliche Schichtstruktur und Bindemittelzusammensetzung aufweisen. Ein sikkativiertes Öl ohne Füllstoffe oder Pigmente wurde zuerst vermutlich als Versiegelung auf das Holz aufgetragen. In früheren Untersuchungen wurde dagegen über eine mineralreiche Schicht berichtet.^[13,14] Anschließend wurde eine leicht getönte Öl-Harz-Schicht auf die Instrumente aufgetragen. Bislang sind Hypothesen über die Verwendung von proteinhaltigen Materialien, Gummen oder fossilem Bernstein für den Lack aufgestellt worden, doch keiner dieser Stoffe wurde auf den untersuchten Instrumenten entdeckt.

Das zweite wichtige Ergebnis dieser Arbeit betrifft die Farbmittel, die in den oberen Lackschichten eingebunden wurden. In dem „Allongé“-Modell wurden keine Pigmente gefunden. Bei der „Sarasate“, aus der letzten Schaffensperiode des Meisters, haben wir in früheren Untersuchungen das rote Pigment Zinnober gefunden.^[15] In dieser Arbeit konnten wir zwei weitere rote Pigmente in Stradivaris Lackschichten nachweisen. Dabei handelt es sich um einen Anthrachinonfarbstoff (wahrscheinlich Cochenille-Farblack) auf Aluminiumoxid sowie um Eisenoxide (siehe die Hintergrundinformationen). Die Verwendung von roten Eisenoxiden und Zinnober war zu Stradivari Zeit bei Malern sehr verbreitet.^[26,29] Alle drei Lacke, die Stradivari während seiner „goldenen Periode“ (etwa um 1700–1720) verwendete, sind mit

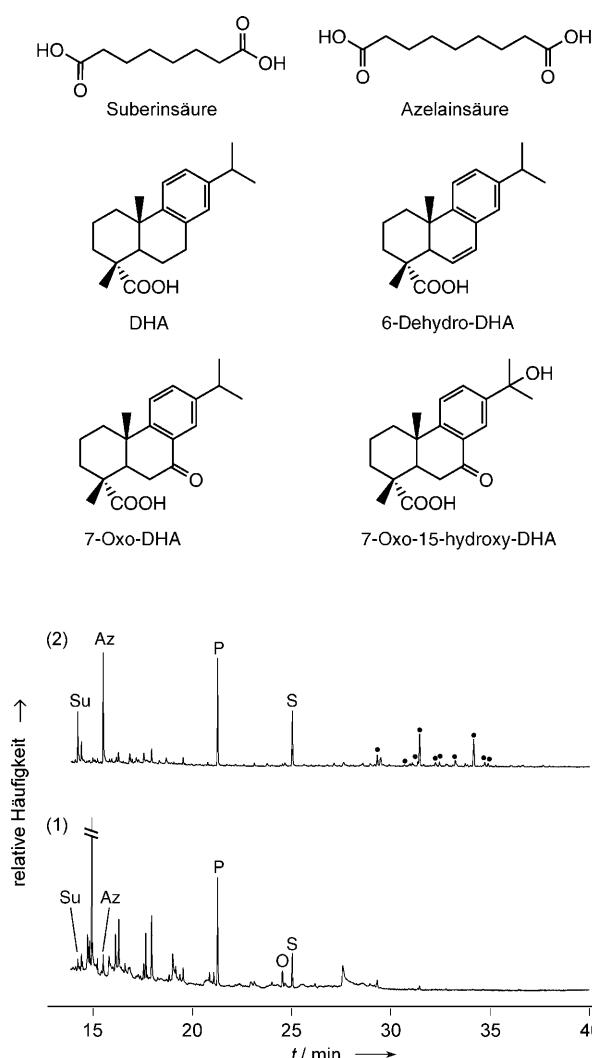


Abbildung 4. PyGC-MS-TIC-Chromatogramme der unteren (1) und oberen (2) Schicht des Lacks auf dem „Allongé“-Modell: Su (Dimethylsuberat), Az (Dimethylazelat), P (Methylpalmitat), O (Methyleoleat), S (Methylstearat), ● Diterpene (vor allem Methylierungsprodukte von Dehydroabietinsäure (DHA), 6-Dehydro-DHA, 7-Oxo-DHA und 7-Oxo-15-hydroxy-DHA). Nicht gekennzeichnete Peaks wurden als Nebenprodukte des Methylierungsreagenzes und Produkte der Holzpyrolyse identifiziert.

