

**Bioanorganische Chemie in der Restaurierung:
Zur Reaktivität von Metallkomplexbildnern auf
historischen Gemäldeoberflächen**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2004

vorgelegt von

Uwe Hilfrich

Tag der mündlichen Prüfung:

26.03.2004

Dekan:

Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. U. Weser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Probst

für Andrea

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Ulrich Weser in der Anorganischen Biochemie, Physiologisch-chemisches Institut der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, im Zeitraum von November 1999 bis Februar 2004 angefertigt. Eine Sachbeihilfe an Prof. Dr. U. Weser von der Stiftung Landesbank Baden-Württemberg (LB≡ BW) für Kunst und Kultur haben dankenswerterweise das Forschungsvorhaben wirkungsvoll unterstützt (Firmisuntersuchung an Gemälden Nr. 200 1040129).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Weser für die Überlassung des interessanten und vielseitigen Themas, sowie für die hilfreichen Anregungen und die informativen Gespräche, die sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. H.-J. Hartmann möchte ich für seine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft, seine wertvollen Ratschläge und seine ständige Diskussionsbereitschaft danken.

Frau Dr. Y. Kaup danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und ihr stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Auch den übrigen Mitarbeitern der Anorganische Biochemie Frau I. Hähnlein und Herrn B. Dolderer danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die schöpferische Zusammenarbeit.

Weiterhin gilt mein Dank:

Dr. A. Burnstock (Courtauld Institute of the History of Art, London, UK) und Prof. H. Portsteffen (Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaften, FH Köln) für die freundliche Überlassung authentischer Gemälde und Fragmente aus dem 17. und 19. Jahrhundert.

Herrn Dr. E. Barbu (School of Pharmacy and Biomedical Sciences, University of Portsmouth, Hampshire, UK) für die freundliche Bereitstellung von ¹⁴C-Polyacrylsäure.

Herrn Dr. A. Jung für die Hilfe bei der Durchführung der Radioaktivitätsmessungen.

Herrn E. Eichele und Herrn H. Kannwischer sowie den Mitgliedern der Mechanischen Werkstatt des Physiologisch chemischen Instituts für die Herstellung der Dialysenkammern.

ABKÜRZUNGEN

A	= Absorption
AAS	= Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	= Abbildung
AES	= Atomemissionsspektroskopie
Ci	= Curie
Da	= Dalton
EtOH	= Ethanol
FTIR	= Fourier Transform Infrarotspektroskopie
h	= Stunde
Jh.	= Jahrhundert
KOEt	= Kaliummethanolat
M_r	= relative molekulare Masse
MBq	= Mega Bequerel
min	= Minute
mm	= Millimeter
nm	= Nanometer
OD	= optische Dichte
PEG	= Polyethylenglykol
pm	= Pikometer
Rb / PEG	= Rubidiumhydroxid in PEG-400
Tris	= Tris(hydroxymethyl)aminomethan
(v/v)	= Volumenprozent
(w/v)	= Gewichtsprozent

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
1.1	<i>Firnisse - Ein Überblick</i>	1
1.2	<i>Chemie der Leinölfirnisse</i>	3
	1.2.1 Verlauf der Leinöltrocknung	5
	1.2.2 Empfindlichkeit gegenüber Alkalien	7
1.3	<i>Trocknungsprozess komplexer Firnisse</i>	8
1.4	<i>Chemie der Harzfirnisse</i>	9
	1.4.1 Trocknung der Naturharzfirnisse	10
	1.4.2 Empfindlichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln	11
1.5	<i>Oberflächenreinigung</i>	12
	1.5.1 Reinigung von Gemäloberflächen mit Ammoniumcitrat	12
	1.5.2 Chemie der Ammoniumcitrate	13
2.	ENGERE PROBLEMATIK	16
3.	EXPERIMENTELLES	17
3.1	<i>Chemikalien</i>	17
3.2	<i>Radioisotope</i>	17
3.3	<i>Pigmente, Öle und Harze</i>	18
3.4	<i>Glasplatten</i>	18
3.5	<i>Gele</i>	18
3.6	<i>Pinsel</i>	19
3.7	<i>Petrischalen</i>	19
3.8	<i>Dialysemembranen</i>	19
3.9	<i>Gaze</i>	20
4.	GERÄTE	20
4.1	<i>Spektrometer</i>	20
4.2	<i>Mikroskopie</i>	21

4.3	<i>Firnisbestrahlung</i>	21
4.4	<i>Gleichgewichtsdialyse</i>	21
4.5	<i>Radioaktivitätsmessung</i>	21
4.6	<i>Sonstige Geräte</i>	22
5.	PRÄPARATIVES	23
5.1	<i>Ammoniumcitratlösung</i>	23
5.2	<i>Firnisrezepturen</i>	23
5.3	<i>Firnisproben</i>	25
5.4	<i>Firnistrocknung</i>	25
5.5	<i>Craquelé</i>	25
5.6	<i>Firnisabnahme</i>	26
	5.6.1 Lösungen zur Firnisabnahme	26
	5.6.2 Deaktivierung der Lösungen	26
	5.6.3 Abschließende Reinigung nach erfolgter Firnisabnahme	27
5.7	<i>Membranen für die Gleichgewichtsdialyse</i>	27
5.8	<i>Ölfarbe-Probeflächen</i>	29
5.9	<i>Gemälde und Fragmente</i>	29
6.	ANALYTIK	29
6.1	<i>Trocknungsverhalten verschiedener Firnisproben</i>	29
6.2	<i>Titration von gealterten Leinölfirnissen</i>	30
6.3	<i>Trocknungsverhalten von Leinölfettsäuren</i>	30
6.4	<i>Infrarotspektrometrie</i>	31
6.5	<i>Radioaktivitätsmessungen von ^{86}Rb und ^{14}C auf Firnis- und Maloberflächen</i>	31
	6.5.1 Versuche mit ^{86}Rb markiertem RbOH/PEG-400 Kronenether	31
	6.5.2 Versuche mit ^{14}C -Polyacrylsäure	33
	6.5.3 Versuche mit 1,5- ^{14}C -Citratlösung	34
6.6	<i>Atomabsorptions- und Emissionsspektrometrie</i>	35
6.7	<i>Molekülgröße-Ausschlusschromatographie</i>	36
6.8	<i>Gleichgewichtsdialyse</i>	36

6.9	<i>Mikroskopie</i>	37
6.10	<i>Elektronenabsorption</i>	38
6.11	<i>Nachweis der Ammoniumionen</i>	38
7.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	39
7.1	<i>Ammoniumcitrat: Permeation dissoziierter Citrationen durch Firnissschichten</i>	39
7.1.1	Dammar	40
7.1.2	Dammar (25%)/ Leinöl (75%)	43
7.1.3	Linoxin	44
7.2	<i>Ammoniumcitrat: Permeation dissoziierter Ammoniumionen durch Firnissschichten</i>	45
7.3	<i>Metallkomplexbildner Ammoniumcitrat: Reaktionen an gealterten und gefirnissten Malachit Ölmalschichten</i>	47
7.4	<i>Beeinträchtigung der Firnisoberfläche nach erfolgter Reinigung</i>	50
7.5	<i>Mögliche Adsorption auf der Oberfläche gereinigter Firnisse</i>	52
7.6	<i>Ammoniumcitrat in der Gemäldereinigung: Möglichkeiten und Einschränkungen</i>	53
7.7	<i>Firnisabnahme</i>	54
7.8	<i>Strukturelle Untersuchungen an gealterten Leinölfirnissen</i>	55
7.8.1	FT-IR-Spektroskopie des Trocknungsprozesses	56
7.8.2	Verseifung von Linoxin: Verhalten gegen Natronlauge (Rücktitration mit 25 mMol/L Schwefelsäure)	57
7.9	<i>Schonende alkalische Technik zur Entfernung oder Dünnung von Ölfirnissen</i>	60
7.10	<i>Das neue Konzept: Die Anwendung von Alkaliionen-Kronenethern zur alkalischen Firnisabnahme</i>	62
7.10.1	Stabilität der gebildeten Kronenether	66
7.10.2	Darstellung der Alkali-PEG-Kronenether	67
7.10.3	Die Anwendung des Reinigungsverfahrens auf gefirnisste Pigmentproben	69
7.10.4	Abschließende Reinigung nach erfolgter Firnisabnahme	72
7.10.5	Mögliche Absorptionen an der Oberfläche	73

7.10.6	Praktische Anwendungsbeispiele	76
7.11	<i>Anwendungsmöglichkeiten und Einschränkungen</i>	84
8.	ZUR ANGEWANDTEN BIOANORGANISCHEN CHEMIE IN KUNST UND KONSERVIERUNG	85
9.	ZUSAMMENFASSUNG	90
10.	ORIGINALARBEITEN, TAGUNGSBEITRÄGE UND WORKSHOPS	92
11.	LITERATUR	94

1. EINLEITUNG

1.1 Firnisse - Ein Überblick

Der Begriff Firnis leitet sich aus dem mittelhochdeutschen „verniss“ für Bernsteinharz ab. Daraus lässt sich der Begriff „Vernissage“ ableiten, der in der heutigen Terminologie für die Vorbesichtigung einer Ausstellung steht, jedoch ursprünglich den Zeitpunkt bezeichnete, an dem die Gemälde gefirnisst wurden. Der Firnis bildet die letzte, abschließende Schicht auf einem Ölgemälde. Durch die Reflexion des Lichtes verleiht der Firnis der Malschicht „Tiefe, Leuchtkraft, Glanz oder Mattigkeit“ und schützt sie zusätzlich vor mechanischen und atmosphärischen Einwirkungen. Der Firnis findet bis heute in der Restaurierung universelle Anwendung, z.B. bei Retuschierungen, zur Auffrischung alter Gemäldeoberflächen oder als neuer Gemäldeschlussüberzug nach erfolgter Firnisabnahme.

Die Firnisschicht ist verantwortlich für die optische Erscheinung und ästhetische Wirkung eines Gemäldes und gehört dabei selbst zu den empfindlichsten Schichten. Infolge ihrer Bestandteile, ihrer großen Oberfläche und ihrer geringen Dicke reagiert die Firnisschicht auf mechanische und umweltbedingte Einflüsse (Verschmutzungen, klimatische Veränderungen und Licht) mit mehr oder weniger starken Veränderungen wie z.B. Vergilbung, Vernetzung, Spannungs- bzw. Rissnetzbildung, Blauen und Krepierungen. Der Oberflächenschmutz, der sich im Laufe der Zeit auf dem Firnis ablagert, verändert das gesamte Erscheinungsbild des Gemäldes und interagiert mit dem Firnis. Die Form- und Farbgebung des Gemäldes kann schließlich unter einem vergilbten, krepiereten Firnis verschwinden. Dies macht eine Oberflächenreinigung bzw. Firnisabnahme erforderlich.

Man unterscheidet Öl-, Harz-, Terpentinöl-, Wachs- und Alkoholfirnisse. Alle diese Firnisse besitzen unterschiedliche Eigenschaften. Durch die Verwendung von Kopal- und Bernsteinfirnissen erhält das Gemälde eine glänzende Oberfläche. Die Anwendung von Wachs- bzw. Wachsharzfirnissen ergibt eine matte Oberfläche. Neben Mastix- und Dammarfirnissen fanden auch Sandarak (Alkoholfirnis) und Eiklarfirnisse ^(Gürtler 1993) breite Anwendung.

Bis in das 15. Jh. wurden Gemäldefirnisse fast ausschließlich auf der Basis trocknender Öle hergestellt. Entsprechende Firnisrezepte sind in mittelalterlichen Malertraktaten erhalten ^(Berger 1912, Swicklik 1993, Carlyle 1995, Karpowicz 1981). Inzwischen haben Firnisse aus gelösten Harzen solche auf Ölbasis weitestgehend verdrängt. Zur Firnisbereitung wurden die Öle entweder allein oder zusammen mit natürlichen Harzen gekocht. Das Ergebnis waren hochviskose, dunkle Flüssigkeiten, die vom Künstler mit dem Handballen oder dem Pinsel direkt auf das Gemälde aufgetragen wurden. Zum Teil wurden auch die reinen, unveränderten Öle zum Firnissen verwendet. Die so hergestellten Firnisse trockneten langsam unter Aufnahme von Luftsauerstoff und der Einwirkung von Licht im Laufe von Wochen und Monaten.

Der Trocknungsprozess konnte durch Sonnenlicht oder durch den Zusatz von Trockenstoffen, sogenannten Sikkativen, beschleunigt werden. Als Trockenstoffe wurden früher geringe Mengen ($< 0,05\%$) an Bleiweiß (basisches Bleicarbonat) oder Bleioxid verwendet. Blei beschleunigt durch seine katalytische Wirkung die oxidative Trocknung des Öles. Die Trocknungszeiten verkürzen sich dadurch erheblich. Trocknet z.B. ein nicht sikkativiertes Leinöl innerhalb von 3-7 Tagen, so trocknet ein sikkativiertes Leinöl schon innerhalb eines Tages.

Infolge der starken Toxizität von Bleiverbindungen werden heute ölsaure (Metalloleate) oder harzsaure (Metallresinate) Verbindungen der Metalle Zink, Mangan oder Kobalt verwendet. Mit der Entwicklung der Destillationsverfahren im späten Mittelalter standen auch Terpentinöl und Alkohol als Lösungsmittel zur Verfügung. Damit ließen sich Harzlösungen herstellen, welche sich besser zum Firnissen eigneten. Harzfirnisse trocknen schneller (innerhalb von 3-4 Tagen) und sind in ihrem Erscheinungsbild heller als Ölfirnisse. Dies führte dazu, dass Harzfirnisse die Ölfirnisse als Gemäldeabschlussfirnis weitestgehend abgelöst haben. In der modernen Malerei des 20. Jh. kommt den Schlussfirnissen als solchen kaum noch eine Bedeutung zu.

Bei der Restaurierung alter Gemälde zeigt sich noch ein weiterer Vorteil der Harz- bzw. Harzessenzfirnisse gegenüber den Ölfirnissen. Während Harz- und Harzessenzfirnisse in der Regel mit organischen Lösungsmitteln relativ einfach abgenommen werden können ^(Phenix, 1998), zeigen gealterte Ölfirnisse gegenüber diesen Lösungsmitteln ein differenzierteres Verhalten. Manche Ölfirnisse lassen sich durch die Anwendung organischer Lösungsmittel vollständig lösen, während andere einer solchen Behandlung widerstehen.

Firnisse liegen immer auf einer lösungsmittlempfindlichen Malschicht. Hat das Malbindemittel ähnliche Eigenschaften wie der Firnis oder ist es sogar noch leichter löslich, so gerät die Oberflächenreinigung bzw. Firnisabnahme zu einer kaum zu bewältigenden Aufgabe. Die Lösungsmittelempfindlichkeit einer ölgebundenen Malschicht variiert mit ihrem Alter. Junge Schichten reagieren wesentlich empfindlicher als alte, durchoxidierte und polymerisierte Schichten. Je nach Stärke des Lösungsmittels kann es zur Quellung und Auslaugung der Malschicht kommen. Eine vergleichbare Situation liegt vor, wenn Ölfarbeübermalungen abgenommen werden sollen. Liegen diese Ölfarbeübermalungen direkt auf der Originalmalschicht auf, so lässt sich dieses Problem bisher nicht auf chemischem Wege lösen. Die Abnahme eines gealterten Ölfirnisses stellt für jeden Restaurator eine besondere Herausforderung dar.

1.2 Chemie der Leinölfirnisse

Unsere Kenntnis über die chemische Natur von Ölfirnissen, ihre Strukturen und den genauen molekularen Mechanismus ihrer Trocknung ist bis heute ^(Kaufmann 1957; Lazzari und Chiantare 2000) nicht vollständig. Der Sammelbegriff Öle umfasst verschiedene wasserunlösliche Stoffe mit ähnlicher physikalischer Konsistenz. Öle werden danach in drei Hauptgruppen unterteilt:

- Mineralöle
- ätherische Öle
- fette Öle

Fette Öle unterteilen sich weiterhin in:

trocknende-
halbtrocknende-
und nicht trocknende Öle

Zu den trocknenden fetten Ölen gehört das Leinöl. Leinöl wird aus den Samen der Leinpflanze *Linum usitatissimum* *Linaceae* durch Pressen oder durch Extraktion gewonnen und anschließend vollständig oder teilweise raffiniert. Es besitzt einen hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren ^(Mills 1966) und besteht überwiegend aus einem Gemisch der Triglyceride von α - Linolensäure (cis, cis, cis- 9,12,15-Octadecatriensäure), Linolsäure (cis, cis- 9, 12-Octadecadiensäure) und Ölsäure (cis-9 Octadecensäure) (Abb. 1). Linolensäure und Linolsäure besitzen drei bzw. zwei reaktionsfreudige Doppelbindungen für den Angriff von Sauerstoff und trocknen deshalb schneller als Ölsäure.

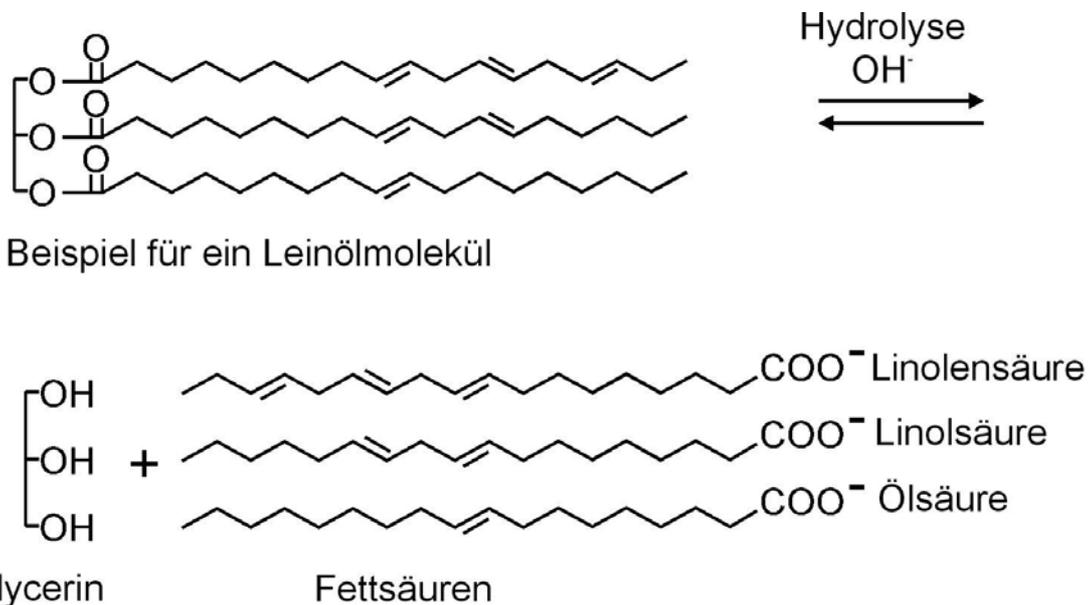


Abbildung 1 Hydrolyse eines Leinölmoleküls

Durch alkalische Hydrolyse lässt sich Leinöl in seine Bestandteile spalten.

1.2.1 Verlauf der Leinöltrocknung

Die Leinöltrocknung beginnt mit der Autoxidation der Leinölfettsäure - Glyceride.

Die mehrfach ungesättigten Leinölfettsäurereste werden dabei zunächst an der reaktionsfreudigen Allylstellung radikalisch angegriffen (Abb. 2a).

Die angreifenden Starterradikale können sowohl durch Lichteinwirkung als auch durch den katalytischen Einfluss redoxaktiver Metallkomplexe (Sikkative) entstehen.

Als Initiatoren kommen auch die in Abb. 2 (b-d) entstehenden Radikale oder

Sauerstoff in Frage. Die entstandenen Fettsäure - Allylradikale addieren Sauerstoff, wodurch intermediär Peroxidradikale gebildet werden, die unter Anlagerung von

Wasserstoff in Hydroperoxide übergehen (Abb. 2b). Die Hydroperoxide zerfallen

leicht (Abb. 2c). Dabei entstehen Radikale, die Oligomerisations- oder

Polymerisationsreaktionen einleiten. Dies führt zu einer Molekülvergrößerung und Vernetzung (Abb. 2d).

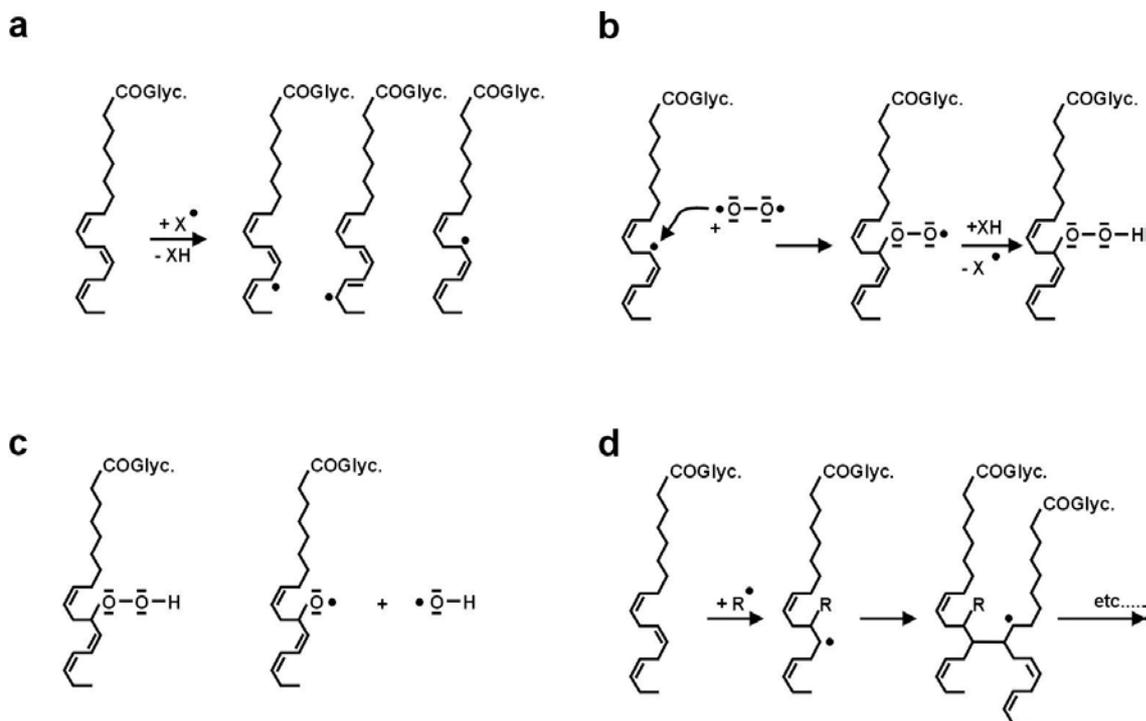


Abbildung 2 Autoxidation und „Trocknung“ von Leinöl; Schematische Darstellung

a) Ausbildung der Allylradikale b) Autoxidation c) Zerfall der Hydroperoxide d) Molekülvergrößerung

Der genaue molekulare Mechanismus dieser Reaktion ist ebenso wenig bekannt, wie die exakte Struktur des erstarrten Endproduktes (Linolxin) (Abb. 3a).

