

11.11. 10/302

Zur Kenntnis der Künstlerölfarben.

Von der Technischen Hochschule München
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Julius Schmidt

geb. zu Forchheim, Oberfranken.

1. Berichterstatter: o. Prof. Geh. Regierungsrat Dr. phil. Wilhelm Manchot
2. Berichterstatter: o. Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Heinrich Lüers

Tag der Einreichung der Arbeit: 28. XI. 1934

Tag der Annahme der Arbeit: 14. XII. 1934

1 9 3 5

Forchheim Ofr.

Buchdruckerei Otto Mauser, Klosterstr. 16

Meinen lieben Eltern gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. A. E i b n e r für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stets bewiesene Wohlwollen, sowie für die wertvollen Unterstützungen und Ratschläge verbindlichst zu danken.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung:	Seite
Geschichtliche Entwicklung der Anwendung der Oelmalerei in Deutschland	
1. Zum Alter der Oelmalerei	6
2. Das Wesen der Eycktechnik.	7
3. Theorie der Emulsionsbildung	9
4. Entwicklung der Oelmalerei	14
Maltechnische Unterschiede zwischen Lein- und Mohnöl und. deren Begründung aus den Unterschieden in der Zusammensetzung beider Oele.	15
1. Unterschiede in den Schwundbeträgen bei der Verfilmung von Lein- und Mohnöl	16
2. Die Frühsprungbildung von Oelfarbenaufstrichen	18
3. Das Wiedererweichen der Mohnölfilme	19
4. Die fabrikatorische Herstellung der Künstlerölfarbe	20
5. Der verschiedene Oelverbrauch beim Farbenreiben	21
6. Historische Entwicklung der Künstlerfarben-Fabrikation. Die verschiedenen Künstlerfarbensysteme	19
7. Betrag und Möglichkeit der Normung von Künstlerölfarben	23
Experimenteller Teil:	
1. Stand der Mohnölforschung	24
2. Kritische Betrachtung über die Zusammensetzung der Mohn- und Sonnenblumenöle auf Grund verschiedener Analysenergebnisse	27
3. Darstellung der reinen Linolsäure	27
4. Identität der Linolsäuren aus Mohn- und Sonnenblumenöl	27
5. Die Gilberscheinungen von Linolsäureaufstrichen	28
6. Die Trockenart der Linolsäure	28
7. Ueber den Einfluß von langwelligem Licht bei der Bromierung von Fettsäuren	29

Die Hitzepolymerisationserscheinungen der Linolsäure.	
1. Das Sinken und Verschwinden der Tetra- bromidzahl bei der Wärmepolymerisation der Linolsäure	30
2. Über die Kristalle in der polymerisierten Linolsäure	31
3. Bildung eines Phtalsäurederivates aus polymerisierter Linolsäure	33
4. Die Einwirkung von Rhodanlösung nach Kaufmann auf polymerisierte Linolsäure	35
Eigenschaften und Charakterisierung von Oelfilmen.	
1. Zur Thermoreaktion der Mohnölfilme	36
a) Das Regenerationsverfahren nach Pettenkofer	38
b) Die Verwendung von Copaivabalsam in der a. Restauriertechnik	40
2. Die „wahre Acidität“ von Oelfilmen und Oelen	42
Zur Frage der Verwendbarkeit der Mohnölfarben zur Kunstmalerei.	
1. Zum Einfluß der Säurezahl von Oelen auf den Oelbedarf und die Plastizität der Tubenfarben Ueber die Kolloiderscheinungen beim Abreiben derTubenölfarben	45
2. Die Selbstentzündung von Pariserblau und anderen Farbstoffen mit trocknenden Oelen und Verbrennung unter anormalen Bedingungen	51
3. Untersuchung alter Mohnöle	54
4. Das Eindicken und Hartwerden von Tubenölfarben	57
Maltechnische Versuche zur Frage der Verbesserung von Mohnölfarben	61
Zum Einfluß nicht hart trocknender Oelfarbengrundierungen auf die Haltbarkeit der darauf gesetzten Mohn- und Sonnenblumen- Oelfarben	64
Die Ultramarinkrankheit	66
Zusammenfassung der Ergebnisse	74

E i n l e i t u n g .

Geschichtliche Entwicklung der Anwendung der Oelfarbe in Deutschland.

1. Zum Alter der Oelmalerei.

Die Frage, wann die Oelfarbenanwendung begann, war im 18. Jahrhundert noch nicht eindeutig gelöst, weil man sie damals noch einseitig auf die Tafelmalerei bezogen hatte. Lessing zeigte in seinem Traktat über den Beginn der Oelmalerei aus der Abhandlung des Mönches Theophilus „Diversarum artium schedula“ in der Bibliothek zu Wolfenbüttel, daß in Deutschland die gewerbliche Anwendung der Leinölfarben auf Holz, Stein und Metall schon im 11. Jahrhundert als Innen- und Außenarbeit eingeführt war. Der Maler Gerhard Cremm¹ nahm sogar an, daß die Oelfarbe schon im ägyptischen Altertum verwendet worden sei, weil im alten Reich schon Leinbau betrieben wurde. Hieraus abzuleiten, daß der Leinsamen schon damals als Oelquelle für Anstrichzwecke diene, entbehrt der Begründung. Im Altertum kannte man an Anstrichen und Maltechniken nach Plinius die Enkaustik für Innenarbeit auf Holz und für Außenanwendung auf Marmor, dann die Eitemperamalerei als Innenarbeit, die Leimfarbe ebenfalls für Innenanwendung und das Fresko mit seinen Abarten als Innen- und Außentechnik. Die Temperamalerei mit Ei oder Eigelb als Bindemittel hielt sich im Tafelbild von Cinnabue und Gicoto bis Cennino (1437) neben der Oelmalerei. Wenn man heutzutage von der Erfindung letzterer spricht, so bezieht man sich auf die Frage der Zeit des Überganges der Tafelmalerei auf Holz in Italien und im Norden in der Anwendung der Oelfarbe. Darüber hat man einen sinnfälligen Quellenbericht bei Vasari in seinen Lebensbeschreibungen italienischer Architekten und Maler aus dem Jahre 1550. Hiernach sollen in Genf die Brüder Hubert und Jan van Eyck im Jahre 1411 die Oelmalerei erfunden haben. Dieser Bericht ist werkstofflich unzulänglich und konnte bei der damaligen starken Zurückhaltung der Künstler in technischen Fragen gar nicht erschöpfend sein. Die Frage, war sodann bis in die neue Zeit deshalb nicht lösbar, weil das Vorurteil gegen die die chemische Untersuchung wertvoller Bilder noch nicht überwunden ist. Es besaß so lange Berechtigung, als die Mikrochemie und Spektralanalyse noch nicht die heutige Ausbildung erfahren hatten. Endlich wurde dieser auch der Kolloidlehre zufallende Forschungsgegenstand von Kolloidforschern zu wenig gefördert; wohl u. a. auch deshalb, weil die Objekte nicht zugänglich waren, hauptsächlich aber, weil es an Anregungen zur Forschung durch Maler und Kunstwissenschaftler fehlte. Daher bestand lange Zeit bis zum Jahre 1920 noch keine Theorie der Emulsionsbildung, das erste Erfordernis zur wissenschaftlichen und technischen Erschließung der van Eyck- Technik.

¹ Gerhard Cremm, Studien zur Geschichte der Oelfarbentechnik, Düsseldorf 1895; Untersuchungen über den Beginn der Oelmalerei, Düsseldorf 1899

2. Das Wesen der van Eyck-Technik.

Was Vasari (1.c.) über die sogenannte Erfindung der van Eyck berichtet, ist infolge der damaligen Sachlage dürftig, aber immerhin noch beachtenswert. Die neuesten Entwicklungen zeigen, daß aus diesem Bericht mehr hätte herausgelesen werden können, wenn man dafür naturwissenschaftlich und maltechnisch besser vorbereitet gewesen wäre. Vasari geht von den Tatsachen aus, daß man um die Zeit der van Eyck in Italien und Flandern der bisherigen Temperafarbe überdrüssig geworden war, weil diese wegen ihres raschen Trocknens über unfreien und strichelnden Auftrag nicht hinauskommen ließ. Der Wunsch nach freierer Gestaltungsmöglichkeit trat immer mehr auf und die Nachteile der Temperafarbe, mühsame Arbeitsweise, schwer zu verschmelzende Farben, hohe Empfindlichkeit gegen atmosphärische Einflüsse und mechanische Zerstörung ließen diesen Wunsch der immer freier werdenden Künstler verstehen. Die Maler suchten daher diese Maltechnik zu verbessern, bzw. nach einem Material, das freieren, breiten, natürlicheren Auftrag zuließ. Ein solches hätten die van Eyck gefunden, da sie im Kochen der Oele für sich und mit anderen Stoffen Meister waren. Ihre Bindemittel hätten einen besonders scharfen Geruch gehabt. Vasari erwähnt noch, daß die van Eyck Lein- und Nußöl verwandten. Seine wichtigste Mitteilung ist aber, daß die nach diesem Verfahren hergestellten Bilder Glanz besaßen, ohne gefirnißt worden zu sein. Jedes Oelbild schlägt auf einigermaßen saugendem Grund beim Trocknen ein, weshalb diese Bilder dann gefirnißt werden müssen. Wenn aber ein auf dem alten Gesso der Zeit des Cinnino gemaltes Oelbild nach dem Trocknen noch so viel Glanz aufweist, daß es nicht mehr gefirnißt zu werden braucht, dann kann es nicht mit gewöhnlicher Oelfarbe gemalt sein, sondern etwa mit Standölfarbe, die trocken stark glänzt, oder mit Oelharzfarbe oder dergl. oder der Gesso wurde vorher absolut nicht saugend gemacht. Bis zum Jahre 1920 kannte man kein anderes Oelfarbenmaterial, das auf Oelgrund wie gefirnißt aussehende Bilder geliefert hätte. Hier wurde von allen bisherigen Auslegern der van Eycktechnik nicht eingehakt. Die bedeutendsten Kunstwissenschaftler, wie Eastlake², Ch. Dalbon³, Franz von Reber, A. P. Laurie⁴, dann Maler und Naturwissenschaftler, wie Berger⁵, M. Doerner⁶, W. Ostwald⁷ und A. Eibner⁸ haben diesen Gegenstand behandelt. Trotzdem bestehen noch heutzutage keine Übereinstimmungen der Ansichten über das Bindemittel der van Eyck und seine Anwendung. Daß diese Maler die Oelfarbe nicht zum ersten Mal verwendet haben, ist allgemein bekannt seit Lessing in der Bibliothek von Wolfenbüttel das erwähnte Traktat des Mönches Theophilus aus dem 11. Jahrhundert auffand. Die gewerbliche Anwendung der Oelfarbe geht also in Deutschland bis in das 11. Jahrhundert zurück. Dieser folgte alsbald die dekorative Verwendung auf Mauern, zunächst als Innenarbeit, dann auch als Außenarbeit, besonders als Fassadenmalerei, sowie auch

² Eastlake, Materials for a history of Oil painting.

³ Les Origines de la peinture à l'huile Paris 1902.

⁴ A.P. Laurie, The painters methods and materials, London 1926

⁵ Berger, Quellen zur Maltechnik des Mittelalters.

⁶ Doerner, Malmaterial und seine Verwendung im Bilde. 4. Aufl. 1933.

⁷ Ostwald, Malerbriefe, Leipzig 1903

⁸ A. Eibner, Entwicklung der Werkstoffe der Wandmalerei, 1928.

auf Holz und Stein. So wurde im Jahre 1396 der steinerne „Schöne Brunnen“ in Nürnberg errichtet und erhielt die erste Fassung mit Oelfarbe. Die Anwendung dieser Farbe zur Ausschmückung von Kapellen ist auch im 13. Jahrhundert in Frankreich und England beglaubigt (Ch. Dalbon, 1.c.) A. Eibner (1.c.) fand an einem farbig gefaßten Steinkapitell aus dem 13. Jahrhundert im Luitpoldmuseum in Würzburg Oelfarbe mit Wachszusatz, ebenso war die Farbe aus einem Bischofsgrab im Dom zu Naumburg aus dem 13. Jahrhundert. Dagegen stellte Eibner fest, daß die aus der Wenzelzeit stammenden Malereien in der Kaiserpfalz zu Forchheim und im Wenzelsaal im Rathaus zu Würzburg in Temperatechnik ausgeführt sind. In Deutschland hatte also im 14. Jahrhundert in der dekorativen Anwendung die Oelmalerei auf der Wand die alte Temperamalerei noch nicht verdrängt, noch weniger in der Tafelmalerei, wo die Manier nach Zeitblom noch vorhielt.

Was die van Eyck erfunden haben wird also keine ausgebildete Oelmalerei auf Oelgrund gewesen sein. Es kann aber auch keine gewöhnliche fette Tempera gewesen sein, denn diese hätte auf dem alten Gesso ebenfalls eingeschlagen und wäre dann gefirnißt worden, was nach Vasari bei den Bildern der van Eyck nicht nötig war. Die erwähnte frühmittelalterliche Oelfarbenanwendung auf Stein, Holz und auf der Wand lieferte infolge des Wachszusatzes matten Auftrag. Dieser war gewollt, um diese Dekoration nicht speckig aussehen zu lassen, was dem damaligen Geschmack widersprochen hätte. Daher führte sich auch die Fassung der Holzstatuen mit Temperafarbe bis in das 15. Jahrhundert hinein fort. Es fällt also gerade auf, daß Vasari von den Tafelbildern der van Eyck berichtet, daß sie glänzten ohne gefirnißt zu sein, nachdem die bisherigen Temperatafelbilder gefirnißt werden mußten um zu glänzen, was offenbar im Beginne des 15. Jahrhunderts beim Tafelbild Mode geworden war, während die dekorative Malerei noch matt gehalten wurde. Daher ist auch die Annahme abwegig, die van Eyck hätten die Oelmalerei zum ersten Mal von der Wand auf die Holztafel übertragen. Uebrigens hat die Tafelmalerei von jeher langsamere technische Entwicklung genommen, als die Anstreicherei und Dekorationsmalerei. Erstere verwendete wie erwähnt, bis zum Beginn des 15. Jahrhunderts als Bindemittel nur das Ei oder das Eigelb. Das Ei besteht aus der Eidotter, einer Emulsion von Eieröl und Wasser unter Beimischung von Eiweiß und außerdem den Dotter umhüllenden Eiweiß. Es gab Zeiten, in welchen das ganze verquirlt verwendet wurde und solche, in welchen zum Malen nur der Dotter angewendet wurde (Cennino). Eidotter ist eine so haltbare Emulsion, daß er sich mit demselben Volumen Wasser mischen läßt, ohne daß die Emulsion zerstört wird. Dies führt dazu, daß die Eitemperafarbe wie Aquarellfarbe zu verwenden ist, d. h. stark mit Wasser verdünnt werden kann, Daß eine solche Farbe matt auftritt ist klar, daher konnte die van Eyckfarbe nicht jene alte Temperafarbe sein, von der Vasari berichtet, daß man ihrer überdrüssig geworden war. Nun erwähnt Vasari in seinem Berichte außerdem eine „Tempera d'oglio“. Diesen Begriff übersetzte E. Berger (1.c.) abwegig mit „Oeltempera“. Im modernen Sinne bedeutet aber diese Bezeichnung das mit Oel versetzte Eigelb, um es fetter zu machen, also eine Oel-Ei-Emulsion. Dieser abwegigen Auffassung schlossen sich nicht alle Forscher an, weil im

15. Jahrhundert der Begriff „Tempera“ noch nicht die spätere engere Bedeutung „Eibindemittel“ besaß, sondern noch die ursprüngliche und weitere Bedeutung „Mischung“, „Verreibung“, „Bindemittel“. „Tempera d'oglio“ bedeutete also in der Zeit des Vasari, wie auch bei Cennino nur „Abreibung mit Oel“, also eine Oelfarbe. Bei Vasari ergibt sich also aus dieser Stelle kein Beweis, daß das Bindemittel der van Eyck eine Tempera war, d. h. ein Eibindemittel. Sie konnte dies gar nicht bedeuten, weil Vasari sagt, daß man des Eibindemittels überdrüssig geworden war. Also muß Tempera d'oglio bedeuten, daß die Farbe der van Eyck eine „Oelfarbe“ war. Deshalb schlossen sich der Auffassung Bergers wenige Forscher an. A. P. Laurie⁹ erinnerte schon im Jahre 1926 und noch vor kurzem daran, daß die Technik der van Eyck eine gemischte sein konnte, d. h. Untermalung mit der alten Ei-Emulsionsfarbe und Übermalung mit einer glänzend auftrocknenden besonderen Oelfarbe. Als solche nimmt Laurie die Standölfarbe an. Doerner glaubt ebenfalls, daß die van Eyck mit Eitempera untermalten. Darauf hätten sie mit Oellackfarbe gefirnißt. Die Übermalungen seien dann naß mit Oeltemperafarbe eingesetzt worden, die den Strich hielt, also in der Oelfarbe nicht versank. Heutzutage dürfte erläutert sein, weshalb diese Tempera diesen Effekt lieferte. Der Annahme von E. Berger, das Bindemittel der van Eyck sei eine Temperafarbe gewesen, widersprach Eibner im Jahre 1905 aus dem erwähnten Grund, daß die Bilder der van Eyck Glanz besaßen ohne gefirnißt worden zu sein. Im Zusatz einer Emulsion von Hautleim oder Gummi-arabicum mit Bleifirniß¹⁰ zur gewöhnlichen Oelfarbe sieht dann der Maler Maronger¹⁰ das hauptsächliche der Eycktechnik. Wenn die Farbe dadurch auch kürzer und temperaartig mager wird, so kann eine solche Farbe nach Schönheit und Haltbarkeit nie mit Eyckbildern verglichen werden. Weder die mittelalterliche magere Temperafarbe mit Eibindemittel, noch die spätere fette Ei-Emulsionsfarbe trocknet glänzend auf. Deshalb hielt Eibner im Jahre 1905 die van Eyckfarbe für verschieden von einer gewöhnlichen Eitemperafarbe. Diese Streitfrage kann nie gelöst werden, solange die Originale der van Eyck nicht mikrochemisch untersucht werden dürfen. Weitere Hindernisse der Lösung des Rätsels der van Eycktechnik sind die unvollendete Oelforschung und das Fehlen einer Theorie der Emulsionsbildung.

3. Theorie der Emulsionsbildung.

Nach dieser Richtung hin hat vor 10 Jahren G. S. W. Clayton¹¹ Verdienste erworben. In seiner „Technik der Emulsionen“ bezeichnet er die Butter als eine W-O-Emulsion, d. h. als Wasser- in Öl-Emulsion, die Milch als O-W-Emulsion, d. h. als Öl in Wasser-Emulsion. Diese Neuerung erläuterte O. Lange in seinem Buche „Technik der Emulsionen“ Berlin 1921, Von O. Lange übernahm der Maler Walter Ruhrmann¹² in Remscheid die Begriffe W-O-Emulsion und O-W-Emulsion und bildete sie ins Praktisch-Maltechnische aus, um der van

⁹ A.P. Laurie, The painters methods and materials London 1926. Notes on the Medium of Flamish Masters. Technical Studies in the field of the fine Arts (published by the fine Art Museum Harvard University, Cambridge, Volt. p. 1241, 1933)

¹⁰ The secret of zhe Old Masters, Studio 1934.

¹¹ Seifensiederztg. 1921, S.11

¹² Das Bindemittel der Alten Meister, Techn. Mitt. f. Malerei 1934

Eycktechnik auf die Spur zu kommen, die nach Vasari wie erwähnt ein Verfahren war, das den fertigen Bildern Glanz gab, ohne daß sie gefirnißt werden mußten.

Nach Clayton unterscheidet man bei Emulsionen eine innere Phase, die in einer äußeren Phase dispergiert ist. Ist in der inneren Phase Wasser, so nennt man die betreffende Emulsion eine Wasser in Oel Emulsion. Ist dagegen die innere Phase Oel oder Fett, so spricht man von einer Oel in Wasser Emulsion, kurz O-W-Emulsion. Im ersteren Falle ist die äußere Phase das Oel oder Fett. Dieses liegt in der Butter vor. Bei der Milch ist es umgekehrt, d. h. hier ist die innere Phase das Fett, die äußere das Wasser.

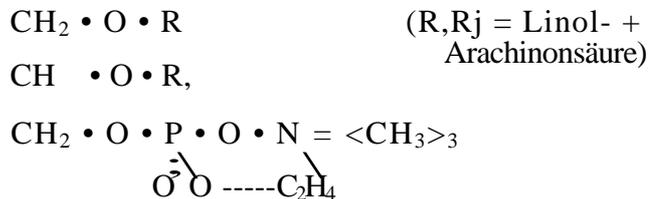
Wendet man dieses Schema auf die Oelemulsion der Malerei an, so erkennt man, daß es auch hier O-W-Emulsionen und W-O-Emulsionen geben kann. Diese Unterscheidungen vermochte man vor 1920 noch nicht zu treffen. Daher bleibt die van Eyckfrage so lange ungelöst, als man voraussetzt, daß ihr Bindemittel eine magere Ei-Emulsion, oder auch eine Oel- Ei-Emulsion sei, weil diese Emulsionen nicht anders als matt aufrocknen können. Jetzt weiß man, daß nur O-W-Emulsionen matt aufrocknen, W-O-Emulsionen dagegen fett aufrocknen können, wenn sie nicht übermäßig mit Wasser verdünnt werden, weil hier die äußere Phase aus Oel besteht. Wenn ein Oel- Wasser-Emulsion derart hergestellt ist, wie die Emulsion Butter, d. h. wenn sie auch eine W-O-Emulsion ist, dann wird sie nicht so flüssig sein, wie die O-W-Emulsion Milch, sondern viel dicker und sämiger. Sie wird dann Farben liefern, die den pastosen Auftrag erleichtern und außerdem nicht auseinanderlaufen. Ihr Strich wird sitzen. Man kann also annehmen, daß diese Farben auf nasser Oelfarbe nicht schmieren, weil sie zwar im wesentlichen Oelfarbe sind, aber auch Wasser enthalten, das sich mit dem Oel der Unterlage nicht mischt. Mit anderen Worten, man kann sich vorstellen, daß eine solche W-O-Emulsionsfarbe solche maltechnische Eigenschaften aufweist, wie sie Maler an den Bildern von van Eyck festgestellt haben, sowie, daß die glänzend aufrocknet ohne gefirnißt worden zu sein. Solche Effekte vermag auch W. Ruhrmann mit seinen neuen Emulsionsfarben in überraschender Weise auszuüben, auch jenen, daß diese Farben glänzend aufrocknen, was jetzt nicht mehr befremdend ist. Man kann also behaupten, daß W. Ruhrmann das Bindemittel der van Eyck wieder entdeckt hat, wenn es sich durch mikrochemische Untersuchungen als eine Ei-Oel-Tempera erweist. Findet sich darin kein Stickstoff und kein Schwefel, dann kann das Bindemittel eine Firnis-W-O-Emulsion sein. Es besteht also die Möglichkeit, daß die van Eyck nach alter Art mit magerer Eitempera untermalten und mit einer W-O-Emulsion fertig malten. Da auch die Standölfarben mit Glanz aufrocknen, so nimmt A. P. Laurie an, daß die van Eyck auf Temperauntermalung mit Standöl weitermalten. M. Doerner vertritt diese Anschauung nicht, weil er die Standölfarben für zu zähe hält, um die technischen Effekte zu erzielen, welche die Bilder der van Eyck aufweisen. Ihre Deckfarbe kann also nach neuester Ansicht eine W-O-Emulsion sein.

Auch die Theorie der Emulsionen nach Clayton und die Arbeiten des Malers W. Ruhrmann haben die van Eyck-Frage noch nicht restlos gelöst, weil noch kein Bild der van Eyck untersucht werden konnte. Sie haben

aber diese Frage außerordentlich gefördert. Das Verfahren von A. P. Laurie, zur Erforschung der van Eycktechnik möglichst unfertige Bilder aus dieser Zeit zu verwenden ist deshalb richtig, weil man hier die Untermalung getrennt von der Übermalung untersuchen kann. Laurie untersuchte u. a. das unvollendete Bild „Sankta Barbara“ von van Eyck mit dem Kölner Dom als Hintergrund und eine Reihe weiterer unvollendeter Bilder aus der van Eyckzeit und spätere Werke. In München befindet sich kein Original dieser Meister. Die beiden Kopien von Michiel, van Coxyen aus Mecheln sind Stücke einer Kopie des Gentner Altares durch diesen Künstler, die um 1558 datiert wird, allerdings reichlich spät um noch nach der van Eycktechnik hergestellt zu sein. Außer diesen Bildern besitzt die Münchner Pinakothek nur noch die „Madonna“ von Antonello da Messina, geb. um 1444, gest. 1493. Dieser italienische Künstler soll nach Vasari bei Jan van Eyck dessen Technik erlernt haben. Letzterer starb im Jahre 1440, hiernach muß die Richtigkeit der Vasari- Stelle über eine Lehrzeit des Antonello bei den van Eyck bezweifelt werden. Immerhin kann Coxyen als Flame von der van Eycktechnik mehr erfahren haben als Antonello da Messina. Hier ist es von höchstem Interesse Untersuchungen anzustellen. Ein nach dieser Richtung ebenfalls interessantes Bild der Münchner Alten Pinakothek ist die dem Gabriel Mäles- Kircher zugeschriebene unvollendete Kreuzigung, einem Zeitgenossen von Ulrich Fuetterer aus Landshut und Berthold Hartmeier aus Regensburg 1476 bis 1510.

Die Theorie von Clayton über die Emulsionsbildung ist nicht die einzige im Laufe der Zeit entstandene, noch kann sie als fehlerfrei gelten. Die Bezeichnungen „Disperse“ oder „Offene Phase“ für das Fett oder Oel und die weitere „Dispersionmittel“ für das Wasser oder „geschlossene Phase“ und die Begriff „innere“ und „äußere“ Phase sind noch zu zweideutig bildhaft, um das Wesen der Emulsion ganz zu erfassen, da auch darin besteht, daß die ölige und die wäßrige Phase sozusagen mikroskopisch ineinander aufgegangen sind und dadurch den optischen Effekt der diffusen Reflexion erzielen. Sie haben ihre optische Sonderstellung auf diese Weise noch auf Mikronentfernung bewahrt. Es kann also nicht gut möglich sein, daß in einer W-O- Emulsion das Wasser nur die innere Phase einnimmt: Es wird hier im Innern eben relativ mehr Wasser sein, als an der Peripherie der Emulsion. Die Unentmischbarkeit der besten Emulsionen verträgt sich doch nicht mit den Begriffen „innere“ und „äußere Phase“. Man sieht eben hier noch nicht die ganz richtige Vorstellung und daher noch nicht die ganz treffenden Begriffe. Schon O. Lange (l.c.) hebt u. a. hervor, daß dieser Begriff Emulsion jetzt etwas ganz anderes bedeutet als ursprünglich; hier eine feine Verteilung zweier ineinander unmischbarer Flüssigkeiten. Ursprünglich stammt das Wort Emulsion von „emulsio“, d. h. „ausgemolkenes“= Milch. Dieses Wort bezeichnet also nur die Gewinnungsart der Emulsion Milch, nicht ihr kolloid- physikalisches Wesen als feinere Verteilung zweier ineinander unlöslicher Stoffe mit Hilfe eines dritten Stoffes, des „Emulgators“. Dieses Wort ist hier mit „Verteiler“ zu übersetzen. Man kann daher nicht annehmen, daß die heutige Bezeichnung für die Emulsionsanteile das Wesen der Emulsion schon ganz treffend kennzeichnet. Schon die Vorstellung einer inneren

und äußeren Phase nach Clayton ist mit dem innigen In- und Durcheinander nicht vereinbar, in dem sich die Bestandteile einer Emulsion befinden müssen, um sich nicht rasch zu entmischen. Hier fehlt die Erkennung der Verteilungsart der zu emulgierenden Stoffe durch den Emulgator. Dieser muß ein Stoff sein, der sowohl zum Wasser als zum Fett oder Oel Verwandtschaft zeigt und zwar im chemischen und kolloid-physikalischen Sinne. Er muß verhüten können, daß die emulgierenden Stoffe sich alsbald wieder trennen. Man begann erst die Wirkung der Emulgatoren zu verstehen, als man festgestellt hatte, daß im Eigelb nicht das Vitelin der Emulgator ist, ein Eiweißkörper sondern das Lecithin. Dieses ist aber ein Glyzerid, sodann ein Derivat der Glyzerin-Phosphorsäure und ferner eine Cholinverbindung. Es muß also sowohl Fetteigenschaften haben, also in Wasser unlöslich sein, als auch im Wasser löslich, weil es auch Glyzerin-Phosphorsäure ist. Nach Adam Grün und Limpächer¹³ hat das Lecithin folgende Zusammensetzung:



Liest man diese Formel kolloidchemisch, so erkennt man, daß die obere Hälfte als Glyzerid Affinität zum Oelanteil der Emulsion Eigelb haben muß, die untere als Cholin-Phosphorsäurederivat Affinität zum Wasseranteil dieser Emulsion. Die kolloidchemische Zwitternatur des Lecithins macht diesen Stoff also zum Verbindungsglied von Oel und Wasser in einer Emulsion. Wenn dieses außerdem vitales Eiweiß enthält, so wird diese Verbindung begünstigt. In der Tat ist Lecithin ein in Wasser quellbarer, also darin verteilter Stoff, obwohl es als Glyzerid darin unlöslich sein sollte. Auch Rein-Lecithin zeigt diese Eigenschaft. Dies rührt davon her, daß der Cholin-Phosphorsäureanteil des Lecithins wasserlöslich ist. Bekanntlich zählt das Eigelb zu den besten Emulsionen. Diese Eigenschaft hat es nur deshalb in so ausgeprägtem Maße, weil das Lecithin sowohl mit dem Oelanteil Verwandtschaft und daher in wörtlichem Sinne Berührungspunkte hat, also auch mit dem Wasseranteil. Es verleiht also sozusagen beide Anteile miteinander, wenn sie in so feiner Verteilung vorhanden sind, daß das spezifische Gewicht infolge der starken Brown'schen Bewegung nicht mehr in Wirkung tritt. Ein guter Emulgator muß also eine Zwitterverbindung aus fett- und wasserlöslichen Molekülteilen sein. Ein nur wasserlöslicher Emulgator wie arabischer Gummi, kann daher kein idealer sein. Die künstlichen Emulsionen „Oel-Haut-Leim“ und der „Wachsleim“ (ceracolla) des Athosbuches stellen alte Versuche dar, die natürliche Emulsion Eigelb nachzuahmen.