roten Farblacken versehen. Sehr wahrscheinlich stammt der rote Farbstoff von der zentralamerikanischen Cochenillelaus (*Dactylopius coccus* L. Costa). Diese Farbstoffquelle war an der Wende des 18. Jahrhunderts leicht zu erhalten, nachdem andere Färbeinsekten, z. B. die Kermes-Schildlaus (*Kermes vermilio* Planch.) sowie die polnische (*Porphyrophora politica* L.) und armenische Cochenille (*P. hamelii* Brandt), als Farbstoffquelle fast völlig verdrängt worden waren.^[30] Außerdem sind zentralamerikanische Cochenille-Farblacke in vielen Gemälden aus dem 16. bis 18. Jahrhundert nachgewiesen worden.^[23]

Bevor sie in der Sammlung des Musée de la musique aufgenommen wurden, hatten die Instrumente, an denen wir unsere Analysen durchgeführt haben, alle ihre eigene, unterschiedliche Vorgeschichte. Dennoch liefern die Ergebnisse

eine Vorstellung darüber, wie Stradivaris Instrumente lackiert wurden. Da bei allen Instrumenten die Ergebnisse so ähnlich ausfallen, ist es höchst unwahrscheinlich, dass es sich dabei um nachträglich aufgebrachte Zutaten handelt. Wir schließen daraus, dass die untersuchten Schichten eigens auf Stradivari originale Lackmaterialien und Methoden zurückzuführen sind.

Unsere Ergebnisse geben neue Einblicke in die Methoden und Materialien, die Antonio Stradivari verwendete, um seine Instrumente zu lackieren. Stradivari nutzte demnach durchaus geläufige und leicht erhältliche Materialien, die im 18. Jahrhundert in Kunsthandwerk und Malerei verbreitet waren. Durch die Verwendung von mehreren roten Pigmenten fand er eine Vielzahl von Farbnuancen für seine Instrumente, die noch heute für ihr herrliches Erscheinungsbild hochgelobt werden. Im Wesentlichen begründet diese Schlussfolgerung den historischen Status von Antonio Stradivari neu: Denn er hat keine ungewöhnlichen oder gar „geheimen“ Zutaten verwendet, sondern er war ein Meister seines Handwerks, der die „Kunst“ des Geigenbaus – und besonders der „Holzveredelung“ – auf einen Höhepunkt gebracht hat.

Experimentelles

In-situ-, Licht- und Fluoreszenzmikroskopie wurden mit einem Zeiss-Mikroskop durchgeführt (Axio Scope.A1, Epifluoreszenzfilter FS05, Anregung bei 395–440 nm). Vor der Probenentnahme wurde die Oberfläche des Lacks, wenn erforderlich, sanft von Staub und Fetten gereinigt. Mit einem Ultramikrotom (Leica EM UC6, Diatome-Histo-Diamantmesser) wurden 2 µm dicke Schnittpräparate der zuvor mit Wasser oder Isopropylalkohol befeuchteten Proben angefertigt. Die Schnitte wurden auf silberbeschichtete, niedrigemittigende Objekträger (MirIR, Kevley Technologies) gelegt.

Die FTIR-spektromikroskopische Untersuchung der Querschnitte wurde mit zwei Spektrometern (Nicolet Continuum und NicPlan, MCT-A-Detektoren) am SMIS-Strahlrohr des SOLEIL-Synchrotrons durchgeführt. Die Daten wurden durch Transflexionsmessungen gesammelt (4000–650 cm⁻¹, Apertur 10 × 10 oder 6 × 6 µm², 64 bis 128 Scans, spektrale Auflösung 4 bis 8 cm⁻¹).

Konfokale Raman-Analysen wurden an einem dispersiven Raman-Spektrometer mit Edge-Filter durchgeführt (Horiba Jobin-Yvon HR800; luftgekühlter Ar⁺-Laser, Anregung bei 458 und 514 nm, 30 µW Leistung an der Probe, räumliche Auflösung bis 2 µm und spektrale Auflösung von ca. 3 cm⁻¹ bei 1000 cm⁻¹). Die präsentierten Spektren sind mit Basislinienkorrektur dargestellt, um die intensive Eigenfluoreszenz der Proben auszugleichen.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein REM mit Feldemissionskathode (FEI QUANTA 200F) und EDX-Detektion (SDD, spektrale Auflösung 123 eV bei Mn_{Kα}) unter niedrigem Vakuum verwendet. Elemente mit Ordnungszahlen $Z \geq 4$ konnten gleichzeitig detektiert werden.

Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie wurde an einem Shimadzu GCMS-QP2010Plus/Frontier Lab PY-2020iD mit thermischer Hydrolyse und TMAH-Methylierung (25 Gew.-% in Methanol, Acros Organics) nach einem adaptierten Protokoll durchgeführt.^[16,17]

Eingegangen am 13. September 2009
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2009

Stichwörter: Diterpene · Farbstoffe/Pigmente · Fettsäuren · Historische Materialien · Naturstoffe

-
- [1] S.-A. Sibire, *La chélonomie ou le parfait luthier*, Minkoff, Genf, **1984**, Nachdruck der Ausgabe von **1823**.
- [2] E. Mailand, *Découverte des anciens vernis italiens employés pour les instruments à cordes et à archets*, Lahure, Paris, **1859**.
- [3] C. Reade, *Cremona fiddles from the „Pall Mall Gazette“*, Kellow, Bridgewater, **1981**, Nachdruck der Ausgabe von **1872**.
- [4] G. Fry, *Italian violin varnish*, Virtuoso, Cape Coral, **1981**, Nachdruck der Ausgabe von **1904**.
- [5] J. Michelman, *J. Franklin Inst.* **1949**, 247, 569.
- [6] G. Baese, *J. Violin Soc. Am.* **1986**, 8, 49.
- [7] W. M. Fulton, *Turpentine violin varnish*, **1988**.
- [8] S. F. Sacconi, *I Segreti di Stradivari*, Libreria del convegno, Cremona, **1972**.
- [9] J.-P. Echard, B. Lavédrine, *J. Cult. Heritage* **2008**, 9, 420.
- [10] B. H. Tai, *J. Violin Soc. Am.: VSA papers* **2007**, 21, 119.
- [11] P. A. Tove, D. Sigurd, S. Petersson, *Nucl. Instrum. Methods* **1980**, 168, 441.
- [12] A. von Bohlen, *J. Trace Microprobe Tech.* **1999**, 17, 177.
- [13] C. Y. Barlow, P. P. Edwards, G. R. Millward, R. A. Raphael, D. J. Rubio, *Nature* **1988**, 332, 313.
- [14] J. Nagyvary, J. M. Ehrman, *Naturwissenschaften* **1988**, 75, 513.
- [15] J.-P. Echard, *Spectrochim. Acta Part B* **2004**, 59, 1663.
- [16] J.-P. Echard, C. Benoit, J. Peris-Vicente, V. Malecki, J. V. Gimeno-Adelantado, S. Vaiedelich, *Anal. Chim. Acta* **2007**, 584, 172.
- [17] J.-P. Echard, S. Vaiedelich in *De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*, Cité de la musique, Paris, **2008**, S. 104–113.
- [18] W. H. Hill, A. F. Hill, A. E. Hill, *Antonio Stradivari, his life and work (1644–1737)*, W. E. Hill&Sons, London, **1902**.
- [19] C. Beare, B. Carlson, *Antonio Stradivari: The Cremona Exhibition of 1987*, Beare, London, **1993**.
- [20] J.-P. Echard, M. Cotte, E. Dooryhee, L. Bertrand, *Appl. Phys. A* **2008**, 92, 77.
- [21] R. J. Meilunas, J. G. Bentsen, A. Steinberg, *Stud. Conserv.* **1990**, 35, 33.
- [22] E. van Elslande, S. Le Comte, A.-S. Le Hô, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 1001.
- [23] J. Kirby, R. White, *Natl. Gall. Tech. Bull.* **1996**, 17, 56.
- [24] J. Kirby, M. Spring, C. Higgitt, *Natl. Gall. Tech. Bull.* **2005**, 26, 71.
- [25] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, R. Bertholon, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35, 739.
- [26] K. Helwig in *Artists' Pigments*, Band 4 (Hrsg.: B. H. Berrie), National Gallery of Art, Washington, **2007**, S. 39–109.
- [27] D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, 64, 345.
- [28] K. J. van den Berg, J. J. Boon, I. Pastorova, L. F. M. Spetter, *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 512.
- [29] R. J. Gettens, R. L. Feller, W. T. Chase in *Artists' Pigments*, Bd. 2 (Hrsg.: A. Roy), National Gallery of Art, Oxford University Press, Washington, **1993**, S. 159–182.
- [30] R. L. Lee, *J. Mod. Hist.* **1951**, 23, 205.
-