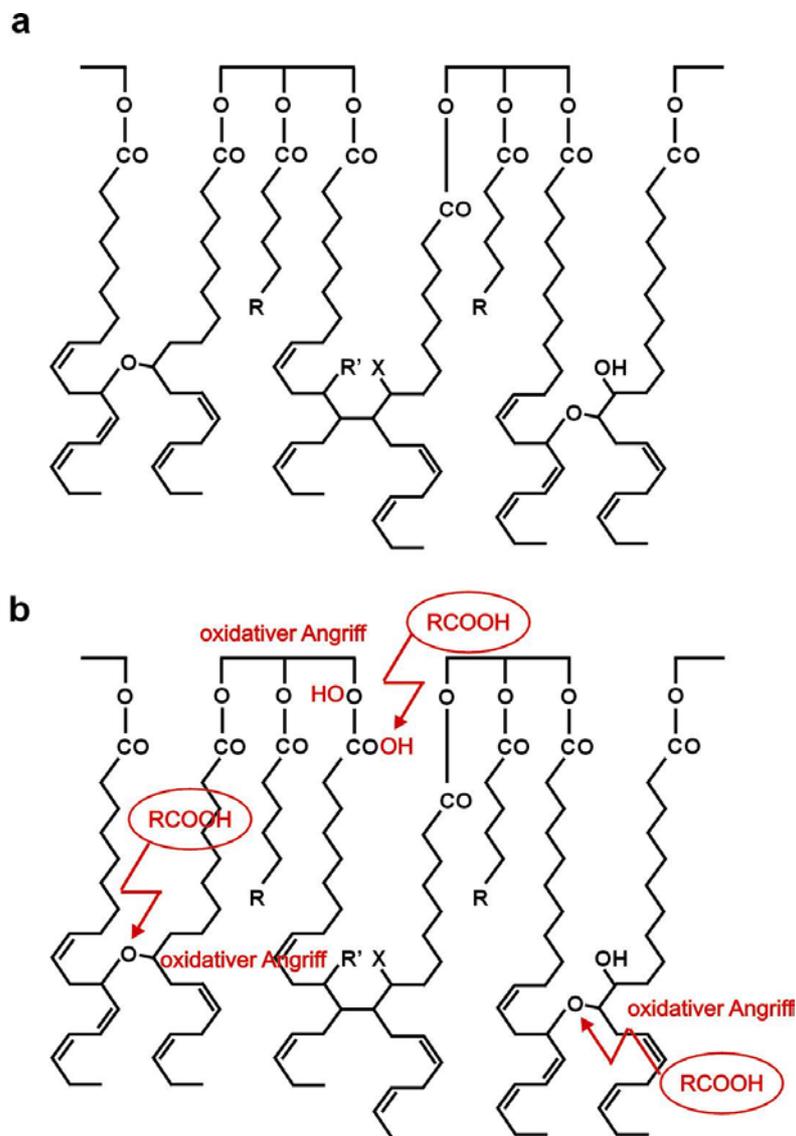


Abbildung 3 Schematischer Aufbau einer getrockneten Leinöl-Schicht

a) Die Verknüpfung der Fettsäurereste erfolgt untereinander sowohl durch Esterbindung sowie durch radikalische Molekülvergrößerung. Der Übersicht wegen ist in der Abbildung nur die Polymerisation in eine Richtung angedeutet worden. Tatsächlich findet eine dreidimensionale Vernetzung (z.B. in diesem Schema über R und R') statt.

b) Oxidativer Angriff auf den getrockneten Leinölfirnis und Bildung von Carboxylgruppen.

Bei der Einbindung von Sauerstoff in die Ölmoleküle geht das flüssige Öl über halbfeste Zwischenstufen in einen festen, elastischen und kautschukartigen Film über. Dieser Film ist in der Lage Pigmente einzulagern und sie beim Trocknen gleichsam auf den Malgrund festzukleben.

Der Verlauf des Trocknungsprozesses ist von großer Bedeutung. Mit Hilfe physikochemischer Messungen kann dieser Prozess zerstörungsfrei verfolgt werden (Ioakimoglou *et al.* 1999) und die Vollständigkeit der Trocknung evaluiert werden. Die Trocknung lässt sich infrarotspektrometrisch (Low und Baer 1977) anhand der Abnahme von Doppelbindungen im Spektrum des Leinöls verfolgen. Die Schwingungen werden schwächer und verschwinden teilweise völlig. Hinzu kommen starke OH-Valenzschwingungen, die entweder von aufgenommenem Wasser oder von OH-Gruppen in Wasserstoffbrückenbindungen herrühren. Die Estergruppen im Linoxin sind gegenüber frischem Leinöl nahezu unverändert. Die Glyceridester bleiben folglich bei der Trocknung des Leinöls erhalten. Der getrocknete Firnis lässt sich in kalten, wässrigen Alkalien lösen. Dabei werden die Estergruppen verseift. Anhand der auftretenden charakteristischen Schwingungsfrequenzen im IR-Spektrum kann die chemische Natur von transient auftretenden Oxidationsprodukten des Leinöls ermittelt werden.

1.2.2 Empfindlichkeit gegenüber Alkalien

Ein auffallendes Merkmal ist die Löslichkeit von getrocknetem Leinöl (Linoxin) in Alkalilaugen. Die Ursache liegt in der ausgeprägten Bildung von Fettsäure-Alkalisalzen und Glycerin. Diese Reaktivität wird unter dem Begriff Verseifung geführt. Getrocknete Leinölfirnisse lassen sich also durch den Einsatz von Alkalien spalten. Frisches Leinöl wird selbst in emulgierter Form durch kalte Natronlauge kaum messbar gespalten (verseift). Um Leinöl oder andere, vergleichbare pflanzliche Öle zu spalten (verseifen), ist längeres Kochen mit starken Alkalien erforderlich. Dagegen wird Linoxin bereits schon im schwach alkalischen Medium (pH 8-9,6) zu etwa 25-30% verseift. In kalter, wässriger 50 mMol/L Natronlauge lässt sich Linoxin vollständig verseifen. Die Spaltprodukte gehen dabei mit orangegelber Farbe klar in Lösung. Die leichte Verseifbarkeit des Linoxins rührt wahrscheinlich daher, dass es hydrophiler als frisches Leinöl und leichter durch Wasser quellbar ist (experimentelle Details siehe Abschnitt 7.8.2. Seite 64).

Die erhöhte Hydrophilie hat offenbar ihre Ursache in den beim Autoxidationsprozess entstehenden Hydroperoxidgruppen ^(Grosch 1970, Mallegol 2000) und ihren Folgeprodukten, maßgeblich den Carboxylsäureresten, welche durch oxidativen Angriff entstehen (Abb. 3b). Alkalien können daher das Linnoxin wesentlich einfacher angreifen und die Estergruppen spalten als dies bei frischem Leinöl möglich ist. Das Linnoxin verfügt über zahlreiche Estergruppen. Dabei sind die Linolen- und Linolsäureeinheiten untereinander sowohl durch radikalische Oligomerisierung als auch durch die Veresterung mit Glycerin vernetzt (Abb. 3).

Die Glyceridesterverknüpfung trägt offenbar in hohem Maße zur Festigkeit des Linnoxins bei. Dies ist auch daran ersichtlich, dass die Autoxidation freier Leinölfettsäuren ohne Glycerin nicht zur Bildung fester Produkte führt. Statt dessen entstehen nur hochviskose, klebrige Massen, welche in Alkoholen leicht löslich sind (experimentelle Details siehe Abschnitt 6.3 Seite 30). Linnoxin lässt sich durch Verseifung der Glyceridesterbrücken in die Fettsäureoligomere spalten. Die Spaltprodukte sind offenbar kleinmolekular, so dass sie in Alkalien gut löslich sind. Diese vorgenannten chemischen Reaktionen erklären, weshalb gealterte Leinölfirnisse mit wässrigen Alkalien gut abzunehmen sind.

1.3 Trocknungsprozess komplexer Firnisse

In historischer Zeit wurde nicht nur Leinöl, sondern auch andere trocknende Ölarten (Nussöl, Mohnöl, Hanföl) verwendet. Beim Kochen der Öle entstehen thermisch vorpolymerisierte, viskose „Standöle“. Werden Öle mit Harzen verkocht (Harz-Öl-Verkochung), so findet eine teilweise Umesterung der Fettsäureglyceride mit Harzbestandteilen statt. Der Trocknungsmechanismus solcher komplexer Firnisse dürfte jedoch weitgehend der Leinöltrocknung entsprechen. Wie das Linnoxin, sind die Erstarrungsprodukte dieser Firnisse in gängigen Lösungsmitteln unlöslich und leicht durch Alkalien spaltbar (verseifbar).

1.4 Chemie der Harzfirnisse

Als Dammar wird das Harz verschiedener Baumarten der Familie *Dipterocarpaceae* bezeichnet, die im südostasiatischen Raum von Malaysia bzw. Indonesien heimisch sind. Mastixharz wird von der baumartigen, aromatisch riechenden *Pistacia lentiscus* und der artverwandten *Pistacia terebinthus* gewonnen.

Beide Arten wachsen im Mittelmeerraum und finden als Schluss- bzw. Retuschierfirnisse Verwendung. Für die Ernte des Harzes wird die Rinde der Pflanze leicht angeritzt und das austretende Harz direkt vom Baum abgenommen. Zur Herstellung der Firnisse wird das gewonnene Harz in einen Gazebeutel gegeben und in gereinigtes Terpentinöl gehängt. Das Harz sollte dabei vom Lösungsmittel (Terpentinöl) bedeckt sein. Während sich das Harz innerhalb von 3-4 Tagen löst, verbleiben eventuelle Verunreinigungen im Gazebeutel.

Als Hauptbestandteile von Dammar und Mastix finden sind polycyclische, zum Teil ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sogenannte Triterpene. Diese leiten sich formal von sechs Formeleinheiten des Isoprens (2-Methyl- 1,3-Butadien) ab. Als funktionelle Gruppen enthalten die Triterpene aus Dammar und Mastix hauptsächlich Keto-, Hydroxyl- und Carboxylgruppen (Abb. 4).

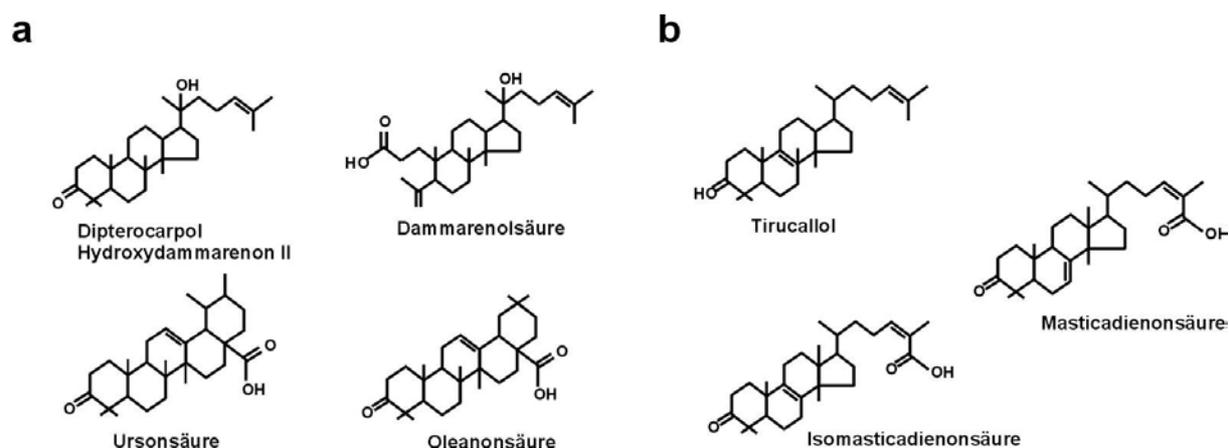


Abbildung 4 Die wichtigsten Vertreter der Triterpenmoleküle in:

a) Dammar und b) Mastix Naturharzen

1.4.1 Trocknung der Naturharzfirnisse

Harzfirnisse aus Mastix- und Dammar trocknen im Gegensatz zu Leinölfirnissen zunächst physikalisch, d.h. durch Verdunstung des Lösungsmittels. Danach sind alle Alterungsvorgänge der Harzfirnisse auf primäre Oxidationsprozesse und deren Folgereaktionen zurückzuführen. Während des Alterungsprozesses werden die Bestandteile der Harze durch Einbau von Sauerstoff oxidiert. Diese Autoxidation der Firnisse wird thermisch und/oder durch Licht induziert und verläuft als Radikalkettenreaktion. Dabei werden die Bestandteile der Harze polymerisiert oder in Bruchstücke zerlegt. Die dabei entstehenden Produkte zerfallen weiter, und es entstehen neue Substanzen mit kleineren bzw. größeren Massen. Mögliche Oxidationsreaktionen der Triterpenmoleküle Hydroxydammeron und Oleanonsäure aus Dammar sind in Abb. 5 gezeigt.

Unter dem Einfluss von Luftsauerstoff vergilben sowohl Mastix- als auch Dammarfirnisse. Beide Firnisse verlieren dabei ihre Elastizität und ihren Glanz. Während des weiteren Alterungsprozesses kommt es zur Vernetzung der empfindlichen Naturharzfirnisse. Die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit nimmt zu. Die Ursache dieser Empfindlichkeit ist in der Bildung wasserlöslicher Produkte im Laufe der Firnisalterung zu sehen. Das Vorhandensein polarer Gruppen und Säurereste führt zu einer Erhöhung der intermolekularen Wechselwirkungen im Firnis. Der Firnisfilm wird spröde und bildet sein eigenes Craquelé.

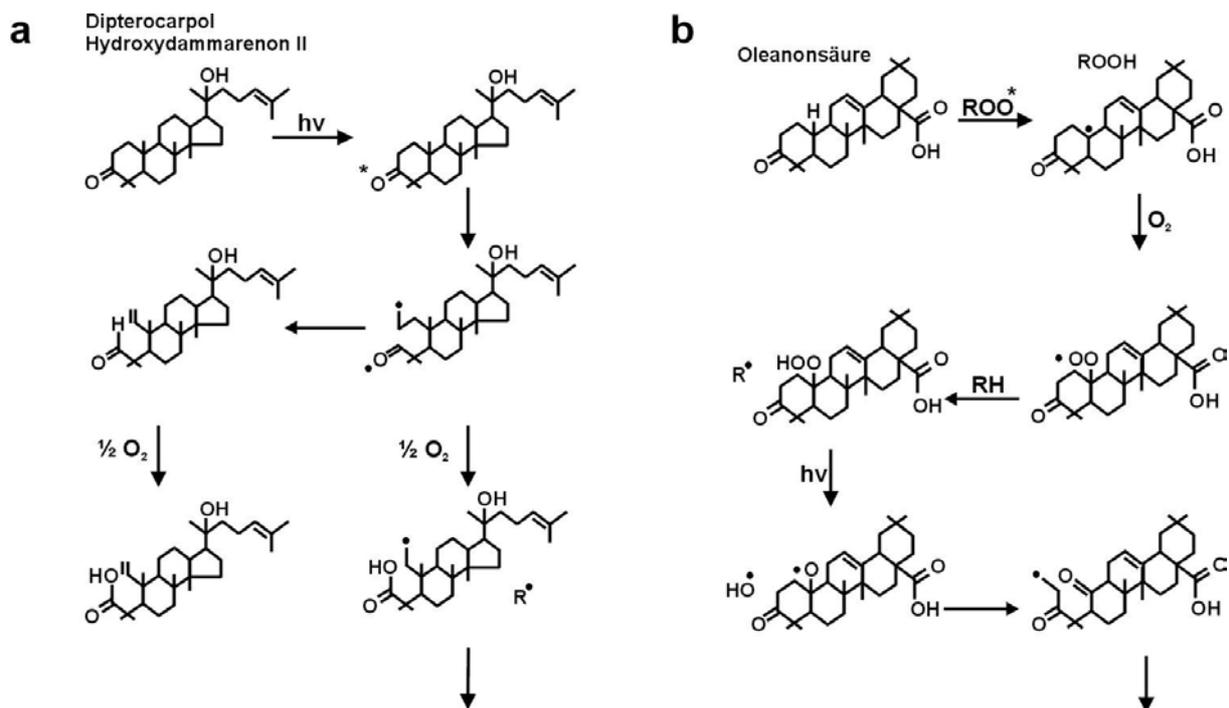


Abbildung 5 Mögliche Oxidationsreaktionen gezeigt an Beispielen von:

a) Hydroxydammaranon II und **b)** Oleanonsäure. Beide Verbindungen lassen sich aus Dammarharz isolieren und stellen typische Triterpenmoleküle dar.

1.4.2 Empfindlichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln

Harz- und Ölfirnisse unterscheiden sich in ihrem Löslichkeitsverhalten gegenüber organischen Lösungsmitteln. Naturharzfirnisse bleiben auch im gealterten Zustand durch organische Lösungsmittel abnehmbar, während gealterte Ölfirnisse durch diese Lösungsmittel bestenfalls angequollen werden.

Bei der Abnahme der Harzfirnisse werden vorwiegend polare Lösungsmittel (Isopropanol, Ethanol, Aceton oder verschiedene Lösungsmittelmischungen) eingesetzt. Terpentin oder Testbenzin, die bei der Firnisherstellung verwendet werden, sind als unpolare organische Lösungsmittel für eine Firnisabnahme nicht geeignet.

1.5 Oberflächenreinigung

Unabhängig von den genannten Veränderungen, welche Firnisschichten im Laufe ihrer Alterung erfahren, bildet anhaftender Oberflächenschmutz eine weitere, nicht zu unterschätzende Gefahr für das äußere Erscheinungsbild eines Gemäldes ^(Schäfer 1995). Die Ablagerungen die sich mit der Zeit auf der Mal- bzw. Firnisschicht bilden, enthalten neben Schwebstoffen aus der umgebenden Luft weitere unterschiedliche Verunreinigungen. Als Beispiele können hier Textilfasern, Partikel menschlicher Haut, Staub, fettige bzw. ölige Rückstände, Salze, Metallkomplexe und Mikroorganismen genannt werden.

Die Oberflächenreinigung eines Gemäldes galt lange Zeit als unproblematisch für das Kunstwerk. Je nach dem Ausmaß der Verschmutzung wurde eine Reinigung mit trockenen Reinigungsmitteln, Enzymgelen, Harzseifen, Laugen, Säuren, Skalpell oder mit dem Feinstrahlverfahren durchgeführt ^(Koller 1990, Hebeisen 1991, Geusau und Schreiner 1992, von Gilsa 1991, 1993). Bei ungefirnissten, zeitgenössischen Gemälden ist die Anwendung dieser Methoden problematisch. In diesen Fällen ist eine Oberflächenreinigung nur bei genauer Kenntnis der Bildschicht und ihrer Reaktion auf die Reinigung möglich. Unabhängig von der durchgeführten Methode zur Oberflächenreinigung führt dies stets zu einer Beeinträchtigung der Malschicht.

1.5.1 Reinigung von Gemäldeoberflächen mit Ammoniumcitrat

In der Gemälderestaurierung werden seit etwa 1990 Ammoniumcitrate in wässrigen Lösungen (1-10% w/v) zur Beseitigung von Oberflächenverschmutzungen eingesetzt. Das Anwendungsgebiet der Ammoniumcitrate beschränkte sich zunächst auf Schmutzschichten, welche mit herkömmlichen Reinigungsmitteln nicht zu entfernen waren. Zum Einsatz kamen dabei Di- und Triammoniumcitrate. Triammoniumcitrat erzielte die besseren Ergebnisse. Durch die Untersuchungen von Carlyle ^(Carlyle, Townsend und Hackney 1990), sowie Burnstock und Phenix ^(Burnstock und Phenix 1992) wurde das Anwendungsgebiet auf alle möglichen stark verschmutzten Oberflächen ausgedehnt.

Die Ammoniumcitrate eignen sich außerordentlich gut, Stoffgemische, wie z.B. Schmutzschichten, anzugreifen. Die Strukturformel eines Triammoniumcitratmoleküls ist in Abb. 6 gezeigt. Werden Ammoniumcitrate in Wasser gelöst, entstehen als reaktive Komponenten Citrat- und Ammoniumionen. Die Komplexbildung mit den Metallen der Pigmentschicht oder Reaktionen mit den Bindemitteln lassen sich nicht vermeiden. Auf Grund der Untersuchungen von Mansmann ^(Mansmann 1998) wurde deshalb vor einer universellen Anwendung dieses Reinigungsmittels gewarnt.

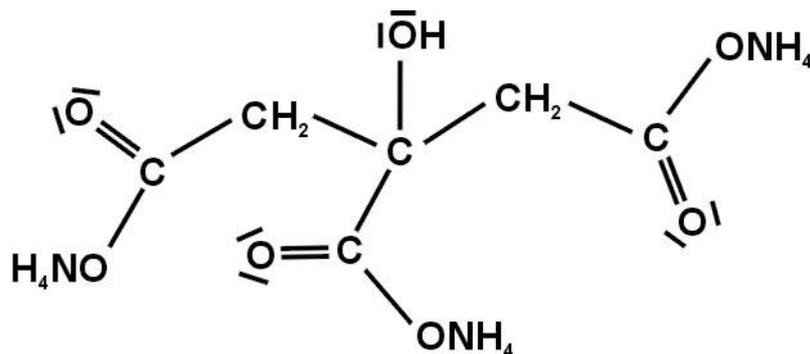


Abbildung 6 Triammoniumcitrat

Im dissoziierten Zustand verfügt das Molekül über drei funktionelle Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe. Aus dieser Verbindung lassen sich drei Ammoniumionen freisetzen.

1.5.2 Chemie der Ammoniumcitrate

Beim Lösen von Ammoniumcitratkristallen in Wasser werden reaktive Citrat- und Ammoniumionen freigesetzt. In der Lösung stellt sich ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen Citrat- und OH⁻-Ionen einerseits, und Ammoniumionen und Ammoniak (NH₃) andererseits ein (Abb. 7).

In wässriger Lösung besitzen vollständig dissoziierte Citrationen drei negative Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe.