Man denkt sich die Entstehung der Emulsionen jetzt derart, daß sich jedes Oel oder Fettkügelchen mit einer dünnen Schicht des Emulgators umgibt. Eine weitere Vorstellung geht nach L a n g m e i r dahin, daß die ölverwandten Molekülteile des Emulgators sich gegen die

¹³ Chem. Ztg. 1923, 186, Chem. Umschau XXXI, 228 (1924). A. Eibner und H. Tittel, „Die Eitempera“. Diss. T.H. München 1925.

Oelmoleküle zudrehen und die dem Wasser verwandten, sich dem Wasser zuwenden. Auf diese Weise tritt ein Orts- und Gleichgewichtszustand ein, gegen jenen der vollkommenen Emulsion. Bei der W-O-Emulsion besteht wie erwähnt, ein Überschuß von Oel. Bei der O-W-Emulsion ein solcher von Wasser. Dazwischen liegt die „D-Emulsion“, d. h. die Doppelemulsion. Daß W-O-Emulsionen, d.h. die fettartigen nicht beliebig mit Wasser verdünnbar sind, ohne in O-W-Emulsionen umzuschlagen, versteht sich von selbst. Man konnte zu einer Zeit die van Eycktechnik noch nicht verstehen, in der man annahm, sie sei mit einer O-W-Emulsion ausgeübt worden. Mit einer Emulsionsfarbe, deren Haupttrick darin bestand, sie möglichst wie Aquarellfarbe behandeln zu können, d.h. beliebig zu verdünnen. Diese Temperart ist älter als die Eycktempera; sie ist antik und konnte nie glänzend aufrocknen. Man hätte also auf die Worte „des Schwätzers von Arezzo“ besser achten und es nicht für unmöglich erklären sollen, daß eine Temperafarbe glänzend aufrocknen könne. Ruhrmann weist in seinem Aufsätze (1.c.) mit Recht darauf hin, daß man in der Maltechnik bis zum Jahre 1934 unter Emulsionen nur mit Wasser vermischbares, wäßrig-öliges Farbenbindemittel verstanden hat, während die Emulsionstechnik eine Anzahl von Emulsionen kennt, die nicht mit Wasser mischbar sind. Die Erfindung der van Eyck besteht nach Ruhrmann in solchen Emulsionen, die diese Künstler als Bindemittel und auch als Firnis verwendeten (weißer Firnis von Brügge). Hiernach wäre also die erwähnte Mitteilung von Vasari zu verstehen, daß die Bilder der van Eyck nicht gefirnißt zu werden brauchten, weil sie nach dem Trocknen Hochglanz aufwiesen. Sie wurden, meint Ruhrmann, nicht mit den damaligen außerordentlich dunklen gekochten Firnissen, d. h. nicht mit Oellacken gefirnißt, sondern mit der neuen von den van Eyck erfundenen, und mit Wasser mischbaren weißen W-O-Emulsionen, die man zur Verschleierung ihrer Zusammensetzung „weißen Firnis von Brügge“ genannt habe.

Über die Möglichkeit, das Rätsel der van Eycktechnik mit maltechnischen Beweisen allein zu lösen, besteht kein Zweifel mehr. Hier müssen aber durch Mikrochemie und Kurzstrahlen erst die Grundlagen für die maltechnische Kombination geschaffen werden. Die Möglichkeit der Wiederherstellung von Tafelbildern, die an optischer und stofflicher Beschaffenheit alle Vor- und Nachläufer übertreffen, besteht jedoch. Hier ist in erster Linie an das Dunkelgelben alter Oelbilder zu erinnern (A. Eibner¹⁴). Die Harze gelben im Lichte, Oelfilme entgelben darin. Also ist nicht anzunehmen, daß die van Eyck in ihren Emulsionen neben fetten Oelen auch Harze aufnahmen, keinesfalls aber Mastix. Sodann fällt der Umstand völliger Sprunglosigkeit dieser Bilder auf. Ruhrmann führt diesen Vorteil der van Eyckbilder auf die Wabenstruktur des Filmes der van Eyckfarbe, also auf die W-O-Emulsion zurück. Dort wird die äußere Phase vom Oel gebildet die innere vom Wasser. Beim Auftrocknen eines solchen Aufstriches verdunstet das Wasser. Die innere Phase bildet also einen Hohlraum, also eine Zelle. Die äußere Phase, das Oel ist inzwischen zum Oelfilm eingetrocknet. Dieser umschließt die Hohlräume und Zellen, welche das Wasser enthielten. Auf diese Weise

¹⁴ Zur Kenntnis des Oelfilmgelbens, T.H. f. M. 49, S.143, 154 (1933).

entsteht nach Ruhrmann theoretisch die Wabenstruktur. Wird eine solche W-O-Emulsion mit Wasser verrieben, so bestehen die Zellwände aus dem Oelfilm und dem Farbstoff, die zusammen vorerst die Hohlräume umschließen. Auf Grund dieser Wabenstruktur wird der Farbfilm zu einem netzartigen Gebilde. Dieses ist nach Ruhrmann die Ursache der außerordentlichen Haltbarkeit dieser Bilder, weil es die Bewegungen des Bildträgers weit besser mitmachen, bzw. ausgleichen kann als die fertige Oelfarbe mit ihrem kompakten Gefüge. Diese Wabenstruktur sei auch die Ursache der besonderen Schönheit und Leuchtkraft der mittelalterlichen Farben. Auch hier wird erkenntlich, daß zur Beurteilung von Bildern die Chemie nicht ausreicht. Ruhrmann kennzeichnet hier die rein optische Angelegenheit, um die es sich an dieser Stelle handelt, indem er darauf verweist, daß die Wabenstruktur eines aufgetrockneten W-O-Emulsionsfilms das Licht mit größerer Lebhaftigkeit breche als der zusammenhängende Film der gebräuchlichen Oelfarben. Damit hat Ruhrmann gekennzeichnet, daß es sich hier um kompliziertere Lichtbrechungserscheinungen handelt als im gewöhnlichen Oelfilm.

Interessant ist, was hier Ruhrmann über die Gilberscheinung äußert. Ein Oelfilm gilbt umso mehr, je weniger er dem Licht ausgesetzt ist (Dunkelgilben). Es könne angenommen werden, daß durch die Wabenstruktur eine Verstärkung der Belichtung des Oelfilms stattfindet. Dadurch gilbe dieser weniger als der kompakte Oelfilm der gebräuchlichen Oelfarbe. Diese Ausführungen verdienen Beachtung.

Auch Ruhrmann erwähnt die angenehme Vermaalbarkeit der W-O-Emulsionsfarbe, die zu einer Erweiterung und Vervollkommnung der künstlerischen Ausdrucksmöglichkeit führe.

Die 500 Jahre alte maltechnische Frage der Art der Erfindung der van Eyck ist dank der kolloidchemischen Neufassung des Begriffes „Emulsion“ von Clayton und der maltechnischen Arbeit von Ruhrmann nahe an die Lösung herangekommen. Jetzt sollen die letzten Möglichkeiten erfaßt werden, dieses Rätsel zu lösen. Sie liegen u. a. in der mikrochemischen Untersuchung originaler Bilder aus der Zeit der van Eyck und in der Untersuchung dieser Bilder im filtrierten U.V. Sind die Bilder aus dieser Zeit ungefirnißt, so wird es sich in dieser Strahlung zu erkennen geben.

4. Die Entwicklung der Oelmalerei.

Es ist also erwiesen, daß die Gebrüder van Eyck nicht die Erfinder der Oelfarbe waren. Ihre Technik stellt eine Übergangslösung von der Tempera- zur Oelmalerei dar. Sie ist gleichzeitig die beste Lösung für beide Techniken. Die Eyck-Technik, die fast nur auf Flandern beschränkt war, und deren Geheimnis streng gehütet wurde, konnte keine weitere Verbreitung erfahren und die Kenntnis davon ging daher bald verloren. Unberührt hiervon folgte daher auf die alte matt auf trocknende Temperatechnik in den anderen Ländern die Oelmalerei auf Tafelbildern, wobei zuerst nur einzelne Bildteile in dieser Art gemalt wurden. Neben der viel früheren gewerblichen Anwendung der Oelfarbe wird diese Manier durch Cennino in seinem Traktat von der Malerei aus dem Jahre 1437 für die Tafelmalerei beglaubigt. Diese Zeit gilt als der Beginn der

abendländischen Dekorationsmalerei. Nach den angeführten Quellen kann es als sicher gelten, daß die Oelmalerei eine nordische Erfindung ist. Die erwähnte Annahme von Gerhard Cremm, die Oelmalerei sei ägyptischen Ursprungs, weil die Ägypter den Anbau von Lein betrieben, um Leinwand zu fabrizieren ist unabweisbar. Keinesfalls hätten sich ägyptische Oelbilder so lange erhalten, wie die enkaustischen Mumienportraits. Bis zum Jahre 1630 verwendete man im Anstrich und in der Dekorationsmalerei nur Leinöl. Zur Zeit des Leonardo und Tizian fanden auch Walnuß- und Abientineensamenöl neben dem Leinöl Anwendung. Die Oelmalerei wurde im Laufe der Jahrhunderte die verbreitetste und beliebteste Technik. Doerner schreibt von ihr: „Kein anderes Material erlaubt solche Vielseitigkeit in der Darstellung wie Oelfarbe. Die Leichtigkeit der Behandlung, die rasche und unmittelbare Wirkung gibt, die leicht zu erreichende Verbindung und Verschmelzung der Töne und die Möglichkeit, über Nichtgelungenes deckend darüberzumalen, naß in naß zu korrigieren und zu ändern, sind die Ursachen solcher Beliebtheit und Verbreitung“.

Maltechnische Unterschiede zwischen Lein- und Mohnöl und deren Begründung aus den Unterschieden in der Zusammensetzung beider Oele.

Bis zum Jahre 1520 war Leinöl in der gewerblichen und künstlerischen Oelmalerei in fast alleiniger Verwendung. Erst Carel van Mander erwähnt in seinem in Antwerpen im Jahre 1617 erschienenen Buche: „Het Leven der doorluchtige Nederlansche en Hoghdutsche Schilders“ (Antwerpen 1617), die Verwendung des Mohnöles in der Kunstmalerei. Allgemein gebräuchlich wurde es im Laufe des 17. Jahrhunderts. Von da ab wurde es in Spanien, Frankreich, Deutschland von den Künstlern verwendet. Bis zum Beginn des 17. Jahrhunderts hat es also in der Oelmalerei nur Leinölfarben gegeben. Die Annahme, man könne mit Leinölfarben nicht sachgemäß malen, ist also unzutreffend. Gewiß war das Oel aus dem Mohn, der überall in Europa gut gedeiht, lange vor dem 17. Jahrhundert bekannt und zu Genußzwecken sicherlich verwendet worden. Es war aber das Bedürfnis nicht vorhanden das Leinöl in der Malerei zu verlassen und zum Abreiben das Mohnöl zu verwenden. Die Eigenschaften des ersteren kannte man aus langer Erfahrung und hatte sich auch in der Tafelmalerei daran gewöhnt. Für die damalige schichtenweise Malerei, die schnelles Durchtrocknen erforderte, wäre das Mohnöl sogar ungeeignet gewesen. Erst das Abweichen von der alten überlieferten Malweise der Gilden, bedingt durch kulturelle Einflüsse konnte dem Mohnöl hier Eingang verschaffen. Durch die Primamalerei trat erst das Verlangen nach einem Oele auf, mit dem lange naß in naß gemalt werden konnte. Dazu erweist sich Leinöl wegen seines raschen Trocknens ungeeignet. So kam dieses altbewährte Bindemittel mehr und mehr in Verruf.

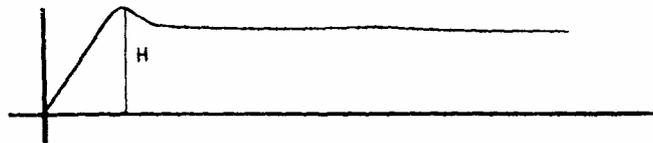
Die Frage der Qualitätsunterschiede zwischen Lein- und Mohnöl hat unsachliche Entwicklung genommen. Noch heutzutage erklärt eine Anzahl von Malern das Mohnöl als dem Leinöl unbedingt überlegen und als das eigentliche

Künstler- Farbenbindemittel. Leinöl sei nur für Anstrichfarben tauglich. Diese Auffassung ist weder historisch noch theoretisch u. sachlich einwandfrei. Reine Mohnölfarbensortimente sind noch nie in den Handel gelangt. Mit einem Sortiment selbsthergestellter reiner Mohnölfarben wird kaum ein Maler Bilder zu malen versucht haben. Es wäre jedoch sehr aufschlußreich, solche Bilder auf verschiedenen Gründen mit jenen zu vergleichen, die nur mit Leinölfarben auf Leinölfarbengründen gemalt wurden.

Im Vergleich zu den Leinölfarben sind die Hauptvorteile der mit Mohnöl abgeriebenen Farben: Das Nichtgilben im Dunkeln, das langsamere Trocknen und ein angenehmer pastoser Auftrag ohne jedes Hilfsmittel. So gute maltechnische Eigenschaften die Mohnölfarbe damit aufweist und dadurch den Wünschen des schaffenden Künstlers in idealer Weise entgegen kommt, so große Nachteile zeigen sich in der Erhaltung der damit gemalten Bilder. Sie werden im folgenden gekennzeichnet und begründet:

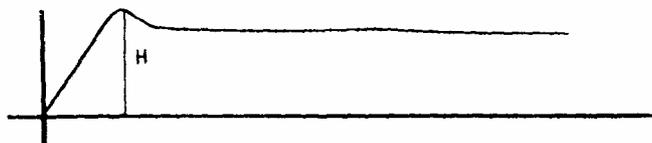
1. Unterschiede in den Schwundbeträgen bei der Verfilmung von Lein- und Mohnöl.

Die ersten exakten Arbeiten hierüber führte der russische Forscher Th. Petruscheffski aus¹⁵. In der Absicht die Veränderungen von Künstlerölfarben im Aufstrich auf neutraler Unterlage (Glas) kennen zu lernen, stellte dieser Forscher auch Anstriche von Lein- und Mohnöl auf Glas her und beobachtete die Veränderungen des Gewichts und Volumens während des Trocknens. Diese Versuche erstreckten sich auf 20 Jahre. Die Ergebnisse waren derart belehrend, daß sie an den Beginn aller Erörterungen über die maltechnischen Unterschiede zwischen Lein- und Mohnöl und deren Farben zu setzen sind. Petruscheffski hatte also schon um die letzte Jahrhundertwende die hauptsächlichen Unterschiede zwischen beiden Oelen festgestellt, wie folgende zwei aus einer Veröffentlichung stammende Kurvenbilder ergeben.



Trockenkurve eines Leinöls innerhalb 20 Jahren.

Der Leinölaufstrich hat innerhalb 20 Jahren so wenig Gewichtsabnahme erfahren, daß am Ende dieser Zeit der absteigende Ast der Trockenkurve die Abszissenachse noch nicht schneidet.



¹⁵ A. Eibner, Physikalische Untersuchungen von Oelfarbenaufstrichen durch Petruschaffski. Die Monographien zur Maltechnik, München 1921.

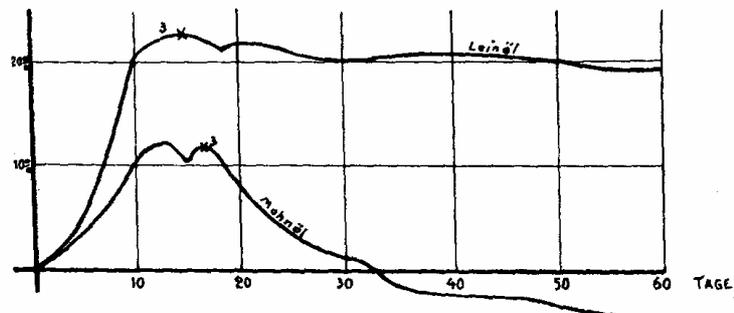


Trockenkurve eines frischen Mohnöls innerhalb 3 Monaten.

Der Mohnölaufstrich hatte also nach 3 Monaten soviel an Gewicht verloren, daß der absteigende Ast um diese Zeit die Abszissenachse schon schnitt und weiterhin unter derselben verlief. Zusammengefaßt war das Ergebnis dieser 20jährigen Untersuchungen, daß das Mohnöl unter gleichen normalen Versuchsbedingungen, also bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Licht beim Trocknen viel stärkeren Schwund erleidet als das Leinöl. Petruscheffski drückte diesen Unterschied dahin aus, daß Mohnölfarben beim Trocknen stärkere „Verdichtung“ oder größere „Schrumpfung“ erfahren müssen als Leinölfarben. Dieses Ergebnis leitete Petruscheffski aus folgenden von ihm fertig gestellten Tabellen ab. Die Verdichtung (Schrumpfung) betrug nach:

9 Jahren bei Mohnölkremserweiß	13,9%
9 “ “ Mohnölkobaltblau	14,0%
9 “ “ Mohnölkobaltblau	24,2%
12 “ “ Leinölkobaltblau	2,7%
19 “ 9Mon. Leinölkobaltblau	8,1%
9 “ Nußölbleiweiß	9,5 = 14 %

Diese Tabelle beseitigt jeden Zweifel über die Unterschiede der Lein- und Mohnölfarben in Bezug auf die Schwundfähigkeit ihrer Aufstriche beim Trocknen. Diese eindeutigen Ergebnisse über die enorme Schwundfähigkeit der Mohnölfarben beim Trocknen waren 20 Jahre vor der Zeit erstellt, als E. Täuber und A. Eibner den gleichen Gegenstand behandelten. Sie waren aber in Deutschland vorerst unbeachtet geblieben. Inzwischen hatte auch P. Weger Unterschiede an der Kurvengestalt von Lein- und Mohnölfilmen festgestellt. Diese wurden von A. Eibner für die Zeit von 60 Tagen von der Herstellung der Aufstriche an, genauer beobachtet. Zugleich wurden die Gewichtsverluste innerhalb dieser Zeit bestimmt. Die enormen Unterschiede zwischen den Lein- und Mohnölfilmen zeigt folgendes Bild:



3 x = Punkt des klebefreien Trocknens

Hieraus ergibt sich vor allem: Leinöl zeigt hohe Gewichtsaufnahme (ca. 23%), rasches Trocknen, sehr geringen Schwundbetrag innerhalb 60 Tagen. 2. Mohnöl zeigt geringe Gewichtsaufnahme, langsames Trocknen, sehr starke Gewichtsverluste nach dem Auftrocknen. Aus zahlreichen Bestimmungen errechnete E i b n e r für Leinöle innerhalb 60 Tagen einen mittleren Schwundbetrag von 14-17%; für Mohnöle einen solchen von 53-70%.

Diese Versuche haben also die Ergebnisse von Petruscheffski dahin ergänzt, daß der Schwundbetrag der Mohnölaufstriche schon innerhalb der ersten 60 Tage derart groß ist, daß bei den Mohnölfarben anstrichtechnische üble Folgen auftreten können.

2. Die Frühsprungbildung von Oelfarbenaufstrichen/ Alterssprung bei Oelbildern.

Man kennt seit langem an alten Oelbildern Zusammenhangsstörungen, die man Craquelüren oder Sprünge nennt. Sie durchdringen ausnahmslos die ganze Farbschicht bis auf die Grundierung. Th. von Frimmel war der erste Kunstwissenschaftler, der die Ursache zu erforschen suchte. Diese Arbeit wurde durch jene der exakten Naturwissenschaftler ergänzt, welche nachwiesen, daß schon die einzelnen trocknenden Oele im Bezug auf die Craquelürbildung der damit gemalten Bilder verschiedenartig sind. Es ergab sich weiter die Unterscheidung für Früh- und Alterssprung bei Oelbildern. Ersterer tritt bei unrichtiger Materialanwendung oder abwegiger Technik, letzterer dagegen ist eine unvermeidliche Erscheinung auch bei Anwendung normaler Materialien und rationeller Technik. E. Täuber¹⁶, der als erster die Frühsprungbildung studierte fand, daß Mohnölfarbenaufstriche aufeinander am frühesten und stärksten reißen. Es folgen die Walnußölfarben und die geringste Reißbildung zeigen die Leinölfarben. Nach W. Ostwald ist die Sprung- und Reißbildung trocknender Farblagen durch Trennung der Schichten verursacht. H. Hillig weist dagegen in seinen Aufsätzen „Die Verfallserscheinungen der Malereien und Anstriche“ und dann in „Fehlerhafte Technik“ als Ursache auf die Volumenveränderung und die dadurch auftretende Elastizitätsbeziehung hin. Später hat A. Eibner eine mechanische Theorie der Frühsprungbildung bei Oelfarbenaufstrichen zusammengestellt. Als Gesamtergebnis der Untersuchungen von Petruscheffski bis Eibner steht also fest, daß das Mohnöl sowohl in der Farbe als ganz besonders in der Grundierung die Frühsprungbildung fördert. Der Einfluß der katalysierenden Mohnölfarbengründe ist so stark, daß auch Leinölfarben reißen. Beiseitigung der Mohnöl- Bleiweißgründe ist daher die erste Maßnahme zur Vermeidung der Gefahr der Frühsprungbildung von Mohnölfarben.

¹⁶ Chem. Ztg. 1909, 85, 94. Über Reiß- und Sprungbildung in der Bildfläche der Oelgemälde.

3. Das Wiedererweichen der Mohnölfilme.

Während ein einmal klebefrei gewordener Leinölfilm auf Glas an freier Luft jahrelang trocken bleibt, ist es spezifische Eigenschaft der Mohnölfilme wenige Tage nach dem klebefreien Auftrocknen das Wiederkleben zu beginnen und nicht mehr ganz trocken zu werden. Dies liegt in der Zusammensetzung der Mohnölfilme ebenso begründet, wie das Fehlen dieses Verwendungsfehlers bei den Leinölen in ihrer andersartigen Zusammensetzung. Das Fehlen von Linolensäure- Glycerid in Mohn- und Sonnenblumenölen verursacht die Verwendungsfehler zu größerer Weichheit ihrer Filme. In den Mohnölfarben wird er allerdings so weit verbessert, daß diese Aufstriche nicht auch nach dem Antrocknen wiederkleben. Aber größere Weichheit und leichtere Löslichkeit gegenüber der trocknen Leinölfarbe bleibt den trocknen Mohnölfarbenaufstrichen immerhin als Folge des Wiedererweichens des Oelanteils.

Die Weichheit und leichtere Löslichkeit der Mohnölfarben veranlaßt auch eine große Gefahr in der nicht normalen Regenerierbarkeit der mit Mohnöl gemalten Bilder, besonders wenn nebenher noch Weichharze verwendet wurden. Mit Recht weist Eibner¹⁷ auf den Verfall der Oelbilder im 19. Jahrhundert hin, der viel schneller eintrat als zu Beginn der Tafelmalerei, wo man nur mit Leinöl malte. Wesentlich trug ferner dazu bei, der Verfall der Gilden im 17. Jahrhundert und damit die Abnahme werkstofflicher Schulung des angehenden Malers. Jeder malte nach eigenen individuellen Ansichten; die Binde- und Malmittel wechselten von einem Extrem ins andere. Viele Geheimmittel, alte mißverständene Rezepte großer Meister und „neue Erfindungen“ fanden im 19. Jahrhundert Eingang in der Künstlerschaft und brachten bald Enttäuschungen mit sich. Das Selbstabreiben wurde immer mehr zur Last, wozu noch die Schwierigkeit der Beschaffung des geeigneten Materials beitrug.

3. Die fabrikatorische Herstellung der Künstlerölfarbe.

Im 19. Jahrhundert erfolgte in Deutschland die Gründung der ersten Künstlerölfarbenfabrik im Jahre 1838 durch den Maler Carl Kreul in Forchheim. Es folgten noch viele andere Firmen, aber Klarheit und Einheitlichkeit in der Herstellung des Künstlerfarbmaterials konnte vorerst nicht erzielt werden. Die Verwendung ungeeigneter Öle, lichtechter und ölunechter Farbstoffe, wie Asphalt, sowie falsch hergestellte Malgründe trugen dazu bei, daß bekannte Maler noch zu Lebzeiten ihre Bilder dem völligen Verfall preisgegeben sahen. Pettenkofer (1. c.) richtete als erster die Aufmerksamkeit auf diese Mißstände und stellte Versuche über die Haltbarkeit von Farben, Oelverbrauch und die Folgen von Beimischungen von Wachs zu den Oelen an. Später setzten A. W. Keim, F. Lincke, E. Täuber, W. Ostwald und A. Eibner diese Arbeiten fort. Die Frage einer normalen Künstlerölfarbe wurde schon frühzeitig behandelt, ist aber heute weder gelöst noch kaum merklich vorwärts gekommen. Schon im Jahre 1886 wurde von der Gesellschaft für rationelles

¹⁷ Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei, 1928

Malverfahren eine Normalfarbenskala für Trockenfarben auf Vorschlag von A. W. Keim aufgestellt, die später von A. Eibner ergänzt wurde. Der Asphalt als ölunechte Farbe wurde vor allem daraus entfernt. Man versuchte auch schon frühzeitig diese Liste auf gebrauchsfertige Aquarellfarben und besonders auf Oelfarben auszudehnen. Damit mußte man auch die Bindemittelfrage in den Bereich der Normungsbestrebungen hereinziehen. Aber die wissenschaftliche Forschung und die maltechnischen Erkenntnisse waren um diese Zeit noch nicht weit genug fortgeschritten, sodaß diese Bemühungen damals zu keinem; einheitlichen Ergebnis führen konnten.

4. Der verschiedene Oelverbrauch beim Farbenreiben.

Das erste maltechnische Rätsel, auf das Pettenkofer beim Beginn seiner Untersuchungen über Oelfarben stieß, war, daß die einzelnen trockenen Farben sehr verschiedene Oelmenge erfordern, um gleiche pastose Künstlerfarbe zu liefern. Alte Reibtabellen verschiedener Fabriken, die Eibner¹⁸ in seinem Buche „über feile Oele“ zusammenfaßte zeigen, daß keine absolute Gleichheit herrscht, wenn auch bei den einzelnen Firmen der Oelverbrauch nach dem spezifischen Gewicht der trocknen Farben steigt. Zunächst zeigte Horadam, daß Wachszusätze, wie sie damals üblich waren, einen großen Einfluß auf den Oelverbrauch haben. Eibner wies dann durch Versuche nach, daß zwar allgemeine Beziehungen zwischen spezifischen Gewicht der trocknen Farbe und dem Oelverbrauch besteht, daß aber auch ein Einfluß der Teilchengröße der Farbe dahin geht, daß je geringer sie ist, desto größer der Oelverbrauch wird. In einer Tabelle¹⁹ wurden die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht, spezifischem Volumen, Porenvolumen und Teilchengröße zum Oelverbrauch beim Anreiben von Künstlerfarben zusammengestellt, die klaren Ueberblick über die ganzen Verhältnisse gibt. Hebing hatte inzwischen bei der Herstellung von streichbaren Oelfarben beobachtet, daß zur Erzielung der Streichfähigkeit keine sehr verschiedenen Oelmengen erforderlich sind, wenn man vom gleichen Volumen Farbe ausgeht. Eibner wies dann durch exakte Messungen auch bei Künstlerfarben nach, daß bei gleichem Volumen der trocknen Farbe der Oelverbrauch bei allen Farben praktisch fast gleich ist. Die ganzen Unterschiede, die sich bei diesen Versuchsbedingungen zeigen, sind durch die verschiedene Teilchengröße und Benetzbarkeit der Farben verursacht. Die alten Oeltabellen wurden also abwegig dahin ausgelegt, daß die einzelnen Künstlerölfarben außerordentlich verschiedene Oelmengen enthielten und die falsche Vorstellung entstand daraus, daß in einem Bilde die Stelle mit Bleiweiß viel weniger Oel aufweist als etwa jene, die z. B. mit Siena nat. gemalt wurde.

¹⁸ Über fette Oele, S. 299, 300, 302, 316.

¹⁹ Über fette Oele, S.306

6. Historische Entwicklung der Künstlerölfarbenfabrikation. Die verschiedenen Künstlerfarbensysteme.

1. Die wachshaltige Farbe. In den Malergilden des Mittelalters wurden gleiche Volumen trockner Farbe auf dem Stein mit dem Läufer mit einem Oele so lange abgerieben, bis die Farbe beim Abschleudern von der Spatel „stand“, d. h. kegelförmige Gestalt annahm und nicht verlief. In diesem Zustand wurde sie vermalt oder in Schweinsblasen eingebunden aufbewahrt. Als die Malergilden sich aufgelöst hatten, entwickelte sich die Künstlerfarbenfabrikation. Diese Farben mußten auf Lagerfähigkeit sodann hergestellt werden. Sie durften daher weder „ölen“, d.h., den Farbstoff absetzen, sodaß dann der größere Teil des Oeles darüber stand, noch eindicken oder hart werden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, kam der Wachszusatz auf. Dieser wurde u.a. von Franz Xaver Fernbach in München befürwortet. Dadurch stellte sich der Fehler zu fetter Oelfarbe ein, der zum Runzeln der Bilder führte. Der Wachszusatz betrug anfangs bis zu 30%; daß dadurch der Oelverbrauch stieg und das Trocknen stark verlängert und ungleich gemacht wurde, ist erklärlich. In der Folge setzte man deshalb den Wachszusatz bis auf 2% herab.

2. Die Harzfarben. Schon Knierim, einer der Förderer der Anwendung des Copaivabalsams hatte damals die Herstellung von Harzfarben begonnen. Man glaubte damit die Farbe der Alten Meister wiedergefunden zu haben.

Die Mussinifarbe (Oelharzfarbe). In dem Bestreben, der Oelfarbe so wenig als möglich Oel zuzugeben, um das Runzeln und Gilben der Bilder zu verhüten, ging man dazu über, einen Teil des Oeles durch Harz zu ersetzen. Dabei spielte auch der Umstand eine Rolle, daß Harzfarbe optisch tiefer und klarer wirkt als wachshaltige Oelfarbe. Diese Gedanken liegen der Mussinifarbe zu Grunde. Sie enthält neben Lein- und Mohnöl, Bernsteinlack und Copaivabalsam.

Zu diesem System der Ölharzfarben zählen ebenfalls die Farben von Dr. K. Fiedler und die Flamucofarben in München, während die Behrendfarben auf dem Prinzip der Abgleichung der Trockenzeiten durch sinngemäße Mischung von Lein- und Mohnölharz- mischungen beruhen. Eine Zwischenerscheinung ist die Harz-Oelfarbe mit Wachs von Kaspar in Wien.