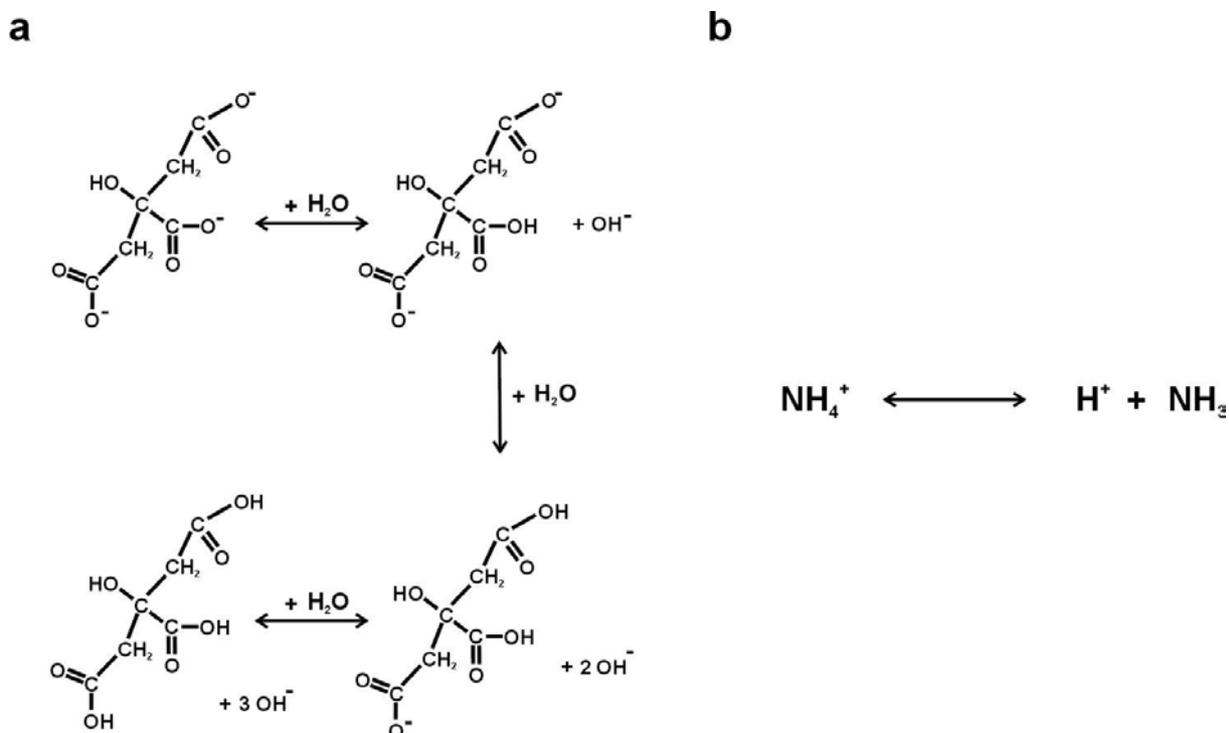
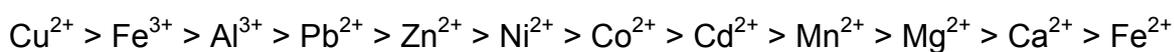


Abbildung 7 Dissoziationsgleichgewichte beim Lösen von Citrat- und Ammoniumionen in Wasser

a) Citrat; b) Ammonium.

Sowohl Citrat als auch Ammoniak sind Komplexbildner, d.h. sie können über ein oder mehrere freie Elektronenpaare an leere Valenzschalen eines zentralen Metallions binden. Bei der Komplexbildung entstehen koordinative Bindungen zwischen den Liganden und dem Metallion. Da die Moleküle und Ionen unterschiedliche Radien besitzen, können die Liganden die verschiedenen Metallionen unterschiedlich gut umfassen. Für die Komplexbildung der Metalle durch Citrat ergibt sich folgende Reihenfolge ^(Mansmann 1998):



Die Stabilität der Komplexe wird nicht nur durch die Ladung, Größe und Kristallfeldstabilisierung des Zentralions, sondern auch durch die Eigenschaften der Liganden, die dieses Zentralion koordinieren, beeinflusst.

Je stärker der nukleophile Charakter eines Liganden ist, umso stärker ist die entstehende koordinative Bindung. Außerdem spielen Entropieeffekte hinsichtlich der Stabilität der Komplexe eine entscheidende Rolle. Bildet sich z.B. durch Ligandensubstitution aus dem Aquokomplex eines Metallions ein neuer Komplex, wobei Wassermoleküle durch negativ geladene Liganden ersetzt werden, so nimmt die Entropie stark zu. Je größer die mit der Komplexbildung verbundene Entropiezunahme ist, umso stabiler ist der entstehende Komplex. Durch den sogenannten Chelateffekt ist die Bildung von Komplexen mit zwei- oder mehrzähligen Liganden gegenüber der Komplexbildung mit mehreren unabhängigen Molekülen bevorzugt. In Abb. 8 sind mögliche Strukturen von Citratkomplexen mit Kupfer und Eisen dargestellt (Mastropaolo *et. al.* 1976; Bonomo, Di Bilio und Arena 1989).

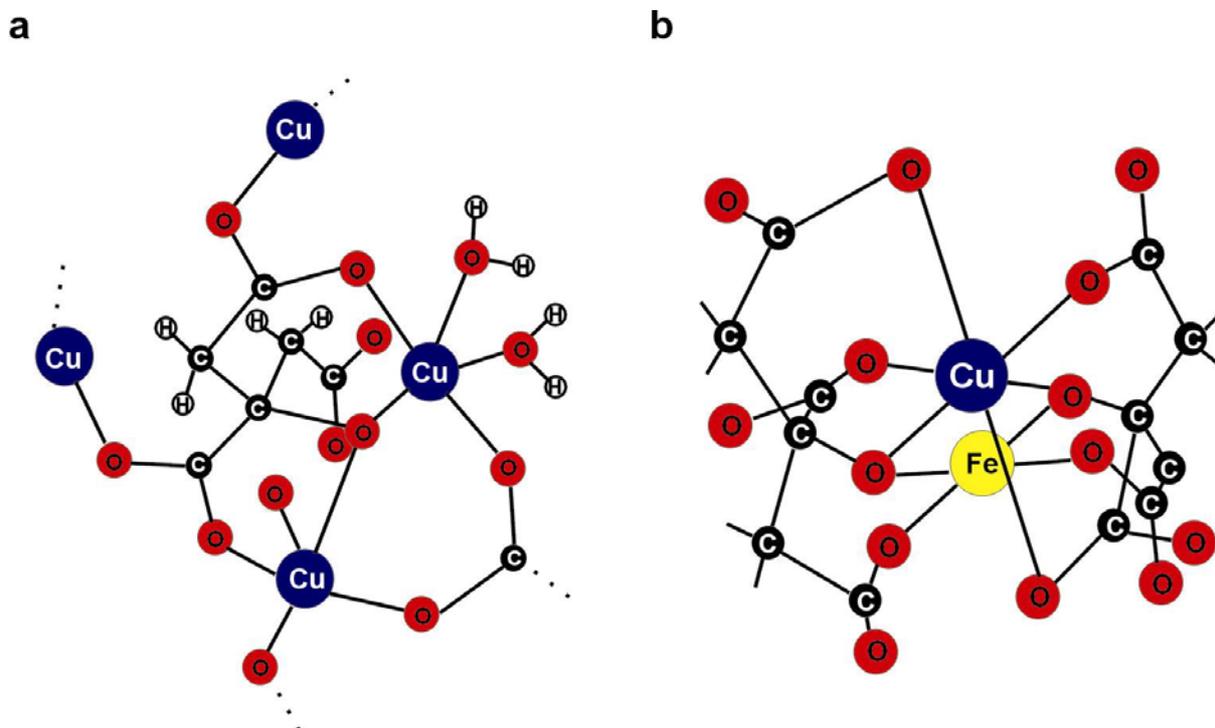


Abbildung 8 Chelatkomplexe von Kupfer und Eisen mit Citrat

a) Kristallstruktur eines Cu_2 -Citratkomplexes, modifiziert nach: *D. Mastropaolo et. al.*;

b) Strukturvorschlag eines Cu, Fe-(Citrat)_2 -Komplexes, modifiziert nach: *R.P. Bonomo et. al.*

2. ENGERE PROBLEMATIK

Die Anwendung der Oberflächenreinigung mit Ammoniumcitrat, einer in der restauratorischen Praxis etablierten Methode, soll hinsichtlich einer möglichen Permeation von Citrat- und Ammoniumionen durch Firnissschichten überprüft werden. Eventuelle Koordinationsverbindungen von Citrat mit den Schwermetallen mineralischer Pigmente könnten Sauerstoffradikale erzeugen und den Maluntergrund irreversibel schädigen.

Verschiedene Firnisse werden als semipermeable Membranen in einer eigens konstruierten Dialyseapparatur einer Gleichgewichtsdialyse unterzogen. Eine mögliche Permeation von Citrationen wird dabei elektronenabsorptionsspektrometrisch bei 220 nm verfolgt. Ammoniumionen werden mit Nessler-Reagenz nachgewiesen. Des Weiteren wird überprüft, in welchem Maße Citrat- und Ammoniumionen in der Lage sind, Kupfer aus gefirnissten Pigmentschichten (Malachit) herauszulösen. Der Kupfergehalt in den eingesetzten Ammoniumcitratlösungen wird atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt. Eine mögliche Citratbindung an die Firnisoberfläche wird mit ^{14}C -markiertem Citrat untersucht.

Im Falle eines schwer geschädigten Firnisses muss dieser abgenommen werden. Ein neues Konzept zur alkalischen Firnisabnahme mit einer flüssigen, hochmolekularen basischen Matrix wird entwickelt. Hierzu wird eine Lösung von Alkaliethanolat- oder hydroxid in überschüssigem Polyethylenglykol-400, verwendet. Die Alkaliionen sind dabei kronenetherartig an Sauerstoff koordiniert und überstehen als intakter Komplex eine Molekülgröße-Ausschlusschromatographie über Bio-Gel P-2. Der mögliche Verbleib von Rubidium-Kronenetherresten nach alkalischer Firnisabnahme wird mit radioaktivem Rubidium-86 nachgewiesen. Inwieweit tieferliegende Mal- und/oder Firnissschichten angegriffen werden, wird zusätzlich mikroskopisch überprüft.

3. EXPERIMENTELLES

3.1 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien sind, soweit nicht anders angegeben, Reagenzien der Firma Merck, Darmstadt, in analysenreiner Qualität.

Sigma-Aldrich, (Taufkirchen):	Cäsiumhydroxid Hydrat
	1-Dodecanol 98%
	Kaliummethanolat 95%
	Polyacrylsäure 2000
	Polyacrylsäure 450,000
	Polyethylenglykol 400
	Poly-(propylenglykol) 1000
	Poly-(propylenglykol) 4000
	Rubidiumhydroxid Hydrat
	Triammoniumcitrat
Fluka, (Buchs):	Nesslers Reagens

3.2 Radioisotope

Rubidium-86, code RGS.2; (Amersham Pharmacia Biotech, Freiburg):

Halbwertszeit: 18,7 Tage; Zerfallsart: β^- ; β^- - Energie (max): 0,69 MeV (8,8%)/1,77 MeV (91,2%); γ -Strahlung 1,077 MeV (8,8%).

Lieferform für ^{86}Rb ist eine wässrige Rubidiumchloridlösung. Die radioaktive Konzentration beträgt 37-185 MBq/ml, 1-5 mCi/ml.

[1,5- ^{14}C] Citronensäure, code CFA.263; (Amersham Pharmacia Biotech, Freiburg):

Halbwertszeit: 5730 Jahre; Zerfallsart: β^- .

Lieferform für 1,5- ^{14}C -Citronensäure ist eine wässrige Lösung mit 2 % (v/v) Ethanol. Die radioaktive Konzentration beträgt 50 $\mu\text{Ci/ml}$; 1,85 MBq/ml. Batch Nummer B61.

^{14}C - Polyacrylsäure:

Halbwertszeit: 5730 Jahre; Zerfallsart: β^- .

Lieferform für ^{14}C - Polyacrylsäure sind 4,93 g eines polymeren Feststoffes. Die radioaktive Konzentration beträgt 0,127 MBq / 0,0258 MBq/g. Die Substanz wurde freundlicherweise von Dr. Eugen Barbu Universität Portsmouth, UK zur Verfügung gestellt.

3.3 Pigmente, Öle und Harze

Kremer Pigmente, (Aichstetten):	Bleiweiß, $\text{PbCO}_3 (\text{OH})_2$ Malachit, $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, synthetisch Balsamterpentinöl, doppelt rektifiziert Shellsol T, iso-Dodecan Leinöl natur, kalt geschlagen, hellgelb, enthält Schleimstoffe ca. 2-4 % Dammar, 1A handverlesen, beste Qualität Mastix, Chios, Tränen 1A handverlesen
---------------------------------	--

3.4 Glasplatten

Glaserei Härle, (Tübingen):	Fensterglas, Länge: 18 cm; Breite: 10 cm, Dicke: 3 mm
-----------------------------	--

3.5 Gele

Bio-Rad Laboratorien, (Richmond), USA:	Bio-Gel P-2 Polyacrylamidgel, 100-200 Mesh, Partikelgröße: 75-150 μ ; Trennbereich 200 - 2600 Da, trocken.
--	--

3.6 Pinsel

Kremer Pigmente, (Aichstetten):

Abgeflachte Firnispinsel mit hellen Borsten in Blechzwinge, für Firnisaustrag und Grundierungen geeignet.

Abgeflachte Gussow-Ölmalpinsel mit hellen Borsten und Blechzwinge, feinste Qualität.

3.7 Petrischalen

Schott Glas GmbH, (Mainz):

Steriplan Petrischalen mit Deckel, Durchmesser 5 cm; Höhe 1,5 cm; Kalk-Soda-Glas, Boden und Deckel außen und innen mikroskopisch plan, blasen- und schlierenfrei.

Greiner Labortechnik, (Frickhausen):

Petrischalen mit Nocken, Durchmesser 3 und 5 cm; Höhe 1,5 cm; pyrogenfrei, verzerrungsfreie optische Oberfläche zum Mikroskopieren.

3.8 Dialysemembranen

Kleinfeld Labortechnik GmbH, (Gehrden):

Dialyseschlauch (Cellulose), mit EDTA vorbehandelt, frei von Schwermetallen und Sulfiden, molekulare Ausschlussgrenze: 10.000 Da.

3.9 Gaze

Hartmann AG, (Heidenheim):

Mullbinde DIN 61631-MB-CV/CO, 20fädig mit gewebten Kanten, 60% Viskose; 40% Baumwolle

4. GERÄTE

4.1 *Spektrometer*

Atomabsorption

Perkin-Elmer, (Überlingen):

Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrometer Zeemann 3030 (Graphitrohrküvette) mit HGA 600 und Drucker PR 100.

Atomemission

Carl Zeiss, (Oberkochen):

Flammenphotometer M 4Q III kombiniert mit PMQ II und Schreiber.

Elektronenabsorption

Beckman, (München):

Spectralphotometer DU 7400

Infrarot

Beckman, (München):

Beckman Acculab 4 Spectrophotometer

4.2 *Mikroskopie*

Carl Zeiss, (Oberkochen):

Stereomikroskop OPMI 1-FR

4.3 *Firnisbestrahlung*

Atlas Material Testing Technology,
(Linsengericht):

SUNTEST CPS +, Schnellbelichtungs-
Tischgerät (Nr. 55007017) für die
beschleunigte Materialprüfung; enthält
eine luftgekühlte Xenonlampe zur
Sonnenlichtsimulation.

4.4 *Gleichgewichtsdialyse*

Mechanische Werkstatt des
Physiologisch-chemischen Instituts

Zweiteilige Dialysekammer aus Plexiglas,
Abmessungen der Einzelteile:

Material von:

Gewicht: 247,5 g; Länge: 240 mm; Breite:
15 mm; Höhe: 60 mm.

Röhm GmbH & Co KG, (Darmstadt):

4.5 *Radioaktivitätsmessung*

Berthold Technologie GmbH, (Bad
Wildbad):

TLC – Linear Analyzer LB 2821

4.6 Sonstige Geräte

Memmert GmbH, (Schwabach):	Heizschrank
GFL GmbH, (Burgwedel)	-80°C Gefrierschrank
Roth GmbH, (Karlsruhe):	Rührmotor RW-20
Hettich, (Tuttlingen):	Tischzentrifuge EBA12
Millipore, (Eschborn):	Wasserreinigungssystem Milli-Q
Mettler-Toledo GmbH, (Giessen):	Feinwaage AM50; Analysenwaage
Pharmacia, (Freiburg):	Fraction Collector Frac-300
Ika-Werke GmbH, (Staufen):	Heizrührer RCT basic
Bandelin Electronic, (Berlin):	Ultraschallbad

5. PRÄPARATIVES

5.1 Ammoniumcitratlösung

0,1 % Triammoniumcitrat

50 mg Triammoniumcitrat ($M_r = 243,2$) wurden in 50 ml H_2O gelöst ($pH = 7,25$). Für alle Experimente wurde die Lösung frisch angesetzt.

5.2 Firnisrezepturen

Leinölfirnis

Leinöl natur, kalt geschlagen, wurde direkt zum Firnissen verwendet.

Harzfirnis, Dammar

10 g Dammar wurden in 30 ml Terpentin innerhalb von 3-4 Tagen kalt gelöst.

Harzfirnis, Mastix

10 g Mastix wurden in 30 ml Terpentin innerhalb von 3-4 Tagen kalt gelöst.

Leinölfirnis, bleisikkativiert

100 ml frisches Leinöl (Leinöl natur, kalt geschlagen) wurden mit 0,5 g PbO versetzt und unter Stickstoffeinleitung bei $220-230^\circ C$, 2-3 Stunden gerührt. Der dunkelbraune Firnis wurde nach dem Erkalten dekantiert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Leinöl, Standfirnis

100 ml frisches Leinöl wurde im offenen Becherglas 20-30 min unter leichtem Rühren auf 300-310°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde als viskoser, honigartig fließender Firnis in luftdichten Flaschen aufbewahrt.

Harz-Öl-Verkochung

10 g Gummi Kopal (Manila) wurden bei 300-350°C so lange erhitzt, bis das Harz dünnflüssig geworden war und kaum noch schäumte. Dazu wurden 40 ml Leinöl gegeben. Es wurde so lange weiter erhitzt, bis ein Tropfen des Firnis auf einer Glasplatte ohne einzutrüben erkaltete. Die hochviskose Flüssigkeit kann zum Verstreichen mit Terpentin oder Shellsol T verdünnt werden.

Harzessenzfirnis, Dammar

10 g Dammar wurden in 30 ml Terpentin innerhalb von 3-4 Tagen kalt gelöst. Zu dieser Lösung wurden 30 ml Leinöl hinzugegeben.

Harzessenzfirnis, Mastix

10 g Mastix wurden in 30 ml Terpentin innerhalb von 3-4 Tagen kalt gelöst. Zu dieser Lösung wurden 30 ml Leinöl gegeben.

5.3 *Firnisproben*

Die flüssigen Firnisse wurden mit dem Pinsel in dünner Schicht (0,2-0,5 ml/100 cm²) auf die mit getrocknetem Pigment bestrichenen Glasplatten (zur Darstellung der Pigmentplatten siehe Abschnitt 5.8 Seite 29) oder Petrischalen aufgetragen.

5.4 *Firnistrocknung*

Die Platten wurden bei 25°C getrocknet. Zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit wurde die Temperatur bis maximal 40°C im Wärmeschrank gesteigert werden. Um eine völlige Durchhärtung und ein Mindestmaß an Ähnlichkeit mit alten Firnissschichten zu erreichen, wurden die gefirnissten Probeplatten noch mehrere Monate und Jahre gelagert. Die Zeit bis zur klebefreien Trocknung variiert je nach Firnisart von 3-4 Tagen bis zu 4-6 Wochen.

Zur kontrollierten Firnisalterung durch Licht wurden die Glasplatten oder Petrischalen in einem SUNTEST CPS + Tischgerät (Atlas Material Testing Technology, Linsengericht) für bis zu 95 h bestrahlt.

5.5 *Craquelé*

Zur Erzeugung künstlicher Craquelées auf Firnisoberflächen wurden die Glasplatten oder Petrischalen einer Temperaturschockbehandlung unterzogen. Dazu wurden die Proben mit Wasser befeuchtet und bei -80°C im Gefrierschrank über Nacht gelagert. Nach 24 Stunden wurden die Proben entnommen, und unmittelbar im Heizschrank auf +40°C erhitzt. Dieser Prozess wurde bis zu dreimal wiederholt. Die entstandenen Craqueléformen waren von natürlich entstandenen Sprüngen mikroskopisch kaum zu unterscheiden.

5.6 Firnisabnahme

5.6.1 Lösungen zur Firnisabnahme

Zur alkalischen Firnisabnahme wurden Lösungen von Alkalimetallhydroxiden und/oder -ethanolaten in PEG 400 (MPEG) verwendet:

KOEt/PEG-400:	2,5 g Kaliumethanolat 50,0 ml Polyethylenglykol 400
KOH/PEG-400:	2,5 g Kaliumhydroxid 50,0 ml Polyethylenglykol 400
CsOH/PEG-400:	1,6 g Cäsiumhydroxid 10,0 ml Polyethylenglykol 400
RbOH/PEG-400:	1,0 g Rubidiumhydroxid 10,0 ml Polyethylenglykol 400

Da sich die alkalischen PEG-Lösungen durch Luftoxidation allmählich braun verfärbten, wurden die verschiedenen Ansätze unter Luftabschluss (Stickstoff-Atmosphäre) hergestellt und aufbewahrt. Die Herstellung der Lösungen erfolgte durch Erwärmung auf 60-70° C unter gleichzeitigem Rühren.

5.6.2 Deaktivierung der Lösungen

Während der alkalischen Firnisentfernung muss die Gemäldeoberfläche ständig kontrolliert werden. Um die Firnisabnahme notfalls sofort zu beenden, wird eine Lösung aus Polyacrylsäure in PEG-400 aufgetragen. Die Polyacrylsäure deaktiviert durch Neutralisation die Lösung zur Firnisentfernung vollständig.

Stopplösung:	5,0 g Polyacrylsäure (M_r 450.000)
(zur Neutralisation der Basen nach alkalischer Firnisabnahme)	100 ml Polyethylenglykol 400

5.6.3 Abschließende Reinigung nach erfolgter Firnisabnahme

Nachreinigungslösungen (geordnet nach abnehmender Polarität):

Lösung 1	Polyethylenglykol 400
Lösung 2	50 ml Polyethylenglykol 400 50 ml Dodecanol
Lösung 3	Poly-(1,2-Propandiol) 1000
Lösung 4	Polypropylenglykol 4000
Lösung 5	Shellsol T

5.7 Membranen für die Gleichgewichtsdialyse

Zur Untersuchung der Permeation von Citrat- und Ammoniumionen durch verschiedene Firnisschichten wurden Linoxin, Dammar und Harzessenzfirnisse (Dammar/Linoxin) als semipermeable Membranen für die Gleichgewichtsdialyse verwendet. Dazu wurden die flüssigen Firnisse mit einem Pinsel auf einen, mit einem Skalpell halbierten Dialyseschlauch aufgetragen (Abb. 9a). Der Dialyseschlauch wurde zuvor mit einer medizinischen Mullbinde bedeckt und bei 40°C getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Firnismembranen auf eine für die Dialysekammer geeignete Größe zugeschnitten (2,5 x 2,5 cm).

Um eine völlige Durchhärtung und ein Mindestmaß an Ähnlichkeit mit alten Firnissschichten zu erreichen, wurden die gefirnissten Membranen noch mehrere Monate und Jahre gelagert. Die Mullbinde verhinderte ein tropfenförmiges zusammenziehen des flüssigen Firnis auf der glatten Oberfläche der Dialysemembran. Die Dialysemembran hatte ein molekulares Ausschlussvolumen von 10.000 Da und erlaubte eine ungehinderte Wanderung der Ammonium- (18 Da) und Citrationen (189 Da) (Abb. 9b).

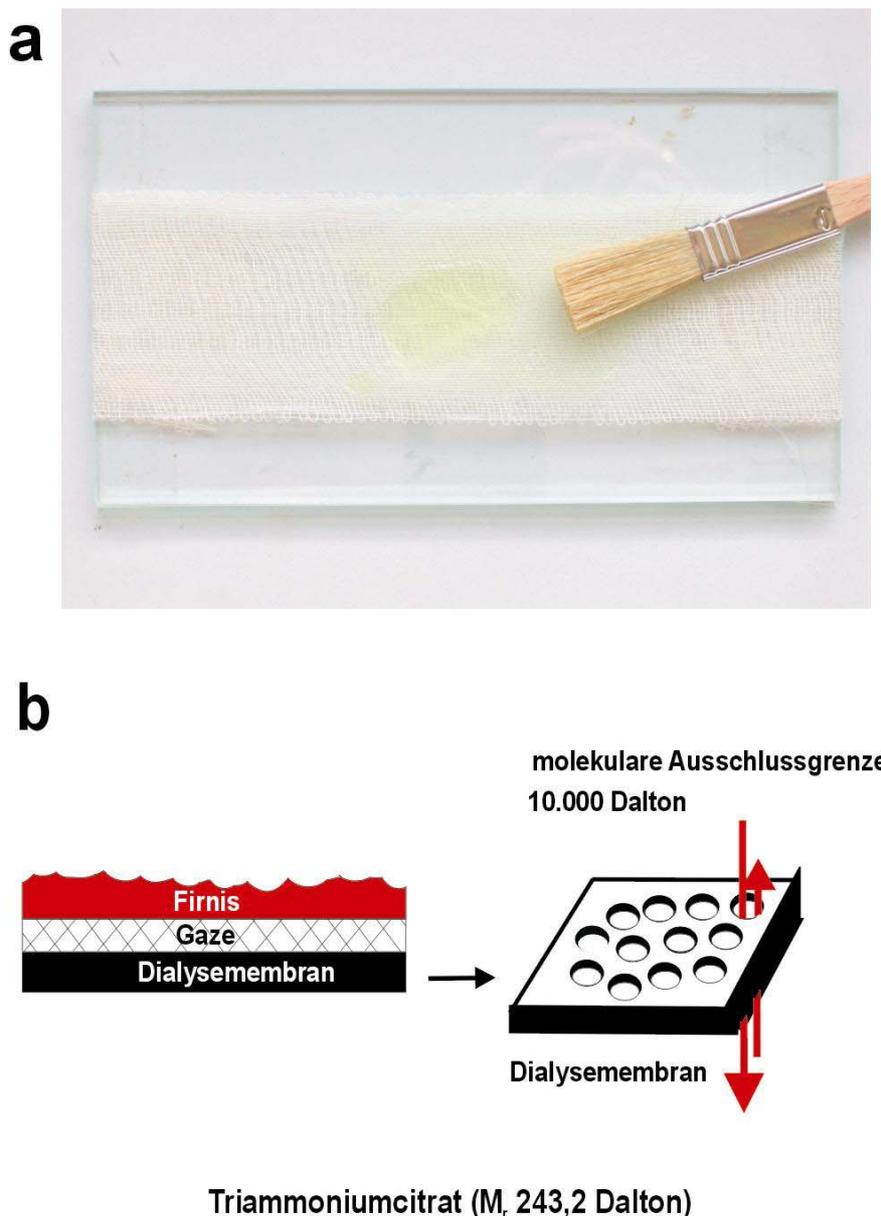


Abbildung 9 Präparation der gefirnissten Dialysemembranen

a) der Firnis wird mit einem Pinsel in dünner Schicht auf eine Gaze oberhalb der Dialysemembran aus Cellulose aufgetragen; **b)** Schematischer Aufbau der verwendeten, gefirnissten Dialysemembran

5.8 Ölfarbe-Probeflächen

Als Probetafeln dienten gereinigte Glasplatten oder Petrischalen. Glas besitzt gegenüber den herkömmlichen Trägermaterialien wie Leinwand oder Holz einen entscheidenden Vorteil. Es ist chemisch inert und eignet sich deshalb für die zu untersuchenden Firnisse besser. Bleiweiß (basisches Bleicarbonat) und Malachit wurden mit reinem Leinöl bis zur Streichfähigkeit auf dem Glasläufer angerieben und in dünner Schicht sorgfältig auf die gereinigten Glasplatten ausgestrichen. Diese wurden bei 25°C für 3-7 Tage getrocknet. Nach der Trocknung der Pigmentschicht wurden die Glasplatten bzw. Petrischalen wie oben beschrieben gefirnisst. Bei den durchgeführten Versuchen wurde hauptsächlich auf vorhandene Testplatten zurückgegriffen, die schon 7 Jahre unter Laborbedingungen gelagert worden waren.

5.9 Gemälde und Fragmente

Originalgemälde und Fragmente auf Leinwand aus dem 17.-19. Jh. wurden dankenswerterweise von Dr. Aviva Burnstock, Courtauld Institute of the History of Art, London und von Prof. Hans Portsteffen, Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaften, Fachhochschule Köln, zur Verfügung gestellt.

6. ANALYTIK

6.1 *Trocknungsverhalten verschiedener Firnisproben*

Die Zeit bis zur klebefreien Trocknung ist je nach Firnisart unterschiedlich. Durchschnittliche Zeiten für klebefreie Trocknung bei 25°C sind:

Reines Leinöl:	2-3 Wochen
Bleisikkativierter Leinölfirnis:	3-4 Tage
Gekochter Leinölstandfirnis	4-6 Wochen

Harz-Öl-Verkochung: 1-2 Wochen

Harzfirnis: 2-3 Tage

Harzessenz/Ölfirnis: 3-4 Tage

Die Probennahme geschah nach 8 Wochen durch Abschaben des getrockneten Firnis von der Glasoberfläche mit dem Skalpell.

6.2 Titration von gealterten Leinölfirnissen

Drei Monate alte, getrocknete Leinölfirnissschichten wurden von der Glasträgerplatte mit dem Skalpell abgeschabt. Zur Bestimmung der im Firnis enthaltenen Carboxylgruppen wurden 50-150 mg des Firnis mit 10 ml 50 mM Natronlauge versetzt und 1 Stunde bei 25°C im Ultraschallbad mazeriert. Nach dieser Behandlung ging die Probe mit orangegelber Farbe unter leichter Trübung „in Lösung“.

Diese Lösung wurde anschließend mit 25 mM Schwefelsäure zurücktitriert. Die Menge an verbrauchter Natronlauge ergibt sich aus der Differenz der theoretisch erforderlichen und der tatsächlich verbrauchten Menge an Schwefelsäure. Um sicherzustellen, dass nicht schon das frische Öl freie Carboxylgruppen enthalten hatte oder dass die Natronlauge die Glycerinester der Öle verseift hatte, wurde eine Vergleichstitration zwischen frischem Öl und dem getrockneten Firnis durchgeführt.

6.3 Trocknungsverhalten von Leinölfettsäuren

100 ml Leinöl wurden zusammen mit 20 g KOH in 200 ml Ethanol und 20 ml H₂O bei 70-80°C 30 min gerührt. Zu der entstandenen, klaren, rot-orangen Lösung wurden schrittweise im Verlauf von 60 min insgesamt 300 ml H₂O gegeben. Die Temperatur wurde konstant auf 70°C gehalten.

Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit HCl angesäuert und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die Fettsäuren wurden anschließend mehrfach mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ gewaschen. Das Fettsäuregemisch wurde in dünner Schicht auf gereinigte Glasplatten aufgetragen. Nach 1-2 Tagen verdickte sich die Beschichtung zu einer honigartigen, klebrigen Masse, deren Festigkeit im Verlauf der folgenden 3-4 Monate kaum zunahm. Das „getrocknete“ Produkt konnte in Ethanol mit orangegelber Farbe wieder klar in Lösung gebracht werden.

6.4 Infrarotspektrometrie

FT-IR Spektren verschiedener Leinölproben wurden an einem Beckman Acculab 4 Spektrometer aufgezeichnet. Folgende Proben wurden verwendet:

Probe 1	Frisches Leinöl
Probe 2	Leinöl, etwa 2 Monate getrocknet
Probe 3	Getrocknetes Leinöl (Linnoxin), gelöst in wässrigem KOH, angesäuert mit HCl.

Die Proben wurden in Form von KBr - Presslingen (2 mg Probe/200 mg KBr) gemessen. Der Messbereich des IR - Spektrometers lag zwischen Wellenzahlen von $\nu : 4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$.

6.5 Radioaktivitätsmessungen von ^{86}Rb und ^{14}C auf Firnis- und Maloberflächen

6.5.1 Versuche mit ^{86}Rb markiertem RbOH/PEG-400 Kronenether

Um den Verbleib der Alkaliionen bei der alkalischen Firnisabnahme zu verfolgen, wurde die Reinigungslösung mit ^{86}Rb markiert.

Die wässrige Rubidiumchloridlösung (code RGS.2) des Herstellers (Amersham) wurde 1:1 mit Wasser verdünnt und für die folgenden Versuche verwendet (Stammlösung).

In allen Versuchen wurden „Testplatten“ folgenden Typs verwendet:

Träger: Glasplatte; 1.Schicht: Bleiweiß/Leinöl, gleichmäßig verstrichen und getrocknet;

2.Schicht: Leinöl-Standfirnis, gleichmäßig aufgetragen und getrocknet (Alter: 4 Monate). Die Oberfläche aller Testplatten war glatt.

Eichung:

Zu 500 μl eines Gemisches aus 1% Triton-100, 19% Methanol und 80% Wasser wurden 50 μl der ^{86}Rb -Stammlösung gegeben. 200 μl der dotierten Lösung wurden auf eine Firnisplatte gegeben und auf einer rechteckigen Fläche von 50 cm^2 mit einem feinen Kunsthaarpinsel gleichmäßig verteilt.

Nach dem Eintrocknen der Lösung wurde die β -Strahlung der Fläche gemessen. Als Messapparatur diente ein TLC - Linear Analyzer (LB 2821) der Firma Berthold, mit dem die Strahlung einer Linie quer durch die Probefläche registriert werden konnte. Man erhielt ein Profil, welches die Strahlung für jeden Punkt entlang einer gemessenen Strecke wiedergab. Die durch den Detektor ermittelte Strahlungsdichte der Eichfläche betrug (bei Schwankungen um 10%, bedingt durch ungleichmäßiges Auftragen der Lösung): 900 ± 100 Counts/min; (4500 ± 450 Counts bei einer Messzeit von 5 min).

Dotierung der Reiniger:

Es wurde der alkalische RbOH/PEG-Reiniger gegen einen gleich konzentrierten ethanolischen (0,59 Mol/L RbOH/Ethanol) und eine wässrige Lösung (0,59 Mol/L RbOH/Wasser) getestet. Alle drei Lösungen wurden jeweils mit der gleichen Menge ^{86}Rb (50 μl ^{86}Rb -Stammlösung + 500 μl zu testender Lösung) dotiert, so dass die gleiche Konzentration wie in der Eichlösung vorlag. Auch Art und Größe der Fläche (50 cm^2), sowie die Menge der aufgetragenen, dotierten Lösungen (200 μl) waren identisch mit den Bedingungen im Eichversuch. Die Rubidiumkonzentration im alkalischen Reiniger, sowie in den alkoholischen und wässrigen Vergleichslösungen war 0,59 Mol/L.

Bei 200 μl auf 50 cm^2 ergab dies eine Rubidiumkonzentration von 2,36 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Dieser Rubidiumkonzentration entsprachen die bei der Eichung gemessenen 900 Counts/min. Die Standardflächen wurden nebeneinander in Streifenform (5 x 10 cm) auf der Testplatte angelegt. Die erste Probefläche wurde mit RbOH-PEG-Reiniger bestrichen. Daneben wurde die zweite Fläche mit RbOH/EtOH-Lösung behandelt. Zuletzt wurde die Oberfläche mit RbOH-Wasser-Lösung versetzt.

Nach 3 Minuten wurden die Probeflächen mit Zellstofftüchern trockengetupft. Das Trockentupfen war im Falle der alkoholischen Lösung kaum möglich, da sie bereits eingetrocknet war. Sodann wurden die Flächen geteilt. Je eine Seite der Fläche wurde unverändert belassen, die andere einer abschließenden Reinigung unterzogen. Im Falle der Kronenetherapplikation erfolgte die Nachreinigung in einer abgekürzten Form der beschriebenen Methode:

- Nachreinigung mit etwa 5 ml Polyacrylsäure/PEG-400 (Stopplösung)
- Zweimaliges Nachwaschen mit je 2 ml PEG-400

Die RbOH/EtOH behandelte Fläche wurde dreimal mit je 2-3 ml Ethanol/Wasser 9:1 nachgewaschen. Die mit wässriger RbOH vorbehandelte Fläche wurde dreimal mit je 2-3 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ nachgespült. Vor der Messung wurden die Firnisplatten an der Luft getrocknet. Die Strahlungsintensitäten wurden quer zu den jeweiligen Flächen gemessen.

6.5.2 Versuche mit ^{14}C -Polyacrylsäure

Um den Verbleib der Polyacrylsäure bei der anschließenden Neutralisierung zu untersuchen, wurden 300 mg ^{14}C -Polyacrylsäure in 6 ml Polyethylenglykol-400 bei 250 °C über Nacht gelöst. Von der dotierten Stopplösung (^{14}C -Polyacrylsäure/PEG-400) wurde ein Aliquot (200 μl) gleichmäßig auf einer rechteckigen Fläche von 50 cm^2 mit einem feinen Kunsthaarpinsel verteilt.

In den Versuchen wurden folgende „Testplatten“ verwendet:

Träger: Glasplatte; 1.Schicht: Bleiweiß/Leinöl ; Malachit/Leinöl; gleichmäßig verstrichen und getrocknet; 2.Schicht: Leinölfirnis Bleisikkativiert, gleichmäßig aufgetragen und getrocknet (Alter: 2 Jahre).

Die Einwirkungsdauer betrug 3 min. Anschließend wurde die radioaktiv markierte Polyacrylsäure durch mechanisches Abwischen mit einem Wattestäbchen von der Oberfläche entfernt. Danach ließ sich eventuell verbleibende Polyacrylsäure mit Hilfe eines TLC - Linear Analyzer (LB 2821) der Firma Berthold auf der Oberfläche detektieren.

6.5.3 Versuche mit 1,5-¹⁴C-Citratlösung

Bei den Versuchen mit Triammoniumcitrat wurde eventuell verbleibendes Citrat auf der Firnisoberfläche mit einer wässrigen 1,5-¹⁴C-Citratlösung (code CFA.263) der Firma (Amersham) nachgewiesen. Die radioaktive Lösung wurde mit 0,1% (w/v) Triammoniumcitrat im Verhältnis 1:1 gemischt (Stammlösung). Diese Stammlösung wurde in den folgenden Experimenten eingesetzt.

Folgende „Testplatten“ wurden verwendet:

Träger: Glasplatte; 1.Schicht: Malachit/Leinöl, gleichmäßig verstrichen und getrocknet;

2.Schicht: Dammarfirnis; Dammar/Linoxinfirnis; Linoxin, gleichmäßig aufgetragen und getrocknet (Alter: 2 Jahre). Die Oberfläche aller Testplatten war glatt.

Eichung:

Zu 200 µl der Stammlösung wurden 1600 µl einer 0,1 % (w/v) Triammoniumcitratlösung gegeben.

Von dieser Lösung wurden 200 µl auf eine Testplatte gegeben und auf einer rechteckigen Fläche von 50 cm² mit einem feinen Kunstharpinsel gleichmäßig verteilt. Nach dem Eintrocknen der Lösung wurde die β-Strahlung der Firnisoberfläche mit Hilfe eines TLC - Linear Analyzer (LB 2821) der Firma Berthold gemessen.

6.6 Atomabsorptions- und Emissionsspektrometrie

Als eine empfindliche und schnelle Nachweismethode für Metalle in geringen Konzentrationen eignet sich die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).

In ihrem atomaren Grundzustand absorbieren Metalle Licht bei einer spezifischen Wellenlänge, Kupfer z.B. bei 324,7 nm. Die Kupferkonzentrationen wurden an einem Atomabsorptionsspektrometer Zeeman 3030 für Graphitrohrtechnik der Firma Perkin-Elmer mit Hilfe von Standardkupferlösungen bestimmt.

Messbedingungen:

Standard Kupferlösung	5 $\mu\text{Mol/L}$ Kupfer
Absorptionsmaximum für Kupfer	324,7 nm
Spaltbreite	0,7 nm
Spülgas	Argon
Verdampfen des Lösungsmittels	100-130 °C ; 20 sek.
Veraschen organischer Bestandteile	900 °C ; 20 sek.
Verdampfen des Metalls	2600 °C ; 10 sek.

Hohlkathodenlampe für Kupfer

Der Nachweis von Rubidiumionen (μg) erfolgte mittels Atomemissionsspektrometrie (AES) an einem Zeiss Flammenspektrometer M 4 Q III mit PMQ II und Schreiber bei 780,023 nm. Zur Eichung dienten Standardrubidiumlösungen.

6.7 Molekülgröße-Ausschlusschromatographie

Um die Stabilität des gebildeten RbOH-PEG-400 Komplexes zu überprüfen, wurde eine Molekülgröße-Ausschlusschromatographie mit einem Bio-Gel P-2 Polyacrylamidgel (100-200 mesh, Partikelgröße: 75-150 μ) der Firma Bio-Rad Laboratories durchgeführt. Dazu wurden 10 ml einer Probenmischung (1 Mol/L RbOH versetzt mit einem 28-fachen Überschuss an PEG-400) auf eine 1,3 x 43 cm gepackte Bio-Gel P-2 Säule aufgetragen. Der Trennbereich der Säule lag zwischen 200-2600 Dalton. 1,5 ml Fraktionen wurden mit Hilfe eines Fraktionssammlers (Fraction Collector Frac-300) der Firma Pharmacia aufgefangen. Von der Trennung wurde ein Elutionsprofil erstellt. Die einzelnen Fraktionen wurden mittels Atomemissionsspektrometrie auf ihren Gehalt an Rubidium getestet.

6.8 Gleichgewichtsdialyse

Zur Durchführung der Gleichgewichtsdialysen wurde eine spezielle Dialyseapparatur aus Polyacryl entwickelt und mit Hilfe der mechanischen Werkstatt hergestellt. Die Dialyseapparatur bestand aus zwei trennbaren Plexiglasblöcken (Röhm GmbH & Co KG, Darmstadt), die durch zwölf Schraubgewinde miteinander verbunden waren. In jeder Plexiglashälfte befanden sich fünf zylindrische Bohrungen mit einem Durchmesser von 15,5 mm und einer Tiefe von 5 mm.

Bei der Montage beider Plexiglashälften ergaben sich somit fünf Dialysekammern mit einem Volumen von 1,2 ml. Um eine seitliche, unkontrollierte Permeation der Lösungen während der Dialyse zu verhindern, wurde eine flexible Latexdichtung zwischen beide Plexiglashälften eingespannt. Das Einbringen und die Entnahme der Lösungen erfolgte mittels einer Spritze aus den dafür vorgesehenen seitlichen Bohrungen.

Der schematische Aufbau der verwendeten Dialysekammer ist in Abb.10 wiedergegeben. Um ein Auslaufen der Lösungen während der Gleichgewichtsdialyse zu verhindern, wurden die seitlichen Bohrungen mit Plexiglasstopfen verschlossen. Die gesamte Apparatur wurde während der Dialyseversuche mit Hilfe eines Rührmotors (RW-20, Firma Roth GmbH, Karlsruhe) gleichmäßig bewegt (62 Umdrehungen pro Minute).

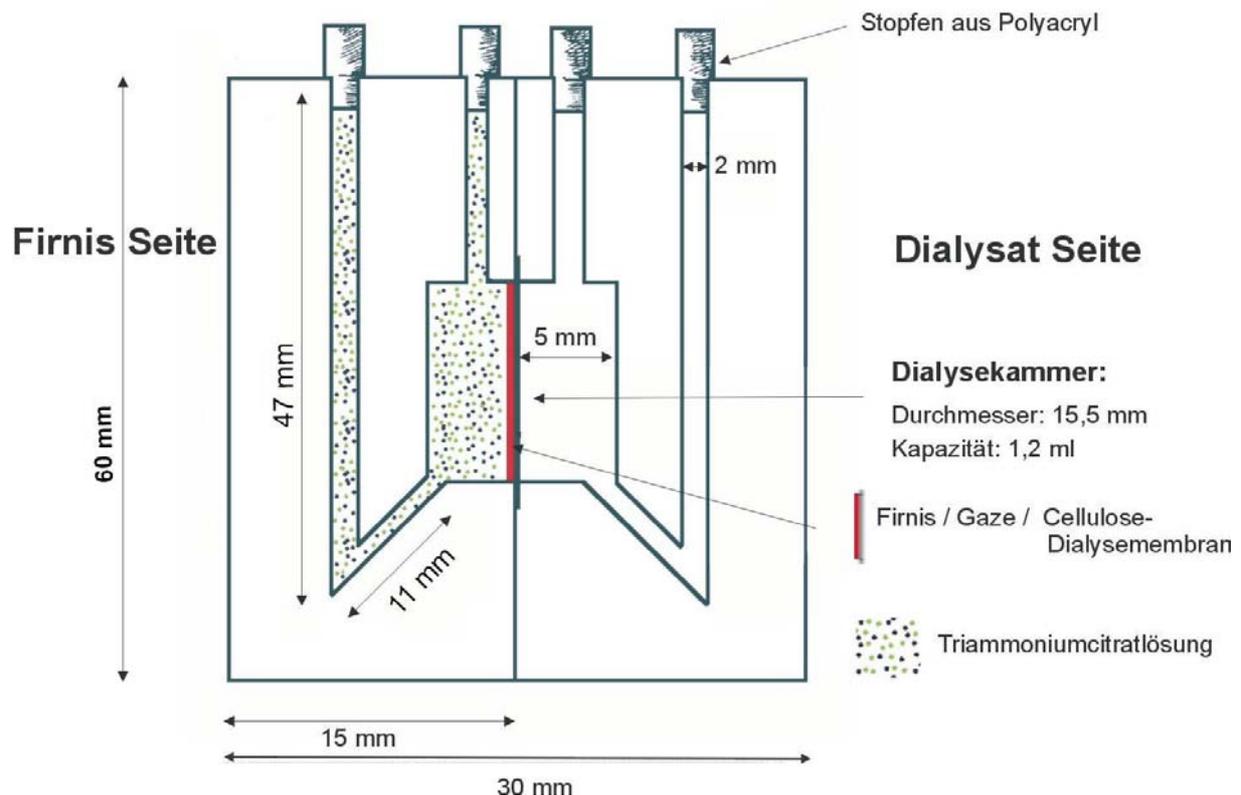


Abbildung 10 Schematischer Aufbau der verwendeten Dialysekammer

6.9 Mikroskopie

Eine weitere, wichtige Untersuchungsmethode, die bei Konservierungs- oder Restaurierungsarbeiten eingesetzt wird, ist die Mikroskopie. Die Mikroskopie liefert wichtige Erkenntnisse über eventuelle Oberflächen -veränderungen (z.B. Ablagerungen) nach erfolgter Firnisabnahme- bzw. Reinigung.