So gute Vermaalbarkeit und optische Vorzüge diese Harzfarben haben, so schlecht zeigte sich aber auch schon nach kurzer Zeit hier die Erhaltung der damit gemalten Bilder. Abwegig glaubte man vor allem Copaivabalsam zugeben zu müssen, den Pettenkofer nur zum Regenerieren seiner Bilder verwandt hatte. Damit brachte man artfremde Stoffe in solchen Mengen in die Farbe, die neben dem lästigen Gilben der Harze im Licht besonders des Bernsteinlackes noch starkes Erweichen der Schichten durch den Copaivabalsam verursachen. Diese Farben haben jetzt wegen ihrer schlechten Haltbarkeit im Bilde vielseitige Ablehnung erfahren.

3 Um die Wende des 19. Jahrhunderts war einige Zeit lang die Ludwigsche Petroleumfarbe in Gebrauch, in der ein Teil des fetten Oeles durch Petroleumdestillate ersetzt war. Ebenso wenig konnte

die Farbe von Gussow Einführung erfahren, die auf der Basis von fettsaurer Tonerde und Zusatz von kanadischem Balsam hergestellt war, da sie frühzeitig als nicht geeignet erkannt wurde.

4. Die Raffaelli- Stifte, die einen Oelfarbenersatz bilden sollten, hatten zu große maltechnische Mängel, um längere Zeit von den Künstlern gebraucht zu werden. Sie waren hergestellt aus Wachs, Leinölfirnis, Paraffin und Talg. Da diese Bindemittelzusammensetzung nie vollkommen erhärten kann, blieb die Farbschicht auch nach Jahren noch mit Terpentinöl abwischbar.

5. Eine Frucht wissenschaftlicher Forschung war sodann die Wiedereinführung der reinen Oelfarbe im Jahre 1907 zuerst durch die Firma Günther Wagner. Man verwendete die beiden bekannten Oele, Mohn- und Leinöl. Dadurch erzielte man weitgehende Abgleichung der Trockengeschwindigkeiten der Pigmente. Diese reinen Oelfarben, die auch von anderen Firmen nach den damaligen Erfahrungen hergestellt wurden, waren nur kurze Zeit im Handel, da sie nur wenig lagerbeständig waren.

6. Auch mit anderen trocknenden Oelen, die Vorteile gegenüber Mohn- und Leinöl aufweisen sollten, wurden reine Künstlerölfarben hergestellt. Russische Firmen und die Fa. Wollweide (Ludwigshafen a. Bodensee) verwendete dafür das Sonnenblumenöl, während Bössenroth- Dachau nach dem Vorbilde Leonardo's die Farbe mit Nußöl abrieb. Sojabohnen-Oel wurde ebenfalls schon versucht den Farben beizumischen. Da dieses Oel aber nur zu den halbtrocknenden gerechnet werden kann, ist es als Künstlerfarbenbindemittel grundsätzlich abzulehnen.

7. Dazwischen tauchte auch der Gedanke auf, die gleichen Trockenzeiten dadurch zu erzielen, daß man gefärbte, feinst gemalene Glasfritter mit Oelen abrieb. Deckende Farben wie Kremserweiß und Cadmiumgelb konnten mit diesen Glasflussölfarben nicht erzielt werden. Auch die Erzielung gleicher Trockenzeiten war hierbei ein Trugschluß. Wegen noch weiteren schlechten Erfahrungen gerieten diese Farben bald in Vergessenheit.

8. In neuester Zeit stellte man wieder auf Grund der Ergebnisse zahlreicher Versuche eine sog. „reine Oelfarbe“ mit Mohn- und Leinöl als Bindemittel und einem Zusatz bis zu 2% Wachs her. Diese Zugabe hat sich als sehr günstig erwiesen, da die Farbe dadurch nicht ölt, beim Trocknen weniger stark einschlägt und auch lichtbeständiger werden kann. Der Oelbedarf wird dadurch nicht wesentlich höher. Praktisch kann man hier noch von feiner Oelfarbe sprechen. Bei der Verwendung der richtigen Säurezahl der Oele läßt sich eine ausgezeichnete Künstlerfarbe herstellen, die hervorragende Eigenschaften sowohl durch leichte Vermaalbarkeit, als in der Erhaltung der Bilder gezeigt hat. Farben, die nach dieser Richtung hin hergestellt werden, sind die Lukasfarben der Firma Schönfeld, die der Firmen Neisch-Dresden, Kreul- Forchheim und ausländischer Firmen, wie Paillard-Paris, Winsor und Newton- London.

8. Die van Eyck- Farben nach Ruhrmann, die Emulsionsfarben sind, wären eigentlich berechtigt eine Sonderstellung einzunehmen, da sie nach den jetzigen Erfahrungen dem Künstler ein Material an die Hand geben, das in jeder Hinsicht hatbare Arbeit erlaubt. Sie standen aber nur kurze Zeit im Kleinhandel. Die

schlechte Haltbarkeit in der Tube durch schnelles Entmischen der Emulsion scheint der Grund zu sein, daß sie bis jetzt fabrikatorisch nicht in größerem Maße hergestellt werden konnten.

7. Beitrag und Möglichkeit der Normung von Künstlerölfarben.

Da der Begriff Haltbarkeit bei Künstlern noch sehr geteilt ist und die Farbe meist nur nach individuellen rein künstlerischen Erfordernissen beurteilt wird, ist es zu einer einheitlichen Normung des Bindemittels für Oelfarben noch nicht gekommen. So leicht sich bei Anstrichfarben eine Normung eingeführt hat, und auch glänzende Resultate damit erzielt wurden, so schwierig ist es, auf dem Gebiete der Künstlerölfarben allseits befriedigende Ergebnisse zu erzielen. Die Verwendungsart der Oelfarbe ist zu verschieden um allen Wünschen der Künstler gerecht zu werden und gleichzeitig für die Haltbarkeit der hierfür zu verwenden Stoffe zu garantieren. Es zeigte sich nun im Laufe dieser Arbeit, daß die gemischte reine Oelfarbe, d.h. die Oelfarbe aus Mohn- und Leinöl richtig angewendet, heute das verlässlichste Material ist, das fabrikatorisch jederzeit gleichmäßig hergestellt werden kann. Es ließe sich auf diese Weise am leichtesten eine Norm finden, und der Künstler wüßte dann genau, womit er malt und könnte danach seine Malweise einrichten. Würde man Bedingungen daran knüpfen, die den Höchstbedarf an Bindemitteln, die Art und Säurezahl des Oeles, die für jeden Farbstoff einzeln bestimmt werden müssen angeben, so wäre stets gleiche Plastizität, Geschmeidigkeit und auch Haltbarkeit garantiert. Nach diesem System würde man Kremserweiß mit Mohnöl abreiben, weil dieses nur wenig gilbt im Gegensatz zu Leinölkremserweiß. Durch Bleiseifenbildung tritt dabei eine gewisse Verhärtung und Festigung der Malerei ein, die der Leinölseifenbildung nicht nachsteht. Auf alten Oelbildern sind daher die mit Bleiweiß gemalten Stellen, also besonders die „Incarne“ immer am besten erhalten. Sie sind entweder sprunglos oder zeigen nur den typischen Bleiweiß- Netzsprung in einer Feinheit, dass er optisch nicht stört. Außerdem sind diese Stellen ausnahmslos härter als die übrigen nicht mit Bleiweiß gemalten Bildstellen, Sodann sind sie durch Quellungsmittel und Putzmittel am wenigsten angreifbar. Zieht man in Betracht, daß der Maler im Bilde sehr viel Kremserweiß malt und mischt, so ist es hiernach verständlich, daß viele Oelbilder besser erhalten und weniger verstaubt sind, als zu Versuchszwecken ausgeführte einzelne Oelfarbenaufstriche. Farben, wie Ultramarin, Chromgelb usw. kann man mit wechselnden Mengen von Lein- und Mohnöl abreiben und auch günstige Härte der Filme erzielen. Die Menge des zu verwendenden Mohnöles ist aber bei diesen Farben sehr zu beschränken. Krapplacke, Schwarzsorten u. a. werden hingegen wegen ihres schlechten Trocknens und zur Erzielung größerer Filmhärte stets mit Leinöl abgerieben werden. Bei diesen Farben ist dann auch die Frühsprungbildung nicht mehr derart gefährlich, als wenn sie nur mit Mohnöl abgerieben wären. Die später beschriebenen Arbeiten beweisen, daß der Hauptvorwurf gegen die Leinölfarben der nicht genügenden Plastizität und Geschmeidigkeit heute nicht mehr aufrecht erhalten

bleiben kann. So lange also die Eyckfarben fabrikatorisch noch nicht herstellbar sind, könnte man mit dieser Art der Normung den Künstlern wesentlich dienen, wenn solche Farben verlässlich und unter ständiger Kontrolle hergestellt werden.

E x p e r i m e n t e l l e r T e i l .

1. Stand der Mohnölforschung.

Vom wissenschaftl. Standpunkt aus ist die Erforschung des Mohnöles weit hinter jener des Leinöls zurückgeblieben, da es nur geringe industrielle Bedeutung hat. Mulder²⁰ untersuchte als erster die Fettsäuren, wobei er durch fraktionierte Kristallisation beim Ausfrieren Myristinsäure, Laurinsäure und Palmitinsäure erhielt. Tolman und Mouson²¹ fanden durch Darstellung von Bleisalzen Palmitinsäure und Stearinsäure. Hazura und Grüssner²² oxydierten dann die flüssigen Mohnölfettsäuren mit Permanganat, wobei sie Sativinsäure erhielten und Linusinsäure, sowie Isolinusinsäure erhalten zu haben glaubten. Hieraus schlossen sie, daß Mohnöl aus 30% Oelsäure, 65% Linolsäure und 5% Linolensäure bestehe. Weitere Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung von Mohnölen wurden von Levkowitsch, Benedikt Ulzer, Lippert, Hehner, Mitschell, K. H. Bauer, Farnsteiner u.a. in Angriff genommen. Im Jahre 1913 hatten A. Eibner und Muggenthaler das Verfahren von Levkowitsch der Hexabromidprobe und jenes von Farnsteiner der Tetrabromidprobe zu quantitativen Verfahren ausgearbeitet. Die erste quantitative Analyse eines holländischen Leinöls wurde in der V. A. im Jahre 1923 ausgeführt²³. Darauf folgte im Jahre 1924 die erste quantitative Analyse eines Mohnöls durch Wibelitz²⁴. Dies waren die ersten Vorarbeiten zur quantitativen Untersuchung der lein- und mohnölartigen Oele. Von da an begann die Schule A. Steger in Delft sich mit quantitativen Arbeiten nach dieser Richtung zu befassen. Die Arbeiten zur Feststellung der Unterschiede zwischen lein- und mohnölartigen Oelen wurden in der V.A. fortgesetzt durch Barnsfeld²⁵ über Sonnenblumenöl. Die letzte Abhandlung zur Kenntnis der mohnölartigen Oele aus der V. A. stammt von G. Hail²⁶. Obwohl diese Abhandlungen viel zur Kenntnis der Verwendungsunterschiede von Lein- und Mohnöl beigetragen haben, ist dieser Gegenstand noch nicht erschöpft. Daher wurde mir die Weiterarbeit auf diesem Gebiete übertragen. Die besondere Schwierigkeit dieser Aufgabe besteht u. a. darin, daß die Anforderungen, welche jetzt an Leinöl gestellt werden sehr verschiedenartig sind. Das Leinöl, dessen hauptsächliche Verwendung zu gewerblichen Zwecken stattfindet, erfährt dadurch eine andere Beanspruchung bezüglich der Haltbarkeit der Arbeiten für Außenanwendung als das Mohnöl, das nie zu diesem Zwecke diente, teils wegen des zu langsamen Trocknens, teils wegen des Preisunterschiedes.

In der Oelmalerei galten diese Umstände nicht als

²⁰ Die Chemie der trocknenden Oele, Berlin 1867.

²¹ J. American Chem. Soc. 1903 40 106.

²² Zeitschr. f. ang. Chem. 1888 312

²³ Schmidinger, Diss. München, T.H. 1923

²⁴ Wibelitz, Diss. T.H. München 1924

²⁵ Barnsfeld, Diss. T.H. München 1922

²⁶ Hail, Diss. T.H. München 1929

Hindernisse der Anwendung des Mohnöls, weil bei der heutigen Primamalerei das Langsamtrocknen von Oelfarben als Vorteil empfunden wird, sodann, weil Mohnöbleiweiß im Dunkeln nicht gilbt. Andererseits weist das Mohnöl dem Leinöl gegenüber in der Anwendung auf die Tafelmalerei, den angedeuteten Verwendungsnachteil auf. Daher war es Sache der Forschung festzustellen, inwieweit diese Nachteile gehen. Eibner hat den Satz ausgesprochen, daß bei fetten Oelen einem Verwendungsvorteil ein komplementärer Verwendungsnachteil zu entsprechen pflegt. Mit anderen Worten, daß ein fettes trocknendes Oel das nur Verwendungsvorteile aufweist, bisher nicht bekannt wurde. Damit hat man also zu rechnen, um diese Oele richtig zu beurteilen. Für die Mohnölfarben folgt hieraus, daß festzustellen ist, ob sie für jene Beanspruchung, die sie in der Kunstmalerei erfahren und die eine andere ist als bei Außenanwendung, gar keine Verwendungsfehler zeigen wenn sie in der Kunstmalerei als alleiniges Bindemittel verwendet würden, sodann, ob diejenigen Künstlerfarben, die Lein- und Mohnöl gemischt enthalten von dem Fehler des Frühsprunges ganz frei sind; ferner, ob Grundierungen, die als Bindemittel nur Mohnöl enthalten, auf die darauf mit den gemischten Künstlerölfarben gesetzte Malerei sprungfördernd wirken können; schließlich wie sich Mohn- und Leinölfarben auf saugenden, ölfreien Gründen z. B. auf den bekannten Urban- Malgründen verhalten. Zum Gegenstand Malgründe wurden von Eibner eingehende Versuche angestellt. Die Ergebnisse sind in dem Abschnitt seines Buches über fette Oele „Die gefährlichen Malgründe“ zusammengefaßt.

Die früher angeführten, auf rein chemischer Grundlage bestehenden Untersuchungen wurden durch die schon erwähnten physikalischen Untersuchungen von Petruscheffski ergänzt. Weitere Arbeiten von E. Täuber und A. Eibner bestätigten vollauf die Versuche des russischen Forschers und brachten volle Klarheit über die Frühsprung- und Rißbildung bei Mohnölfarbenaufstrichen.

2. Kritische Betrachtungen über die Zusammensetzung der Mohn- und Sonnenblumenöle auf Grund verschiedener Analysenergebnisse.

Die Frage, ob Mohnöl oder Leinöl sich für die Künstlerfarben eignet, ist aber nur dadurch exakt zu lösen, daß man die aus der Zusammensetzung der Oele sich ergebende stoffliche Verschiedenheit in maltechnischen Qualitäten zur Anschauung bringt. Versuche hierzu sind in der V.A. in den Arbeiten von Wibelitz (1.c.), Hail (1.c.) und Kaempfe²⁷ unternommen worden. Auch diese Arbeiten haben das Problem noch nicht zur vollkommenen Lösung gebracht. Daher war es notwendig, besonders das Mohnöl und Verwandte Oele noch weiter zu untersuchen. Eibner und Wibelitz erstellten im Jahre 1924 hauptsächlich mit Hilfe der Tetrabromidzahl eine Analyse des Mohnöls, die auch heute noch richtunggebend ist. Die Analysen, die durch die Ausrechnungsformel nach Kaufmann²⁸ auf

²⁷ Diss. München 1933.

²⁸ Angew. Chem. 42, 1929, S. 70, 73, 402, 1154

Grund der Rhodanzahl und der Becker'schen Jodzahl²⁹ erhalten werden, zeigen ähnliche Ergebnisse

Mohnöle	Ges. Säuren	Oelsäure	Linols.	J. Z.	Rh. Z.
Nach Eibner-Wibelitz	7,2	28,3	58,5		

Nach d. Kaufmann'schen Formel					
Indisches Mohnöl	5,12	23,1	71,62	145,3	81,94

Nach d. Kaufmann'schen Formel					
Norddeutsches Mohöl	7,8	24,67	67,37	139,5	79,62
Nach d. Kaufmann'schen Formel					
Fränkisches Mohnöl	4,23	26,72	68,9	142,34	82,7

Es zeigt sich nun, daß nach der Kaufmann'schen Formel besonders für Linolsäure sich viel höhere Werte errechnen, was auch K. H. Bauer³⁰ bei einem Vergleich von Sonnenblumenanalysen festgestellt hatte.

Sonnenblumenöl	Linolsäure	Oelsäure	Gesättigte Säuren
Nach Eibner-Barensfeld	46,3	39,0	9,5
Nach K. H. Bauer	65,02	28,0	6,83
Eigene Versuche mit J.- und Rh. Z.	60,3	32,0	7,5

Diese wechselnden Ergebnisse dürften weniger auf die verschiedenen verwendeten Saaten zurückzuführen sein, wie K. H. Bauer annimmt, sondern auf die ganz verschiedene Anwendung der Versuchsmethoden. Wie auch Wibelitz feststellte, wurde mit Hilfe der Tetrabromidzahl 30% an α -Linolsäure präparativ sicher gefunden. Es bleibt für die β -Linolsäure von der Analyse nach der Kaufmann'schen Formel abgezogen 37,3- 41,6% übrig, während Wibelitz aus dem Bromgehalt der flüssigen Bromide 29,0% errechnete. Auf welche Ursache diese Unterschiede zurückzuführen sind, ist schwer zu erklären, da einerseits die Anlagerung des Rhodans nicht völlig geklärt ist und andererseits bei der Bromierung Isomerieerscheinungen auftreten, die in der Tetrabromidzahl nicht berücksichtigt sind. Daher kann der wahre Gehalt an α -Linolsäure viel höher sein. Eine exakte quantitative Oelanalyse gibt es also noch nicht. Es müssen vollkommen neue Wege gefunden werden, um diese zu ermöglichen.

Nach der Theorie von S. Iwanov³¹ ist die Beschaffenheit fetter Oele von der geographischen Lage und damit von den klimatischen Verhältnissen abhängig.

²⁹ Angew. Chem. 36, 1923, S.539 u. Ber. 65 1847 (1932)

³⁰ K. H. Bauer, Fettchem. Umschau, 41,1 (1934).

³¹ Farbe und Lack, 1929.

H. Heller³² hat festgestellt, daß dies sich auch in der Jodzahl ausdrückt und nordische Oele höhere Jodzahl liefern als südliche. Auch beim Mohnöl konnte dies neuerdings bestätigt werden. Da mit dem Steigen der Jodzahl eine Steigerung guter maltechnischer Eigenschaften verbunden ist, ist anzustreben, für die Kunstmalerei norddeutsche Mohnöle zu verwenden. Es könnte in Betracht gezogen werden, ob nicht durch Förderung des Wiederanbaues von Mohn und Kontingentierung die deutsche Landwirtschaft Nutzen ziehen könnte. Wie aus den Analysen hervorgeht, ist der Hauptbestandteil der Mohn- und Sonnenblumenöle die α -Linolsäure, worauf sich die weiteren Untersuchungen anschließen.

3. Die Darstellung der reinen Linolsäure.

Die freie Linolsäure wurde auf dem üblichen Wege aus frischem, selbstgeschlagenem Mohn- und Sonnenblumenöl gewonnen. Es wurden zu diesem Zwecke die Oele mit Kali verseift und die freien Fettsäuren isoliert. Die Bromierung dieser Fettsäuren wurde in vorbromiertem Petroläther bei -10° vorgenommen. Das erhaltene Tetrabromid wurde zweimal umkristallisiert. Der geforderte Schm. P. von 114° - 115° wurde erhalten. Die Entbromung der Tetrabromide wurde nach dem für Linolensäure bewährten Verfahren nach Gattermann-Wieland³³ ausgeführt. 25 gr Tetrabromid wurden in 200 cc Alkohol suspendiert und allmählich unter Umschütteln 50 gr Zinkstaub zugegeben. Wird hierbei die Reaktion zu heftig, so kühlt man in Eiswasser. Nach 1 Stunde Erhitzen auf dem Wasserbade filtriert man vom übriggebliebenen Zinkstaub ab und verdampft die Hauptmenge des Alkohols. Die erkaltete Lösung säuert man sodann mit 200 cc 20%iger Schwefelsäure an und äthert aus. Die noch wasserhaltige Lösung verseift man dann mit einer Lösung von 25 gr Ätzkali in 30 gr Alkohol wegen der bei der Entbromung entstandenen Ester. Nach dem Abdampfen wird der alkalisch reagierende Rückstand wieder mit 20%iger Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird getrocknet und destilliert. Die freie Säure ging bei 227/12 mm oder bei 203/1 mm als wasserklare farblose Flüssigkeit über. Die J. Z. nach Becker ergab Werte von 179,1 und 179,8. (Theor. 181,5) Es lag also praktisch reine Säure vor. Eine höhere Jodzahl konnte selbst nach kürzester Destillationszeit und bei genauester Arbeit nicht erzielt werden, da immer etwas Polymerisation eintritt.

4. Die Identität der Linolsäuren aus Mohn- und Sonnenblumenöl.

Wibelitz glaubte Verschiedenheiten der Linolsäure aus Mohn- und Sonnenblumenöl festzustellen, weil die Linolsäure aus ersterem 62% festes Tetrabromid lieferte, während das aus Sonnenblumenöl erhaltene 74% betrug. Weiter fand Barenfeld Kristalle nur beim Trocknen von Linolsäure aus Sonnenblumenöl, weshalb er auf Verschiedenheit beider Säuren schloß. Jung³⁴ und Hail (l.c.) hatte in späteren Arbeiten nachgewiesen, daß die Tetrabromide im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, wie auch kristallographisch

³² Angew. Chem. 46, Nr.26 S.441 (1933).

³³ Praxis der organ. Chem. Aufl. 22, S. 144

³⁴ Diss. München, T.H. 1927.

identisch sind. Somit müssen es auch die freien Säuren sein. Auch neuangestellte Versuche konnte vollkommene Übereinstimmung der beiden Säuren feststellen. Lopworth und Motham³⁵ beweisen weiter, daß auch Linolsäure aus Mohn- und Sojaöl identisch sind und nach den bei der Oxydation entstehenden Produkten vollständig aus Oktadeka 9-10, 12-13 diensäuren bestehen, wenn auch das Vorhandensein geometrischer Isomeren als nicht ausgeschlossen gilt.

5. Die Gilbertscheinungen von Linolsäureaufstrichen.

Die Frage des Gilberts ist für ein Öl, das zur Kunstmalerei tauglich sein soll fundamental wichtig. Allgemein teilt man das Gilbert nach Eibner ein 1. in Dunkelgilben, 2. Lichtgilben, 3. Hitzegilben. Bei freier Linolsäure im Aufstrich konnte man jenes Dunkelgilben nicht beobachten, das bei jungen Leinölfilmen auftritt und im Lichte wieder zurückgeht. Dagegen hatte schon Jung von einem Gilbert der Linolsäure im heißen Sommer berichtet, und auch von mir konnte jetzt geringes Vergilben im Sonnenlicht beobachtet werden. Dieses Gilbert ist aber weit weniger stark als bei Linolensäure. Von einer Bräunung kann überhaupt nicht gesprochen werden. Auch dieses Gilbert ist im Lichte irreversibel und ist auch bei den Filmen freier, ungesättigter Säuren aus Ölen, dann bei Harzen, Nitro-Acetylzellulosen und Lignin zu beobachten. Bringt man dagegen einen Linolsäureaufstrich auf einer Glasplatte in den Thermostaten bei 110°, so tritt rasch Gelbfärbung ein, die nach einiger Zeit in Bräunung übergeht. Auch Linolsäure im geschlossenen luftgefüllten Glasrohr gilbt im Thermostaten am 3. Tage sehr deutlich und wird nach längerer Zeit braun. Dieses Gilbert durch Erhitzen hat in diesem Falle gar keine praktische Bedeutung, da die Linolsäure enthaltenden Mohnökunstlerölfarben nie erhitzt werden und daher diese Erscheinung nur für Anstriche wichtig werden könnte. Sonst ist Linolsäure im Vergleich zu Linolensäure gegen Sauerstoff sehr unempfindlich. Leitete man durch die freie Säure bei Zimmertemperatur einen starken Luftstrom, so kann nach 36 Stunden noch keine Veränderung wahrgenommen werden. Sie färbt sich dabei nicht gelb; die Jodzahl sank kaum merklich. Bei 120-130° im Thermostaten tritt hingegen nach 1 Stunde Durchleiten von Luft Gelbfärbung auf; die Jodzahl sank auf 152 herab. Nach weiteren Stunden auf 180° erhitzt wurde die Linolsäure schnell braun, sehr viskos; die Jodzahl sank auf 147,39. Setzt man die Erhitzung 5 Stunden weiter fort, so tritt vollständige Gelatinierung ein. Es entsteht eine dunkelbraune zähe Masse die mit alkoholischem Kali eine dunkle rotbraune Seife liefert. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fielen braune Oxysäuren. aus.

6. Die Trockenart der Linolsäure.

Im Gegensatz zur Linolensäure, die rasch antrocknet, tritt bei der Linolsäure unter normalen Bedingungen niemals Trocknung ein. Nach 4-5 Monaten klebt die Masse noch. Die max. Gewichtsaufnahme betrug nach 6 Tagen 10,1%. Auf die beim Trocknen auftretenden kristallinen Ausscheidungen wird später

³⁵ J. Chem. Soc. 1929, S. 1456

eingegangen. Selbst mit Bleiweiß abgerieben, war eine vollkommene Durchtrocknung nicht zu erzielen. Die Farbschicht ließ sich noch nach einem halben Jahr leicht entfernen. Dagegen war ein Aufstrich auf einer Glasplatte im Thermostaten bei 110° nach 14 Tagen vollkommen hart durchgetrocknet. Auch hier sind Kristalle zu bemerken, und gerade um diese herum tritt besonders starkes Bräunen auf. Ein solcher Aufstrich verlor schon am 1. Tag 51% seines Gewichtes. Die J. Z. war auf 57,1 gesunken. Jung hatte auch gefunden, daß Linolsäureaufstriche unter der Quarzlampe am 18. Tag klebefrei trocken wurden.

7. Ueber den Einfluß von langwelligem Licht bei der Bromierung von Fettsäuren.

Die Bromierung von Glyceriden oder freier ungesättigter Fettsäuren aus Oelen ist eine wichtige Operation in der Oelchemie. Das Bestreben ist, diese Reaktion zu einer absolut quantitativen zu machen, um damit die quantitative Oelanalyse der Fette zu fördern. Bei dieser Bromierung ungesättigter Fettsäuren soll das Brom nur addiert werden und keinerlei Substitution eintreten. Es wurden aber schon Beobachtungen nach dieser Richtung gemacht, daß das Licht die Wirkungen von Halogenen beschleunigt. (Chlorknallgas). Schon von Hail (1.c.) wurde unter den verschiedensten Bedingungen bromiert, wobei Zeit, Geschwindigkeit und Konzentration der Bromlösung variiert wurden. Hier wurde versucht, den Einfluß langwelliges künstlichen Lichtes auch bei der Bromierung von Fettsäuren kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke diente als Lichtquelle eine 1000-kerzige Lampe, die im Abstand von 30 cm vom Bromierungsgefäß angebracht war. Um Vergleichswerte zu erzielen, wurde immer unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet und die Bromierung folgendermaßen vorgenommen: 1 gr Substanz wurde in 15 cc mit Brom abgesättigtem Petroläther (Angaben nach Hail) gelöst und bei -10° gekühlt. Die Bromierungszeit betrug 1/2 Stunde. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß insgesamt 1/2 cc Brom, d. h. jeweils ein Tropfen in der Minute zugegeben wurde.

Unbelichtet wurde nach dieser Arbeitsweise eine Tetrabromidzahl von 85,73 erhalten.

1,1369 Einwage an Linolsäure
0,9785 Tetrabromid F. P. 114°.

1. Es wurde nun belichtet und die Bromierung in einem Rundkolben ausgeführt (Belichtungszeit 30')

1,9600 Linolsäure 1,5935 Tetrabromid
Tetrazahl 81,33
2. Die Bromierung in einem weiten Becherglas ausgeführt, wobei die Schicht 1/2 cm betrug, (Belichtungszeit 1 Std.).

0,7209 Linolsäure 0,4622 Tetrabromid
Tetrazahl 64,4
3. Die Bromierung wie vorhergehend und weitere Zugabe von 5 Tropfen Brom.

0,9935 Linolsäure 0,5988 Tetrabromid
Tetrazahl 60,19

Es zeigt sich allgemein, daß die gelbe Farbe des

Broms auch nach überschüssiger Zugabe sehr schnell verschwindet und eine intensive Brom-Wasserstoffentwicklung auftritt. Tetrabromid in Petroläther aufgeschlämmt und 2 Stunden bei -10° gekühlt, ändert sich nicht beim Belichten und nach dem Verdampfen des abfiltrierten Aethers ist kein schmieriger Rückstand geblieben. Es wurde sodann Tetrabromid in mit Brom abgesättigtem Petroläther aufgeschlämmt und 0,3 cc Br in der Stunde zugegeben. Es wurde bei -10° gekühlt und die Belichtung 2 Stunden ausgedehnt. Die Einwage wurde mit 1,7119 gr Tetrabromid vorgenommen. Nach dem Abfiltrieren wurden 1,5157 gr Tetrabromid wiedergewonnen. Der Verlust betrug hiernach 0,1962 gr. Das Filtrat wurde eingedampft und es blieb eine schmierige Paste zurück. Diese wurde mit Äther aufgenommen und mit Thiosulfatlösung das überschüssige Brom herausgewaschen. Nach Einengung der Lösung hinterblieb eine Schmiere, die mit Kristallen von Tetrabromid durchsetzt war. Es kann sich also hier zum Teil um eine Veränderung der α — in β — Form handeln, zum andern Teil um einen reinen Löslichkeitsvorgang. Ob nach den flüssigen Bromiden zu schließen eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Rollet'schen³⁶ Ansicht stattgefunden hat, müßten erst weitere Versuche in dieser Richtung hin ergeben. Auf jeden Fall spielt das Licht bei der Bromierung von Fettsäuren zu deren quantitativer Feststellung eine zu beachtende Rolle und zwar im Sinne der Verringerung der Tetrabromidausbeute, wahrscheinlich verursacht durch Eintritt eines Isomerisierungsvorganges und evtl. durch teilweise Substitution.