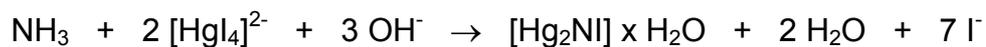
Alle Glasplatten bzw. Petrischalen wurden im Anschluss an die durchgeführten Experimente am Stereomikroskop (OPMI 1-FR, Carl Zeiss, Oberkochen) bei 22-facher Vergrößerung im reflektierenden Auf- bzw. Streiflicht untersucht.

6.10 Elektronenabsorption

Als Nachweis der Permeation von Citrationen diente die UV-Absorption der Lösung bei 220 nm. Die entsprechenden Elektronenabsorptionsspektren wurden mit einem Diodenarrayspektrometer Beckman DU 7400 aufgezeichnet. Als Referenz diente Wasser.

6.11 Nachweis der Ammoniumionen

Als Nachweis der Permeation von Ammoniumionen durch Firnissschichten diente die Reaktion der Ammoniumionen mit „Nesslers-Reagenz“ ^(Burns und Streuli 1970). Für die Versuche wurde das gebrauchsfertige Reagenz der Firma Fluka, Buchs verwendet. Das Reagenz ist außerordentlich empfindlich (Nachweisgrenze = 5,6 µMol/L). Ammoniumionen und Ammoniak bilden mit Nessler's-Reagenz ein schwerlösliches Iodid eines substituierten Ammoniumsalzes ($\text{Hg}_2\text{NI} \cdot x \text{H}_2\text{O}$).



Dieses bildet eine gelb-braun verfärbte Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit braune Flocken abscheiden. Normalerweise wird Nessler's-Reagenz zum Nachweis von Ammoniak im Trinkwasser benutzt.

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

7.1 Ammoniumcitrat: Permeation dissoziierter Citrationen durch Firnissschichten

Die Anwendung von Ammoniumcitrat zur Reinigung verschmutzter und gealterter Gemäldeoberflächen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Vor allem die in der restauratorischen Praxis häufig verwendeten 1-10%igen wässrigen Triammoniumcitratlösungen liefern sehr gute Ergebnisse. Behandelte Flächen erscheinen nach erfolgter Reinigung glänzend und unversehrt. Die Firnissschicht eines Gemäldes bildet ausgehend von ihrem jeweiligen Erhaltungszustand für jede Reinigungslösung eine mehr oder minder intakte Barriere vor der eigentlichen Malschicht. Von besonderem Interesse erscheint es deshalb, zu klären, inwieweit Citrat- und Ammoniumionen in der Lage sind, Firnissschichten zu durchdringen. Im Falle einer Permeation müssten, bedingt durch die chemischen Eigenschaften der Ammoniumcitrate, Zersetzungen der Pigmentschicht und farbliche Veränderungen die unmittelbaren Folgen sein.

Um die Permeation der Ammoniumcitrate durch verschiedene Firnisse zu verfolgen, wurde eine spezielle Dialyseapparatur aus Plexiglas entwickelt und in den folgenden Versuchen eingesetzt. Dammar, Dammar/Leinöl und Linoxin wurden als flüssige Firnisse mit Hilfe eines feinen Pinsels und einer Mullbinde auf einen halbierten Dialyseschlauch aufgetragen und getrocknet (experimentelle Details siehe Abschnitt 6.8 Seite 43). Das molekulare Ausschlussvolumen des verwendeten Dialyseschlauchs lag bei 10.000 Dalton und erlaubte damit eine ungehinderte Permeation, sowohl der Ammonium- (18 Da) als auch der Citrationen (189 Da).

Die hergestellten Membranen wurden in der Dialyseapparatur fixiert und einer Gleichgewichtsdialyse unterzogen. Als Nachweis der Permeation von Citrationen diente die UV-Absorption der Lösung bei 220 nm. Infolge der Dialysebedingungen war die Firnisoberfläche über einen Zeitraum von 190 Minuten mit wässrigen Lösungen vollständig bedeckt. Dadurch wurde die Firnissschicht teilweise angequollen und es ergaben sich unerwünschte Ablösungserscheinungen an der Firnisoberfläche.

Um zu verhindern, dass die sich ablösenden Firniskomponenten der Membran bei der anschließenden Elektronenabsorptionsspektroskopie die Citratergebnisse verfälschen, mussten alle Firnisse vorab einer erschöpfenden Dialyse mit destilliertem Wasser unterzogen werden.

Das dafür eingesetzte Wasser wurde nach 30, 90 und 120 Minuten gewechselt. Auf der dem Firnis zugewandten Seite (Firnis-Seite) der Membran, wurde nach 120 Minuten eine wässrige Ammoniumcitratlösung mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Unmittelbar danach, sowie nach Ablauf von 30 und 45 Minuten, wurden Proben auf beiden Seiten der Membran entnommen, und die UV-Absorption bei 220 nm bestimmt. Um eine gleichmäßige Durchmischung der Lösungen während der Dialyse zu gewährleisten, wurde die komplette Dialysekammer mit 62 Umdrehungen/Minute rotiert (siehe Abb.11 Seite 41).

7.1.1 Dammar

Zu Beginn des Dialyseexperiments wurde, wie oben beschrieben, eine erschöpfende Dialyse mit destilliertem Wasser durchgeführt. Dabei zeigten die gemessenen UV-Absorptionen der entnommenen Proben (nach 30, 60 und 120 Minuten) vergleichsweise niedrige Werte an. Der niedrigste Wert der Absorption (0,1) war nach 120 Minuten erreicht. Die Oberfläche des Dammar zeigte sich als außerordentlich stabil gegenüber einer Dialyse mit Wasser (120 Min). Es ließen sich nur geringste Mengen an abgelösten Firniskomponenten nachweisen (Abb. 12). An der Firnis abgewandten Seite (Dialysat-Seite) grenzte das Dialysat direkt an die Cellulosemembran des Dialyseschlauchs. Auch auf dieser Seite ließen sich während der erschöpfenden Dialyse keine wasserlöslichen Firniskomponenten nachweisen.

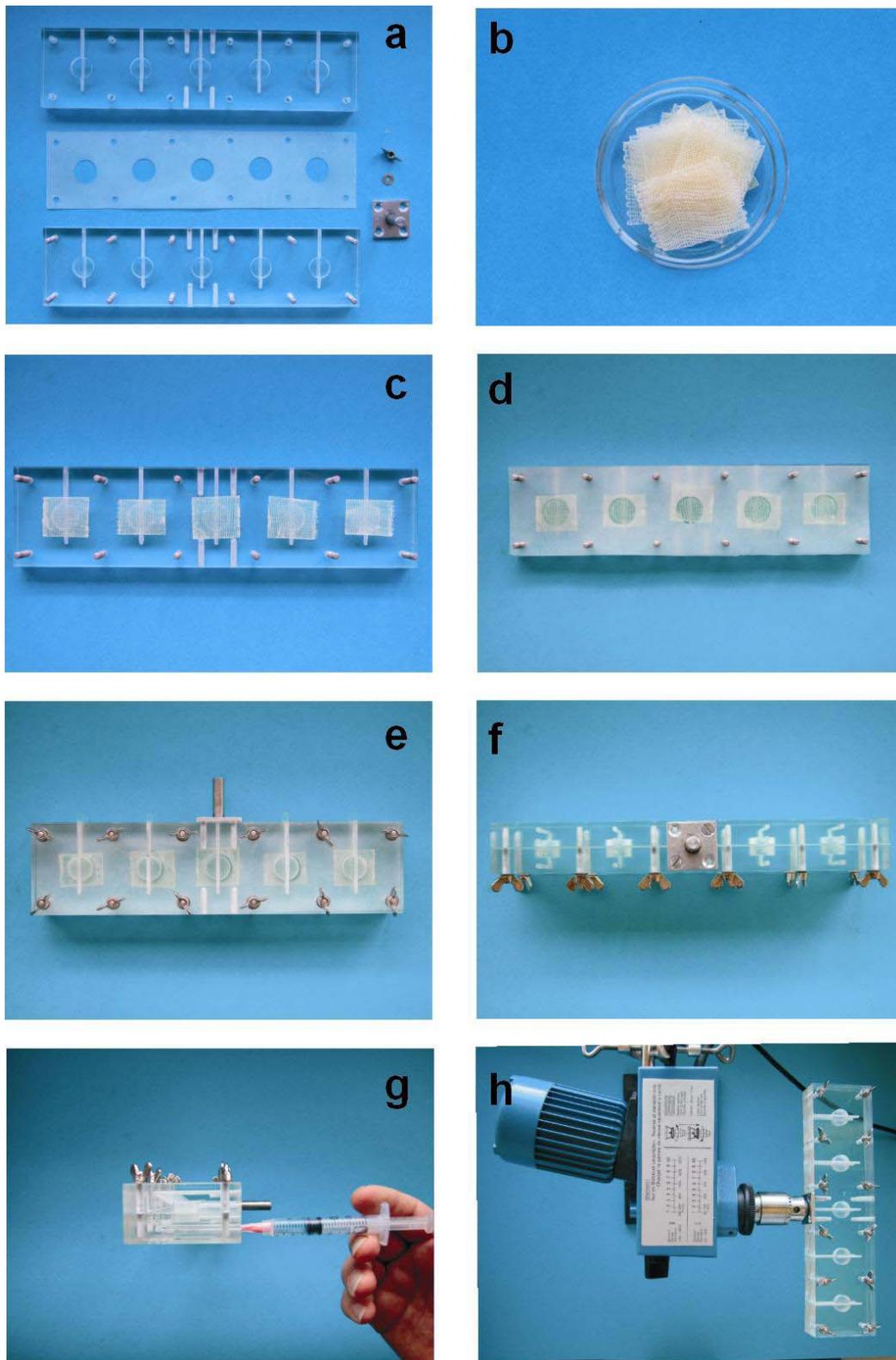


Abbildung 11 Dialyseapparat aus Plexiglas

a) Demontierter Dialyseapparat; **b)** Die gefirnisste, getrocknete Dialysemembran wird in passende Stücke geschnitten; **c)** Die Membranstücke werden zwischen die Plexiglashälften montiert; **d)** Eine flexible Latexdichtung wird zwischen beide Plexiglashälften eingespannt; **e)** Die beiden Hälften werden miteinander verschraubt; **f)** Profil der komplett montierten Dialyseapparat; **g)** Das Einbringen und die Entnahme der Lösungen erfolgt mittels einer Spritze; **h)** Die gesamte Apparatur wird während der Dialyse mit 62 Umdrehungen/Minute rotiert.

Die abgelösten Firniskomponenten waren für eine Permeation durch die verwendete Cellulosemembran offenbar zu groß. Nach 120 Minuten wurde auf der Firnis-Seite das Wasser durch 1,2 ml 0,1 % Triammoniumcitrat ersetzt. Unmittelbar danach war auf der Firnis-Seite ein steiler Anstieg der UV-Absorption auf einen Wert von 0,8 zu beobachten (Abb. 12).

Weitere Proben wurden auf beiden Seiten der Dialysekammer nach 30 und 45 Minuten entnommen. Die UV-Absorption lag 30 Minuten nach Zugabe von Citrat unverändert hoch bei 0,8. Nach Ablauf weiterer 45 Minuten stieg die gemessene Absorption auf der Firnis-Seite auf einen Wert von 1,1 an. Die Zugabe der wässrigen Ammoniumcitratlösung führte auf der Firnis-Seite sowohl zu dem beobachteten Anstieg der UV-Absorption als auch zu einer verstärkten Ablösung von Firniskomponenten. Dies stimmt mit den mikroskopischen Beobachtungen von Mansmann ^(Mansmann 1998) überein. Die Firnisschicht wird durch das Citrat angegriffen und langsam aufgeweicht. Im Gegensatz dazu zeigte die UV-Absorption auf der Dialysat-Seite zu allen Zeiten einen gleichbleibend niedrigen Wert. Es ließ sich keine Permeation von Citrat durch den Dammarfirnis auf die Dialysat-Seite nachweisen.

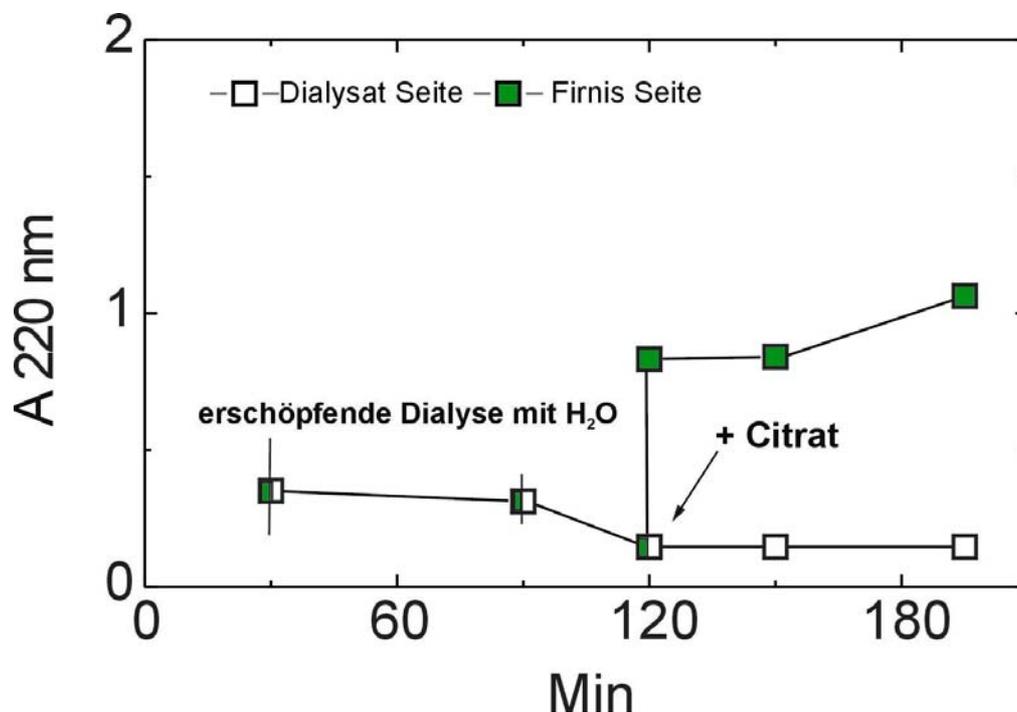


Abbildung 12 Triammoniumcitrat Permeation durch eine Membran aus Dammar / Gaze / Dialyseschlauch

Der Citratnachweis erfolgt mittels Elektronenabsorptionsspektrometrie bei 220 nm. Nach 120 Min. wird eine 0,1%ige Ammoniumcitratlösung auf der Firnis zugewandten Seite zugegeben. Auf der Dialysat-Seite ist kein Citrat nachweisbar.

7.1.2 Dammar (25%)/Leinöl (75%)

Die zeitlich vorgezogene, erschöpfende Dialyse mit destilliertem Wasser führte bei Verwendung eines Harzessenzfirnisses zunächst zu einer stärkeren Extraktion an Firnisbestandteilen. Durch das Auswechseln des Wassers erreichte die Absorption nach 120 Minuten einen konstanten Wert von 0,1 gegenüber einem Anfangswert von 1,0. Unmittelbar nach Zugabe der Ammoniumcitratlösung stieg die Absorption auf 0,8 an. In den anschließenden Proben, die nach 30 und 45 Minuten entnommen wurden, kam es zu einem steilen Anstieg der Absorptionswerte, der seine Ursache in der anhaltenden Ablösung von Firnisbestandteilen durch das Citrat hat. Die gemessenen Absorptionswerte waren im Vergleich zu den Absorptionswerten des homogenen Dammar etwa doppelt so hoch (Abb. 13).

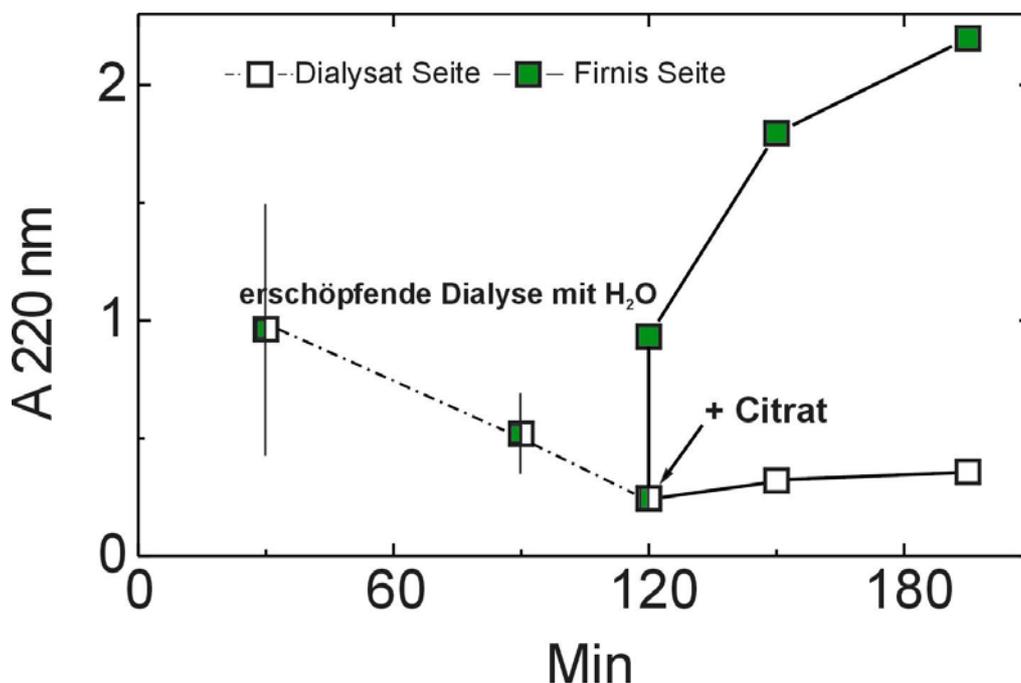


Abbildung 13 Triammoniumcitrat-Permeation durch eine Membran aus Harzessenzfirnis Dammar (25%)/Leinöl (75%) / Gaze / Dialyseschlauch

Der Citratnachweis erfolgt mittels Elektronenabsorptionsspektrometrie bei 220 nm. Durch die erschöpfende Dialyse mit Wasser kommt es zu einer ausgeprägten Ablösung von Firnisbestandteilen. Nach 120 Min. wird eine 0,1%ige Ammoniumcitratlösung auf der Firnis-Seite zugegeben. Dies führt sofort zu einem steilen Anstieg der UV-Absorption auf dieser Seite. Die noch steiler ansteigenden Absorptionswerte nach 30 und 45 Minuten belegen, dass weitere Firnisbestandteile kontinuierlich abgelöst werden. Auf der Dialysat-Seite lässt sich kein Citrat nachweisen.

Eine längere Anwendung mit Ammoniumcitrat kann deshalb zu einer dramatischen Dünnung des Firnis führen, die bei einer rein oberflächlichen Reinigung nicht immer erwünscht ist. Auch im Fall des Harzessenzfirnis ließ sich keine Permeation von Citrat durch die Membran auf die Dialysat-Seite beobachten. Die Absorptionswerte auf der Dialysat-Seite stiegen nur vernachlässigbar an.

7.1.3 Linoxin

Reines Linoxin zeigte ein verändertes Verhalten gegenüber einer Ammoniumcitrat - Behandlung. Die erschöpfende Dialyse mit destilliertem Wasser führte von Beginn an zu einer verstärkten Ablösung von Firnisbestandteilen durch das eingesetzte Ammoniumcitrat. Der erste gemessene Wert der Absorption lag bei 1,5.

Nach 120 Minuten erschöpfender Dialyse mit Wasser wurden, im Gegensatz zu den Dammar- bzw. Harzessenzfirnissen, keine niedrigen Absorptionswerte erreicht. Zum Zeitpunkt der Citratzugabe ergab sich für die Absorption ein Wert von 0,9. Der zu beobachtende Anstieg der Absorption wurde von weiteren, sich ablösenden Firnisbestandteilen überlagert. Dies zeigte sich an den höchsten gemessenen Werten für die UV-Absorption bei 220 nm von allen verwendeten Firnissen.

Erstaunlicherweise fand auch hier keine Citrat-Permeation statt. Ungeachtet des verwendeten Firnisses ist Citrat nicht in der Lage, die geschlossene Firnisschicht zu überwinden. Auch die vom Wasser abgelösten Firnisbestandteile waren auf der Dialysat-Seite nicht nachweisbar (Abb. 14). Daraus lässt sich schließen, dass die Firnisschicht zwar an der Oberfläche gequollen und abgebaut werden, die darunter liegenden, verbleibenden Schichten jedoch einen ausreichend dicht vernetzten Schutzfilm bilden. Da das kleine Citration (189 Da) nicht in der Lage ist, die vorhandene Firnisschicht zu durchdringen, ist es sehr unwahrscheinlich, dass dies den abgelösten Firnisbestandteilen gelingt. Diese besitzen eine weitaus höhere molekulare Masse.

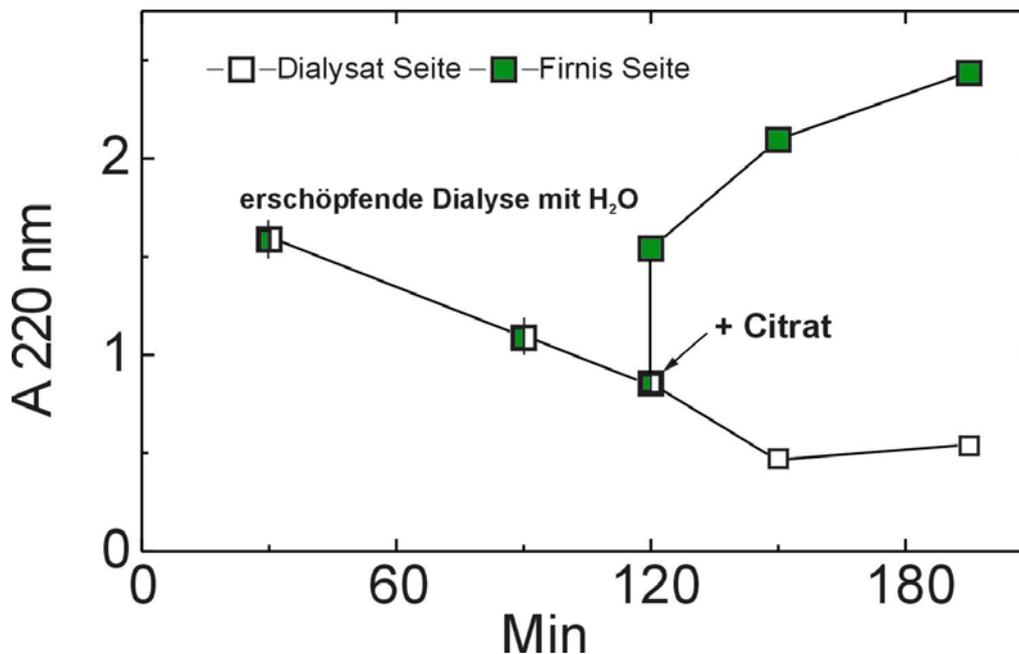


Abbildung 14 Triammoniumcitrat-Permeation durch eine Membran aus Linnoxin / Gaze / Dialyseschlauch

Der Citratnachweis erfolgt mittels Elektronenabsorptionsspektrometrie bei 220 nm. Verglichen mit den beiden anderen Firnissen, gehen hier deutlich mehr Firnisbestandteile in Lösung. Nach 120 Min. zeigt die UV-Absorption noch immer einen Wert von 0,9. Nach Zugabe der 0,1%igen Ammoniumcitratlösung auf der Firnis-Seite steigt die Absorption steil an. Auf der Dialysat-Seite ist kein Citrat nachweisbar.

7.2 Ammoniumcitrat: Permeation dissoziierter Ammoniumionen durch Firnisschichten

Wie bereits beschrieben, dissoziieren Ammoniumcitratkristalle in wässriger Lösung in reaktive Citrat-Anionen $[(CH_2)_2C(OH)(COO^-)_3]$ und Ammonium-Kationen (NH_4^+) , unterschiedlicher molekularer Massen. Die relative molekulare Masse des Citrations beträgt 189 Da gegenüber 18 Da beim Ammoniumion. Eine Citrationen-Permeation durch die Firnisschichten konnte bereits anhand der durchgeführten Dialyseexperimente ausgeschlossen werden. Die Permeation der Ammoniumionen scheint aufgrund ihrer geringen relativen molekularen Masse wahrscheinlicher. Deshalb musste die Durchlässigkeit der verschiedenen Firnisse für Ammoniumionen mit Hilfe von Dialyseexperimenten mit gleicher experimenteller Anordnung untersucht werden. Als Nachweis der NH_4^+ -Ionen diente die Reaktion mit „Nesslers-Reagenz“.



Abbildung 15 Mögliche Permeation von Ammoniumionen durch verschiedene Membranen bestehend aus Firnis / Gaze / Dialyseschlauch

Der Nachweis der Ammoniumionen erfolgt mittels „Nesslers-Reagenz“. Vorhandene Ammoniumionen führen zusammen mit Nesslers-Reagenz zu einer braunen Verfärbung der Lösung. **Links:** Die Firnis-Seite färbt sich infolge der Anwesenheit von Ammoniumionen braun. **Rechts:** Auf der Dialysat-Seite bleibt die Lösung klar. Bei allen drei untersuchten Firnissen (Dammar; Dammar(25%)/Leinöl(75%); Linoxin) konnte eine Permeation der Ammonium-Kationen ($M_r = 18$ Da) ausgeschlossen werden.

Dazu wurden am Ende der Gleichgewichtsdialyse, beide Lösungen (Firnis zu- und abgewandte Seite) aus den Dialysekammern entnommen und mit Nesslers-Reagenz versetzt (Abb. 15). Es konnte unabhängig von der Art der verwendeten Firnisse keine Ammoniumionen-Permeation auf die Dialysat-Seite nachgewiesen werden. Als Ergebnis dieser Dialyseversuche lässt sich festhalten, dass bei allen getesteten Firnisproben weder eine Permeation der reaktiven Ammoniumionen noch der Citrationen stattfindet. Die verschiedenen polymeren Firnisse sind offensichtlich so dicht miteinander vernetzt, dass selbst das kleinmolekulare Ammoniumcitrat ($M_r 243,2$) außerstande ist, diese Barriere zu überwinden.

7.3 Metallkomplexbildner Ammoniumcitrat: Reaktionen an gealterten und gefirnissten Malachit Ölmalschichten

In einem weiteren, unabhängigen Versuchsansatz sollte überprüft werden, inwieweit das Ammoniumcitrat in der Lage ist, Kupfer aus dem Pigment Malachit herauszulösen und zu komplexieren. Dazu wurde Malachit (basisches Kupfercarbonat $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$) mit reinem Leinöl bis zur Streichfähigkeit auf dem Glasläufer angerieben und in dünner Schicht mit Hilfe eines Pinsels in Glaspetrischalen ausgestrichen. Die Trocknung erfolgte bei 25°C für 7 Tage. Danach wurden die Petrischalen mit verschiedenen Firnissen (Dammar; Dammar/Leinöl und Linoxin) gefirnisst und bis zu 2 Jahre gelagert (Abb. 16).

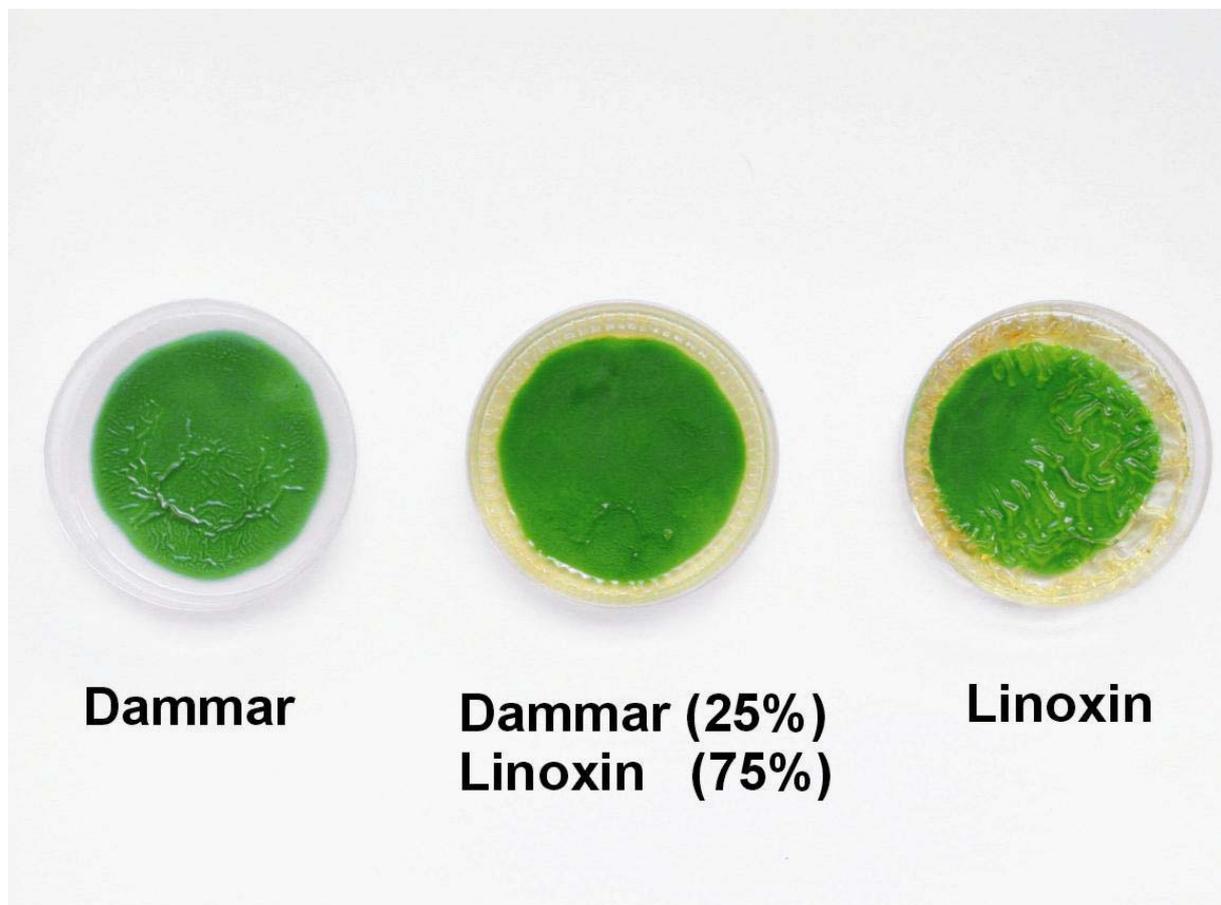


Abbildung 16 Malachit Ölfarben in Petrischalen; getrocknet und gefirnisst mit unterschiedlichen Firnissen

Von besonderem Interesse war dabei, in welchem Maße das Vorhandensein von Mikrocracquelées eine Kupferkomplexbildung erleichtern würde. Um feine Mikrocracquelées in den Firnissen zu erzeugen, wurden die Petrischalen einem Temperaturschockverfahren (-80°/+40°C) ausgesetzt (Abschnitt 5.5 Seite 25). Diese Prozedur wurde bis zu dreimal wiederholt. Durch mikroskopische Kontrolle ließen sich feine Risse im Firnis beobachten, die von natürlichen Craquelées nicht zu unterscheiden waren. 1,5 ml einer 0,1%igen (w/v) Triammoniumcitratlösung wurden auf die Oberfläche folgender Petrischalen pipettiert:

Malachit-Ölfarbe	Firnis: Dammar (ohne Craquelé) Firnis: Dammar (mit Craquelé)
Malachit-Ölfarbe	Firnis: Dammar/Leinöl (ohne Craquelé) Firnis: Dammar/Leinöl (mit Craquelé)
Malachit-Ölfarbe	Firnis: Linoxin (ohne Craquelé) Firnis: Linoxin (mit Craquelé)
Malachit-Ölfarbe	ungefirnisstes Pigment

Nach 1, 5, 30 und 60 Minuten wurden Aliquots von der Oberfläche entnommen und der Kupfergehalt der Lösung durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt (Abb. 17).

Dies ermöglichte den schnellen Nachweis von Kupfer im Bereich von $\mu\text{Mol/L}$. Im Überstand der gefirnissten Petrischalen ließ sich auch nach einer Inkubation von 21 Stunden kein Kupfer nachweisen. Im Gegensatz dazu, konnte bei den ungefirnissten Proben, unmittelbar nach Zugabe der Ammoniumcitratlösung, eine Kupferkomplexbildung beobachtet werden. In den Überständen der Firnisproben mit künstlich erzeugten Craquelées war der Kupfergehalt geringfügig erhöht. Die Menge an nachweisbarem Kupfer war jedoch gegenüber der ungefirnissten Malachit-Ölfarbenprobe vernachlässigbar klein.

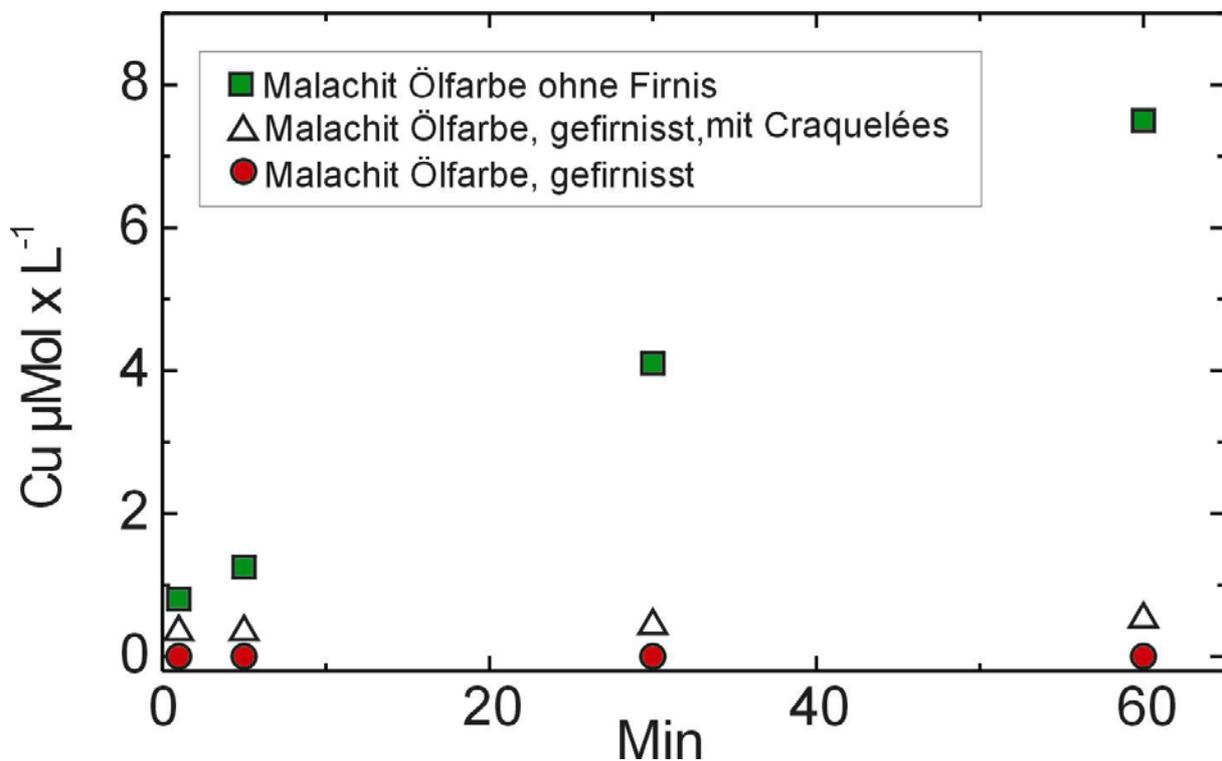


Abbildung 17 Kupfergehalt der wässrigen Ammoniumcitrat-Überstände

1,5 ml einer 0,1 % (w/v) Triammoniumcitratlösung werden auf verschieden gefirnisste bzw. ungefirnisste Malachit-Ölfarbschichten aufgetragen. Der Kupfergehalt der Überstände wird innerhalb von 60 Minuten durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Aus dem Überstand der gefirnissten Malachit Ölfarbe lässt sich kein Kupfer nachweisen. Die Kupferkonzentration bei der ungefirnissten Malachit Ölfarben steigt linear mit der Zeit an. In Proben mit künstlichen Craquelées ist der Kupfergehalt leicht erhöht.

7.4 Beeinträchtigung der Firnisoberfläche nach erfolgter Reinigung

Eine weitere, nicht auszuschließende Nebenreaktion ist die mögliche Vergilbung des Firnisses nach erfolgter Triammoniumcitrat-Behandlung. Um das Ausmaß dieses Effekts zu untersuchen, wurden zwei gefirnisste (Dammar (25%)/Leinöl (75%)) Malachit-Ölfarbproben in Petrischalen getestet. Zu einer dieser Petrischalen wurden 2 ml wässrige, 1% (w/v) Triammoniumcitratlösung pipettiert. Die zweite, gefirnisste Petrischale diente in diesem Fall als Kontrolle und wurde zeitgleich mit 2 ml destilliertem Wasser versetzt.

Zum direkten Vergleich wurden zwei ungefirnisste Malachit-Ölfarbproben in Petrischalen, welche mit den gleichen Lösungen versetzt worden waren, herangezogen. Während des gesamten Experiments wurden die Lösungen in den vier Petrischalen durch eine Wippe gleichmäßig geschwenkt und verteilt (22 Bewegungen/Minute).

30 Minuten nach erfolgter Ammoniumcitratzugabe ließen sich an den gefirnissten Malachit-Ölfarbproben noch keinerlei Farbveränderungen nachweisen. Wurde der verwendete Firnis (Dammar (25%)/Leinöl (75%)) darüber hinaus für 72 Stunden mit Ammoniumcitrat exponiert, kam es zu einer merklichen Verfärbung der eingesetzten Lösung. Das Ausmaß der Verfärbung ließ sich besser beurteilen, wenn die Lösung in ein klares Reagenzglas überführt wurde.

Die eingesetzte 1% (w/v) Triammoniumcitratlösung war zwischenzeitlich gelblich-braun gefärbt. Es handelte sich dabei um Firnisbestandteile, welche durch das Ammoniumcitrat von der Oberfläche abgelöst worden waren (Abb. 18 (D)). Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der vorangegangenen Versuche überein. Die gemessenen UV-Absorptionen (220 nm) der vorherigen Dialyseversuche bestätigten eine Zunahme an gelösten Firnisbestandteilen innerhalb der ersten 2 Stunden nach Citratzugabe (Abb. 12-14).

Der von allen getesteten Firnissen durch das Ammoniumcitrat am stärksten beeinträchtigte war der Linoxinfirnis.

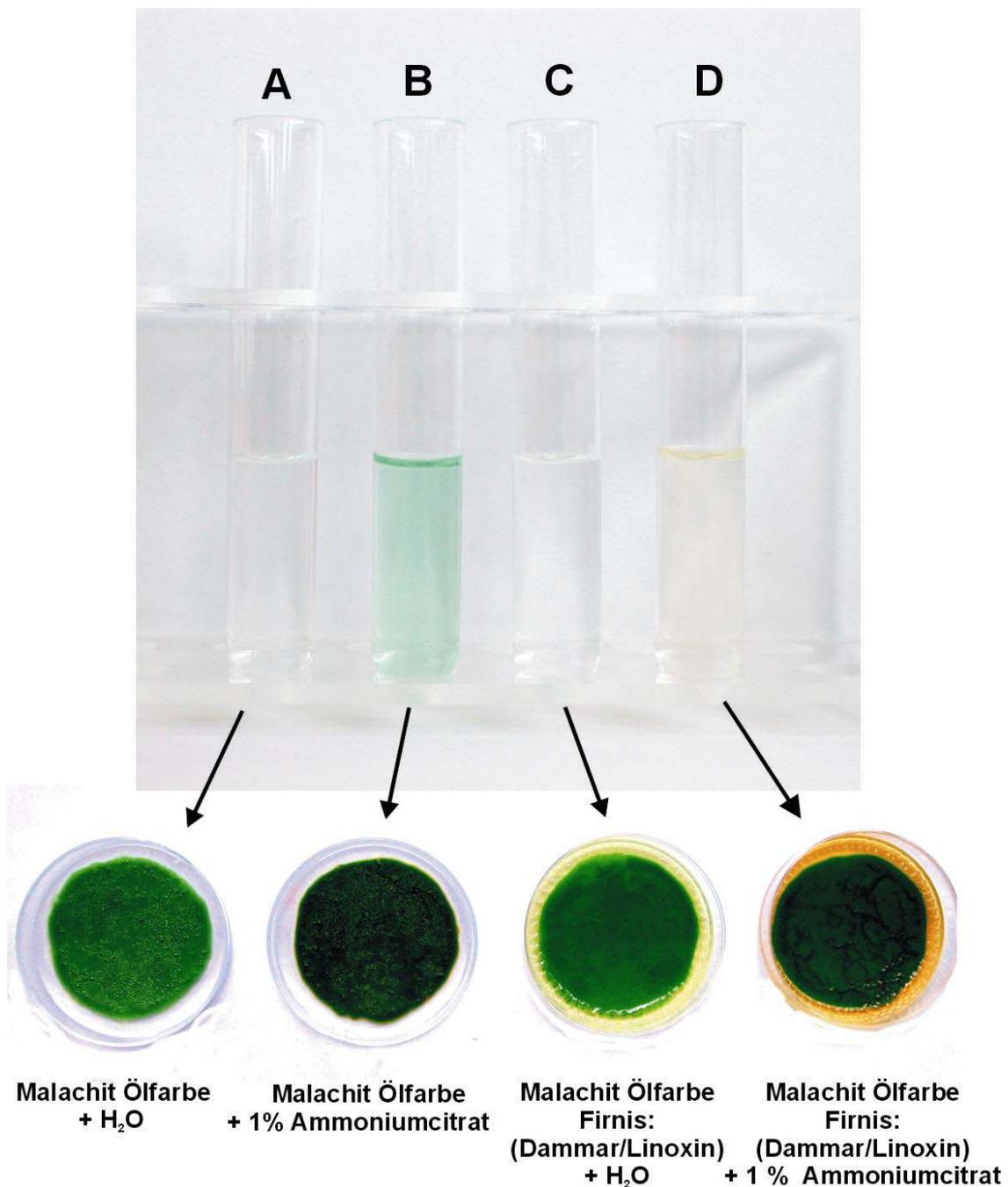


Abbildung 18 Reaktivität wässriger Ammoniumcitrat-Lösungen auf gefirnissten und ungefirnissten Malachit-Ölfarbe Probeflächen

Petrischalen mit Malachit-Ölfarbe; **rechts**: beide Petrischalen trugen einen Harzessenzfirnis aus (Dammar (25%)/Leinöl (75%)) und wurden entweder mit 2 ml H₂O oder 2 ml 1% (w/v) Triammoniumcitratlösung versetzt; **links**: beide Petrischalen waren ungefirnisst und wurden entweder mit 2 ml H₂O oder 2 ml 1% (w/v) Triammoniumcitratlösung versetzt. Nach 72 Stunden wurden die Lösungen in Reagenzgläser überführt und fotografiert. Die grüne Lösung (B) belegt die Entstehung der Kupfer-Citrat-Komplexe. Die gelbliche Lösung (D) enthielt durch Citrat abgelöste Firniskomponenten.

Den Befund, dass Firniskomponenten durch die Citratbehandlung von der Oberfläche abgelöst werden, belegen auch die zu einem früheren Zeitpunkt durch Mansmann ^(Mansmann 1998) angefertigten, elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Wurden ungefirnisste Pigmentschichten (Malachit) einer Ammoniumcitratbehandlung über einen Zeitraum von 72 Stunden ausgesetzt, so ließ sich eine bläulich-grüne Verfärbung der Lösung beobachten (Abb. 18(B)). Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf entstehende Kupfer-Citrat-Komplexe in hoher Konzentration.

Eine alleinige Behandlung der ungefirnissten Oberfläche für 72 Stunden mit Wasser reagierte vergleichsweise schwach. In der farblosen Lösung des ersten Reagenzglases (Abb. 18(A)) ließ sich atomabsorptionsspektrometrisch nach 72 Stunden lediglich ein Anteil von 9,6 % des eingesetzten Kupfers nachweisen.