Die Hitzepolymerisationserscheinungen der Linolsäure.

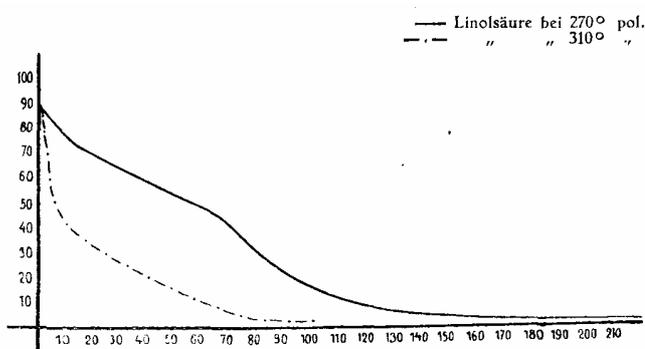
1. Das Sinken und Verschwinden der Tetrabromidzahl bei der Wärmepolymerisation der Linolsäure.

Die Veränderungen, welche bei der Wärmepolymerisation von Leinöl auftreten, hat zum ersten Mal A. Eibner durch den Rückgang der Hexabromidzahl zu messen versucht. Er fand, daß, wenn man Leinöl im CO_2 Strom auf 270° erhitzt, die Hexabromidzahl mehr und mehr abnimmt, um schließlich zu verschwinden. Um diese Zeit ist im Oel keine unpolymerisierte α -Linolensäure vorhanden. Diese Reaktion sollte an der α -LinoIsäure nun zeitlich genau verfolgt werden. Auch bei der Wärmepolymerisation der Linolsäure machen sich Veränderungen innerhalb des Moleküls am ersten und deutlichsten bemerkbar durch Sinken der Tetrabromidzahl. Als Temperaturen wurden gewählt 1. 270° u. 2. 310° . Als neutrales Gas wurde Stickstoff durchgeleitet. Bromiert wurde die jeweils entnommene Menge Linolsäure nach dem üblichen Verfahren. Um Vergleichswerte zu erhalten, wurden jeweils 1 gr Substanz in 15 cc mit Brom abgesättigtem Petroläther gelöst und langsam 1/2 cc Brom bei -10° innerhalb 1/2 Stunde zugegeben. Nach 2 Stunden Stehenlassen in der Kältemischung wurde schnell

³⁶ Ztschr. f. physiolog. Chem. 62, 410

abgenutzt und mit gekühltem reinen Petroläther nachgewaschen. Je nach angewandter Temperatur sinkt die Tetrabromidzahl verschieden schnell. Bei 270° war sie nach 6 Stunden; bei 310° schon nach 2 1/2 Stunden fast verschwunden. Die bei fortgeschrittener Polymerisation noch entstehenden kleinen Mengen Tetrabromid konnten nicht mehr exakt quantitativ bestimmt werden, da die überwiegend vorhandenen flüssigen, zähen Bromierungsprodukte sich nicht lösen. Bei Linolensäure konnte in der V. A. durch Wohlfarth beobachtet werden, daß die Hexabromidzahl viel schneller sinkt, was mit dem größeren Energieinhalt derselben infolge Vorhandenseins von 3 Doppelbedingungen begründet sein wird.

Das Sinken der Tetrabromidzahl bei verschiedenen Temperaturen.



Zeit bei 270°				Zeit bei 310°			
nach	Zeit	Tetrazahl	J. Z.	nach	Zeit	Tetrazahl	J. Z.
nach	10 Minuten	73,46		nach	10 Minuten	42,7	165,1
"	25 "	60,1		"	45 "	20,9	161,1
"	40 "	58,7	170	"	75 "	3,5	156
"	55 "	50,0		"	140 "	0,5	150,05
"	75 "	38,12	168	"	200 "	—	
"	95 "	23,64					
"	115 "	11,86	151,3				
"	200 "	2,5					
"	360 "	—	143,2				

Es ist also zu ersehen, daß die Polymerisationstemperatur die Tetrabromidzahl wesentlich beeinflußt. Ferner geht hervor, daß sie bessere Aufschlüsse über den Gang der Polymerisation liefert als die Jodzahl. Die Tetrabromidzahl verschwindet bei P. T. von 270° bei einer J. Z. von 143,2, während sie bei 310° schon bei einer J. Z. von 150,05 nicht mehr nachweisbar ist.

2. Über die Kristalle in der polymerisierten Linolensäure.

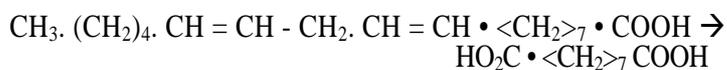
Läßt man die Linolensäure, die 5-6 Stunden bei 270° polymerisiert wurde in der Kälte stehen, so bilden sich Trübungen die auch Promok³⁷ schon beobachtete und in der hochdispersen Phase wiederfand. Durch Auskochen dieser Produkte mit Wasser erhielt er Kristalle vom Schm.P. 128°. Bei

³⁷ Diss. München T.H. 1931.

Polymerisierungstemperaturen um 310° konnten schon nach 45' kristallähnliche Ausscheidungen beobachtet werden, die nach 2-stündigen Polymerisieren an Menge zunahmten. Die Kristalle wurden von der übrigen Menge Oel abfiltriert und aus Alkohol- Wasser umkristallisiert. Der Schm.P. war wie bei Promok 128°. Im Polarisationsmikroskop konnten glänzende spitze Nadeln beobachtet werden. Die Form dieser Kristalle gleicht in allem denen, die Jung (l.c.) in Linolsäureaufstrichen auf Glasplatten in trockener Luft erhalten hat. Diese Kristalle können mit jenen identisch sein. Es könnte sich um eine niedrig molekulare Fettsäure handeln, die durch Spaltvorgänge das eine Mal beim Trockenprozeß, das andere Mal in der Hitze entstanden sein kann. Diese Spaltung im Molekül der Linolsäure könnte auf eine Verschiebung der Doppelbindung und Zersetzung anstelle dieser Doppelbindung zurückzuführen sein. Zu bemerken ist noch, daß bei der Polymerisierung von Linolensäure und Linolensäureester nie Kristalle festgestellt werden konnten. Dagegen wurden auch bei der isomeren Linolsäure aus Ricinusöl (Scheibensäure) mit 2 konjugierten L. B. bei der Polymerisation nach 4 Stunden bei 270° im Destillat ebenfalls Kristalle gefunden. Der F. P. war auch hier 128°. Wahrscheinlich werden auch diese mit den anderen Kristallen identisch sein. Darüber, um welchen Körper es sich hier handelt, könnte eine Analyse Aufschluß geben. Die Isolierung der Kristalle auf den Glasplatten mißlang schon Jung wegen der großen Löslichkeit der sie umgebenden Massen in den verschiedensten Lösungsmitteln.

Der Schm. P. 128° dieser Kristalle zeigt an, daß sie nicht aus Azelainsäure bestehen können, die schon bei 106° schmilzt. Dagegen nähert sich der Schm. P. der Kristalle aus α -Linolsäure jenem der Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ dem nächsten Homologen der Azelainsäure. Sebacinsäure könnte aber aus der Linolsäure nur unter Verschiebung einer L. B. nach links entstehen, wie folgende Formeln zeigen:

Ohne Wanderung der Doppelbindung liefert bei der oxidativen Spaltung die Linolsäure Azelainsäure.

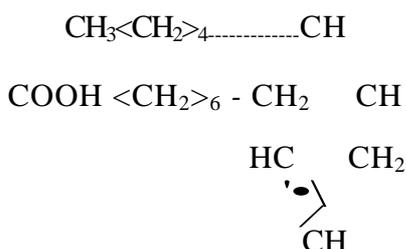


Bei Wanderung der Doppelbindung von 9,10 in 10-11 Stellung liefert die Säure bei der oxydativen Spaltung Sebacinsäure



Die Entstehung von Sebacinsäure als oxydatives Spaltprodukt aus α -Linolsäure wäre nie möglich, wenn sich die nicht konjugierte natürliche Linolsäure im Aufstrich an der Luft, oder bei der Polymerisation durch Wärme nicht in die ihr entsprechende konjugierte ungesättigte Säure verwandeln könnte. Eine Wanderung der Doppelbindungen ist aber sehr wahrscheinlich, da

2. Die Bildung eines Sechsrings unter Verschiebung der Doppelbindung und Wanderung eines H-Moleküls.



Bei frischer Linolsäure und auch bei 200 Minuten bei 270° polymerisierter Linolsäure wurde auch der Phtalsäurenachweis zu führen versucht. Nach Aromatisierung und Oxydation konnten nach Entfernung des Aethers keine Kristalle beobachtet werden. Die Resorcinschmelze verlief hier negativ. Dagegen lieferte wieder die bei 5 Stunden bei 270° polymerisierte Säure deutliche Fluoreszenz. Beide Linolsäurestandöle, das eine 200 Minuten bei 310° und das andere 300 Minuten bei 270° erhitzt, geben gerade nicht mehr die Tetrabromidreaktion, liefern aber von da ab die Fluoreszenzreaktion. Von diesem Zeitpunkt ab beginnt also die Cyklisierung. Da ein Bestandteil des Polymerisates α -Linolsäure ein Fluoresceinderivat liefert, so kann nicht die Formel 1. in Frage kommen, sondern nur die Formel 2.

Von Pfeiffer (1.c.) und Wolfarth⁴³ wurde gefunden, daß die Linolensäure als Aldehydester bzw. in freiem Zustande ein Phtalsäurederivat bei längerem Erhitzen unter 300° oder kürzere Zeit über 300° liefert. Es zeigt sich aber auch hier, daß die Linolsäure diese Reaktion ebenso liefern kann. Es muß also bei der Polymerisation der Linolsäure Wasserstoffwanderung angenommen werden. Für die Theorie der Standölbildung ist dies wichtig. Bekanntlich nimmt J. Scheiber⁴⁴ an, daß bei der Leinölstandölbildung derart durchgreifende Wanderung von Wasserstoff an Lückenbindungen stattfindet, daß sämtliche nichtkonjugierte Bindungen der Linolsäure sich konjugieren. Damit müßte aus dieser Säure die Eläostearinsäure entstehen und sich weiter polymerisieren. Die Eigenschaften der Leinölstandöle lassen es nicht annehmen, daß hierbei aus dem Leinöl ein Holzöl wird. Es ergibt sich ferner die Tatsache, daß Leinöl durch Polymerisation viel schwerer zum Gelatinieren zu bringen ist als Holzöl. Die Menge des gefundenen cyclisierten Produktes ist aber so klein, daß bei der Polymerisation Wasserstoffwanderung nur sehr wenig stattgefunden haben kann. Es ist also verständlich, daß sich die hieraus ergebenden Erscheinungen nicht immer deutlich zeigen und daß die so veränderten Produkte in der übrigen Menge kolloid gelöst sein werden. Diese Hypothese von der Konjugierung von Leinöl-Lückenbindungen durch Polymerisation widerspricht die Tatsache, daß das Leinölfilmgilben durch Standölbildung sehr wirksam begrenzt ist. Wäre dabei Konjugation die Hauptreaktion, dann würde das Leinölstandöl im

⁴³ Dissert. München T.H. 1934

⁴⁴ Angew. Chem. 46, 643, (1933)

Dunkeln stärker gilben als das frische Oel. Um so weniger darf man sich den Eintritt von Konjugation bei mohnöl-artigen Oelen wünschen, weil sie dann des maltechnischen Nachtheiles, im Filme nicht zu gilben verlustig gehen würden.

4. Die Einwirkung von Rhodanlösung nach Kaufmann auf polymerisierte Linolsäure.

Eine genaue chemische Bestimmung und Festlegung der Standöle und Standölphasen wäre sehr erwünscht. Es wurde versucht, ob dies nicht mit der Methode der Einwirkung von Rhodan nach Kaufmann⁴⁵ möglich ist. Alphons Steger und J. van Loon⁴⁶ untersuchten nun zuerst dies an polymerisierten Standölen und stellten fest, daß sich die Lösung bei langer Einwirkungszeit zersetzt, wodurch je nach den Versuchsbedingungen sich sehr verschiedene Werte ergeben. Nur bei den aus Standöl bereiteten Estern der Gesamtfettsäuren tritt keine Zersetzung des Rhodans ein; daher könnte hier die Addition bestimmt werden. Da die Standöle aber viel zu verwickelt zusammengesetzt sind und außerdem veränderte Gemische von Triglyceriden verschiedener Fettsäuren darstellen, wurde versucht, den Einfluß des Rhodans auf die einfacher zusammengesetzte polymerisierte Linolsäure (310°) zu studieren. Es wurde mit einer ungefähr 0,1-0,15 normalen Rhodanlösung gearbeitet, und ein Überschuß von 200-300% angewandt. Untersucht wurde eine nicht zu hoch polymerisierte Linolsäure, da nur solche Vergleichswerte liefern und nur solche Trübungen der Lösungen hervorrufen, die nicht stärker sind als die, die bei nichtpolymerisierter auftreten. Ein zäher Niederschlag, wie ihn Loon aus seinen Standölen erhielt, konnte auch bei höher polymerisierter Linolsäure (5 Std.) nicht beobachtet werden; doch war hier die Trübung stärker und die Werte stiegen viel zu hoch. Die verschiedenen starken Trübungen können dadurch erklärt werden, daß (CNS)₂ als Pseudohalogen, ähnlich wie es beim Brom bekannt ist, mit polymerisierte Produkten, die Ringbildung aufweisen, stark gefärbte Produkte ergibt. Die Einwirkungszeit ist vor allem bestimmend für die Höhe der Rh. Z.

Linolsäure 75 Min. bei 310° polymerisiert.

Einwirkungszeit der Rh. Lösg.	Rhodanzahl	Jodzahl
3,5 Stunden	70,66	161.13
6 “	77,2	“
20 “	98,2	“
24 “	98,3	“
40 “	106,1	“

Nach 24stündiger Einwirkungszeit einer Rh-Lösung auf Linolsäuren (bei 310° polymerisiert) wurden folgende Werte erhalten:

⁴⁵ Angew. Chemie 42 (1929) S. 20, 73, 402, 1154

⁴⁶ Rec. d. trav. des Pays Bas 51, S.907.

		Rhodanzahl	Jodzahl
Linolsäure rein		89,5 (theor. 90,05)	
Linolsäure	75 Min.	polym. 98,2	161,13
	95 Min.	“ 97,1	159,0
	135 Min.	“ 92,1	156,1
	200 Min.	“ 82,52	150,05
Linolsäure bei			
280° polym.	5 Std.	106,0	151,3

Wie sich Rhodan an polymerisierte Produkte anlagert, ist nicht genau bekannt und auch daraus nicht klar ersichtlich. Wie man bei den J.Z.-Bestimmungen nach Kaufmann und Wijs wo Brom in Lösung verwendet wird unter wechselnden Bedingungen sehr verschiedene Werte erhält, sind auch hier die nichtkonstanten Ergebnisse leicht erklärlich. Van Loon schließt nur auf Zersetzung des Rhodans, da er außer bei den Estern schmierige Niederschläge bekam. Die Erhöhung der Rh. Z. über den Wert der reinen Linolsäure kann aber 1. auf Aktivierung von Doppelbindungen, 2. auf Aufspaltungen von Brückenbindungen (analog den Jodzahlen) 3. auf Substitution zurückzuführen sein. Die Jodzahl fällt bei polymerisierten Produkten bis zu einem Minimum ab. Ebenso müßte auch ein Sinken der Rh. Z. stattfinden. Die Steigerung der kurz polymerisierten Linolsäure über den normalen Wert kann beweisen, daß sich diese Säure in eine für Rhodan aktivere Verbindung umwandelt. Auch der Wert 82,52 für die 200 Minuten polym. Linolsäure ist im selben Verhältnis viel zu hoch und mußte auch die Abnahme der J.Z. bezogen rechnerisch 75 sein. Wendet man die Auswertungsformel von Kaufmann auf Grund der J.Z. u. Rh-Z. an, und setzt man für gesättigte Säuren - Säure ohne Doppelbindung und für Oelsäure - Säure mit einer Doppelbindung, für Linolsäure - Säure mit 2 Doppelbindungen, so bekäme man für die 200 Minuten polymerisierte Linolsäure folgendes Resultat:

Säure ohne Doppelb.	8,57%
“ mit 1 “	16,67%
“ “ 2 “	74,55%

Dieses Ergebnis wird aber nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechen, da zudem die polymerisierte Linolsäure kein festes Tetrabromid mehr liefert. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Rhodanaddition auch an einfache polymerisierte Fettsäuren titrimetrisch nicht exakt erfaßt werden kann und vor allem von der Zeit des Einwirkens abhängt, wobei 24stündige Einwirkungszeit noch reelle verständliche Werte geben kann. Ein Aufschluß über die Polymerisationserscheinungen und Zusammensetzung der entstehenden Produkte ist also auch auf diesem Wege nicht möglich.

Eigenschaften und Charakterisierung von Oelfilmen.

1. Zur Thermoreaktion der Mohnölfilme.

Mohnölartige und leinölartige Filme lassen sich nach Eibner am leichtesten durch die Eigenschaft unterscheiden, daß die Filme der ersten Gruppe bei Temperaturen wenig über 100° schmelzen unter

Entwicklung eines brennbaren Gases. Leinölfilme dagegen verlieren wenn sie älter als 4 Wochen sind diese Fähigkeit und verkohlen bei 220°-260°. Über diese Erscheinung wurde von A. Eibner in seinem Buche „Das Oeltrocknen ein kolloider Vorgang“ berichtet. Synärese d.h. das Wiedererweichen und das Schmelzen eines Films hängen zusammen und beruhen auf einer Entmischung der kolloiden Phasen des Films. Diese Synärese beruht also auf rein kolloiden Ursachen. Daß hierbei keine Hydrolyse stattgefunden hat, geht daraus hervor, daß in der V. A. festgestellt wurde, daß 22 Jahre alte Mohnölfilme noch 8,2% (theor. 10%) an gebundenem Glycerin enthielten.

Ein junger Mohnölfilm ist noch kein Fertigprodukt und macht daher auf seinem Trockenweg bis zum Wiedererweichen und späteren Stoffverlust die verschiedenartigsten Reaktionen durch, die durch die bekannten Weger-Kurven gewichtsmäßig leicht zu erfassen sind. Nach Engler und Weißberg geht der Vorgang der Filmbildung so von statten, daß Sauerstoffaddition unter Peroxydbildung der Primärvorgang ist. Er löst in dem entstehenden dispersen System eine Flockungsreaktion aus, die je nach Oel-Art und Zeit zu verschiedenen Mengen an Gel und Sol führt. Je höher der Gelanteil eines Films ist, desto wertvoller ist letzterer in maltechnischer Hinsicht. Gel und Solanteil eines Filmes lassen sich durch Extrahieren in der Kälte mit Aether annähernd feststellen. Es wurden folgende Vergleichsergebnisse erhalten.

Mohnölfilm 6 Wochen alt

in Aether löslicher Anteil 67,4% (Sol)

“ unlöslicher “ 32,6% (Film, Gel)

Leinölfilm 6 Wochen alt

in Aether löslicher Anteil 35,5%

“ unlöslicher “ 64,5%

Der hemikolloide Teil (Sol) ist also beim Mohnöl viel größer als beim Leinöl. Dies macht sich äußerlich durch die große Weichheit und die starke Wiedererweichung des Mohnölfilmes bemerkbar. Erhitzt man einen solchen, so tritt bei ca. 120° Synärese ein, d. h. die feste Phase löst sich in der größeren Menge an flüssiger Phase. Es bildet sich Sauerstoff im statu nascendi und eine Beschleunigung aller chemischen und physikalischen Zersetzungs Vorgänge tritt ein. Befreit man nun den Mohnölfilm durch Aetherextraktion von dieser flüssigen Phase, so schmilzt dieser übrigbleibende, nicht mehr klebende Film nicht. Er fängt erst bei 160° an sich zu bräunen und verkohlt langsam bei Temperaturen über 210°. Er hat also typisch eukolloide Eigenschaften angenommen und verhält sich ähnlich wie Linosyn. Der hemikolloide Teil, der sehr bald wieder filmähnlichen

Charakter annimmt, schmilzt aber schon bei 50-60°. Hail (l.c.) konnte durch langes Erwärmen bei 160° bewirken, daß Mohnölfilme künstlich ausreifen und dann ebenfalls nicht mehr schmelzen. Der hemikolloide Teil kann also hier künstlich in den eukolloiden überführt werden. Auf diese Weise kann man durch Fassen des hemikolloiden Teils bei der Aetherextraktion in das kolloide Werden eines Films Einblick erhalten. Bei einem älteren Film wird der eukolloide Teil immer größer werden, aber bald sein Maximum erreichen. Unter gewissen Verhältnissen kann er aber wieder vollkommen

in den hemikolloiden Zustand zurückgehen (Zerlaufen von Filmen in geschlossenen Gefäßen bei gew. Temp. und im Dunkeln).

Leinölfilme, deren überwiegender eukolloider Teil sich in geringer Menge an Dispersionsmittel (hemikolloider Teil) nicht leicht lösen kann, verkohlt erst bei 260°. Aber auch mit Aether extrahierte Leinölfilme sind beträchtlich temperaturbeständiger geworden als gewöhnliches Linnoxyn. Es bedarf dann viel höherer Temperatur (300°), um zu bewirken, daß Verkohlung eintritt. Der mit Aether lösliche Rückstand, der gelb und zähflüssig ist, geht ebenfalls in den Filmzustand über. Seine Jodzahl wurde mit 56,66 bestimmt.

Jodzahl (Becker) 56,66, Einwage 0,2128, Br 0,0742. Aus dieser niederen Jodzahl kann man schließen, daß auch in diesem hemikolliden Teil weitgehende Veränderungen stattgefunden haben und da nach Entfernung des Bromüberschusses die Masse dunkelbraun geblieben war, kann hier nach Rossmann (1.c.) die Anwesenheit von Ringen wahrscheinlich sein.

Behandelt man einen Mohnölfilm mit 98%igem Alkohol in der Hitze, so löst er sich je nach Alter mehr oder weniger darin auf. Ein 6 Wochen alter Film ist zu 90% löslich und nur 10% bleiben nach stundenlangem Kochen in Alkohol als unlöslich zurück. In der Kälte ist die Löslichkeit genau so groß, nur beansprucht es längere Zeit bis hier das Maximum der Lösbarkeit erreicht ist. Auch der mit Alkohol ausgekochte Mohnölfilm war, wie der mit Aether extrahierte, gegen Hitze sehr widerstandsfähig und schmolz nicht bei 120°, sondern verkohlte erst allmählich bei 200°. Auch noch 3 Wochen alte Leinölfilme konnten nach 2stündigem Kochen mit Alkohol zum Lösen gebracht werden. Ein 6 Monate alter Leinölfilm hingegen war nur zu 30% noch in Alkohol löslich. Je älter ein solcher Film wird, desto weniger wird er sich lösen, Schließlich wird er nach Jahren nur noch quellbar sein, um dann mit der Zeit vollkommen gegen Alkohol indifferent zu werden. Zieht man hieraus den Schluß auf das Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren, so sieht man wie gefährlich Alkohol den Oelbildern werden kann.

a) Das Regenerationsverfahren nach Pettenkofer.

Der Grundgedanke, der zu diesem Verfahren führte, war, ohne mechanische Eingriffe trüb und blind gewordene Oelbilder durch kalten Alkoholdampf wieder durchsichtig und klar zu machen. Die harzhaltige Firnissschicht, die infolge chemischer Veränderungen optisch inhomogen geworden ist, weil mikroskopische Rißbildung stattgefunden hat, wird mit dem Alkoholdampf in Berührung gebracht. Die verwendeten Weichharze, die in der kurzen Zeit nicht irreversibel geworden sind, wie die fossilen Harze, quellen und lösen sich leicht in dem Alkoholdampf und werden nach dessen Verdunstung wieder zur homogenen Schicht, dadurch, daß die mikroskopischen Risse sich schließen. Durch dieses Verfahren wird nun der Firnis zwar wieder klar, dagegen ist es nicht möglich, ihn dadurch auch wieder farblos zu machen, wenn er vor dem Krepieren schon gegilbt oder verbräunt war. Die Harzschicht hat also nicht nur ihren molekularen Zusammenhang verloren, sondern sich auch grundlegend chemisch verändert. Denn nicht

nur die trocknenden Oele nehmen aus der Luft Sauerstoff auf, sondern auch die Harze durch die darin enthaltenen ungesättigten Harzsäuren. Diese durch Autoxydation chemisch veränderten Harze haben nun, ähnlich wie das Linnoxyn ganz andere Eigenschaften als die ursprüngliche Form, woraus sie entstanden sind. Es ist deshalb verständlich, daß van der Sleen (1.c.) beobachtete, daß die alten vergilbten Firnisse nach dem Regenerieren relativ rasch wieder erblinden. Da man auf diese Weise den optischen Fehler der vergilbten Firnisse nicht beseitigen kann, schritt man bald zur vollkommenen Abnahme derselben. Durch das Regenerieren nach Pettenkofer kommt nun Alkohol direkt mit der Oelfarbschicht in Berührung. Die hieraus entstehenden Folgen sollen nun behandelt werden. Aus den früher angeführten Beobachtungen über die Alkohollöslichkeit von Oelfilmen geht hervor, daß die Wirkung des Alkohols auf verschiedene Oelfilme und Oelfarben sehr unterschiedlich sein kann, sowie, daß Art und Alter besondere Bedeutung haben. Für den reinen Oelfilm trifft dies in stärkerem Grade als für den pigmentierten Film zu. Vor allem ist Alkohol für mit Mohnölfarben gemalte Bilder und Bildstellen äußerst gefährlich, weil dieses Oel nie vollkommen in den eukolloiden Zustand übergeht und die hemikolloiden Teile des Mohnölfilmes sich in Alkohol augenblicklich lösen. Auf den eukolloiden Teil aber wird der Alkoholdampf mindestens stark quellenden Einfluß ausüben. Das zur Befestigung der Farbschicht nötige Bindemittel kann dabei dem Bilde teilweise entzogen werden. Dadurch kann nicht nur die Rißbildung verstärkt werden, sondern auch Abblättern von Schichten von der Unterlage die Folge sein. Bei geringster mechanischer Beanspruchung ist sodann das Verputzen der Bildfläche unvermeidlich. Bei nur kurzem Einwirken des Alkohols gelang also die hemikolloide Phase durch Diffusion an die Oberfläche, füllt die Risse aus und das Bild kann dadurch trübe werden. Zum Teil kann sich auch die Oelphase mit dem Firnis oder mit Harzresten in der Farbe mischen, wodurch dann später zu noch stärkerem Verbraunen ? Anlaß gegeben ist. Das Klebrigbleiben der gequollenen Schichten kann sodann auch zu Verschmutzungen führen. Versuche zeigten aber, daß hier zwischen den einzelnen Farben graduelle Unterschiede bestehen. So war ein 14 jähriger Blei-Mohnölaufstrich wegen der bekannten Seifenbildung weniger empfindlich als ein gleichaltriger Aufstrich von Elfenbeinschwarz. Ein 20 Jahre alter Mohnöl-Alizarinlackaufstrich, der durch Frühsprungbildung stark gerissen war, quoll beim Petrenkofern rasch auf, bildete Blasen und löste sich dann vom Grunde ab. Bei einem 3 Monate alten Mohnöl-Grünerdeaufstrich, der 4 mm breite Risse aufwies, schoben sich die Ränder nach langer Einwirkung des Alkohols sogar weit übereinander. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels war keine glatte Fläche mehr zu erzielen und die Risse sind noch größer geworden.

Aber auch Leinölfarbenaufstriche sind gegen diese Quellung durch Alkohol nicht vollkommen widerstandsfähig, daher auch nicht bei Bildern, die damit gemalt sind. Auch hier ist größte Vorsicht nötig. Die starke Lösewirkung des 98%igen Alkohols könnte durch Verwendung von 70%igem Brennspiritus etwas gemildert werden. Dadurch wird aber Wasser in

das Bild hineingebracht, das, wie bekannt, sehr schädlich wirkt.

Das Pettenkofern mit Alkohol bei Bildern, die mit Oelharzfarben gemalt sind, ist besonders gefährlich. Es treten hier qualitativ dieselben Verhältnisse ein, die schon bei der Regeneration der Harzfirnisse beschrieben wurden. Es wird dabei nicht nur der Überzugsfirnis angelöst, sondern auch die darunter liegende Bildfläche. Dabei tritt kein Quellen ein, wie bei dem weniger gefährlichen Linoxyn, sondern bei nicht sorgfältiger und vorsichtiger Behandlung ist der Lösungsvorgang so vollständig, daß die Farbschichten ineinander diffundieren können. Das so krepierete, vergilbte und chemisch veränderte Harz ist aus solchen Bildern nicht mehr entfernbar. Es ist deshalb verständlich, daß solche mit Harzfarben gemalten Bilder viel stärker wie reine Oelbilder dem frühzeitigen Verfall ausgesetzt sind. Diese Art von Harzölfarben mit seinen leichtlöslichen und gilbenden Bestandteilen ist deshalb im Oelbild zu vermeiden. Es ist anzustreben, alkoholunlösliche, lichtechte und nicht gilbende Kunstharze zu finden. Infolge verschieden schneller Quellbarkeit der Linoxynschichten je nach Alter und Löslichkeit der Harze ist es möglich, an Originalen Übermalungen zu entfernen und auch Fälschungen zu entdecken. Seit der Zeit der van Eyck hat die Technik der Oelmalerei eine Entwicklung genommen, die besonders im 17. Jahrhundert starke Umänderung der Leinölfarbe in Mohnölfarbe und dann später der ursprünglichen Oelfarbe allgemein durch weichmachende Zusätze wie Weichharze, Balsame und ätherischem Oel bis zum Copaivabalsam bewirkte. Hieraus ergibt sich, daß nicht alle alten Bilder gleich gefahrlos nach Pettenkofer zu regenerieren sind. Die Restauriertechnik hat hieraus inzwischen schon weitgehende Erfahrungen gemacht. Eine Harzfarbe in der Übermalung läßt sich wegen der leichten Lösbarkeit leicht von einer Oeluntermalung entfernen. Ebenso könnte ein Mohnölfarbenüberstrich von einer Leinölfarbengrundierung infolge des verschiedenen Quellvermögens getrennt werden. Bei Leinölfarbenübermalung auf Leinölfarben ist dagegen die Trennung nicht einfach. Das verschiedene Alter der Malereien, verbunden mit dem dadurch bedingten Quellenunterschied, kommt aber dabei zu Hilfe. In besonders schwierigen Fällen helfen sich die Restauratoren dadurch, daß sie durch Zugabe von Ammoniak zu Alkohol eine Anverseifung der Linoxynschicht bewirken. Diese Behandlung ist aber so gefährlich, daß sie zu vermeiden ist und andere flüchtige Quellungs- und Lösungsmittel Verwendung finden sollen.

b) Die Verwendung von Copaivabalsam in der Restauriertechnik.

Die erste Verwendung, die Copaivabalsam in der Malerei gefunden hat, geht auf Pettenkofer zurück, der es zum Regenerieren alter Bilder benützte. Die bei diesem Verwendungszweck erzielten scheinbaren Erfolge haben später dazu verleitet auch bei der Bilderherstellung dieses Mittel zu verwenden. Heute hat es infolge weiteren Bekanntwerdens großer Mißstände in der Erhaltung der damit gemalten Bilder die gebührende Ablehnung

gefunden. Copaivabalsam stört vor allem das normale Trocknen der zugemischten Lein- und Mohnöle und auch nach dem Trocknen sind solche Filme viel weicher als reine Oelfilme. Auch dunkelt und bräunt es stark nach und bewirkt wegen seiner leichten Lösbarkeit gegenüber Linoxyn, daß bei schichtenweiser Malerei die einzelnen Farblagen ineinandersinken und hindurchdiffundieren. Es gibt auch ferner Anlaß infolge Stoffverlustes zu furchenartigen Sprüngen. Um das Runzeln dicker und fetter Farbaufträge zu vermeiden, war beobachtet worden, daß Harzölfarben besonders glatt aufrocknen. Man vermutete deshalb, daß auch Copaivabalsam oder sein Oel in der Oelfarbe diesen Nutzeffekt liefere. Um vom Harz des Copaivabalsams unabhängig zu werden, werden Versuche in der V.A.⁴⁷ derart ausgeführt, daß nur Copaivaoel verwendet wurde und zwar das rasch verdunstende Paraoel. Dieses war hier am wenigsten schädlich, weil es das Oeltrocknen am wenigsten verzögern kann. Es wurden Mischungen von je 10-50% Lein- bzw. Mohn- und Paraoel hergestellt und in flaschen Schalen ca. 3 mm hoch bei gewöhnlicher Temperatur und zerstreutem Lichte sich selbst überlassen. Es ergab sich, daß Beimischungen von Copaivaoel für das normale Trocknen von Mohnölfarben zwar weit gefährlicher wird als für Leinölfarben und das Runzeln tatsächlich verhütet werden kann. Aber dieser geringe Vorteil, der heute bei richtig angeriebenen, nicht überfetteten Farben und Mitverwendung schwach saugender Gründe auch bei sehr pastoser Malerei wenig auftritt, verliert vollkommen an Bedeutung durch die großen Nachteile, die diese Zusätze bewirken.

Nach 10 Jahren wurden mit den erwähnten Versuchen folgende Ergebnisse festgestellt: Die Schichten erweichen schon im direkten Sonnenlicht bis zum Klebrigwerden innerhalb eines Tage; auch Handwärme vermag sie zu erweichen und bei den Mohnölmischungen trat sogar bei intensiver Belichtung Fadenziehen ein. Diese Mischungen waren also innerhalb von 10 Jahren nicht normal durchgetrocknet. Auch wiesen diese Filme anormale Löslichkeit auf. Ein Gemenge aus 50% Leinöl und 50% Copaivabalsam löste sich in erwärmtem Alkohol glatt auf. Es enthielt also keinen normalen Leinölfilm, der zurückbleiben hätte müssen. Das Gemenge mit 30% Copaivabalsam hinterließ bei dieser Behandlung nur einige Linoxynhäutchen. Es entsteht hier also eine feste Lösung von unfertigem Linoxyn in den leicht löslichen Oxydationsrückständen des Copaivaöls. Es läßt sich weiter daraus schließen, welche Wirkung diese Zusätze bei den an sich weicher trocknenden Mohnölfarben haben werden. Ein mit diesen Mischungen gemaltes Bild mit Alkohol zu regenerieren, ist also fast unmöglich. Die Sorte des Balsams, Marakan, Maracaibo, Angostura- oder Illurinbalsam spielt hier eine untergeordnete Rolle, während Gurjun- und Segurabalsam die erwähnten schlechten Eigenschaften besonders des Bräunens in erhöhtem Maße zeigen. (A. Eibner, l.c.). Trotz alledem werden Copaivabalsame heute in der Restauriertechnik noch gebraucht, vielseitig empfohlen und sogar als unentbehrlich bezeichnet. Copaivabalsam allein, in Terpentinöl oder Alkohol gelöst, oder das Destillationsprodukt davon, das Copaivabalsamöl, haben die Eigenschaft Linoxyn zu

⁴⁷ A. Eibner, Techn. Mitt. f. Malerei 1906. Über Copaivabalsam und Copaivaoel.

quellen und Harze in Lösung zu bringen, Die Bilder und Bildstellen werden deshalb meist mehrfach damit eingerieben oder, wie sich der Restaurator ausdrückt, so lange damit genährt, bis er tief in die Farbschicht eingedrungen ist. Das Bild wird dadurch zwar optisch wieder homogen und bekommt durch die Behandlung wieder Feuer und Glanz. Aber es tritt nun die Frage auf, wie verhält sich weiter ein so behandeltes Bild, Da der Balsam tief in die Farbschicht eingedrungen ist, sind solche Bilder mit denen gleichzusetzen, die schon ursprünglich damit gemalt wurden. Eine viel weichere und besonders gegen Wärme empfindliche Farbschicht ist die erste Folge davon. Van der Sleen (l.c.) zeigte weiter, daß dieser Balsam im Bilde sehr wasserempfindlich ist, was bewirken kann, daß durch diese Eigenschaft sogar neue Trübungen hervorgerufen werden. Die so aufgeweichten Schichten können jetzt die Diffusion fördern, zu Verdunkelungen und Runzelbildung, sogar zu Ceaquelüren führen. Ein Wiederrestaurieren solcher Bilder kann die schlimmsten Folgen haben, Gemälde haben nach dieser Behandlung mit Copaivabalsam ihr Lebensmaximum überschritten und es ist erforderlich, daß zur Abhilfe neue Wege gefunden werden.

Das Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren beruht bekanntlich auf der Lösbarkeit dünner Schichten von Weichharzen und der angeblichen Unquellbarkeit aller darunter liegenden Farbschichten durch Alkoholdämpfe. Jede Übersättigung und nachheriges Einreiben dieser Schichten mit den erwähnten Weichmachern gefährdet außerordentlich die Anwendung dieses Verfahrens.

2. Die „wahre Acidität“ von Oelfilmen und Oelen. Die Wasserstoffionenkonzentration bei Oelfilmen oder Oelen.

Im Jahre 1920 fand A. Eibner⁴⁸, daß junge Lein- und Mohnölschnitzel beim Ausschütteln mit kaltem Wasser dies schwach gelb anfärben. Es reagiert dann stark sauer auf Lakmus. Neben Aldehyden fanden sich darin Essigsäure und Ameisensäure. Letztere hatte schon Mulder aus Mohnölfilmen isoliert. Später fand Eibner, daß junge Lein-, Mohn- und Holzölfilme in verschlossenen Gläsern im Dunkeln innerhalb eines Jahres zerfließen. Beim Öffnen machte sich starker Geruch von Eisessig bemerkbar. Oelfilme spalten also in frischem Zustand niedere Fettsäuren ab. Diese sind die Oxydationsprodukte der hydrolytischen Spaltung der Peroxyde. In dieser Reaktion muß man eine Gefahr für den Bestand der Oelfilme, Oelfarbenaufstriche und Oelbilder erblicken. Es war daher nötig, sie quantitativ zu verfolgen, obwohl schon Mulder und spätere Forscher zu dem Ergebnis gelangt waren, daß diese Abspaltung niederer Fettsäuren aus jungen Oelfilmen keinen großen Umfang annimmt.

Der erste Forscher, der diese Abspaltung quantitativ verfolgte, ist J. D'Ans⁴⁹. Er fand in $\frac{3}{4}$ Jahre alten Leinölfilmen Ameisen-, Propion-, Capron- und Pelargonsäure in Mengen von 0,3-1%; Azelainsäure sogar in solchen bis zu 9%.

Diese Bestimmungen sind schwierig durchführbar. Da

⁴⁸ A. Eibner, Über fette Oele, S. 143

⁴⁹ Chem. Umschau, XXXVI, 339, 1929

die Tatsache der Säuerung der Oelfilme an sich technisch wichtig ist, weil durch sie Elektrolyte entstehen, die das Rosten des Eisens fördern. So war rasche und sichere Bestimmung dieser Säuren um so mehr geboten, als Eibner⁵⁰ fand, daß diese Säuerung schon beim Antrocknen stattfindet und zwar am stärksten bei den Filmen aus frischen Oelen und am schwächsten bei jenen von Standölen.

Bisher hat man aber die bei der Autoxydation von Oelen auftretenden sauren Zersetzungsprodukte nur durch die Säure- und Verseifungszahl bestimmt. Diese Zahlen lassen gewisse Schlüsse auf den oxydativen Vorgang ziehen, liefern aber keine klare Uebersicht, da bei der Säurezahlbestimmung nur die Gesamtsäuremenge, die durch Normalität der Säure angegeben und durch Titration bestimmt, ermittelt wird. Ueber die Art der Spaltung des Triglyzeridkomplexes wird dadurch zu wenig bekannt und inwieweit es sich um abgespaltene niedrigmolekulare Säuren oder um höhere Fettsäuren handelt, ist aus diesen Zahlen nicht zu ersehen. Es war daher zu untersuchen, inwieweit hier die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration behelflich werden könnte. Diese Bestimmung aber stößt hier auf viele Schwierigkeiten, da keine wässrigen Medien verwendet werden können und weil vorwiegend in alkoholischer Lösung gearbeitet werden muß. Seltz und Silbermann⁵¹ untersuchten so zuerst in nicht wässrigen Lösungen einige technische Fette. Sie lösten diese in lithiumchloridhaltigem Amylalkohol und tritrierten mit einer 1/10 n alkoholischen KOH. Der Lösung wurde noch Chinhydron zugesetzt und eine Platinelektrode eingeraucht. Als Bezugslektrode diente die Kalomelektrode. Dasselbe wurde nun auch bei gelösten Filmen und alten Oelen versucht, führte aber zu keinem praktischen Ergebnis. Besser verwendbare Resultate erhält man hingegen mit dem bekannten Wullf'schen Folien- Kalorimeter. Es sind dies indifferente Cellulosestreifen, die mit Indikatorfarbstoff imprägniert sind. Man löst die Filme in Amyl-, Äthylalkohol und läßt die Streifen 1 Minute in der Lösung liegen. Man kann dann den ph Wert an der Vergleichsskala ablesen. Die Genauigkeit der Methode erscheint als hinreichend und führte zu folgenden Ergebnissen:

			pH	S. Z.
Mohnölfilm	2 Wochen alt	in alkohol. Medium	6,0	47,7
"	2 " "	alkohol. " wäßrigem "	4,6	
"	2 Jahre alt	in alkohol. Medium	5,4	225,5
"	2 " " "	alkohol. " wäßrigem "	2,8	
Leinölfilm	2 Monate alt	in alkohol. Medium	5,8	96,7
"	2 " " "	alkohol. " wäßrigem "	4,6	"

⁵⁰ A. Eibner, Über fette Oele, 79, 81, 85, und Oeltrocknen, S. 186, 190

⁵¹ Ind. Eng.Chem. Ann. Edit. 2,1930.

			pH	S. Z.
Sonnenblumen-				
Ölfilm	3 Wochen alt in	alkohol. Medium	5,4	54,64
“	3 . “ “ “	alkohol. wäßrigem “	4,4	“
Mohnöl	20 Jahre “ “	alkohol. “	5,2	
	20 “ “...“	alkohol. wäßrigem “	3,6	
Lein- und				
Mohnöl frisch geschlagen			-Om 7-1,5	
Mohnölfettsäuren		in alkohol. “	6,0	
“		in alkohol. wäßrigem “	6,0	

In alkoholischer Lösung ist der pH Wert stets viel kleiner und zeigt nicht die hohe Acidität, wie in emulsionsartigen halbalkoholischen, halbwässrigen Medien. Dies ist verständlich, weil erst in wässriger Lösung die Wasserstoffionenkonzentration zur vollen Auswirkung kommen kann. Der Wert ist aber immer noch zu klein, da die entstehenden Spaltprodukte, wie besonders Ameisen- und Essigsäure ein viel höheres ph besitzen, was aber durch Pufferwirkung anderer Spaltprodukte oder kolloide Schutzwirkung zu erklären ist. Schüttelt man 2 Wochen alte Mohnölfilme mit Wasser gründlich aus, so bekommt man ein ph von 3,8 und bei einem 2 Monate alten Leinölfilm ein ph von 2,8. Reine Mohnölfettsäuren gaben aber in alkoholischer wie in wässriger Lösung nur ein ph von 6. Dies besagt zweifellos, daß der niedrige Wert bei den Oelfilmen in alkoholisch-wässrigen Medien auf die Abspaltung von niedrigmolekularen Säuren aus dem Triglyceridkomplex zurückzuführen und auch auf diesem Wege nachzuweisen ist. Bei einem jungen Mohnölfilm ist der Wert für ph noch 4,6, während er bei 2 Jahre alten 2,8 erreicht. Es entstehen also erst bei höherem Alter stärker dissoziierte Säuren, was sich auch aus der hohen Säurezahl 225,5 vermuten ließ. Praktische Erfahrungen zeigten, daß säureempfindliche Farbstoffe (Ultramarin) nicht in dem Maße zerstört werden, wie nach den Ergebnissen zu erwarten wäre. Bedenkt man aber, daß der pH Wert, d.h. die Wasserstoffionenkonzentration eigentlich nur für wässrige Lösungen richtig Aufschluß gibt und die Ergebnisse in alkoholischer Lösung nur mit Beschränkung zu verwerten sind, so wird die starke Acidität in einem Film mit seinen kolloiden Eigenschaften nach außen hin wenig zum Ausdruck kommen.

Zur Frage der Verwendbarkeit der Mohnölfarben zur Kunstmalerei.

1. Zum Einfluss der Säurezahl von Oelen auf den Oelbedarf und die Plastizität der Tubenfarben, ueber die Kolloiderscheinungen beim Abreiben der Tubenölfarben.

In der Einleitung wurde erwähnt, daß man aus den alten Reibtabellen die Auffassung zog, in mancher Oelfarbe sei viel mehr Oel vorhanden als in einer anderen. Hieraus entstand die Redensart: „In der Oelfarbe ist das Oel das Uebel“ und daraus das Bestreben aus der Künstlerölfarbe das übersdrüssige Oel möglichst zu entfernen, ehe man sie vermalte. Es kommt also darauf, mit wie wenig Oel eine best malfähige Künstlerölfarbe herstellbar ist. Nach Eibner muß eine solche Farbe ein Cohäsion- Adhäsion- Gleichgewichtssystem sein, ein kolloides System also, in welchem der flüssige Anteil nicht das Bestreben hat sich vom festen zu trennen, d.h. auszulaufen. Eine normale Künstlerölfarbe darf also nicht ölen, d. h. Oel absetzen. Dazu ist nötig, daß die Oberflächenspannung des fetten Oeles nicht durch Zusetzen von Oelen mit geringerer gestört wird, also von ätherischen Oelen. Dies geschah aber u. a. in der Petroleumfarbe von Ludwig und in den mit Copaivabalsam versetzten Farben. Solche Zusätze wirken also der Erhaltung des Pastenzustandes der Künstlerfarbe entgegen. Sie sind dagegen nötig, wenn es sich für die Anstreicherei darum handelt, streichfertige Farbe zu fabrizieren. Die Begriffe „Pastose Oelfarbe“ und „überfettete Oelfarbe“ schließen sich aus, weil letztere zerläuft, also nicht pastos ist. Der Künstlerfarbenfabrikant hat also aus zwei Ursachen keine Veranlassung überfettete Oelfarben herzustellen; zunächst, weil er diese nicht pastos herstellen kann, sodann, weil diese erfahrungsgemäß beim Auftrocknen runzelt.

Es spielen auch hier die Auffassungen über den relativen Wert von Lein- und Mohnölfarben für Künstler herein. In Künstler-kreisen ist die Auffassung verbreitet, daß Leinöl weniger geschmeidige Tubenfarben liefert als Mohnöl. In gewisser Hinsicht hat dies Berechtigung und beruht darauf, daß die Viskosität von einem reinen frischen Leinöl geringer ist als jene von Mohnölen.

Leinöl durchschnittlich Viskosität	9,7	Englergrade
Mohnöle	“	“
	13-14	“

Es ist also mit Mohnölen leichter, pastose, sämige Oelfarbe herzustellen als mit Leinölen. Dabei ist nicht zu verkennen, daß der Künstler des 15. und 16. Jahrhunderts nur Leinöl, wie auch Walnuss- oder Zirbelnußöl zur Verfügung halte. Zu bemerken ist hier noch, daß in dieser Angelegenheit mit den Sammelbegriffen Lein- und Mohnöl schwer zu operieren ist. Es ist bekannt, daß man um die Zeit von Cennino (1437) und der van Eyck schon mit gekochten Leinölen arbeitete, also mit solchen von höherer Viskosität; dann auch mit an der Sonne eingedickten. Es mag sein, daß man mit diesen trotz höherer Viskosität schlechte Erfahrungen machte. Daß

dies der Fall sein kann, deutet die Rückkehr zu den frisch geschlagenen Oelen in der Zeit des Leonardo an, also zu einer Zeit, in der in der Kunstmalerei noch kein Mohnöl verwendet wurde. Wahrscheinlich führte sich aber im 17. Jahrhundert dieses deshalb ein, weil es schon im frischen Zustand viskoser ist als Leinöl und nicht die Sprengflüssigkeit der künstlich eingedickten Leinöle aufweist.

Die verschiedensten Eigenschaften der Oele können auf den Oelgehalt der Farben und Plastizität einwirken. Jedenfalls ist ein für Künstlerzwecke zu verwendendes Oel auf seine Säurezahl zu prüfen. Man kann mit einem Oel von hoher Säurezahl andere Ergebnisse erzielen als mit solchen von niedriger. Diesbezüglich hat sich bis vor kurzem die Ansicht herausgebildet, Oel für die Kunstmalerei müsse möglichst die Säurezahl 0 haben. Neueste Erfahrungen ergaben zunächst, daß bei Oelen mit hoher Säurezahl der Oelbedarf ein viel niedrigerer ist als bei solchen mit geringer Säurezahl. Es ist aber streng zu unterscheiden zwischen natürlicher und künstlicher Säuerung mittels Fettsäurezugabe. Die natürliche Säuerung, eine Folge der Zersetzungerscheinung der fetten Oele durch Alterung und gleichzeitiger Oxydierung und Polymerisation hat ganz andere Wirkung. Man braucht hier nicht weniger Oel, sondern erhält zähe Pasten, die für die Kunstmalerei ungeeignet sind. Die erwähnte frühere Entsäuerung mittels Alkali hebt diese Erscheinung gar nicht auf. Es zeigt sich vielmehr, daß der Ruf nach möglichst neutralen Oelen sehr unberechtigt war und vielfach zu Mißerfolgen geführt hat. Man erhält dann körperlose, glasige, glitschige Schmierer. Hieraus wird verständlich, warum der Künstler sich von der reinen Oelfarbe abwendete. Durch Zugabe von Wachs und Tonerdehydrat konnte man dieses Uebel nur zum Teil beseitigen. Erst durch künstliche Säuerung, d. h. Zugabe von Fettsäure zu frischem, nicht zu den oxydierten und polymerisierten Oelen erhält man mit fast allen Pigmenten eine gleichmäßig buttrige, kurze und weiche Farbe, die dann noch pigmentreicher und körperhafter ist, weil man hier mit weniger Oel auskommt. Diese Zugabe kann selbst bei basischen Farben nicht schaden, wenn auch zum Teil erhöhte Trockengeschwindigkeit festgestellt werden konnte. Selbst bei Zinkweiß, das mit saueren Standölen sehr bald eindickt, wurde hier dagegen keine Veränderung festgestellt.

Sucht man das Absinken des Oelbedarfs wissenschaftlich zu erforschen und säuert man die Oele steigend mit Fettsäure an, so beobachtet man bei inerten Pigmenten anfänglich starkes Absinken, das erst bei sehr starker Zugabe konstant wird. Bei basischen Pigmenten erfolgt nach anfänglichem Sinken bei erhöhter Fettsäurezugabe wieder eine Zunahme des Oelbedarfs, was auf Seifenbildung zurückzuführen sein wird. Nach C. Gentner⁵² wurde der Minimalwert in Oelverbrauch bei Leinöl bei einer S. Z. von 5- 6 erreicht, während nach Jakubowitz und Goldberg⁵³ sich der Einfluß bis zur S.Z. von 20- 30 bemerkbar macht. J. Scheiber⁵⁴ stellte nun weiter fest, daß die

⁵² Farbenztg. 37, 340, 1931.

⁵³ Farbenztg. 38, 1312, 1933.

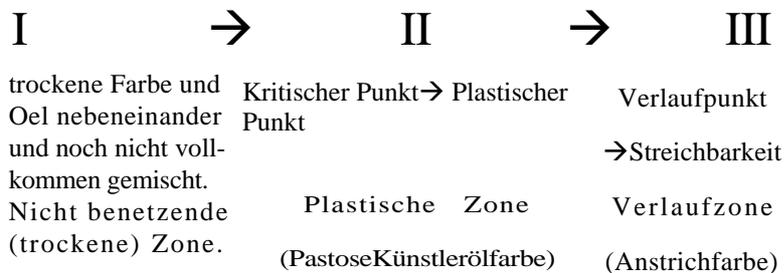
⁵⁴ Farbe und Lack, S. 312, 1934.

ölsparende Wirkung nicht nur auf die Fettsäuren aus Oelen beschränkt ist, sondern auch bei Zugabe anderer Säuren, wie von Buttersäure und Stearinsäure usw. eintritt und mit zunehmender Kettenlänge der Fettsäuren anwächst. Diese bisher über den Einfluß der erhöhten S. Z. vorliegenden Arbeiten beziehen sich nur auf den Oelbedarf nicht aber auf die Plastizität. Dies soll nun auf die Anwendung speziell für Künstlerölfarben weiter untersucht werden. Zur Bestimmung des Oelbedarfs wurde die Methode nach H. A. Gärtner und R.E. Collemann, die nur mit einem Becherglas und Glasstab zum Umrühren arbeiteten, abgelehnt, ebenso, die Wolff'sche Arbeitsweise, die einen Achatmörser verwendet, nicht in Betracht gezogen. Es wurde hingegen, wie es der althandwerklichen und in gewisser Hinsicht auch der maschinellen Art der Abreibung von Künstlerölfarben entspricht und von A. Eibner⁵⁵ bei der Aufstellung über den Oelbedarf von wachlosen Künstlerölfarben im Jahre 1912 verfahren wurde, vorgegangen. Auf einer geraubten Glasplatte wird Farbe und Oel leicht vorgemischt, dann mit dem Reiber gerieben, bis gleichmäßiges Korn und höchste Feinheit erzielt ist. Um die Kritik auszuschalten, sei erwähnt, daß es hier nicht auf den minimalen Oelbedarf allein ankommt, sondern darauf, von allen Farben plastische Massen zu erhalten, die nach den angeführten anderen Methoden in der gewollten Art nicht zu bekommen sind. Ein Einwand, den C. P. van Hoeck⁵⁶ gegen die Wolff'sche Methode führte, der das Oel zu dem Pigment gibt und nicht umgekehrt, wurde dadurch beseitigt, daß eine bestimmte vorher zu ersehende nötige Menge Oel auf die Glasplatte gegeben wird und man dann erst das Pigment portionsweise mit der Spachtel beimischt. Erst die letzten nötigen Tropfen Oel wurden der ganzen Masse beigegeben, es zeigte sich aber, daß bei kleinen Mengen die Art der Abreibung keinen derartigen Einfluß hat, daß Unterschiede in der Weichheit, im Oelbedarf und in der Kürze der Paste festgestellt werden können, wie es bei der Kittfabrikation deutlich zutage tritt. Reibt man nun nach der vorher beschriebenen Art ab, so bekommt man zuerst den bekannten „kritischen Punkt“, wie Wolff den Grenzpunkt des minimalen Oelbedarfs nennt. In diesem Zustand hat die Farbe noch zu wenig Oel, ist krümelig und benetzt beim Reiben die Platte noch schwer, außerdem ist sie sehr zäh, stumpf und vollkommen glanzlos. Dieser Zustand der Farbe ist eng begrenzt und tritt bei den kleinsten Mengen Oelzugabe augenblicklich ein, wodurch er sehr exakt bestimmbar ist. Die Feststellung dieses Punktes besitzt nur wissenschaftliches Interesse, denn für den Künstler ist solche Farbe noch nicht verwendbar. Bei weiterer Zugabe einiger Tropfen Oel bekommt sie Glanz und nimmt die plastische Form an. Dieser Punkt wird als plastischer bezeichnet. Erst jetzt stellt die Farbe ein Adhäsions-Cohäsions- Gleichgewichtssystem dar. In diesen Zustände ist sie vorerst nur für Spachtelmalereien zu gebrauchen, während sie für die Primamalerei noch zu fest ist und auch in Tuben sehr schwer abfüllbar und daraus entleerbar ist. Gibt man nun vorsichtig weiter

⁵⁵ Oelverbrauch beim Farbenreiben, Farbenztg. 34, 1928, S. 725

⁵⁶ Farbenztg. 1930, 1785

Oel zu, ohne zu „verschütten“, so kommt man in das Gebiet, das plastische Zone genannt wird. Das Adhäsions- Cohäsions-Gleichgewichtssystem besteht auch hier noch, d.h. bei diesen Mengenverhältnissen hat weder der feste, noch der flüssige Anteil schon das Bestreben, sich aus dem Adhäsionsverband rasch zu lösen. Erst in dieser plastischen Zone ist die Farbe richtig weich, buttrig, kurz und besonders zur Primamalerei geeignet. Die Erreichung der plastischen Zone, d. h. des Beharrens des Volumens der Farbe in der ihr nun gegebenen Form wird dadurch festgestellt, daß man mit der Spachtel, Farbe aufnimmt und sie auf eine Glasplatte aufschlägt. Dabei soll sie möglichst einen Kegel bilden. Verläuft aber nach weiterer Oelzugabe die Masse dabei etwas, so ist schon Gleichgewichtsstörung aufgetreten; es hat Phasenumkehr stattgefunden, d.h. die Farbe ist verschüttet. Aus der Malfähigkeit ist nun der Anfang der Streichfähigkeit geworden. Beim Abreiben von Pigment mit Oel erhält man also normalerweise 3 Zonen.



Diese Erscheinungen treten aber nicht bei allen Oelen gleich ausdrucksvoll auf. Die Beschaffenheit und die Art der Oele und besonders die S-Z. haben hier große Bedeutung. Der plastische Punkt fällt oft mit dem kritischen Punkt zusammen. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, daß bei weiterer Zugabe von Oel sofort Schmier entstehen und somit schon die Verlaufzone beginnt. Die Plastizitätszone fällt also hier ganz weg. Ein anderer Sonderfall tritt mit neutralen, gebleichten anoxydierten und Standöhlhaltigen Oelen ein. Hier wird je nach dem Farbstoff der plastische Punkt schon mit mehr oder weniger Oel erreicht. Dieser ist aber meist sehr undeutlich, sodaß ein Unterschied zwischen dem plastischen Punkt und der Verlaufzone schwer feststellbar wird. Säuert man hier an, so bewirkt man, daß selbst mit Leinöl fast immer plastische Pasten erzielt werden können, die mit ungesäuertem Oel vorher schmierig und glitschig ausfielen. Je nach der Säuerung tritt also bei den verschiedenen Pigmenten eine Verschiebung der einzelnen Punkte ein. Praktisch besagt dies, daß jeder Farbstoff ein Oel von bestimmter S-Z. verlangt, um unter diesen Bedingungen eine plastische Farbe zu liefern. War aber die S-Z. für den Farbstoff zu niedrig, so tritt der plastische Punkt nicht ein; war die S-Z. zu hoch, so bekommt man wieder zähe, matte und schmierige Farben. In der Anstrichtechnik wird davon schon in gewisser Hinsicht Gebrauch gemacht, da man für Bleiweißabreibungen Leinöl mit S-Z. 10 und für Lithopone mit S-Z. 7 empfiehlt. J. C. Gehant⁵⁷ fand, auch wenn buttrige Konsistenz gewünscht wird für

⁵⁷ Paint Oil Chem. Rev. (1934)

Carbonatbleiweiß Oele von der S-Z. 10-16, für Lithopone solche mit S-Z. 3- 6; für Kreiden und Tone mit 4- 5 als geeignet. Er erwähnt als besonderes Beispiel, daß ein verschnittenes Chromgrün mit einem Oel von der S-Z. 4- 5 abgerieben eine schmierige Paste gibt, während ein Oel unter der S-Z. eine buttrige Konsistenz liefert. Was nun für die Anstrichtechnik Bedeutung erlangt hat, hat für die Kunstmalerei erhöhtes Interesse. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse, die nach der oben beschriebenen Art aufgestellt worden, ergibt folgendes Bild und kann in diesem Sinne ausgeweitet werden. Die folgende Tabelle ist unter Anwendung gleicher Gewichte der trocknen Farben hergestellt:

Farbe		Krit. Punkt	Plast. Punkt	Grenzpunkt d. Plastizität
(Verlauf)				
100 gr Klagen-				
furter Bleiweiß				
brauchen mit				
Mohnöl	S-Z. 0,75	22 gr Oel	23 gr Oel	25 gr Oel
“	S-Z. 14,1	10	11	20
100 gr deutsches Kammer-				
bleiweiß mit				
Leinöl	S-Z. 1,08	17	19	20
“	S-Z. 10	12	14	18
Mohnöl	S-Z. 0,75	18	19	23
“	S-Z. 14,1	12	13	20
Lackleinöl	S-Z. 1,4	14,4		15
100 gr Ultramarin dkl.				
mit Mohnöl	S-Z. 0,75	45	47	65
“	S-Z. 14,1	25	27	55
100 gr Chromoxydgrün				
mit Mohnöl	S-Z. 0,75	35	38	48
“	S-Z. 14,1	20	22	32
Mohnölfettsäure		20	22	35
100 gr Schweinf. Grün				
mit Leinöl	S-Z. 2,0	30	32	35
“	S-Z. 7,0	35	40	45
100 gr Kobaldbl. mitt.				
mit Leinöl	S-Z. 1,08	115,0	140	155
“ “	S-Z. 10	60	62	90

Durch eine Art von Viskositäts- und Zähigkeitsmessung käme man vielleicht noch zu besseren Resultaten. Für die Kunstmalerei ist es aber nicht allein wichtig die theoretisch ölarärmste Pasta zu bekommen, sondern die bei einer gewissen S.Z. ölarme und dabei vor allem plastische Paste zu erzielen. Der Einfluß des Oelgehalts einer Künstlerfarbe ist aber auch für das Durchtrocknen, die spätere Erhaltung wie auch für die Art der Quellung durch Alkohol beim Regenerieren von Oelgemälden von großer Bedeutung. Aufstriche, die mit Farben vom kritischen Punkt gemacht wurden, sind weicher als streich fertige und Wolf⁵⁸ erklärt dies dadurch, daß hier ein stärkerer Abbau des Oeles erfolgte. Die härtesten trockenen Aufstriche liefern dagegen jene Farben, die den plastischen Punkt erreicht haben oder die noch in der plastischen Zone liegen. Hier ist die oxydative Zersetzung nicht groß; deshalb runzeln hier die Leinölfarben weniger und Mohnölfarben zeigen schwächere Frühsprungbildung. Auch sind solche Aufstriche bei der Regeneration weniger lös- und quellbar als Farben, die mit zuviel Oel gemalt sind, also die die plastische Zone überschritten haben. Bei nicht saugendem Grunde kann eine Trennung des Oeles von der so übersättigten Farbe erfolgen. Dies tritt dann an die Oberfläche und gibt Anlaß zu starkem Gelben, Runzeln und besonders zum Nachkleben. Daß Bilder auf saugendem Grunde oft besser erhalten sind, kann auch darin begründet sein. Das überschüssige Oel wird durch den Grund abgesaugt, wodurch auf dem Bilde jener Zustand erreicht wird, den die Farbe im plastischen Punkt besitzt.