7.5 Mögliche Adsorption auf der Oberfläche gereinigter Firnisse

Mit Ammoniumcitrat als nichtflüchtigem Reinigungsmittel besteht grundsätzlich die Gefahr von Ablagerungen auf der gereinigten Oberfläche. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen nach erfolgter Ammoniumcitratbehandlung ließen sich erstmals kristalline Ablagerungen auf der Firnisoberfläche nachweisen ^(Mansmann 1998). Diese kristallinen Reste können zu einer Beeinträchtigung der Firnisoberfläche führen.

Von besonderem Interesse war es deshalb festzustellen, ob es sich bei diesen Ablagerungen um verbliebene Citrationen handelte, die entweder lose oder fest mit der Oberfläche assoziiert waren.

Dazu wurde eine 0,1 % (w/v) Triammoniumcitratlösung mit radioaktiver [1,5-¹⁴C] - Citronensäure markiert. Von der so dotierten Lösung wurden 200 µl auf eine gefirnisste, mit Malachit-Ölfarbe bestrichene Testplatte aufgetragen und auf einer Fläche von 50 cm² mit einem Kunsthaarpinsel gleichmäßig verteilt (6.5.3 Seite 34).

Nachdem die Lösung eingetrocknet war, wurde die β -Strahlung der Firnisoberfläche gemessen. Anschließend wurde auf einer vergleichbaren Testplatte eine Reinigung mit radioaktiv markiertem Triammoniumcitrat durchgeführt und die β -Strahlung der Oberfläche gemessen. Bereits durch rein mechanisches Abwischen der Lösung mit Hilfe eines Wattestäbchens ließ sich der weitaus größte Teil des verwendeten Citrats entfernen. Es verblieben lediglich 2 ± 1 % Citrat auf der Oberfläche. Dieses Ergebnis war unabhängig von der Art des verwendeten Firnis.

7.6 Ammoniumcitrat in der Gemäldereinigung: Möglichkeiten und Einschränkungen

Von den aus Ammoniumcitrat freigesetzten Ionen eignet sich insbesondere Citrat als effizienter und starker Komplexbildner für Kupfer, Eisen, Mangan und andere Übergangsmetallionen. Aus diesem Grund hatte der Nachweis einer möglichen Citrationenpermeation durch die verschiedenen Firnisse erste Priorität.

Die Ergebnisse der Dialyseversuche deuten glücklicherweise darauf hin, dass ungeachtet der verwendeten Firnisse (Dammar; Dammar (25%)/Leinöl (75%); Linnoxin), eine Permeation der Citrationen nicht stattfindet.

Eventuelle Koordinationsverbindungen mit den Schwermetallen mineralischer Pigmente konnten nicht nachgewiesen werden. Bei den mit Dammar gefirnissten Malschichten wurde im wässrigen Citratüberstand selbst nach 21 Stunden kein Kupfer nachgewiesen, d.h. die geschlossene Firnisschicht schützt die tieferliegende Pigmentschicht vor dem reaktiven Ammoniumcitrat. Eine kurzzeitige Anwendung von Ammoniumcitrat bei der Oberflächenreinigung ist daher unter bestimmten Einschränkungen durchaus möglich.

Gegen eine längere Exposition des Reinigers auf der Firnisoberfläche spricht sowohl die erhöhte Wahrscheinlichkeit eines Angriffs auf die Pigmentschicht als auch die zu beobachtende Vergilbung des Firnisses.

Weist ein Gemäldefirnis außerdem ausgeprägte Alterungscraquelé und Risse auf, so besteht die Gefahr, dass Citrat- und Ammoniumionen durch Kapillarkräfte in die darunter liegende Pigmentschicht gelangen. Es sollte in diesem Fall von einer Anwendung abgesehen werden. Der molekulare Mechanismus der Oberflächenreinigung durch Ammoniumcitrat bedarf noch der genauen Aufklärung. Die Ergebnisse der Versuche mit radioaktiv markiertem ^{14}C -Citrat belegen, dass sich das Citrat durch rein mechanisches Abwischen der Oberfläche weitestgehend entfernen lässt. Die restauratorische Anwendung von Ammoniumcitrat zur Oberflächenreinigung ist aus den genannten Gründen als eine milde und brauchbare Methode einzuschätzen.

7.7 Firnisabnahme

Eine vollständige Gemäldereinigung gliedert sich in die Teilbereiche Oberflächenreinigung, Firnisabnahme sowie Abnahme der Retuschen und Übermalungen. Die Reinigung alter Gemäldefirnisse mit wässrigen Ammoniumcitratlösungen ist, wie oben gezeigt, eine äußerst vielversprechende Alternative zu herkömmlichen Methoden. Allerdings bleibt diese Anwendung auf die Gemäldeoberfläche beschränkt. Liefert die rein oberflächliche Reinigung eines Kunstwerks nicht den gewünschten Erfolg, so muss in einem anschließenden Schritt der Firnis abgenommen werden.

Die Anwendung organischer Lösungsmittel zur partiellen Dünnung bzw. Abnahme von Ölfirnissen ist nicht immer befriedigend. Unkontrollierte Reaktionen und verbleibende Reste der Lösungsmittel auf der Gemäldeoberfläche lassen sich nicht ausschließen. Ölfirnisse reagieren zudem sehr unterschiedlich auf Lösungsmittelbehandlungen. Teilweise kommt es zur völligen Auflösung der Firnisse. In den überwiegenden Fällen bleibt jedoch die Ölfirnissschicht unverändert und lässt sich durch diese Methode nicht entfernen.

Um wertvolle Gemälde vor Schäden zu bewahren, hat die Entwicklung neuer, schonender Konservierungsmethoden hohe Priorität. Bei jeder neu entwickelten Methode sollten sich die gealterten Ölfirnisse oder Ölfarbe-Übermalungen so kontrolliert entfernen bzw. dünnen lassen, dass tieferliegende Mal- oder Grundierschichten nicht beschädigt werden.

Die von Wolbers beschriebene Methode zur schonenden Abnahme von Gemäldefirnissen unter Anwendung von Lipase ^(Wolbers 1988, 1990) erschien auf den ersten Blick vielversprechend ^(Hellwig 1991) zu sein. Leider wurde die Wirksamkeit der Lipase durch die Untersuchungen von Wunderlich und Weser ^(Wunderlich und Weser 1995,1996) widerlegt. Der reinigende Effekt beruht hier allein auf der mit dem Enzym verwendeten Tris-Pufferlösung.

Da gealterte Ölfirnisse ein bis heute ernst zu nehmendes Problem in der Restaurierung darstellen, soll im Folgenden ein neues Konzept zur schonenden alkalischen Firnisabnahme mit einer flüssigen, hochmolekularen basischen Matrix entwickelt werden.

7.8 Strukturelle Untersuchungen an gealterten Leinölfirnissen

Eines der gegenwärtig größten Probleme für ein chemisches Verfahren zur Abnahme getrockneter Ölfirnisse und Ölfarben ist deren noch immer ungeklärter chemischer Aufbau. Ausgangspunkt eines sicher arbeitenden Restaurierungskonzeptes muss deshalb die weitgehende Kenntnis der chemischen Natur von Firnis und Bindemittel sein. Leider ist das Wissen über die Struktur und die genauen molekularen Mechanismen der Alterung bei den Firnissen begrenzt.

Zu den bekannten Eigenschaften eines Firnisses zählen die hochmolekularen Vernetzungen zu einem elastischen, trockenen Film. Die verschiedenen Öle alleine ergeben keinen brauchbaren Firnis, da sowohl Molekülgröße wie chemische Eigenschaften sich hierzu nicht eignen. Zuvor muss ein sauerstoffabhängiger und durch Katalysatoren gesteuerter Trocknungsprozess erfolgen, der schließlich die gewünschten Eigenschaften garantiert. Besonders geeignet ist hierfür das gut trocknende, mehrfach ungesättigte und fette Leinöl. Um weitere strukturelle Informationen über den Trocknungsprozess von Leinölfirnissen zu erhalten, wurden IR-Spektren von verschiedenen Leinölpräparationen aufgezeichnet.

7.8.1 FT-IR-Spektroskopie des Trocknungsprozesses

Die Trocknung von Leinöl lässt sich infrarotspektroskopisch verfolgen. Das IR-Spektrum von getrocknetem Leinöl unterscheidet sich im Vergleich zu frischem Leinöl nur geringfügig. Im Verlauf der Trocknung nimmt die Zahl der Doppelbindungen ab. Im Spektrum gehen die Schwingungen bei 3011 cm^{-1} (Alkenyl-H-Valenzschwingung), 1652 cm^{-1} (C=C -Valenzschwingung) und 722 cm^{-1} (cis -Olefine, Deformationsschwingung) zurück, teilweise verschwinden sie völlig (Tab. 1). Das Spektrum des getrockneten Leinöls weist außerdem bei 3450 cm^{-1} starke OH-Valenzschwingungen auf, die entweder von aufgenommenem Wasser, Carboxylsäureresten oder von OH-Gruppen in Wasserstoffbrückenbindungen herrühren. Die Schwingungen der Estergruppen im Linöxin sind gegenüber frischem Leinöl nahezu unverändert ($\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1745 cm^{-1} und C-O-Valenzschwingung bei 1163 cm^{-1}). Die Glyceridester bleiben folglich bei der Trocknung des Leinöls erhalten. Der getrocknete Firnis lässt sich in kalter, wässriger KOH-Lösung lösen. Dabei werden die Estergruppen verseift, wie das Spektrum des angesäuerten Hydrolysates zeigt ($\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1710 cm^{-1}).

Bande	Typ	Leinöl, frisch		Leinöl, getrocknet		Leinöl, getrocknet gelöst in KOH angesäuert mit HCl	
		ν (cm ⁻¹)	I. rel.(%)	ν (cm ⁻¹)	I. rel.(%)	ν (cm ⁻¹)	I. rel.(%)
1	O-H (H-Brücken)	—	—	3452	(44)	Breite Bande	
2	2 C = O(Oberschwingung)	3470	(10)	verdeckt		verdeckt	
3	alkenyl - H	3011	(84)	—	—	—	—
4	1 alkyl - H (CH ₂)	2926	(100)	2928	(99)	2928	(100)
5	2 alkyl - H (CH ₂)	2854	(96)	2855	(76)	2854	(85)
6	C = O	1745	(99)	1742	(100)	1710	(100)
7	C = C	1652	(24)	—	—	—	—
8		1463	(74)	1464	(39)	1464	(47)
9		1416	(47)	1417	(30)	1412	(48)
10		1377	(56)	1378	(36)	1378	(42)
11		1239	(71)	1239	(49)	1242	(54)
12	C - C	1163	(89)	1167	(66)	—	—
13		1100	(71)	1098	(47)	1096	(41)
14		1029	(38)	—	—	—	—
15		969	(30)	979	(30)	970	(30)
16		915	(28)	—	—	—	—
17		867	(21)	—	—	—	—
18		794	(17)	—	—	—	—
19	Cis - Alken	722	(61)	725	(13,5)	726	(20)
20		603	(14)	—	—	—	—

Tabelle 1 Charakteristischen IR-Schwingungsfrequenzen von unterschiedlich behandeltem Leinöl (Wunderlich 2003, DFG-Projekt Wu-233/1-1)

7.8.2 Verseifung von Linnoxin: Verhalten gegen Natronlauge (Rücktitration mit 25 mMol/L Schwefelsäure)

Drei Monate alte, getrocknete Leinölfirnissschichten wurden von der Glasträgerplatte mit Hilfe eines Skalpell abgeschabt. Zur Bestimmung der im Firnis enthaltenen Carboxylgruppen wurden 50-150 mg des Firnis mit 10 ml 50 mMol/L Natronlauge versetzt und 1 Stunde bei 25°C im Ultraschallbad mazeriert. Danach ging die Probe mit orange-gelber Farbe unter leichter Trübung in Lösung.

Diese Lösung wurde anschließend mit 25 mMol/L Schwefelsäure zurücktitriert. Die Menge an verbrauchter Natronlauge ergibt sich aus der Differenz der theoretisch erforderlichen Menge Schwefelsäure mit der tatsächlich verbrauchten Menge Schwefelsäure.

Um sicherzustellen, dass nicht schon das frische Öl freie Carboxylgruppen enthält oder dass die Natronlauge die Glycerinester der Öle verseift, wurde eine Vergleichstitration zwischen frischem Öl und dem getrockneten Firnis durchgeführt (Abb. 19)

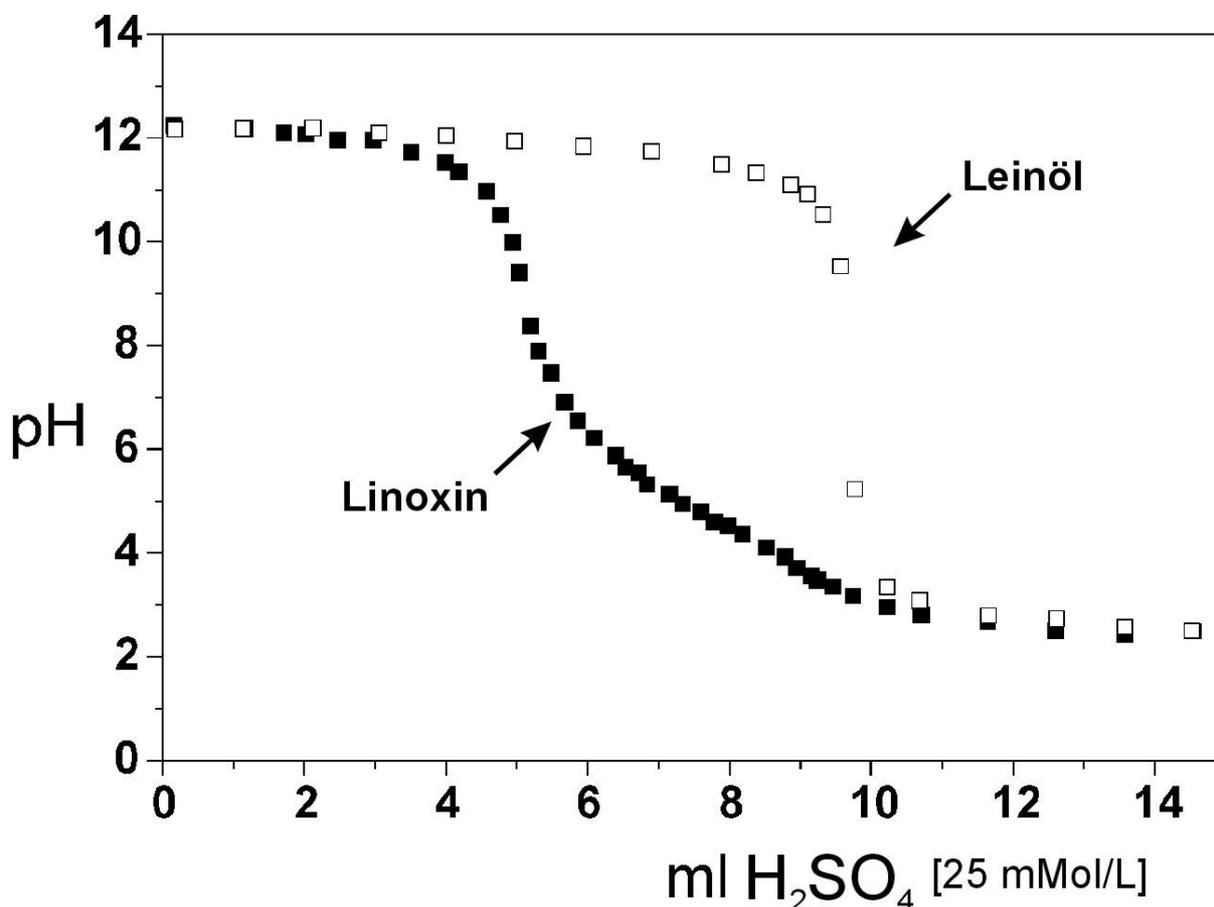


Abbildung 19 Titration von verseiftem Linoxin

Je 84,1 mg Linoxin und Leinöl wurden eine Stunde mit 10 ml kalter, wässriger, 50 mMol/L Natronlauge behandelt. Gezeigt ist die Rücktitration des teilweise verseiften Produktes gegen 25 mMol/L Schwefelsäure. Steile Titrationskurve: Frisches Leinöl (□). Darunter liegende, abgeflachte Kurve: Linoxin (■). Im Falle des Leinöls entspricht die verbrauchte Menge Schwefelsäure der eingesetzten Menge Natronlauge (Steiler Abfall des pH-Wertes beim Äquivalenzpunkt 10 ml). Das Leinöl ist somit nicht verseift worden. Die Linoxin Kurve fällt schon bei 4,5 ml Schwefelsäure ab. Die Differenz zur theoretischen Menge Schwefelsäure (10 ml) zeigt, dass bei der Verseifung der Linoxin Probe 5,5 ml 50 mMol/L Natronlauge verbraucht wurden (Wunderlich 2003, DFG-Projekt Wu-233/1-1).

Die erhaltenen Titrationskurven zeigen, dass frisches Leinöls gegenüber einer alkalischen Hydrolyse außergewöhnlich resistent ist. Um frisches Leinöl oder andere, vergleichbare pflanzliche Öle zu verseifen, ist ein längeres Kochen mit starken Alkalien erforderlich.

Im Gegensatz dazu haben die im getrockneten Leinöl (oder Linoxin) zahlreich vorhandenen Carboxylgruppen deutlich mit der zugegebenen NaOH reagiert. Es wurden 55 % der zugegebenen NaOH verbraucht. Bereits schon im schwach alkalischen Medium (pH 8-9,6) wird das Linoxin zu etwa 25-30% verseift. In kalter, wässriger 50 mMol/L Natronlauge lässt es sich vollständig verseifen. Die Auswertung der Kurven zeigt, dass in der Firnisprobe etwa 3,27 meq/g Estergruppen verseift wurden (Äquivalenzpunkt Firnis bei 10 - 4,5 ml = 5,5 ml).

Die Berechnung der Verseifungszahl erfolgte nach:

$$VZ = 56,11^* \times \text{meq./g} = \text{Äquivalenzpunkt [ml]} \times 0,05 \times 56,11^* / \text{Einwaage [g]}$$

(56,11* = Molare Masse von KOH)

Die Auswertung ergibt eine Verseifungszahl des Firnis von 183. Dieser Wert liegt damit in der Größenordnung der Verseifungszahl von frischem Leinöl (188-196). Die hier angegebene Verseifungszahl des frischen Leinöls bezieht sich auf eine Verseifung durch längeres Kochen mit KOH. Im Gegensatz zu Linoxin wird frisches Leinöl bei Raumtemperatur praktisch nicht durch Alkalien verseift (Die Säurezahl eines Öles kann daher durch den KOH-Verbrauch bei Raumtemperatur bestimmt werden). Im Linoxin liegt etwa die selbe Anzahl an Estergruppen wie im frischen Leinöl vor. Beim Linoxin erfolgt eine vollständige Verseifung schon in der Kälte, während frisches Leinöl unter gleichen Bedingungen praktisch nicht angegriffen wird. Linoxin lässt sich durch Verseifung der Glyceridesterbrücken in die Fettsäureoligomere spalten. Die Spaltprodukte sind offenbar kleinmolekular, so dass sie in Alkalien gut löslich sind. Dieses Experiment erklärt warum sich gealterte Leinölfirnisse mit wässrigen Alkalien abnehmen lassen.

7.9 Schonende alkalische Technik zur Entfernung oder Dünnung von Ölfirnissen

Im Maler- bzw. Anstreicherhandwerk ist die beschriebene Empfindlichkeit von Ölfarbenanstrichen gegenüber Alkalien schon lange Zeit bekannt. Darauf beruhen die gängigen Ablaugeverfahren mit wässriger Natronlauge oder Ammoniaklösungen. Auch in der Gemälderestaurierung werden alkalische Firnisabnahmetechniken gelegentlich angewandt. In manchen Fällen wird neben Ammoniakwasser sogar alkoholische Natronlauge verwendet.

Auf den ersten Blick erscheint die Behandlung eines Gemäldes mit alkoholischer Natronlauge geradezu unverantwortlich, jedoch sind anhand folgender Überlegungen extrem starke Basen als weitaus weniger gefährlich zu bewerten als schwach alkalische Puffersysteme. Grundsätzlich ist gegen eine alkalische Firnisspaltung wenig einzuwenden, wenn folgende Regeln berücksichtigt werden:

Regel 1: Verwendung eines großmolekularen Lösungsmittels

Kleinmolekulare Lösungsmittel (Wasser, Ethanol etc.) vermögen Firnisschichten anzuquellen und aufzuweichen. Sie können durch den Firnis hindurch bis in die Malschichten vordringen und dort schwere Schäden verursachen. Daher sollten in der Gemälderestaurierung möglichst großmolekulare Lösungsmittel Anwendung finden.

Regel 2: Starke Basen in geringer Konzentration sind besser als Schwache Basen in hoher Konzentration

Mit starken Basen lassen sich schon bei sehr geringer Konzentration alkalische Lösungen herstellen, welche sich gut für den Firnisabbau eignen.

Werden verdünnte Lösungen starker Basen auf die Firnissschicht aufgetragen, so reagiert die Base rasch auf der Oberfläche ab. Den Basen verbleibt nicht genügend Zeit, um in tieferliegende Schichten vorzudringen. Da starke Basen sich mit den Estergruppen des Firnisses praktisch vollständig umsetzen, hat der Firnisabbau mit starken Basen den Vorteil, dass keine überschüssigen Basen zurückbleiben.

Schwache Basen dagegen bewirken nur einen unvollständigen Stoffumsatz. In Pufferlösungen ist die Wirkung der Basen durch die Anwesenheit der korrespondierenden Säuren noch weiter herabgesetzt. Um eine vergleichbare Wirkung erzielen zu können, müssten schwache Basen oder Pufferlösungen in hoher Konzentration eingesetzt werden. Da der Firnisabbau in schwach alkalischem Medium zudem viel langsamer erfolgt, verbleibt den kleinmolekularen Pufferbasen viel Zeit in tiefere Schichten vorzudringen und die beschriebenen Schadensbilder zu verursachen. Eine sehr starke Base ist das OH^- - Ion. Daher würden sich theoretisch verdünnte Lösungen von Natronlauge bestens zur Abnahme gealterter Firnisse eignen.

Regel 3: kleine Kationen durch große Kationen ersetzen

Die Verwendung von Natronlauge oder Ammoniakwasser verbietet sich jedoch, da Hydroxidionen in tieferliegende Mal- und Firnissschichten diffundieren können. Da sie von kleinen, migrationsfähigen Gegenkationen begleitet werden, wird das Eindringen der Hydroxidionen ermöglicht.