Die Ansicht von Malern, neutrale Oele in der Meinung, diese seien die besten zu verwenden, ist also abwegig. Es ist auch nicht bekannt, daß alte Meister das Verfahren des Entsäuerns mit Alkali, das noch jetzt viel angewandt wird, damals durchführten. Es ist auch verständlich, daß die warm gepreßten Oele wegen ihrer anoxydierten und polymerisierten Bestandteile und infolge der Neutralisation in den Oelfabriken meist Schmierer lieferten, während dies von den selbst geschlagenen frischen Oelen nicht behauptet werden kann. Eine Zugabe von Zinkoxyd zu Oelen, um die freien Fettsäuren abzusättigen, wie es das D.R.P. Nr. 591767 von Franz Schmidt, Oberhausen empfiehlt, wird die besten neutralen Oele liefern. Für die Kunstmalerei haben solche Oele nicht immer Zweck, während für die Anstreicherei die gewollten gut verlaufenden Farben mit verhältnismäßig wenig Pigment meist damit erhalten werden. Das Reinigen durch Ausfrieren mit Schnee oder mit Salzwasser hilft hier wenig und bewirkt nur die Entfernung von Schleimstoffen, wobei aber Feuchtigkeit ins Oel kommt.

Die nächste Aufgabe wird nun sein, für jeden Farbstoff genau die geeignete S.-Z. zu ermitteln. Die Folge wird sein, daß unter diesen Bedingungen auch mit Leinöl plastische weiche Farben erzielt werden können, die keinen anstrichmäßigen Charakter liefern und so der Künstler wieder ohne Bedenken zur reinen Oelfarbe zurückkehren kann. Oelfarben, die also nur

⁵⁸ Farbenztg. 37, S.801

soviel Oel enthalten als die Entstehung der plastischen Zone erfordert, sind nicht nur am besten vermalbar, sondern verursachen nach dem Trocknen auch die beste Erhaltung der damit gemalten Bilder.

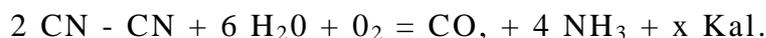
Zur Vollständigkeit sei erwähnt, daß auch ganz frisches Oel aus junger Satt oft auffällig kurze gute Pasten liefert. Der hohe Wassergehalt dieser Oele liefert dann beim Abreiben emulsionsartigen Zustand der Farbe und ruft dadurch diese Kürze hervor. Die Farbe ist dann aber Bindemittelmärmer und kann zu erhöhter Reißbildung und Zerstörung eines Bildes Anlaß geben. Seit längerer Zeit mischt und teigt man Bleiweiß zuerst mit Wasser an, um durch spätere Zugabe von Oel dieses wieder herauszutreiben. Geringe Mengen Wasser bleiben aber zurück und verleihen auf diese Weise der Farbe pastosen, kurzen, geschmeidigen Charakter.

2. Die Selbstentzündung von Pariserblau und anderen Farbstoffen mit trocknenden Oelen und Verbrennung unter anormalen Bedingungen.

Durch den Brand im Glaspalast in München ist wieder bekannt geworden, welche Folgen die Selbstentzündung fetter Oele in feiner Verteilung z. B. auf Wollappen haben kann. Dagegen ist noch selten von einem Fall der Entzündung von mit Oel abgeriebenen Farben berichtet worden. Im allgemeinen kann beim Abreiben oder innigen Mischen von Pigmentfarbstoffen mit ölhaltigem Bindemittel ein größerer Temperaturanstieg nicht beobachtet werden. Hingegen wurde bei gewissen Farbstoffen bei ungenügendem Mischen mit dem Oel eine so gewaltige Wärmetönung festgestellt, daß schließlich Selbstentzündung und Verbrennung des Farbstoffes und Bindemittels eintrat. Dies konnte besonders auffallend und häufig bei Pariserblau beobachtet werden. Mischt man 2 Kilo Pariserblau oberflächlich und ungenügend mit 1300 gr. rohem Leinöl (normale Kennzahlen) in einem Eisengefaß, so erhält man eine klumpige und brockige Masse. Ueberläßt man dies der Ruhe, so ist vorerst nichts zu bemerken. Nach 2 Stunden tritt dann plötzliche Reaktion ein. Die Temperatur steigt schnell auf 60° und 90°. Die Masse fängt an zu rauchen. Der Qualm wird immer stärker und erstickender und nach einer Stunde kommt die Masse an der Oberfläche zum Glimmen. Schließlich werden einzelne brockige Teile rotglühend und die ganze Masse verbrennt nach 3 Stunden zu einer braunen Substanz und Kohle. (Eisenoxyd Fe_2O_3 und Kohle). Aehnliche Erscheinungen wurden auch bei Kobaltblau, Chromoxydhydratgrün und Carbon Blau bemerkt. Versucht man, diesen Vorgang auch mit geringen Mengen durchzuführen, so reicht die sich entwickelnde Wärmebildung nicht aus, um die Masse zum Entzünden zu bringen. Die Wärme wird zu stark abgeleitet und nach einer anfänglichen Temperaturerhöhung von 15-20° über die Zimmertemperatur hört die Reaktion bald auf. Wärmt man dagegen die Masse etwas auf dem Wasserbade an, so tritt bald Entzündung ein. Noch besser läßt sich die Reaktion in Gang bringen, wenn man die Masse in ein weites Reagenzglas bringt, anwärmt und langsam Luft hindurchleitet. Bei Kobaltblau- Leinöl trat mit reinem Sauerstoff bei 140° explosionsartige Verbrennung ein. Auch bei anderen Sorten Cyaneisenblau, wie Miloriblu,

konnte dieser Vorgang gezeigt werden. Neben Leinölfarben wurden auch Mohnölfarbgemische, wenn auch langsamer, zum Verbrennen gebracht. Ein ähnlicher Vorgang tritt häufig bei der Blaulackherstellung ein. Hier wird Leinöl mit 10% Pariserblau schnell hoch erhitzt. Läßt man Luft hinzutreten, so entzündet sich das Gemisch sofort. Durch Entzug von Luft kann man die Verbrennung wieder verhüten. Die Vorgänge, die sich hier im Selbstentzünden abspielen, sind autoxydative Prozesse. Pariserblau ist als Oelfarbe ein Schnellrockner, d.h. es wirkt auf das Trocknen des Oeles katalytisch beschleunigend ein. Dabei oxydiert sich das Oel stark. Peroxyde werden sich bilden und Spaltungen derselben treten ein. Da die Autoxydation in sämtlichen Stufen exotherm verläuft, werden große Mengen Wärme aufgespeichert, wenn nicht für Wärmeabfuhr gesorgt ist. Der Umstand, daß die Entzündung nur bei großer Menge an Farbe sich von selbst vollzieht, bestätigt diese Ansicht. In das Farbgemisch ist genügend Luft mit eingeschlossen. Stellt man es sich als Meiler vor, mit geringer Luftzirkulation und großer Wärmespeicherung, so ist es leicht verständlich, daß die Entzündungstemperaturen der Oele (250°- 280°) und deren Abbauprodukte bald erreicht werden. Andere Farbstoffe, die diese Erscheinung ebenfalls zeigen, sind auch gute Trockner wie Kobaltblau und Chromoxydhydratgrün. Sie äußern also ebenfalls katalytische Wirkung auf das Oel. Wird dagegen Pariserblau mit der nötigen Menge Oel sofort innig vermischt, so tritt eine stärkere Wärmetönung nicht auf.

Auch später gehen in der abgeriebenen Farbe Oxydation und Reduktion nebeneinander her. Seit langem ist bekannt, daß Pariserblau in Oel und besonders in Mischungen mit Chromgelb sich entfärben kann, wobei Berlinerweiß entsteht. Sogar im Linoleum wurden von Felix Fritz⁵⁹ solche Verfärbungen beobachtet. Es werden auch hier leicht oxydable Bestandteile des Bindemittels reduzierend auf den Farbkörper wirken. Nach Aufstrich solcher Farben tritt dann an der Luft die ursprüngliche Farbtonung durch Oxydation des Berlinerweiß wieder ein. Welche chemischen Prozesse sich noch weiter während der Verbrennung von reinem Pariserblau abspielen, wurden von Erich Renkwitz⁶⁰ näher studiert. In der Technik ist in den letzten Jahren bekannt geworden, daß auch Pariserblau allein and besonders in Mischung mit Chromgelb sich bei zu starkem Reiben auf dem Kollergang (Initialwirkung) entzündet und unter starker Feuererscheinung verbrennt. Renkwitz stellt fest, daß Pariserblau bei 110° sein kolloidal absorbiertes Wasser abgibt und bei 135° anfängt sich unter Entwicklung von Cyandämpfen zu zersetzen. Bei 230° tritt dann Entzündung ein. Der Zerfall des Moleküls wird dadurch eingeleitet, daß durch Feuchtigkeitsabgabe auch Cyan unter Wärmeabspaltung zersetzt wird.



J. G. Gehant⁶¹ fand ähnliche Erscheinungen sowie, daß es beim unvollständigen Benetzen von Chromoxyd

⁵⁹ Chem. Rundschau, 27, 242 (1921)

⁶⁰ Farbenzeitung 28, 1066 (1923).

⁶¹ Paint Oil Chem. Rev. 96, 6, 9, 10 (1934).

oder Lampenruß zur Selbstentzündung des Materials kommen kann. Diese Angaben bestätigen die früher angegebenen Ergebnisse, die unabhängig davon gefunden wurden.

Zwischen dem Selbstentzünden und der überaus raschen Trockenwirkung des Pariserblaus besteht also ein gewisser Zusammenhang der in der katalytischen Wirkung seines komplizierten Molekülbaues begründet ist. Die anderen Farben, die ebenfalls Selbstentzündung hervorrufen, wie z. B. Kobaltblau lassen vermuten, daß hier die Oxydationsbeschleunigung allein auf den, auch bei Siccativen bekannten Kobaltgehalt zurückzuführen ist. Warum aber das Pariserblau zu den überaus schnell trocknenden Farben gehört, ist nach den früheren Ansichten über Trockenbeschleunigung durch Metallverbindungen bei Oelen schwer zu erklären. Schwarz⁶², erhielt aus einigen Oel- Cyan- Eisenfarben blaufärbte ätherische Auszüge was annehmen läßt, daß diese Blaue Oleosole bilden, die rasch imstande sind, in den Gelzustand überzugehen und so das Trocknen beschleunigen. Da aber von Schwarz nur sehr geringe Solbildung festgestellt werden konnte und solche auch nicht bei allen Sorten, so kann diese Erklärung des schnellen Trocknens nur zum Teil zutreffen.

Es ist weiter bekannt, daß das einfache Eisen-Ion den Trockenprozeß in keiner Weise zu beschleunigen vermag, sondern im Gegenteil als Antioxygen wirken kann. Es bleibt also zunächst nur die andere Komponente des Pariserblaus, der Ferrocyanokomplex übrig, der die Ursache sein kann. Weitere Versuche bestätigen dies. Bei Pariserblau kann auch wie bei Kobalt-oleaten zuerst ein starkes Oberflächentrocknen beobachtet werden, während das Durchtrocknen erst nach einigen Tagen eintritt. Es ist zu beachten, daß im Gegensatz die anderen eisenhaltigen Farben, wie Rotocker, Oxydgelbe, Gelbe Ocker mit Leinöl abgerieben, erst nach 48 Stunden anfangen zu trocknen. Pariserblau, Miloriblaufarbe und lösliche Berlinerblau sind mit Leinöl abgerieben dagegen schon nach 6 Stunden angetrocknet und nach 10 Stunden klebefrei trocken, Mohnöl verzögert die Trockenzeit nur um einige Stunden. Selbst Rizinusöl hält mit Pariserblau abgerieben den Trockenprozeß nur einige Tage auf. Auch das ähnlich zusammengesetzte Kupferferrocyanid (Florentiner Braun oder Van Dyckrot) trocknet im selben starken Grade wie das Pariserblau, während alle anderen kupferhaltigen Farben wesentlich langsamer trocknen. Eine etwas längere Trockenzeit benötigen nur die Zinkferrocyanidfarben, die aus wäßrigem Ferrocyankalium mit überschüssigem Zinkchlorid gefällt wurden. Aber auch hier scheint der Beweis vorzuliegen, daß der Ferrocyanokomplex die rasche Oxydation des Oeles bewirkt, da sonstige Zinkfarben wie z. B. Zinkweiß den Trockenvorgang direkt verzögern. Neben diesen Ferrocyanverbindungen wurde auch versucht festzustellen, inwieweit Ferricyanverbindungen die Oxydation des Oeles beschleunigen könnten. Es zeigte sich, daß die Verbindungen Ferricyanzink, Ferricyankupfer, Ferricyanblei, ebenfalls den Trockenprozeß beschleunigen, wenn auch nicht in so ausgeprägtem Grade, wie es bei den Ferrocyanfarben zutage tritt. Auch bei Ferrocyankalium und

⁶² Diss. München, 1932.

Ferricyankalium mit Leinöl abgerieben ist eine starke Förderung des Oxydationsvorganges zu bemerken. Nach 12 Stunden zieht ein Aufstrich davon an, nach 18 Stunden ist er klebefrei trocken und nach 30 Stunden kann er als vollkommen durchgetrocknet gelten. Mit Mohnöl abgerieben tritt eine Verschiebung des Trockenvorganges um 12 Stunden gegenüber Leinöl ein. Die freie Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ die aus Kaliumferrocyanid mit konz. Salzsäure hergestellt und zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt wurde, trocknet mit Leinöl abgerieben schon nach 60 Stunden klebefrei auf. Auch hier ist also noch eine geringe Trockenbeschleunigung festzustellen. Man kann somit auch ein Kation, d.h. den Komplex Ferrocyan als ausgezeichneten Katalysator für den Oeltrockenvorgang bezeichnen, während sonst diese Wirkung nur mit Metallanionen, wie Kobalt, Blei und Mangan erzielt wird. Es ist aber hieraus weiter noch zu erkennen, daß extraradikale Metaliionen in der komplexen Verbindung noch eine Rolle spielen. Nach den verschiedenen Trockenzeiten zu schließen, ist die Reihenfolge des Ferrocyan Komplexes in Verbindung mit den extraradikalen Metallen folgende: Eisen, Kupfer, Kalium, Natrium, Blei, Zink.

Diese siccativierende Wirkung des Pariserblaus, die in der Kunstmalerei wenig beliebt ist, benützt man auch in der Technik, um bei gewissen Schwarzsorten schnelles Trocknen durch einfaches Zumischen zu erzielen.

3. Untersuchungen alter Mohnöle.

Um die Brauchbarkeit fetter Oele festzustellen, ist es zweckmäßig nicht nur frisch gepreßte Oele zu untersuchen, sondern auch aus alten, lange gelagerten Oelen Schlüsse auf die Verwendungsfähigkeit für die Kunstmalerei zu ziehen. Bei alten Leinölen wurde von Utz und von Schmidinger (Diss. 1923) in der V. A. festgestellt, daß sie sich beim Stehen im zerstreuten Tageslicht im Laufe von 13 und mehr Jahren in der Viskosität kaum merklich geändert haben und daß nur eine geringe Verschiebung der Kennzahlen eingetreten war. Wibelitz (Diss. 1924) untersuchte erstmalig ältere Mohnöle und stellte augenscheinlich im Vergleich zu alten Leinölen viel größere Veränderungen fest. Er fand vor allem starke Säuerung, Steigung der Oxynsäurezahl und starken Abfall der Jodzahl. Mir stand ein noch älteres Mohnöl aus dem Jahre 1911 zur Verfügung, von dem einst die Jodzahl 137 bestimmt worden war. Nach 23 Jahren ist es nun honigartig dick und zähflüssig geworden, sowie von zahlreichen Kristallen durchsetzt. Ein scharfer Geruch macht sich ebenfalls bemerkbar. Sehr bemerkenswert ist, daß Hauten wie bei Leinölen oder wärmepolymerisierten Mohnölen nicht eingetreten ist. Die Kennzahlen dieses Oeles sind:

				cc
Säurezahl	86,5	Einwage 4,8658	verbr. 75,0	KOH
Verseifungszahl	250,0	“ 0,3128	“ 13,9	“
Jodzahl	69,11	“ 0,6075	“ 0,2644	Br
Oxynsäurezahl	63,4	“ 2,0555	“ 1,3008	Oxynsäuren
Molekulargewicht	670	„ 0,0296	„ 0,2362	Kampfer
				Em. 75

Jodzahl 133,7 Einwage 0,3761 0,3161 Br.

Durch die lange Einwirkung von Brom wurden also Bindungen innerhalb des Moleküls gesprengt, die die Verdickung hervorgerufen haben. Es ist nun die Frage, ob es sich bei dieser kalten Polymerisation um extramolekulare oder intramolekulare Polymerisation handelt. Da bei extramolekularer das Molekulargewicht steigen muß, wogegen hier Erniedrigung stattgefunden hat, so könnte nur intramolekulare Polymerisation in Betracht kommen. Versucht man die Zyklisierung nachzuweisen und ein Phtalsäurederivat ähnlich den Angaben von Dils und Adler (l.c.) und E. Rossmann (l.c.) zu bilden, so erhält man folgendes Resultat: Nach der Oxydation und Aromatisierung erhält man nach Entfernung des Aethers eine mit Kristallen durchsetzte Schmiere. Sie wurde mit derselben Menge Resorcin auf 210° drei Minuten lang erhitzt. Die entstehende braune Masse wurde in Natronlauge gelöst. Nach einem Tage trat stark gelbgrüne Fluoreszenz auf. Durch lang andauernde 24-jährige Lichtpolymerisation ist also dieselbe Wirkung unter Zyklisierung eingetreten, wie sie durch hohe Wärmepolymerisation in kurzer Zeit hervorgerufen werden kann. Die hohe Oxynsäurezahl, das Verschwinden der Tetrabromidzahl und das starke Sinken der Jodzahl zeigen an, daß hier Polymerisation und Oxynierung in derselben Richtung verliefen. Zusammen mit der starken Säuerung bestehen hierin die charakteristischen Veränderungen alter Mohnöle durch Lagern. Der Test, den F. Stechle (Farbe und Lack, 1934, S. 447) für geblasene, eingedickte Oele angibt, erfährt eine Beschränkung. Nicht nur die bei hoher Temperatur in Metallgefäßen geblasenen Oele sind je nach der Dauer des Vorganges mehr oder weniger löslich, sondern auch die durch langes Lagern in offenen Flaschen stark anoxydierten Oele zeigen diese Eigenschaft. Geblasene Oele trocknen schneller wie hitzopolymerisierte Standöle infolge der schon teilweise eingetretenen Linoxynbildung. Ein eingedicktes 20 Jahre altes Mohnöl trocknete dagegen überhaupt nicht mehr. Die Haltbarkeit und Lagerfähigkeit der geblasenen anoxydierten Oele wird nicht groß sein und bald die Eigenschaften zu lange gelagerter alter Oele annehmen.

Durch Auskochen mit Alkohol könnte eine Regenerierung älterer Oele erzielt werden. Es löst sich dann der anoxydierte Teil des Oeles fast vollkommen heraus und das so gereinigte Oel kann wieder als normal gelten, da es wieder wie frisches Oel trocknet. Bei 3 Monate altem Mohnöl löste sich 0,5-0,9 % in Alkohol und 0,5% bilden eine Emulsion. Das Verhältnis steigt aber schnell mit zunehmendem Alter, Das so herausgelöste Produkt trocknet äußerst schlecht.

Der in Petroläther lösliche Anteil des alten Mohnöles ist hellgelb, wenig dickflüssig und wird noch wenig verändertes Mohnöl darstellen, da er noch α -Tetrabromide liefert. Die Jodzahl wurde mit 123,5 bestimmt.

0,0514 Einwage 0,0400 Br

Der kristallisierte Anteil stellt Fettsäureglyceride dar, wie sie auch bei der hochdispersen Phase von Mohnölstandöl und im Destillat von der Mohnstandölarstellung gefunden werden. Aus Alkohol

umkristallisiert haben sie einen F. P. 62°.

Hieraus ergibt sich, daß das Mohnöl viel rascher und stärker altert als das Leinöl. Altes Mohnöl ist also für die Herstellung von Künstlerölfarben unbrauchbar. Außerdem ergibt sich hieraus, daß Mohnölfarben in den Tuben rascher altern als Leinölfarben, was nicht als Vorteil zu betrachten ist. Da man seine Anwendung vermeidet, so wird hieraus kein Nachteil entstehen.

4. Das Eindicken und Hartwerden von Tubenölfarben.

Eine beim Künstler wie beim Fabrikanten seit langem als unliebsam bekannte Erscheinung ist das Hart- und Zähwerden von Tubenölfarben das bei bestimmten Farbstoffen bei längerer Lagerzeit ab und zu auftritt. Die Farben verlieren ihre ursprüngliche Weichheit und Geschmeidigkeit, werden immer dicker und zäher, nehmen sämige Konsistenz an, oder werden unter Umständen steinhart. Schon A.W.Keim⁶³ berichtet davon und kennt das Hartwerden, besonders bei Zinnobern, Krapplack, Ultramarinen und Caput-Mortuum. Eine ähnliche Erscheinung ist auch in der Anstrichtechnik bei mehreren dieser Farbstoffe als Absetzen, d. h. Bildung fester zäher Bodensätze bekannt. Diese Änderung der Benetzungsbedingungen zwischen Pigment und Bindemittel ist von einer sehr verschiedenen Erhöhung der Plastizität begleitet und kann je nach Eigenschaft und Art in verschiedene Gruppen eingeteilt werden, was man am besten durch Aufschneiden der Tuben beurteilen kann. Man unterscheidet folgende Erscheinungen:

1. Hart werden durch Gelatinieren oder Sulzigwerden des Tubeninhaltes.
2. Zähwerden der Farben, das auf eine Alterung des Bindemittels zurückzuführen ist.
3. Zähwerden und allmählicher Übergang in den gallertartigen Zustand, bedingt durch den Gehalt an kolloiden Tonsubstanzen der Pigmente.
4. Bildung von Metallsalzen, wie es bei Mennige, Bleiweiß, basischem Bleisulfat, Zinkoxyd, komplexem Zinkchromat, besonders leicht mit Oelen von höherer Säurezahl bekannt ist.

Das Eindicken einseitig nur auf Seifenbildung zurückzuführen, wie M. H. Fischer und W. E.

Suer⁶⁴ behaupteten, erwies sich als Irrtum, der jetzt viel besprochen wird und sich auch im Laufe dieser Arbeit als solcher zeigt. Das Gelatinieren tritt öfters bei gewissen Krapplacksorten nach einiger Zeit auf. Die Masse wird eigenartig fest, biegsam und läßt sich dann leicht mit dem Messer schneiden. Diese Erscheinung ist also keine oberflächliche. Das Tubenmetall ist hier in keiner Weise korrodiert. Inmitten der Farbmasse bemerkt man zahlreiche Vakuolen, die mit etwas Oel benetzt sind. In den verschiedensten Dispersionsmitteln, wie Äther, Petroläther, Chloroform, Aceton, Benzol, Sangajol, quellen schon geringe Mengen dieser Paste zu einer homogenen Gallerte auf. Das Quellungsvermögen in

⁶³ A. Eibner, Malmaterialienkunde 1909.

⁶⁴ Kolloidtschr. 60, 71.

Äther ist so groß, daß die Aufnahme das 8-fache des Eigengewichtes ausmacht. Wir haben es hier also mit einem begrenzt quellbaren Körper zu tun, der ein gewisses Quellungsmaximum besitzt. Mit Äther läßt sich die Masse wegen dieses Quellungsvermögens nicht extrahieren. Nach dem Verdampfen des Äthers bleiben nur minimale Mengen von Oel zurück. Durch Auskochen mit Alkohol läßt sich das ölige Bindemittel dagegen sehr leicht gewinnen. Man kann also mit heißem Alkohol den Gelzustand reversibel in den ursprünglichen Sofzustand überführen. Gießt man vom heißen Alkohol, der das Bindemittel enthält ab, und trocknet den Farbstoff, so vermag letzterer in Äther nicht mehr zu quellen, sondern adsorbiert nurmehr geringe Mengen davon. Der vom Oel getrennte Farbstoff wurde wieder mit frischem Leinöl abgerieben. Es trat im Laufe von 3 Monaten kein Gelatinieren mehr ein, während er mit dem extrahierten Oel vermenget schon nach einem Monat sulzige Konsistenz wieder angenommen hatte. Die leichte Trennung durch das Lösungsmittel Alkohol beweist, daß es sich hier nicht um Seifenbildung oder fettsaure Tonerdeverbindungen handeln kann. Es müssen vielmehr kolloid-physikalische Verdickungsvorgänge sein, die aber durch chemische Änderungen des Bindemittels eingeleitet worden sind, denn dieses Oel ist in Alkohol löslich geworden und muß daher anoxydiert sein.

Das mit heißem Alkohol gewonnene Oel besitzt folgende Kennzahlen:

Säurezahl	107,7
Verseifungszahl	173,1
Acetylzahl	110
Jodzahl	168,6
Oxynsäurezahl	42
Molekulargewicht	300

Diese, vom frischen Leinöl stark abweichenden Kennzahlen zeigen in der Tat an, daß dieses Oel starke oxydative Veränderungen erfahren hat. Die hohe Säurezahl, Acetylzahl und Oxynsäurezahl kennzeichnen es als stark oxyniert. Es löst sich, wie erwähnt, leicht in heißem und sogar in kaltem Alkohol, während es in Petroläther nur zum Teil löslich ist. Nach einiger Zeit scheiden sich hieraus Kristalle aus mit dem Sch.P. von 60°, was auf verunreinigte Azelainsäure schließen läßt. Mit Alkohol-Kali verkocht erhält man eine dunkelbraune Seife, was ebenfalls anzeigt, daß das Oel stark oxyniert ist. Dieses Oel ist aber noch kein fertiges Linoxyn, sondern erst auf dem Wege dazu. Auf Glastafeln aufgestochen läuft es nach kurzer Zeit, wie bei den reinen Fettsäuren üblich, zusammen. Nach 3 Wochen war es noch stark klebend. klebefreies Trocknen trat nie ein. Man kann sich das starke Oxynieren in der Tube dadurch erklären, daß die trockenen Farbstoffteilchen in ihren Poren soviel Luft adsorbiert und eingeschlossen hatten, was beim Abreiben mit Oel nicht ganz vertrieben werden kann, da das Oel gewissermaßen die Farbteilchen sofort umhüllt. Beim mechanischen Prozeß des Anteigens mit Oel im Mischer und besonders beim Abfüllen in Tuben wird aber noch sehr viel Luft in die Farbe eingeschlossen. Daher können auch die Vakuolen rühren, die man in

der erhärteten Tubenmasse bemerkt. Da aber eine geringe Oxynierung des Bindemittels bei allen älteren Tubenfarben gefunden wurde, ohne daß sie ihre Plastizität wesentlich änderten, so muß das Alizarin in den Farblacken als Katalysator der Kolloidierung wirken und, so zu dieser Starke Oxynierung führen. Im Alizarinlack besitzen wir also einen Katalysator nicht für schnelles Trocknen, sondern für eine starke Oxynierung des Bindemittels, die zur Verpastung mit dem Farbstoff führte. Dies kann als künstliche Alterung bezeichnet werden, da dieser Oelextrakt sich aus den Kennzahlen als oxyniertes Oel erkennen läßt. Man könnte sich so auch das anormal starke Reißen des Krapplackes im Aufstrich erklären. Das Oel wird beim Trockenprozeß allmählich oxydiert. Die Farbmasse geht dabei aus dem Solzustand in den Gelzustand über und die nun mit dem Untergrund auftretenden Spannungserscheinungen zerreißen das Sol sehr leicht. Der Zustand maximaler Frühsprungbildung tritt bei Krapplacken bekanntlich schon ein, bevor die Trocknung und starker Stoffverlust stattgefunden haben. Kocht man den mit Alkohol extrahierten Farbstoff, wie auch die ursprünglich harte Masse längere Zeit mit dest. Wasser aus, so färbt sich dieses goldgelb und hinterläßt nach dem Eindampfen eine braune, fettige Masse. Das so erhaltene Produkt ist in Aether unlöslich, in Alkohol löslich und gibt eine goldgelbe Kaliseife, ist also ein Oxyn.

Es wurde auch versucht, das kolloide System, im Bombenrohr zu zerstören, ähnlich wie es im Kriege versucht wurde, wo man Linoxyn durch Benzol unter Druck quellen ließ. Die Masse wurde hier aber nur etwas dünnflüssiger; eine wesentliche Lösung trat nicht ein.

Als gerne gelatinierende Oelfarben wurden so auf Tonerde gefällte Lacke, wie Alizarinlacke, Eosinlacke und Purpurlacke gefunden. Dagegen konnte niemals bei grünen Lacken, Gelblacken (Kreuzbeerlacken) und anderen Teerfarblacken ein Gelatinieren beobachtet werden, auch nicht bei Pariserblauen, die doch starke Trockner sind.

Empirisch hat man gefunden, daß geringe Zusätze von Bienenwachs (1-2%) und von Standölen die Haltbarkeit der Oeltubenfarben erhöhen oder zumindest das Sulzigwerden verlangsamen. Die Wirkung kann darin begründet sein, daß diese Stoffe als Schutzkolloide wirken. Das in der Technik viel angewandte Aluminiumstearat auch den Künstlerfarben zuzusetzen, wird nicht ratsam sein. Wird es auch nur in geringen Mengen (1-2%) zugegeben, so kann es die Homogenität des Farbfilmes stören, mattierend wirken und später im Bilde schädliche Einflüsse zeigen. In neuer Zeit wurde festgestellt, daß gerade Stearinsäure eine ausgeprägte Verzögerungswirkung auf die Oxydation besonders am Anfang des Trockenprozesses ausübt. Eine Zugabe von dreibasischen Säuren, wie Bor- und Zitronensäure zu Emaillelacken, kann ein Eindicken verhindern, wie amerikanische Autoren jetzt feststellten (Paint Oil Chem. Rev. Bd. 95, Nr. 2280-98). Künstlerölfarben solche Stoffe zuzusetzen wird nicht ratsam sein, da diese neben der Zerstörung gewisser Farbstoffe sowohl dem Bindemittel wie Firnis wegen ihrer Wasserlöslichkeit und hydropischen Eigenschaften schaden können. Eine gut malfähige, weiche Künstlerölfarbe müssen wir uns als eine plastische

Masse vorstellen, in der der Farbkörper als disperse Phase verteilt ist⁶⁵. Es hängt also von dem Verteilungszustand dieser dispersen Phase ab, ob eine Künstlerölfarbe gut malfähig und körperhaft bleibt. Es tritt nun öfters, besonders nach längerer Lagerung eine Störung dieses Verteilungszustandes und eine Änderung der Benetzungsbedingungen zwischen Pigment und Oel ein, was bei einigen sogen. inerten Pigmenten, wie Chromgelb, Chromgrün, Zinnober, Englischrot und Ultramarin besonders beobachtet wurde. Als ganz unwahrscheinlich erscheint es, daß durch das lange Laufen der mit Oel vermengten Farbe zwischen den Walzen eine teilweise Zerstörung des Glycerinverbandes (Oelverseifung) stattfinden könnte. (Vgl. Doerner, Malmaterial, 4. Aufl. S. 116). Dies kann nicht zutreffen, da z.B. bei den vorliegenden zähen Farben die Walzen kaum eine Temperatur über 25° hatten und zudem wassergekühlt waren.

Bei verschiedenen Ultramarinsorten ist, wie schon erwähnt, das Eindicken besonders oft zu bemerken. Es könnte hier sowohl der kolloide Tonerdegehalt, wie auch eine faktorisierte Wirkung des Schwefels auf das Bindemittel die Ursache sein, wie ja auch in den Krapplacken das Alizarin eine gewisse Alterung hervorruft. Auffällig ist auch, daß reiner Zinnober, also Quecksilbersulfid nach längerer Lagerung, in Oel abgerieben, leicht zum Eindicken neigt. Das Zähwerden bei einer Sorte Caput- Mortuum, wobei aber das Tubenmetall stark korrodiert war, zeigt an, daß sich in der Farbe noch lösliche saure Bestandteile befunden haben. Das Verdicken bei Englischrot ist meist auf einen hohen Gipsgehalt der Farbe zurückzuführen. Bei reinen Eisenoxyden und solchen mit Blanc/fix verschnittenen tritt diese Erscheinung weniger auf.

Das Zähwerden und Verdicken bei Ocker und verschnittenem Chromgelb, wie überhaupt bei Farben mit kolloiden Tonsubstanzen kann chemisch nicht allein erklärt werden. Es kann sich hier vielmehr um Ausflockungsvorgänge zwischen Pigment und Bestandteilen des Dispersionsmittels handeln, die eine Aufhebung der Schutzkolloidwirkung für das Oel zur Folge haben. (C. Arsen, Journ. Ind. u. Engl. Chem. 18, 157, 1926). Untersucht man derartige zähgewordene Farben, so läßt sich das Bindemittel leicht mit Aether vom Farbstoff trennen. Auch die Kennzahlen dieser extrahierten Oele hatten sich dabei sehr wenig verändert. Bei Leinölfarben wurden Jodzahlen von 172 und 180, Säurezahlen von 6-8 und Oxynsäurezahlen von nur 6-10 erhalten. Dieses Oel ist also nur schwach oxyniert. Nur ein kleiner Teil davon kann also in den kolloiden Zustand übergegangen sein.

In der Technik wurde nun gefunden, daß gerade sog. überpolymerisierte Lackfarben, d.h. solche an kolloiden Bestandteilen reiche, sehr gerne zum lästigen Absetzen und Bildung fester, zäher Bodensätze neigen. R. Linz behauptet, daß dabei nicht die Säurezahl des Bindemittels, die auch in unserem Falle nicht sehr hoch war, sondern die Säurezahlen des kolloiden Bestandteiles ein Maß für das Eindicken liefern.

⁶⁵ A. Eibner, Ueber Oelfarbe S. 240 S. 240/244.

Becker (Farbenchemiker 1933, Heft 1 und 2) macht sich diese Tatsachen zunutze und nimmt an, daß das kolloid gewordene Oel wie alle kolloiden Teilchen elektrisch geladen ist und, wie ferner Scheiber annimmt, positiv. Nimmt man ferner an, die Pigmentteilchen seien negativ geladen, so wird man folgende Schlüsse ziehen müssen: Pigmentteilchen und das kolloide Oel werden sich infolge der elektrostatischen Anziehung gegenseitig adsorbieren, ausflocken, zusammenballen und so das Zähwerden hervorrufen. Bei nichtoxydiertem frischen Leinöl, das noch keine kolloiden Eigenscharten besitzt, also eine echte Lösung von Triglyzeriden darstellt, wird eine positive Ladung auf die gleichnamige der Pigmentteilchen abstoßend wirken. Die Frage nach dem Zustandekommen der elektrischen Ladung kann dahin beantwortet werden, daß die positive Ladung der dispersen Lackfarbe durch Reibungsaufladung infolge der Brown'schen Bewegung bewirkt wird. Die Ladung der Pigmentteilchen kann durch Aufnahme der Anionen aus der Elektrolytlösung beim Fällen oder durch Aufladen beim Anreiben der Farbe auf der Walze zustande kommen.

In das Gebiet des Eindickens und Zähwerdens fällt auch das Kriesligwerden, das bei unachtsamer Fabrikation von Farben öfters in Erscheinung tritt. Meist ist dabei ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt der Farben oder auch lokale Seifenbildung die Ursache. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Eindicken nach den gefundenen Ergebnissen, abgesehen vom Krapplackeindicken und von der hier nicht weiter untersuchten Bleiseifenbildung meist nur physikalisch erklärt werden kann. Maßgebend dabei kann die Oberflächenaktivität, Solvationsfähigkeit und elektrische Ladung der Farbteilchen sein. Dies kann besonders auch nach den Befunden bei tonhaltigen Farben wie Ocker behauptet werden. Das Sulzigwerden von Krapplack hingegen beruht nicht auf rein physikalischen Vorgängen, sondern wird durch die chemischen Vorgänge der beschleunigten Oxynierung des Bindemittels eingeleitet und vollendet.

Maltechnische Versuche zur Frage der Verbesserung von Mohnölfarben.

Die mit α -Linolsäure aus Mohnöl angestellten Versuche haben ergeben, daß diese Säure ein weniger energetisches Trockenprinzip aufweist, wie die α -Linolensäure in den Leinölen. Die gewerblichen und maltechnischen Folgen sind daraus klar ersichtlich. Mohn- und Sonnenblumenöl können nach der Verfilmung im Dunkeln nicht so rasch gilben wie junge Leinölfilme unter den gleichen Verwendungsbedingungen. Andererseits können Mohn- und Sonnenblumenöle nicht so rasch trocknen als Leinöle. Dies wird in der Kunstmalerei nicht als Nachteil empfunden. In der Anstreicherei wäre dieses langsamere Trocknen dagegen als fehlerhaft zu bezeichnen. Es ist ferner ein Nachteil, daß Mohn- und Sonnenblumenölfilme weicher sind als Leinölfilme. Inwieweit dies auch für die Künstlerölfarben ein Nachteil sein kann, wurde schon angedeutet. Groß ist er keinesfalls, dagegen wies schon Eibner nach, daß Mohnölfarbenanstriche noch nach 17 Jahren an

Terpentinöl Farbe abgaben, Leinölfarben dagegen nicht. Es wurde nun versucht, die nachteiligen Eigenschaften des Mohnöls zu beheben, ohne ihm seine Vorteile zu nehmen, um es für die Kunstmalerei geeigneter zu machen. Vor allem wurde versucht, durch Zumischung anderer Stoffe wie Wachs, Mastix und Standöle einen Ausgleich zu schaffen. Die Zugabe von Siccativen und Balsamen zum Mohnöl wurde wegen des bekannten Gilberts und Eintreten der Frühsprungerscheinung nicht weiter betrieben. Durch die zum Teil ölfremden Stoffe, die man kalt wie warm dem Mohnöl beimischen kann, wird die Trockengeschwindigkeit wesentlich beeinflusst. Mit 2% Wachs das zur Hebung der Lagerbeständigkeit den Tubenölfarben vielfach beigegeben wird, tritt schon beim Mohnöl eine merkliche Verzögerung des Trockenvorgangs gegenüber dem reinen Leinöl ein. Bei schlecht trocknenden Farben, wie Krapplackmohnöl dauert die Trockenzeit dann 5-6 Wochen und bei verhältnismäßig schnell trocknenden Farben wie Ultramarin, 2 Wochen. Beim Abreiben der. Farben ist dann etwas mehr Bindemittel erforderlich. Geringe Erhöhung in der Frühsprungbildung konnte ebenfalls festgestellt werden. Bei mehr als 2% Wachszugabe, wie es in früheren Jahren üblich war, bildet der Film ein optisch trübes Medium, wirkt stark mattierend und trocknet noch schlechter. Auch die Härte eines solchen Filmes wird noch weiter stark beeinträchtigt und da man dann zum Abreiben bis zu 10% mehr an Bindemittel braucht gegenüber der Verwendung von reinem Öl, wird die Frühsprungbildung stark gefördert. Allgemein kommt man zu dem Ergebnis, daß man wohl Leinölfarben 2% Wachs zusetzen darf, wodurch sie besseren pastösen Charakter bekommen, ihre Glätte verlieren und haltbarer in der Tube werden. Die Härte und ihr gutes Durchtrocknen büßt eine Leinölfarbe dabei nicht wesentlich ein und ein Maler konnte behaupten, daß dadurch der Duft und die Helligkeit noch erhöht würden. Bei Mohnölfarben ist es dagegen besser, Wachs nicht zuzugeben, da es zur Erzielung des pastösen Charakters nicht unbedingt erforderlich ist und beim Abreiben mit einem Öl von der richtigen S-Z. über den kritischen Punkt eine gute Lagerfähigkeit und Erhaltung der plastischen Eigenschaft so wie so eintritt. Es ist noch hervorzuheben, daß bei Bleiweiß ein Zusatz von gebleichtem Wachs von 2-5% weniger starkes Gilbert eintritt, wenn auch die Schicht dann etwas weicher durchgetrocknet ist.

Harze, besonders Weichharze, dem öligen Bindemittel für Künstlerfarben zuzusetzen, fand häufig statt und wurde nach Mayerns Berichten besonders von den niederländischen Malern wie Rubens geübt. Die damit abgeriebenen Farben besitzen erhöhte Transparenz und sind nach dem Auftrocknen leuchtender und klarer als reine Ölfarben. Auch hier wird die Trockengeschwindigkeit etwas erhöht, wenn nicht Terpentin zum Lösen mitverwendet wurde. Demzufolge liefern die Farben eine erhöhte Sauerstoffaufnahmekurve als reine Ölfarben, wie Eibner⁶⁶ schon bei Copalkollophonium gezeigt hat. Die Aufstriche ohne Pigment fangen bald an wieder stark zu kleben und sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Es ist aber klar, daß Bilder, die mit

⁶⁶ Über fette Öele, S.258.

Mohnölfarben gemalt würden, weichmachende Zusätze weniger gut vertragen als mit Leinöl hergestellte. Das „Durchschlagen“ tritt hier bei Mohnölfarben stärker auf als bei Leinölfarben, wie Versuchstafeln in der V. A. aus dem Jahre 1914 eindeutig beweisen. Auch das Durchwachsen des Grundes und der Auftritt der sog. Pentimenti zeigt sich bei Mohnölfarben stärker als bei Leinölfarben. Auch bei Harzfarben mit Caput Mortuum, Kassler Braun, Umbra und selbst Terra di Siena und einige Sorten Ocker konnte bei vielen Ueberstrichen, wie besonders mit Krapplack, Grünerde und Weiß, deutliches Durchschlagen auf 20 Jahre alten Versuchstafel festgestellt werden. Mit reinen Oelfarben verschiedener Firmen und besonders mit reinen Leinölfarben konnten ähnliche Erscheinungen in solchem Grade nicht beobachtet werden. Man hat diese Nachteile bisher noch zu wenig beachtet, weil es im Handel keine reinen Mohnölfarben gibt, andererseits es an den nötigen Vergleichstafeln fehlte. Eingedicktes Mohnöl (Standöl) wie Rubens eingedicktes Leinöl und Nußöl verwandte, in Verbindung mit Harz und Terpentinöl führt zu besseren Resultaten und das Gilben und Wiedererweichen wird etwas vermieden. Andere Harze als diese wenig gilbenden Weichharze, wie z.B. Bernsteinlacke zu verwenden ist nicht ratsam, da diese Bilder in kurzer Zeit verbräunen und dadurch unansehnlich werden. Die Verwendung von Standölen und besonders die daraus hergestellte n. d. Phase nach Eibner und Miller⁶⁷ stellen eine wesentliche Verbesserung der gewerblichen Anstrichtechnik dar. Eine Verbesserung des Mohnöls durch Ueberführung in Standöle und die Verwendung zu Künstlerölfarben stößt aber auf verschiedene Schwierigkeiten. Die Mohnstandöle besitzen zwar die guten Eigenschaften des Nichtgilbens und Langsamtrocknens, verleihen aber den Farben emailleartigen Verlauf, kleben stark und sind in größeren Mengen mitverwendet wegen der äußerst schwierigen Vermaalbarkeit und feiner Modellierung für die Kunstmalerei ungeeignet. Nur in geringen Mengen bis zu 5-10% in Mohnöl kann Mohnstandöl den Krapplacken und anderen Lackfarben zugesetzt werden, wobei diese körperhafter werden. Damit wird die Gefahr der Frühsprungbildung etwas herabgesetzt ohne sie ganz zu beseitigen. Zinkweiß, Chromgelb und andere Mineralfarben verlieren selbst bei diesen geringen Zusätzen ihren pastösen Charakter, was zwar durch Mitverwendung von 2% Wachs und 5% Terpentin z.T. beseitigt werden kann. Die Farben trocknen aber dann sehr schnell und hängen an der Oberfläche.

Es ist also bis heute unmöglich, Mohnöl durch Zugabe anderer Stoffe entscheidend zu verbessern, andererseits aber auch, dem Leinöl das lästige Gilben im Filme zu nehmen. Es wäre also ein neues Farbenbindemittel nötig, das einen Trockenvorgang aufweist, der das Gilben, Schwinden, Runzeln, Reißen und Widererweichung der Farbfilme unmöglich macht. Ein Oelbild muß also auch nach sorgsamster Herstellung nach .gewisser Zeit einem teilweisen Verfall preisgegeben bleiben. Eine durchgreifende Verbesserung der Oelmalerei überhaupt kann auf diese Art nicht gefunden werden. Die durch Ruhrmann wieder gefundene Eycktechnik und die durch Schmid neu erstandene Enkaustik hingegen weisen

⁶⁷ M. Miller, Diss. München, T.H. 1929.

neue Wege, wie Malereien dauerhaft ausgeführt werden können.

Zum Einfluß nicht hart trocknender Oelfarben- grundierungen auf die Haltbarkeit der darauf gesetzten Mohn- und Sonnenblumen-Oelfarben.

In der Einleitung wurde schon erwähnt, daß E. Täuber und A. Eibner die Bilderkunde dadurch bereicherten, daß sie die Unterschiede in der Sprung- und Reißbildung der Oelfarbe herausarbeiteten. Es ergab sich eine volle Überlegenheit der Leinölfarben gegenüber den Mohnölfarben. In Folgendem wurde nun versucht, ob ein anderes mohnöartiges Öl, das Sonnenblumenöl gegenüber dem Mohnöl bessere oder schlechtere Eigenschaften aufweist und wie sich diese Unterschiede auf katalysierenden Grundierungen auswirken.

Mohn-, und Sonnenblumenöl- Bleiweißgrund. Da Bleiweiß wegen seines starken Gelbens mit Leinöl abgerieben, zur Grundierherstellung nicht gerne verwendet wird, wurde die Art der Frühsprungbildung bei wenig gelbenden Ölen wie Sonnenbl. Öl und Mohnöl festzustellen versucht. Auf Grundierungen mit beiden Ölen reißt Krapplack schon während des Trocknens. Die Frühsprungbildung beginnt auf Mohn- Bleiweiß mit Mohn-Krapplack nach 6 Tagen. Bei Sonnenbl. Bleiweiß mit Sonnenbl. Krappl. nach 8 Tagen. Es zeigt sich nun, daß die Risse und bekannten Bleiweißgittersprünge bei Sonnenbl. Öl- Grundierungen größer sind und nach 4-5 Wochen eine Breite von 2-3 mm erlangen. Bei dicker Schicht ist dieser Zustand noch besser wahrnehmbar als in dünner Farblage. Hingegen sind die Sonnenbl. Krapplacküberstriche auf Mohnölbleiweiß und Sonnenbl. Bleiweißgrund nicht so stark gerissen und haben anderes Aussehen als Mohn- Krapplacküberstriche. Die Sonnenbl. Aufstriche haben ein samtartiges, kroidiges Aussehen. Allgemein läßt sich hier sagen, daß Bleiweißgründe auch mit diesen wenig gelbenden Ölen für die Kunstmalerei wegen geringerer Härte und besonders wegen Förderung der Frühsprungbildung nicht geeignet sind.

Mennige- Mohnöl- und Sonnenblumenölgrund. Klebefrei antrocknende Mohnöl- Mennigeaufstriche sind als starke Förderer der Reißbildung bekannt und stellen somit die gefährlichste Art von Grundierungen dar. In der Kunstmalerei wird Mennigegrund deshalb nicht verwendet und hat hier nur theoretisches Interesse. Die Ursache dieses Verhaltens kann nach Eibner⁶⁸ eine rein mechanische sein und in der verschiedenen Bewegung zwischen Grundanstrich und Überstrich während des Trockenvorganges begründet sein, oder eine chemische, durch starke Beschleunigung des Schwundvermögens des Mohnöls. In neuerer Zeit bestätigte diese Ansicht auch Lobry de Bruyn⁶⁹, daß durch Sauerstoff aus der Luft der Mennigegrund überschnelle Alterung und Zusammenziehung des Deckanstriches veranlasse. Da nun zwischen den Eigenschaften von Mohn- und Sonnenbl. Öl kein großer Unterschied besteht, konnte auch keine merkliche Verschiedenheit in der durch sie verursachten Reiß- und Sprungbildung wahrgenommen werden. Die

⁶⁸ A. Eibner, Über fette Öle, S.406

⁶⁹ Verhronik 6, 213-214, 1933.

Sprung- bildung setzte bei Mohnölkraplack nach 4 Tagen und bei Sonnenbl. Krapplack nach 5 Tagen ein. Die letzteren Aufstriche hatten in der Mitte charakteristische matte kreidige Stellen.

Zinkweißgrundierungen. Es wurde Handelszinkweiß G.S. verwendet und damit folgende Resultate erzielt. Die Sprungbildung trat erst nach 14 Tagen ein. Die Krapplackschicht war in dicker Lage nach 3 Monaten noch nicht durchgetrocknet. Zwischen Sonnenbl.- und Mohnölgrund. ist hier kein großer Unterschied wahrzunehmen. Mohnölkraplack hingegen als Überstrich hatte auf beiden Gründen aber stärkere Sprünge und Risse besonders in dicker Schicht aufzuweisen als Sonnenbl.- Oel- Krapplack.

Lithopone-Grundierung. Als Lithopone wurde Rotsiegel verwendet. Es zeigte sich, daß auf Mohnöllithopone Krapplack- Mohnöl auch in dicker Schicht nach 60 Tagen noch keinerlei Sprungbildung aufgetreten war. Auch Kobaltblauüberstriche zeigten nach dieser Zeit keine Rißbildung. Dagegen waren auf Lithopone- Sonnenbl.- Oelgrund mit Mohnölkraplack und Sonnenbl.- Krapplack feine Haarrisse aufgetreten, die über die ganze Bildfläche verteilt waren. Mohnöllithopone ist somit ein ungefährlicher Grund und begünstigt nicht die Frühsprungbildung. Allgemein läßt sich sagen, daß Mohnölkraplack in kürzerer Zeit trocknet als Sonnenbl.-Krapplack, was in dicker Schicht besonders hervortritt. Mohnölkraplacküberstriche zeigen größere Risse auf den verschiedensten Untergründen und waren gut durchgetrocknet. Bei Sonnenbl.- Krapplack war zwar die Sprungbildung nicht so groß, aber die Auftrocknung hatte mattes kreidiges Aussehen. In auffälliger Weise konnte festgestellt werden, daß die Riß- und Sprungbildung bei Sonnenbl.- Oelgrundierungen jeweils größer ist, als bei Mohnölgrundierungen, was sich besonders bei Bleiweiß und Lithopone zeigte.

Standölgrundierungen. Zwischen Standölgrundierungen von Mohn- und Sonnenbl. Oel konnte kein wesentlicher unterschied festgestellt werden. Die Überstriche mit Krapplack verhielten sich auf Malgründen von beiden Oelen ganz gleich. Nach 1 Tage wurden die Überstriche matt und nach einem Monat zeigten sich kleine, bis auf den Malgrund gehende Haarrisse, die borkenartig über die ganze Fläche verteilt sind. Zinkweißstandöl, wie Bleiweißstandölgründe rufen dies in derselben Zeit hervor. Standölkrapplecke hingegen auf Standölgrundierungen trocknen mit Glanz auf. Es ist dabei keine Riß- und Sprungbildung aufgetreten. Allgemein wurde beobachtet, daß Mohnölfarben auf fettem Grunde und besonders auf Standölgründen ihr Bindemittel vollständig verlieren können und pastellartigen Charakter annehmen. Dies tritt besonders bei mit Blanc fix und anderen Füllstoffen verschnittenen Pigmentfarbstoffen ein, wie z.B. mit Hansagelb 10%ig und mit Brillantgrün 5%ig auf Kaolin gefällt. Das Bindemittel ist in den Untergrund hineindiffundiert. Der Untergrund ist deshalb etwas gequollen und der Farbstoff sitzt, ohne sich mit dem Untergrund verbunden zu haben, lose obenauf. Durch starkes Klopfen und Reiben mit dem Tuch läßt es sich leicht ohne Verletzen des Untergrundes entfernen. Auch bei anderen, stark tonhaltigen Farben, die mit Mohnöl abgerieben sind, ist dies zu bemerken, wenn auch nicht in so starkem Maße. Leinölfarben haften hingegen fest

auf dem fetten Malgrund und sind fest und hart durchgetrocknet. Es läßt sich daraus folgern, daß die mit viel Füllstoff versetzten lichtstarken Teerfarbstoffe, die jetzt in der Kunstmalerei Eingang gefunden haben, nicht mit Mohnöl abgerieben werden dürfen. Diese fein dispersen Farbstoffe neigen ohnehin zur kolloiden Oellöslichkeit und bewirken erhöhte Sprung- und Reißbildung. Dies kann aber beseitigt werden durch Verwendung von Leinöl als Bindemittel und Mitverwendung von grobdisperssem Substrat- Spat.

Die Ultramarinkrankheit.

Eine Veränderung des bekannten dunkelblauen Ultramarins in Oel als Bindemittel beim Trocknen ist seit langem in der Kunstmalerei beobachtet worden. Man nennt diese Erscheinung allgemein die „Ultramarinkrankheit“. Es ist aber zu unterscheiden, daß die Ultramarinkrankheit bei Bildern früherer Jahrhunderte zum großen Teil auf Auswitterung mineralischer Bestandteile zurückzuführen ist. Bei der damaligen Herstellung aus Lasurstein konnten die Begleitstoffe nicht vollkommen entfernt werden, was solche Erscheinungen zur Folge hat. Durch Abreiben der Auswitterungsprodukte und neues Firnissen konnte der frühere Ton ungeschädigt meist wieder erhalten werden. Nach de Wild⁷⁰ kann von einer einheitlichen Zersetzung des Ultramarins hierbei nicht die Rede sein. In Bildern von Jan Steen „Die Brauerei“ und Gerhardt Don „Die junge Mutter“ sind blaue Partikelchen ohne Ausnahme in den kranken Stellen namentlich an den Rändern der Risse zu sehen. Die Veränderung mit künstlichem synthetischen Ultramarin, das seit 100 Jahren ausschließlich im Gebrauche ist, drückt sich nicht durch Verwitterungs-erscheinungen der Tonerde aus, sondern vor allem durch starkes Aufhellen der Farbschichten. Vielfach ist auch ein Blindwerden dieser Stellen auf den Bildern zu sehen. Pettenkofer⁷¹ kannte diese Erscheinung des Aufhellens, das nach längerer Zeit auftritt, genau und glaubte es in erster Linie auf Zerstörung des Bindemittels zurückführen zu können. Da Ultramarin sehr säureempfindlich ist, nahm man auch an, daß die beim Trockenprozeß entstehenden freien Fett- und Harzsäuren den Farbstoff zerstören könnten⁷². Ferner könnte auch die Ursache sein, daß Ultramarin, wie alle Tone, Wasser auf seiner Oberfläche stark kondensiert und so allmählich das Bindemittel optisch gestört wird⁷³. Die Ansicht Doerners, daß die Ursache Verwitterung sei, kann bei den heutigen Ultramarinen nicht aufrecht erhalten bleiben, wie auch die von Rohland, wonach Oberflächenzersetzung durch Hydrolyse in Frage kommt. In keinem Fall handelt es sich um einen Bleichprozeß des Ultramarins, da dieses sehr wenig lichtempfindlich ist, und die optische Aufhellung sich immer im diffusen Licht zeigt. Es wurde auch in

⁷⁰ De Wild, Naturwissenschaftl. Gemäldeuntersuchung, Heller 1931.

⁷¹ Pettenkofer, Über Oelfarben und Konservierung der gemäldegalerien, durch das Regenerationsverfahren, Braunschweig 1870.

⁷² Deutsches Farbenbuch, II. Teil.

⁷³ Eibner, Malmaterialienkunde 1909.

Betracht gezogen, inwieweit die Änderung des Brechungskoeffizienten der trocknenden Oele bei Ultramarinfarben eine Rolle spielen kann.

Vor allem war zu untersuchen, ob bei der sog. Ultramarinkrankheit das Bindemittel zerstört wird, oder der Farbstoff. Eibner nimmt deshalb eine heilbare und eine unheilbare Ultramarinkrankheit an. Nach dem Pettenkofer'schen Regenerationsverfahren gelingt es, durch Quellenlassen der die Ultramarinkrankheit zeigenden Bildstellen in Alkohol und nachherigem öfteren Einreiben mit Copai-vabalsam die ursprüngliche tiefe Tönung wieder zu erlangen. Um eine Zerstörung des Farbstoffes Ultramarin als solchen kann es sich also hierbei nicht handeln. Dies ist also die heilbare Ultramarinkrankheit. Im Gegensatz hierzu ist bekannt, daß schweflige Säure, die in der Luft, besonders im Winter enthalten sein kann, Hausmalereien mit Ultramarin mit der Zeit vollkommen zerstört hat. Hier hat man es mit der unheilbaren Ultramarinkrankheit zu tun. Dieser Fall wird sich aber nicht verallgemeinern lassen und für Galerien und Museen niemals zutreffen, wie van der Sleen⁷⁴ in allen Fällen anzunehmen glaubt. Er begründet seine Ansicht auf Versuche mit ziemlich konz. schwefliger Säure unter Bedingungen, die in Wirklichkeit nie auftreten können.

Es wurde nun versucht, im Kunstversuch in kürzester Zeit die Erscheinung des Aufhellens, wie es bei der heilbaren Ultramarinkrankheit bekannt ist, nachzumachen. Eibner (Über fette Oele S. 387) beobachtete, daß auch Kobaltblau- Mohnölüberstriche auf Mohnöl- Mennige- Grund sehr deutlich aufgehellt waren. Dies wurde nun auch auf Ultramarinaufstriche zu übertragen versucht. Nimmt man einen 3-4 Tage alten Mohnöl- Mennige- Grund und überstreicht diesen mit Ultramarin, das mit Mohnöl abgerieben wurde, so wird der Aufstrich schon nach 3 Tagen matt. Nach dem 4. und 5. Tage tritt Fleckigwerden ein und das Aufhellen wird immer deutlicher, bis am ca. 10. Tage die ganze Fläche hellblau geworden ist. Optisch gesprochen ist das Tiefenlicht der Oelfarbe vollkommen verschwunden und wir haben es nur mit einem Oberflächenlicht zu tun, das einem Ultramarin-Leimaufstrich gleichkommt. Die Aufhellung ist aber nicht nur auf der Oberfläche wahrzunehmen, sondern setzt sich durch die ganze Farbschicht hindurch fort. Die Dicke der Ultramarinfarbschicht spielt hierbei keine wesentliche Rolle. Bei dünner Farbschicht tritt die Erscheinung eher ein, als bei dick aufgetragener Farblage. Eine mit Bindemittel übersättigte Farbe zeigt die Erscheinung etwas später als eine Farbe, die mit Oel nur bis zum Eintritt des kritischen Punktes abgerieben wurde. Wachs- und Harzzusätze zum Mohnöl halten die Erscheinung nicht auf. Ersteres bewirkt eine Verzögerung und letzteres veranlagt, daß der Aufstrich fleckig bleibt. Diese Aufhellung zeigt sich auch auf 3-4 Tage altem halbfettem Mennige- Grund bei Ultramarinsonnenblumenöl nach 10 Tagen, bei Ultramarin- Leinöl nach 30 Tagen. Bei den Leinölaufstrichen schreitet die Aufhellung aber sehr langsam vorwärts und nur in den sehr dünn aufgetragenen Schichten. Aber nicht allein auf

⁷⁴ van der Sleen, Quelques recherches à propos du nettoyage des tableaux de Frans Hals à Haarlem, pag. 36.

Mohnöl- Mennige Grund wurden Aufhellungen erzielt, sondern auch Mohnöl- Bleiweiß- Grund veranlaßt nach 14 Tagen mit Ultramarin- Mohnöl die bekannte optische Aufhellung. Das Alter und die Beschaffenheit des Untergrundes üben wesentlichen Einfluß aus. Die stärkste Aufhellung zeigen Ueberstriche auf 36 und 48 Stunden alten, vollkommen trockenen, klebefreiem Mohnöl- Mennige- Grund. Ein sofortiger Ueberstrich, sowie einer nach 4 Stunden hergestellter, sind nicht so aufgehellt und waren nach 6 Monaten teilweise noch fleckig. Die Versuche wurden auch auf fettem Mohnöl- Mennige- Standölgrund und auf magerem Mohnöl- Mennige- Grund ausgedehnt und dabei folgendes Ergebnis erhalten: (s. Kurve n. Bild 2). Auf Mohn- standölgrund tritt die Aufhellung stellenweise schon am 2. Tage ein und die aufgetragene Farbschicht ist dann schon ziemlich trocken. Die Aufhellung schreitet schnell fort und am 3. Tage ist die ganze Fläche hellblau. Dieser Zustand tritt bei steigender Gewichtskurve ein, wobei die Farbmasse noch drei weitere Tage nach der vollkommnen Aufhellung wenig an Gewicht zunimmt. Bei magerem Grund geht die Erscheinung viel langsamer vor sich. Am 2. Tag wird die Farbschicht matt und bekommt zahlreiche feine Haarrisse. Am 6. Tag erst ist die Aufhellung soweit vorgeschritten, daß die Steifen mehr an Fläche ausmachen als die dunkel gebliebenen Flächen. Selbst nach 20 Tagen ist die Aufhellung noch nicht so weit fortgeschritten als bei fettem Grund, am 2. Tage und der Farbton ist noch nicht so hell. Auch auf geschliffenem Grunde wurden dieselben Beobachtungen gemacht. Die Aufhellung braucht auch hier längere Zeit und ist nicht so vollständig. Es geht also daraus hervor, daß bei dem optischen Effekt der Aufhellung der Grundanstrich eine wesentliche Rolle spielt. Mohnöl- Mennige Grund und besonders Mennigestandöl beschleunigen den Prozeß sehr und wirken direkt als Katalysatoren. Ob sich die scheinbare Oelarmut des hell gewordenen Ueberstriches durch Absaugen und Adsorption seines Bindemittels durch den Grundanstrich erklären läßt, kann bei Standölgrund sehr leicht zutreffen. Bei gewöhnlich dunkeltrocknendem Mennige Grund, wo die Erscheinung des Aufhellens erst nach vollkommener Trocknung des Ueberstriches eintritt, wird dies nicht angenommen werden können, da diese Ueberstriche normal hart aufgetrocknet sind und nicht kreidiges Aussehen haben. Ein Versuch eines Aufstriches auf stark saugendem Filtrierpapier zeigte ebenfalls keine Aufhellung beim Trocknen. Die weitere Annahme, es als Folge zu starken Bindemittelverlustes beim Trocknen zu erklären, kommt in diesem Falle weniger in Betracht, da die aufgestellte Kurve erst nach 3-4 Monaten negativ wird.

Im Schnellversuch auf klebefrei trockenem Mohnöl-Mennigegrund wurden folgende Resultate erzielt:

Farbstoff	Bindemittel	Aufhellung
Ultramarin	Leinöl	fängt an nach 1 Monat in dünner Schicht.
“	Mohnöl	nach 10 Tagen ganze Fläche hell.
“	Sonn.bl.öl	nach 14 Tagen “ “
“	Standöl	keine Veränderung
“	Mohnöl + 10% Standöl	in dünner Lage nach 8 Tagen
“	Leinölstand-ölfirnis	keine Tonveränderung/ aber
“	Sonnenbl.- Oel S-Z. 30	Runzln
“	Mohnölfett-säure	nach 1 Tag die ganze Fläche hell
“	Mohnöl mit 1% Emulphor	in dünner Schicht nach 3 Std. hell
“	Linolsäure	keine Veränderung in dünner Schicht nach 10 Min. hell; der Untergrund wurde dabei stark aufgeweicht.
Ultramarin Violett	Mohnöl	nach 14 Tagen ganze Fläche hell
Ultramarin Grün	Mohnöl	nach 3 Wochen ganze Fläche hell

Mißt man die Aufhellung mit dem Tintometer von Lovibond, so erhält man folgende Werte:

Ultramarin hell in Oel auf neutralem Grund nicht aufgehellt	Gelb	1,0
	Rot	5,5
	Blau	13,0
Ultramarin, hell auf Mohnöl- Mennige- Grund aufgehellt	Gelb	0,3
	Rot	1,0
	Blau	10,0

Die Erscheinung des Aufhellens ist aber nicht auf Ultramarinfarben beschränkt. Pettenkofer wies schon darauf hin, daß er ähnliche Erscheinungen bei anderen tonhaltigen Farben, wie Grünerde und Kobaltblau bemerkt hat. Auf Anstrichtafeln, die in der V. A. im Jahre 1913-1919 hergestellt wurden, zeigten sich 1934 ebenfalls bei den erwähnten Farben auf den verschiedensten Oelmalgründen so gewaltige optische Verschiebungen, daß hier auch von einer Kobaltblau- und Grünerde- Krankheit gesprochen werden kann. Es ist hierbei die Tatsache unberücksichtigt, daß Kobaltblau beim Trocknen grünlichen Ton annimmt, sondern auch hier tritt eine Aufhellung ein, die den Aufstrichen temperaartigen Charakter gibt.

1. Mohnölfarben auf Mohnölfarbengrund, die in der V. A. im Jahre 1934 hergestellt wurden:

Grundfarbe	Anstrich mit Kobaldblau zeigt	Überstrich mit Grünerde zeigt
Zinkweiß	Aufhellung	hellweißliche Aufhellung
Kobaldblau	~	“
Deutscher Ocker	viele dkl. Flecken	“
Carmin	einzelne helle “	etwas aufgehellt
Zinnober	keine Veränderung	“ “

2. Farben der Fa. Flamuco- München 1914 (reine Oelfarbe)

Grundfarbe	Anstrich mit Kobald zeigt	Überstrich mit Grünerde ist
Umbrä	hell geworden	hell geworden
Kobaldblau hell	~	“ “
Alizarinlack	hell geworden	“ “
Kassler Braun	hell- fleckig geworden	hell- fleckig geworden
Elfenbeinschwarz	hell geworden	“
Heller Ocker	“ “	“
Zinnober dkl.	“ “	hell-weißlich
Terra di Siena gebr.	“ “	“ “
Caput Mortuum	hell- fleckig geworden	“ “
Grünerde	hell geworden	“ “

3. Farbaufstrich der Fa. Schmincke (Harzfarben)

Grundfarbe	Ansicht mit Kobald zeigt	Überstriche mit Grünerde zeigen
Terra di Siena nat.	i. d. Mitte d. Aufstr. Dunkle Flecken	Aufhellung, dkl. Punkte
Kassler Braun	dkl., helle Rillen	“
Ocker, dkl. gebr.	ganze Fläche hell	Aufhellung, einzeln dkl. Pkte.
Chin. Zinnober	dkl., helle Flecken	“
Veroneser Grünerde	ganze Fläche hell	geringe Aufhellung
Caput Mortuum	$\frac{3}{4}$ d. Fläche hell	Aufhellung, dkl. Punkte
Kobaldblau	~ ~	

4. Farbaufstriche der Fa. Karl Fiedler- München. 1914

Grundfarbe	Überstrich mit Kobaldblau	Überstrich mit Grünerde
Terra di Seina gebr.	fast die ganze Fläche aufgehellt	durchgeschlagen
Caput Mortuum	“ “	“
Ocker gebr.	dkl. Flecken	z. Tl. durchgeschlagen
Elfenbeinschwarz	einzelne helle Streifen	geringe Aufhellung
Grüne Erde	ganze Fläche aufgeh.	~
Zinnober	einzelne dkl. Stellen	“
Alizarin- Krapp- lack rosa	ganze Fläche aufgehellt	durchgeschlagen

Umbra cypr.gebr. Fläche schw. aufgeh. “

5. Glastafeln mit Mennige- Grundierung (1920-21 hergestellt)

Grund	Bindemittel des Aufstrichs	Übersrich mit Kobaldblau ist	Überstrich mit Grünerde ist
Mennige	Mohnöl	Sonn.bl.öl	etwas aufgehellt ganze Fläche stk aufgeh.
“	Nußöl	Nussöl	nicht verändert hellweißlich
“	Fichten-samenöl	Ficht.s.öl	etwas aufgehellt “
“	Kiefern-samenöl	Kief.s.öl	“ “ etwas aufgehellt
“	chin. Holzöl	chin. Holzöl	dunkel fleckig dunkel fleckig
“	Perillaöl	Perillaöl	“ “ aufgeh.
“	Sojabohnenöl	Sojabohnenöl	nicht verändert einz. helle Flecken
“	Mohnöl	Rüböl	“ “ nicht verändert
“	Hollunderöl	Holl. Oel	“ “ ganze Fläche heller
“	Hanföl	Hanföl	etwas heller hellweißlich

Aus der Zusammenfassung dieser Ergebnisse kann man ersehen, daß die mit Mohnöl abgeriebenen Farben die Aufhellung besonders stark zeigen. Nur einzelne in der Kunstmalerei nicht gebräuchliche und sehr schlecht trocknende oder nicht trocknende Oele wie Rüböl und chin. Holzöl usw., machen eine Ausnahme. Daß auf Mohnölmennigegrund besonders schnell und leicht die Aufhellung eintritt, wurde schon gesagt und im Kunstversuch nachgemacht. Aber fast auf allen Malgründen und Übermalungen zeigte sie sich mehr oder weniger. Dieser Übelstand kann im Bilde eine verheerende Wirkung hervorrufen und direkt veranlassen, vom Gebrauche dieser Farben abzuraten. Bei Wachs- und Harzfarben konnten stecknadelgroße dunkeltönige Punkte oder Rillen beobachtet werden, die anzeigen, daß an dieser Stelle noch Wachs oder Harz Schutzkolloide Wirkung ausübt. Ebenso sind Harzfarben die Ursache, daß Kobaldblau, und Grünerdeaufstriche auf Kassler Braun und Umbra Grundierung z.T. auch über Ocker und Elfenbeinschwarz nicht aufgehellt sind. Es sind hier die Untermalungen durchgeschlagen und erscheinen dadurch optisch viel dunkler und sehr schmutzig. Auf Bildern kann dieser Umstand zur Fleckenbildung führen. Mit dem Tintometer von Lovibond konnten folgende Resultate erzielt werden:

Kobaltblau hell in Oel unverändert	Gelb 3,6 Rot 5,0 Blau 17,0
Kobaltblau, hell auf Mohnöl- Mennige- Grund aufgehellt	Gelb 0,5 Rot 0,9 Blau 9,0
Veron. Grünerde in Oel unverändert	Gelb 11,0 Rot 7,0 Blau 17,0

Veron. Grünerde auf auf Mohnöl- Mennige- Grund aufgehellt	Gelb 12,0 Rot 7,0 Blau 11,0
---	-----------------------------------

Wie an diesen 20 Jahre alten Tafeln die Aufhellung allmählich vor sich gegangen ist, so konnte auch im Schnellversuch auf Mohnöl- Mennige- Grund folgende Resultate erzielt werden:

Kobaltblau	mit Mohnöl abgerieben	Aufhellung nach 34 Tg.
“	Sonnenbl.öl	“ 25
“	Leinöl	“ 60
Kobaltgrün	Mohnöl	“ 12
Veron. Grünerde	Mohnöl	“ 7 ”
“	Sonnenbl.öl	“ 11 „

Auch bei anderen tonhaltigen Farben konnte, wie Pettenkofer schon beobachtete und es sich auf den Anstrichtafeln zeigte, die bekannte Erscheinung im Schnellversuch bestätigt werden.

Terra Pozzuoli- Mohnöl auf Mennige- Mohnölgrund Aufh. in 11 Tg.					
Ocker Mohnöl	“	“	“	“	4
Terra dt Siena	“	“	“	“	keine
Veränderg.					

Bei Rotem Bolus konnte eine Aufhellung nicht beobachtet werden, während Caput Mortuum die Erscheinung sehr deutlich zeigte. Da also der Tonerdegehalt der Farben anscheinend eine wesentliche Rolle spielt, wurde eine Versuchsreihe gemacht, wobei Ultramarin mit Kaolin 1:1, 1:5, 1:10 abgemischt wurde. Mohnöl tve Leinölaufstriche zeigten nach 2 Tagen auf Mohnöl- Mennigegrund, nachdem sie getrocknet waren die erwähnte Aufhellung. Auch hier fand sie bei sehr dicker Farbschicht gleichmäßig bis in die Tiefe statt.

Brillantgrün auf Kaolin gefällt, wurde auch nach dem Trocknen merklich heller. Ausmischung mit Bleiweiß zeigte hingegen keine Tonveränderung und es ist verständlich, daß Wagner⁷⁵ die Ultramarinkrankheit bei Versuchsreihen in Ausmischungen nicht gefunden hat. Schon der Maler O. Ludwig schreibt in seinem Buche: „Technik der Oelmalerei“ „diese Erscheinung tritt in mäßiger Lage ein, in Lasur selten, in Mischung mit Weiß nie“.

Versucht man nach dem Pettenkofer'schen Regenerationsverfahren den ursprünglichen Ton wieder herzustellen, so gelingt dies bei ungefirnißten Stellen in kürzester Zeit. Ein Tropfen Leinöl oder Copaivabalsam in Terpentinöl auf die aufgehellte Stelle gebracht, zieht nach kürzester Zeit ein und dringt bis zur Tiefe. Die benetzte Stelle hat den ursprünglichen Ultramarinton wiedererhalten. Die optische Kontinuität ist also wieder hergestellt. Bei 2 - 3 Monate alten Aufstrichen geht die Verdunkelung nach Wochen wieder etwas zurück und wird wieder etwas heller. Bei 20 Jahre alten Aufstrichen saugt sich das Oel bei Leinölfarben etwas langsamer ein wie bei

⁷⁵ Farbenztg. 35, 1554.

Mohnölfarben. Ein nachheriges Aufhellen tritt innerhalb eines Jahres nicht mehr ein. Eine Erklärung, warum Pettenkofer erst öfters mit Alkoholdampf einweichen mußte, bevor er Copaivabalsam einrieb, könnte die sein, daß er erst die Firnissschicht der Bilder abnahm und dann erst die Oelschicht zum Quellen brachte. Aus dem Gesagten geht nun hervor, daß der Farbstoff in keinem Falle zerstört ist. Bekanntlich sind die Ultramarine sehr säureempfindlich und schon verdünnte Säuren, wie z.B. Weinsäure und Ameisensäure zerstören den Farbstoff unter H₂S-Entwicklung. Unter den einzelnen Ultramarinnuancen bestehen zwar Unterschiede in der Säureempfindlichkeit, - die Sulfat- Ultramarine, welche die hellen Sorten liefern sind empfindlicher als die dunkeltonigen Soda- Ultramarine mit viel Schwefel und hohem Kieselsäuregehalt. Es wurde nun eine helle Ultramarinsorte mit Mohnölfettsäure abgerieben, die die S.-Z. 200 hatte, welche der S.-Z. eines 12 Tage alten Mohnölfilms, (S.-Z. 210) gleichkommt. Ebenso wurde ein mit Fettsäure versetztes Mohnöl von der Säurezahl 30 mit der Farbe gemischt. Diese wurde dann in Tuben gefüllt und eine Zerstörung des Farbstoffes konnte auch hier, wie auch ein Eindicken innerhalb eines Jahres nicht festgestellt werden. Die Fettsäuren sind aber sehr schwach dissoziiert; man könnte deshalb einwenden, daß die bei der Oxydation des Oeles entstehende Ameisensäure den Farbstoff zerstöre. Dies wird aber kaum zutreffen, weil diese Säure gewiß bald verdampft sein wird und dann das übrige Bindemittel noch als Schutzkolloid wirkt. Ultramarine besitzen bekanntlich stark hygroskopische Eigenschaften; es wurde nun untersucht, inwieweit auch für trockene Ultramarin- ölaufstriche dies zutrifft, sodann inwieweit feuchte Luft einen Einfluß auf die optische Verschiebung ausübt. Im Exsikkator über Schwefelsäure und Ätznatron zeigte ein Ultramarinmohnölaufstrich auf Mohnöl- Mennigegrund die Aufhellung in 7 Tagen (Kurve 2). Eine aufgehellte Ultramarinmohnölschicht auf Mennigegrund (40 Tage alt) nahm in mit Wasserdampf gesättigter Luft nach 3 Tagen 0,5% an Gewicht zu. Bei kurzem Trocknen, ¼ Stunde bei 100° ging das Gewicht unter das Ausgangsgewicht und verlor 2,2%. Ultramarinmohnöl auf neutralem Grunde, nicht aufgehellt, nahm nach 3 Tagen 2,4% an Gewicht zu. Hierauf in den Trockenexsikkator gebracht, verlor es wieder 3% an Gewicht. Die Hydrophilie dieser Aufstriche ist also nachgewiesen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Erscheinung des Aufhellens des ursprünglichen Tones trocknender Oelfarben nur bei den tonhaltigen Farbstoffen beobachtet werden konnte. Die Aufhellungen, die auf den alten Versuchstafeln der V. A. zu sehen sind, sind mit den Erscheinungen als identisch zu bezeichnen, die im Schnellversuch auf Mennigeanstrichen erhalten wurden. Wenn diese typischen Erscheinungen auf Gemälden nicht immer so leicht bemerkt werden wie bei den Schnellversuchen, so kann die Ursache dort im Schlußfirnis liegen. Die Erscheinung tritt dann erst auf, wenn der Firnis „kriecht“ ist. Da aber wie nachgewiesen, weder freie Fettsäure und die daraus entstandenen Abbauprodukte noch atmosphärisches Wasser allein die molekulare Veränderung oder gar vollkommene Zerstörung des synthetischen Ultramarins hervorrufen können, so kann von einer Ultramarinkrankheit im Bilde, im Wortsinne

nicht die Rede sein. Es handelt sich vielmehr um eine rein optische Verschiebung, wobei vor allem das Bindemittel und der Malgrund des Überstriches die Ursache sind. Die unheilbare Ultramarinkrankheit dagegen kommt auf Galeriebildern nicht vor, weil diese nicht mit schwefliger Säure in Berührung kommen können.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das Bindemittel der Künstlerölfarben bildet den Kernpunkt aller Fragen bei der Herstellung und Erhaltung von Ölbildern. In der Einleitung wurde in historischer Folge die Entwicklung der Ölmalerei behandelt. Dabei wurde die Eycktechnik, die auf Emulsionsbildung beruht, hervorgehoben. Die verloren gegangene Kenntnis davon soll wieder Gemeingut der Maler werden, denn die in dieser Technik gemalten Bilder sind heute noch am besten erhalten. Durch weitere Heraus- und Gegenüberstellung der verschiedenen maltechnischen Vor- und Nachteile des Mohn- und Leinöles wurde zu ermitteln versucht, wie die Frage der besten Künstlerölfarbe zu lösen sein wird. Die weitere Entwicklung der Maltechnik ist überhaupt nur möglich durch quantitative Kenntnis der Zusammensetzung der Öle und deren Haupt- und Nebenbestandteilen. Aus diesem Grunde wurde durch Vergleich eigener Analysen mit jenen anderer Autoren ermittelt, mit welcher Methode die besten Resultate erzielt werden können. Dabei zeigte sich, daß eine wirkliche quantitative Öluntersuchung heute noch unmöglich ist und daß u. a. mit der Rhodanzahl nach Kaufmann viel zu hohe Werte für Linolsäure erzielt werden. Die Linolsäure, der Hauptbestandteil mohnöartiger Öle wurde in Bezug auf Gelben und Trockenart neu untersucht, da darüber vielfach widersprechende Angaben zu finden sind. Die beim Trocknen auf Glasplatten wie die bei der Polymerisation der Linolsäure auftretenden Kristalle wurden als identisch befunden. Nach dem Schm. P. zu schließen kann es sich um Sebacinsäure handeln. Sie kann nur durch Spaltung der Linolsäure bei Eintritt von Wasserstoffwanderung entstanden sein. Es wurde ferner gezeigt, daß durch langwelliges Licht bei der Bromierung von Fettsäuren eine Verschiebung des Gleichgewichts durch Isomerisation oder teilweise Substitution eintritt, was bei der quantitativen Brombestimmung genau zu beachten ist.

2. Durch Versuche mit polymerisierter Linolsäure wurde auch die Standölfrage berührt. Das Sinken der Tetrabromidzahl wurde bei der Polymerisation von Linolsäure zeitlich und quantitativ bei verschiedener Temperatur verfolgt. Es ergab sich, daß hier die Tetrabromidzahl viel langsamer sinkt als die Hexabromidzahl. Durch Bildung eines Phtalsäurederivates wurde bewiesen, daß auch hier intramolekulare Polymerisation stattgefunden hat. Diese tritt aber erst ein, sobald die Tetrabromidreaktion verschwunden ist. Es wurde weiter gezeigt, daß über die Zusammensetzung polymerisierter Linolsäure mit der Kaufmann'schen Rhodanmethode ein Aufschluß nicht möglich ist. Dies beruht aber nicht auf einer Zerstörung des Rhodans allein, wie es van Loon erklärt, sondern kann

auch auf Aktivierung der Doppelbindungen, Aufspaltungen von Brückenbindungen oder auf Eintritt von Substitution zurückzuführen sein.

3. Es wurde gezeigt, wie groß der Einfluß der Säurezahl von Oelen auf die Plastizität der Tubenölfarben ist. Durch Festfegen der Begriffe „Plastischer Punkt“, „Plastische Zone“ und „Verlaufpunkt“ ergab sich genaue Feststellung der richtigen Beschaffenheit einer Künstlerölfarbe. Dabei ist der Plastische Punkt jener Zustand einer Farbe, der mit der geringsten Menge eines Oeles mit bestimmter Säurezahl erreicht wird. Je nach dem Pigment ist dafür ein Oel von ganz bestimmter Säurezahl erforderlich. Eine solche Farbe ist dann nicht nur am besten vermalbar, sondern neben der Erreichung einer glatten, nicht runzelnden Oberfläche wird sie die beste Erhaltung der damit gemalten Bilder verursachen. Die Möglichkeit der Aufstellung einer Normalkünstlerölfarbe auf Grund der gefundenen Ergebnisse wurde in der Einleitung versucht.

4. Die Verwendungseigenschaften von Oelfilmen wurden unter neuen Gesichtspunkten behandelt. Durch Herauslösen der hemikolloiden Phase durch Aether oder Alkohol aus Mohnölfilmen schmilzt dieser nicht mehr bei 120°, sondern fängt wie Leinölfilme erst bei 200° an zu verkohlen. Auch wurden die verschiedenen Lösungsverhältnisse der Oelfilme je nach Alter und Art in Aether oder Alkohol quantitativ verfolgt. Die sich daraus ergebenden kolloiden Eigenschaften wurden auf das Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren übertragen. Im Zusammenhang hierzu wurde auch die Verwendung von Copaivabalsam behandelt. Das Ergebnis davon ist, daß sowohl die Verwendung zur Farbe, wie auch bei der Regeneration schädlich werden kann, sowie, daß ein mit diesem Balsam regeneriertes Bild einem damit gemalten Bild gleichzustellen ist.

5. Die Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration bei Oelfilmen und trocknenden Oelen wurde durchgeführt und dadurch weitere Erkenntnis im kolloiden Trockenvorgang vermittelt. Nach außen hin tritt aber die „wahre Acidität“ infolge kolloider Schutzwirkung nicht so stark in Erscheinung, wie es sich aus den Resultaten ergeben müßte.

6. Die Ursache der Selbstentzündung des Pariserblaus mit Oel war unter den angegebenen Bedingungen bisher nicht bekannt. Sie wurde dahin erklärt, daß es sich hier um außerordentliche Oxydationsbeschleunigung durch den Ferrocyanokomplex handelt. Auch das schnelle Trocknen aller ferro- und ferricyanhaltigen Farben steht damit in unmittelbarem Zusammenhang.

7. Die Untersuchung alter eingedickter Mohnöle wurden nach neuen Methoden durchgeführt und deren schlechte Verwendung für die Malerei festgestellt. Auch hier konnte bei langer Lichtpolymerisation intramolekulare Veränderung, wie bei der Hitzepolymerisation bekannt, nachgewiesen werden. Die Löslichkeit in Alkohol und Unlöslichkeit in Petroläther, die ja nach Alter sehr verschieden ist, führt zur neuen leichten Erkennung und ermöglicht die Trennung in verschiedene Phasen.

8. Durch Untersuchung der extrahierten Bindemittel aus eingedickten Tubenölfarben wurde gefunden, daß nicht nur rein chemische Veränderungen derselben stattgefunden haben, sondern daß auch kolloide Eigenschaften die Ursache sein können. Es wurde eine genaue Einteilung der Möglichkeiten der Verdickungserscheinungen vorgenommen und auch

Ursache und Verhütung behandelt.

9. Die Mängel, welche die Oelmalerei zeigt, gab Veranlassung zu prüfen, ob nicht Verbesserungen derselben durch Zumischen anderer Stoffe gemacht werden können. Es zeigte sich aber, daß dies mit heutigen Mitteln unmöglich ist. Die Erscheinung der Pentimenti und das Durchschlagen wurde an 20 Jahre alten Versuchstafeln nachgewiesen. Es ergab sich, daß sie bei Harz- und Mohnölfarben viel stärker in Erscheinung treten als bei den Leinölfarben.

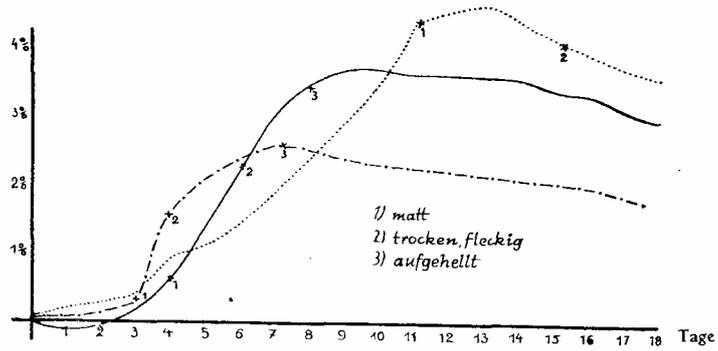
10. Auf verschiedenen selbst hergestellten Untergründen wurde der Einfluß von Sonnenblumen- und Mohnölfarben auf die Frühsprungbildung der darauf gesetzten Farblagen untersucht. Es zeigte sich dabei, daß durch diese systematische Prüfung die Eigenschaften der Oelfarben in erhöhtem Grade zutage treten und einen Prüfstein für ihre Geeignetheit in der Kunstmalerei überhaupt bilden.

Als Ergebnis wurde festgestellt, daß Sonnenblumenölfarben sich ebenso wie Mohnölfarben verhalten und daß in ihrer Verwendung als Künstlerölfarben kein Vorteil liegt. Bei Standölgrundierungen mit beiden Oelen tritt zwar keine Frühsprungbildung auf, dafür wirken sie aber stark saugend besonders auf Mohn- und Sonnenblumenölüberstrichen. Diese verlieren ihre feste Verbindung mit dem Untergrund und nehmen pastellartigen Ton an.

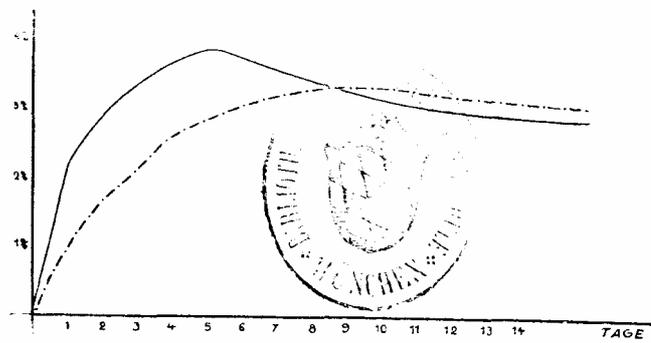
11. Durch Überstriche von Ultramarinölfarbe, besonders auf Mennige- und Bleiweißgründen konnten in kurzer Zeit Aufhellungen

erzielt werden, die mit den bekannten Erscheinungen der Ultramarinkrankheit identisch sind. Da diese Erscheinungen auch bei anderen tonhaltigen Farben auftreten, kann deshalb mit Recht auch von einer Kobalt- und Grünerdekrankheit gesprochen werden. Eine Zersetzung des Ultramarins bei dieser „heilbaren“ Krankheit konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, sondern es zeigte sich, daß diese Aufhellung auf einer optischen Verschiebung beruht, wobei aber das Bindemittel und der Malgrund die Ursache sind. Die „unheilbare“ Ultramarinkrankheit besteht dagegen zu Recht und beruht auf einer Zerstörung bei Außenmalereien durch die schweflige Säure der Luft. In Galerien kann sie nicht vorkommen.

Trockenkurven von Ultramarin-Aufstrichen,



- 1) — Ultr. Mohnöl auf Mennige Mohngrund.
2) - - - Ultr. Mohnöl auf Mennige Mohngr. im Exsikkator über NaOH
3) . . . Ultramarin. Mohnöl auf neutralem Grund



- Ultramarin-Mohnöl — 1) auf fettem Mennige-Mohnölgrund
- - - 2) auf magerem " "