Die Firnissschichten sind aufgrund ihrer Permeabilität als eine Art „Kationenschwamm“ aufzufassen. Eindiffundierende Hydroxidionen verseifen die Estergruppen, die gleichzeitig eingedrungenen Kationen besetzen dann die entstehenden Carboxylatgruppen. In der Gemälderestaurierung sollte die Anwesenheit kleiner Kationen unbedingt vermieden werden. Dieser Grundsatz muss nicht nur bei Arbeiten mit starken Basen wie dem Hydroxidion gelten, sondern auch bei Verfahren, bei denen schwache Basen als Protonenfänger zugegen sind.

So dürfte die in der Literatur beschriebene Wirkung der Desoxycholat-Seife ^(Koller 1990) oder der Harzseifen ^(von Gilsa 1993) in erster Linie auf das Eindringen kleiner Kationen und der Verseifung der Bindemittel zurückzuführen sein. Von der Verwendung solcher „milder“ Seifen in der Gemälderestaurierung muss daher dringend abgeraten werden. Eine Ausnahme gilt nur dann, wenn keine der schützenswerten Firnis-, Mal- oder Grundierschichten verseifbare Ölteile enthalten. Durch Austausch der kleinen Kationen gegen große lässt sich das Hydroxidion praktisch an der Gemäldeoberfläche festhalten.

7.10 Das neue Konzept: Die Anwendung von Alkaliionen-Kronenethern zur alkalischen Firnisabnahme

Das neue Konzept zur alkalischen Firnisabnahme beinhaltet die postulierten Grundsätze: Großmolekulares Lösungsmittel, starke Base und großes Gegenkation. Wie bereits beschrieben, verfügen getrocknete Ölfirnisse über zahlreiche reaktive Gruppen, die einem Angriff durch Alkalien zugänglich sind. Im Prinzip können Alkalihydroxide und -ethanolate als starke Basen verwendet werden. Sie müssen aber zur schonenden und kontrollierten Firnisentfernung an einen makromolekularen Träger gebunden werden. Als geeignete Lösungsmittel eignen sich insbesondere das hochmolekulare Polyethylenglykol-400 (PEG-400) (Abb. 20a) und das weniger polare Polypropylenglycol. Auch höhermolekulare Alkohole wie Dodecanol können angewendet werden (Abb. 20b) ^(Tabaei et.al. 1991, 1992).

Prinzipiell sind großmolekulare Polyalkohole in der Lage, Alkaliionen als makromolekulare Kronenether unterschiedlich stark zu komplexieren. Es entstehen dabei hochmolekulare Basen, die ausschließlich an der Firnisoberfläche reagieren, ohne dabei in tieferliegende Firnis- oder Malschichten zu diffundieren. PEG-400 zeichnet sich nicht nur als großmolekulares Lösungsmittel aus, sondern ist auch ein besonders guter Komplexbildner für Alkalimetalle ^(Illuminati et.al. 1983).

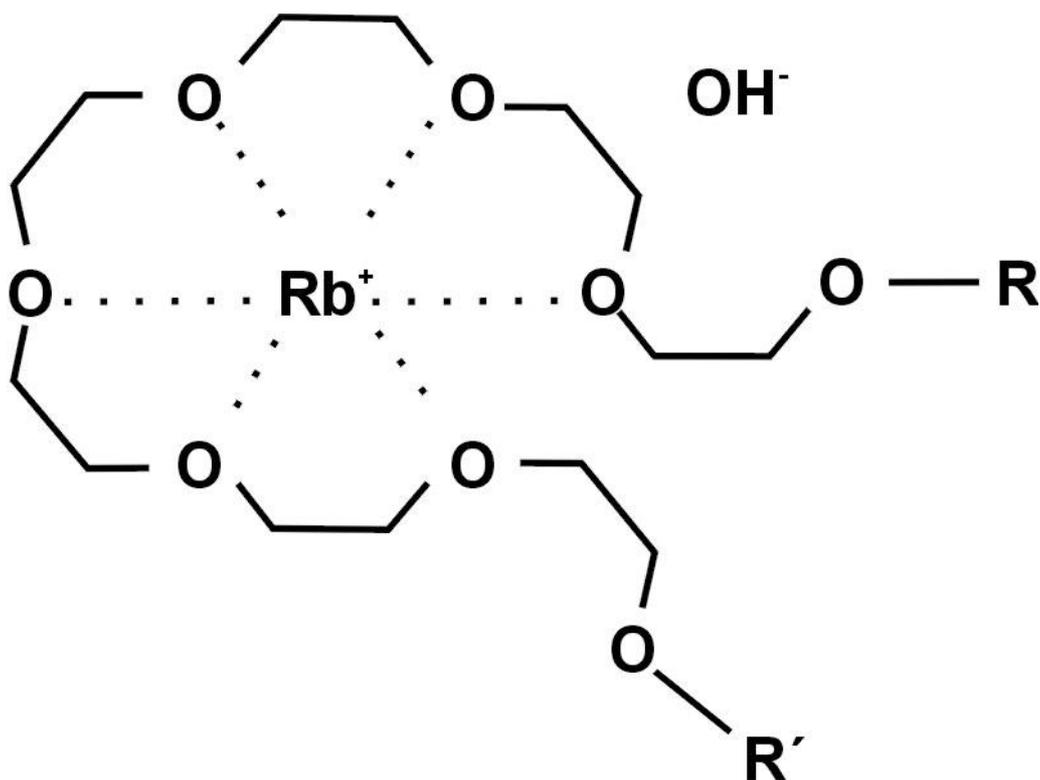


Abbildung 21 Alkaliionen-Polyethylenglykol-400 Kronenether

Die Abbildung zeigt die angenommene Struktur eines Rubidium-Polyethylenglykol-Komplexes.

Bedingt durch die Viskosität der eingesetzten Lösung, müsste zusätzlich die Diffusion und Konvektion der entstehenden Firnisspaltprodukte verlangsamt sein. Der Restaurator erhält dadurch die Möglichkeit, den Firnisabbau durch langsames oder schnelleres Bewegen der Reaktionslösung (Abrollen mit Wattestäbchen oder einem Spatel aus Polypropylen) zu steuern.

Die entstehenden orange-braun gefärbten Spaltprodukte der jeweiligen Firnisse können in überschüssigem Polyethylenglykol gelöst werden. Die Fähigkeit der Polyalkohole, mit Alkaliionen biologisch relevante kronenetherartige Verbindungen zu bilden, wurde am Beispiel eines Rubidium-Nonactin-Komplexes ^(Da Silva und Williams 1991) gezeigt. In Abb. 22 sind außerdem die unterschiedlichen Stabilitätskonstanten der Kryptat-Komplexe mit Alkalimetallen aufgeführt.

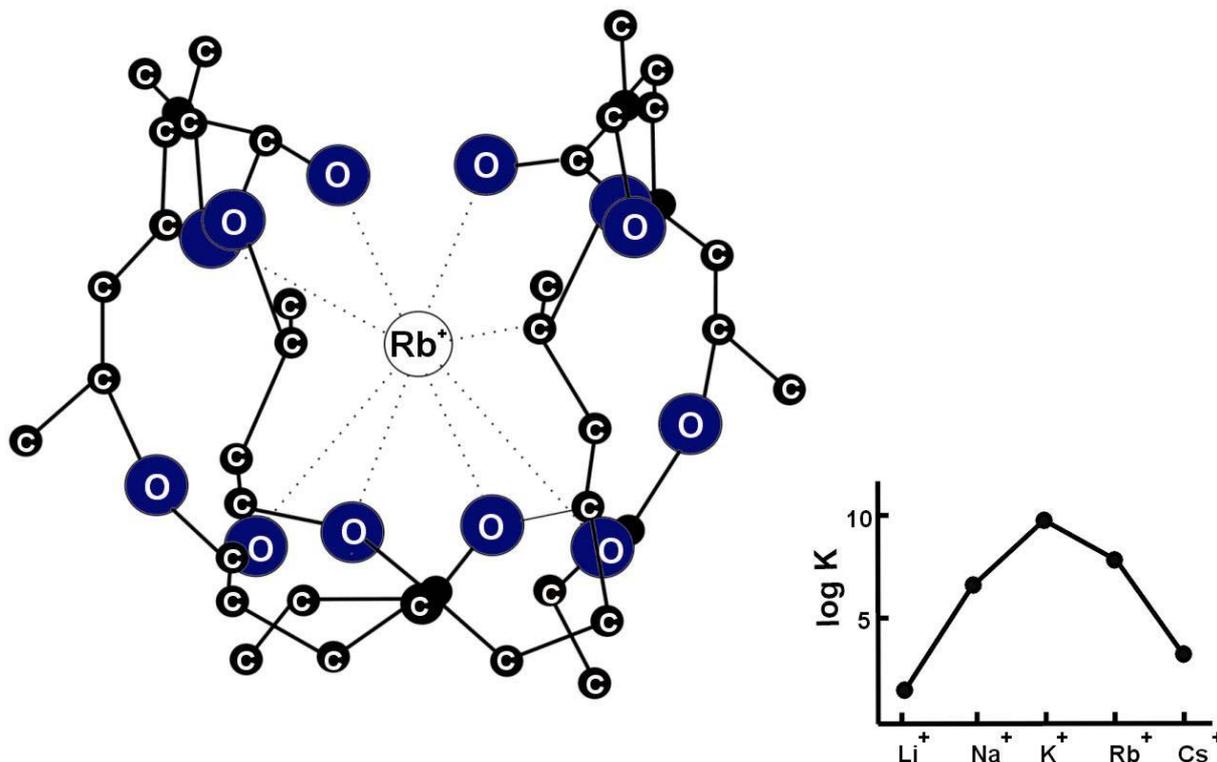


Abbildung 22 Rubidium-Nonactin

Beispiel eines biologisch aktiven Alkaliionen-Kronenether-Komplexes, **rechts**: Stabilitätskonstanten der Alkaliionen-Kryptat-Komplexe (Modifiziert nach Da Silva und Williams 1991)

Muss der Prozess kurzzeitig abgebrochen werden, so kann der Alkaliionen-Kronenether durch rasche Zugabe von ebenfalls in Polyethylenglykol gelöster Polyacrylsäure neutralisiert und deaktiviert werden. Die gelöste Polyacrylsäure besitzt eine relative molekulare Masse von 450.000 Da und damit eine ausreichende Viskosität, um bei der Neutralisierung an der Gemäldeoberfläche zu verbleiben.

Nach Beendigung der Reinigung wird die Lösung abgenommen. Verbleibende Reste der alkalischen Reaktionslösung müssen durch einen anschließenden Reinigungsprozess entfernt werden.

Der Vorteil des neuen Firnisabnahmeverfahrens besteht im Gegensatz zu herkömmlichen Techniken darin, dass die Firnisspaltung nur an der Firnisoberfläche erfolgt. In seiner Wirkung kommt das Verfahren damit einem „chemischen Hobel“ gleich. Auch wenn sich die chemische Zusammensetzung des Bindemittels der Malschicht kaum von der des Firnis unterscheidet (z.B.: Ölfirnisse über Ölmalerei), kann so eine Firnisabnahme- oder Dünnung erfolgen.

7.10.1 Stabilität der gebildeten Kronenether

Die Bildung und Stabilität eines Alkaliionen-Kronenethers wurde mit Hilfe der Molekülgröße-Ausschlusschromatographie nachgewiesen. Als Beispielverbindung diente der am häufigsten verwendete RbOH PEG-400 Komplex. Dazu wurden 10 ml einer Probenlösung aus RbOH und PEG-400 auf eine Bio-Gel P-2 Säule aufgetragen. Der Trennbereich der Säule lag zwischen 200-2600 Da. Die Fraktionen wurden mit Hilfe eines Fraktionssammlers aufgefangen und von der durchgeführten Trennung ein Elutionsprofil erstellt (Abb. 23). Die einzelnen Fraktionen wurden anschließend atomemissionsspektrometrisch auf ihren Gehalt an Rubidium überprüft.

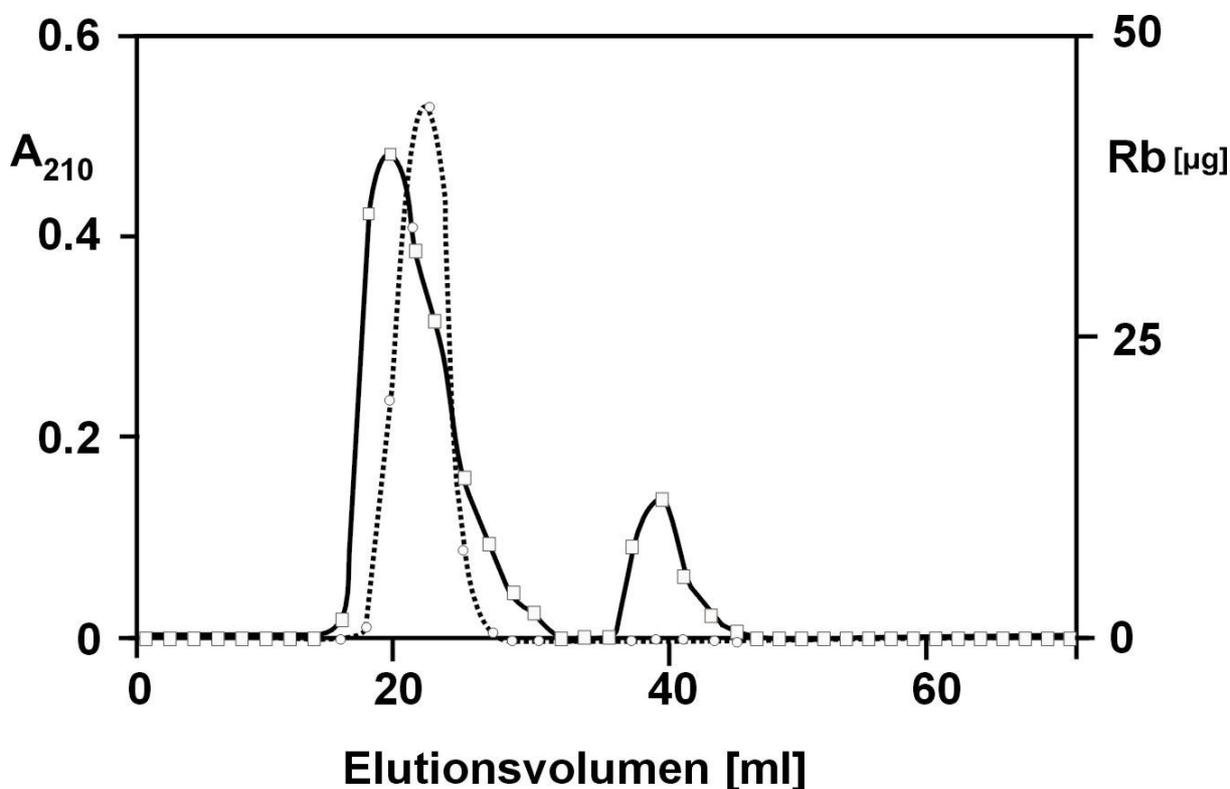


Abbildung 23 Molekülgröße-Ausschlusschromatographie eines *in situ* erzeugten RbOH-PEG-400 Komplexes

-□- A_{210 nm}; ●● Rb(I). 10 ml einer Mischung aus 1 mol/l RbOH und der 28-fachen Menge PEG 400 wurde einer Molekülgröße-Ausschlusschromatographie über eine Bio Gel P 2 Säule unterworfen. Eine Dissoziation des stabilen RbOH PEG 400 Komplexes ließ sich nicht nachweisen.

Das Rb^+ Ion blieb überraschenderweise während der gesamten Trennung fest an die Polyethylenglykol Fraktion gebunden. Der Hauptteil des eingesetzten Rubidiums fand sich direkt unterhalb der UV-Absorptionskurve (210 nm) des PEG-400. Es wurde kein dissoziiertes Rubidium, weder vor, noch nach der eigentlichen PEG-400 Fraktion, nachgewiesen. Dieses Ergebnis bestätigte die Stabilität des *in situ* gebildeten Kronenethers. Besonders wichtig war in dieser Versuchsanordnung die Verwendung von RbOH zur Darstellung des Alkaliionen-Kronenethers. In einem späteren Versuch (7.10.5 Seite 73) wurde eine mögliche Permeation von RbOH in tiefere Malschichten bzw. ein Verbleiben von Resten des Reinigers an der Oberfläche durch die Anwendung von radioaktivem $^{86}\text{RbOH}$ überprüft. Es ließen sich keine Ablagerungen auf der gereinigten Oberfläche nachweisen.

7.10.2 Darstellung der Alkali-PEG-Kronenether

Die alkalischen PEG-Lösungen verfärbten sich durch Luftoxidation allmählich braun. Sie wurden aus diesem Grund zunächst unter Luftabschluss (Stickstoff-Atmosphäre) hergestellt und aufbewahrt. Durch diese Behandlung wurde eine Verfärbung der Lösung verlangsamt. Auf die Reaktivität der Reinigungslösungen hatte die Darstellung unter Schutzgas keinen Einfluss. Der alkalische RbOH Reiniger zeigte bei allen Versuchen eine deutlich hellere Farbe. Sämtliche Alkalihydroxide wurden in Polyethylenglycol-400 bei 60-70°C gelöst (Abb. 24).

Alle frisch hergestellten alkalischen Firnisentferner (gleichgültig ob unter Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre hergestellt) erbrachten gute Ergebnisse und ließen sich in gleicher Weise zur Firnisspaltung verwenden. Dabei eignete sich das Kaliumethanolat (in Abb.24 nicht gezeigt) besser für dickschichtige Verschmutzungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Cäsium- und Rubidiumhydroxidlösung war etwas langsamer als die der verwendeten Kaliumethanolatlösung. Dies kann vor allem bei dünnen Firnissschichten oder Übermalungen von Vorteil sein.

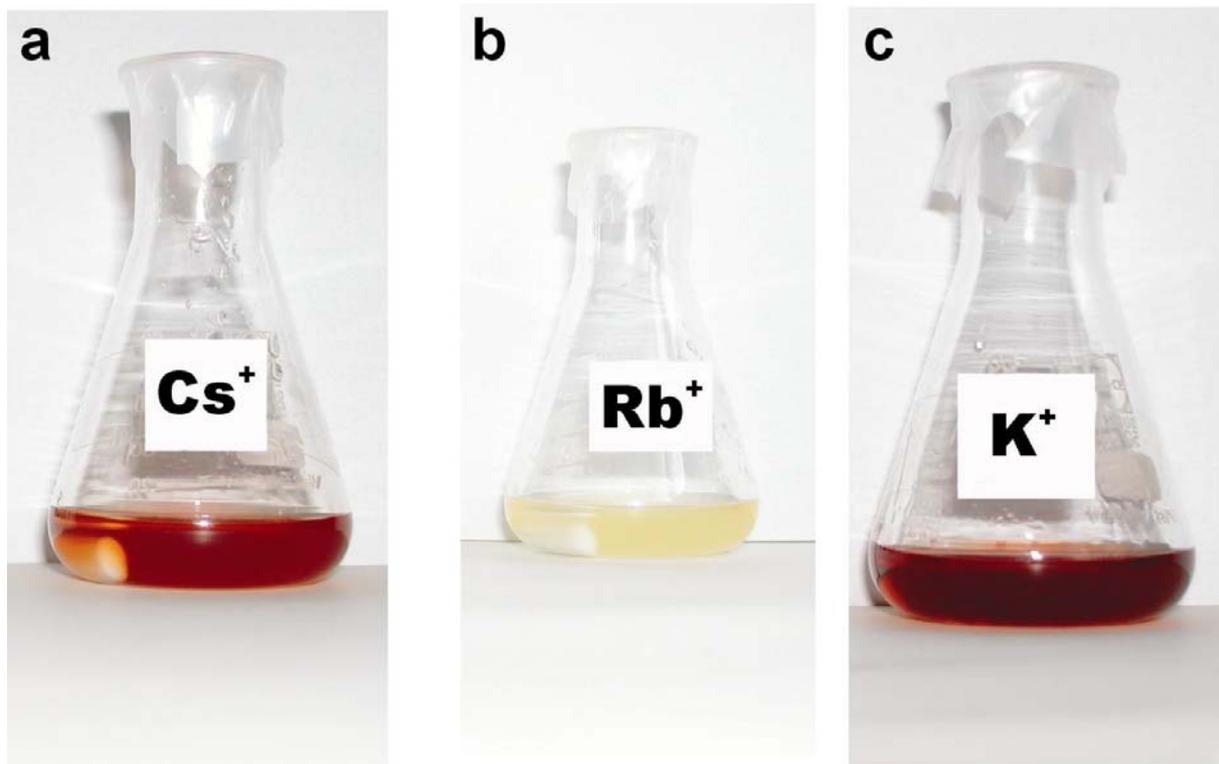


Abbildung 24 Alkalihydroxide gleicher Konzentration (1 Mol/L), gelöst in Polyethylenglykol 400 ohne Schutzgas

a) Cäsiumhydroxid ; b) Rubidiumhydroxid ; c) Kaliumhydroxid. Die Alkalihydroxide wurden unter Erwärmen der Lösung (60-70°C) über einen Zeitraum von einer Stunde gelöst. Die geringste Verfärbung zeigte die Lösung mit Rubidiumhydroxid.

Obwohl Kaliummethanolate bzw. Kaliumhydroxid die stabilsten Kronenether mit PEG-400 bilden, besitzen diese Lösungen aber entscheidende Nachteile. Kaliummethanolat ist ein ätzender, bei Sauerstoffzufuhr selbstentzündlicher Feststoff. Dies schränkt seine universelle Anwendbarkeit in der Restaurierung ein. Der Reiniger mit Kaliumhydroxid dunkelt bei seiner Herstellung von allen getesteten Reinigungslösungen am schnellsten nach. Wegen der besseren Handhabung bei gleichbleibender Reinigungsqualität empfiehlt sich deshalb die Anwendung von RbOH bzw. CsOH.

7.10.3 Die Anwendung des Reinigungsverfahrens auf gefirnisste Pigmentproben

Die Reinigung der gefirnissten Pigmentproben wurde zunächst zur Einhaltung der Reproduzierbarkeit auf Glasprobetafeln durchgeführt. Glas besitzt gegenüber den herkömmlichen Trägermaterialien wie Leinwand oder Holz den entscheidenden Vorteil, dass es chemisch inert ist, und sich so besser für die zu untersuchenden Firnisproben eignet.

Um eine Vergleichbarkeit mit alten Firnissschichten zu erzielen, wurden sieben Jahre bei Raumtemperatur gelagerte, mit Bleiweiß (basisches Bleicarbonat) pigmentierte und Leinöl gefirnisste Glasplatten verwendet. Diese Glasplatten befanden sich, bedingt durch frühere Untersuchungen, seit sieben Jahren im Labor.

Die jeweiligen Alkaliionen-PEG-Kronenether wurden mit folgenden Kationen neu angesetzt: K^+ , Rb^+ und Cs^+ . Die Reiniger wurden anschließend auf die Firnisoberfläche aufgetragen. In Abb. 25 sind die einzelnen Reinigungsschritte am Beispiel von Cäsiumhydroxid in PEG-400 dargestellt.

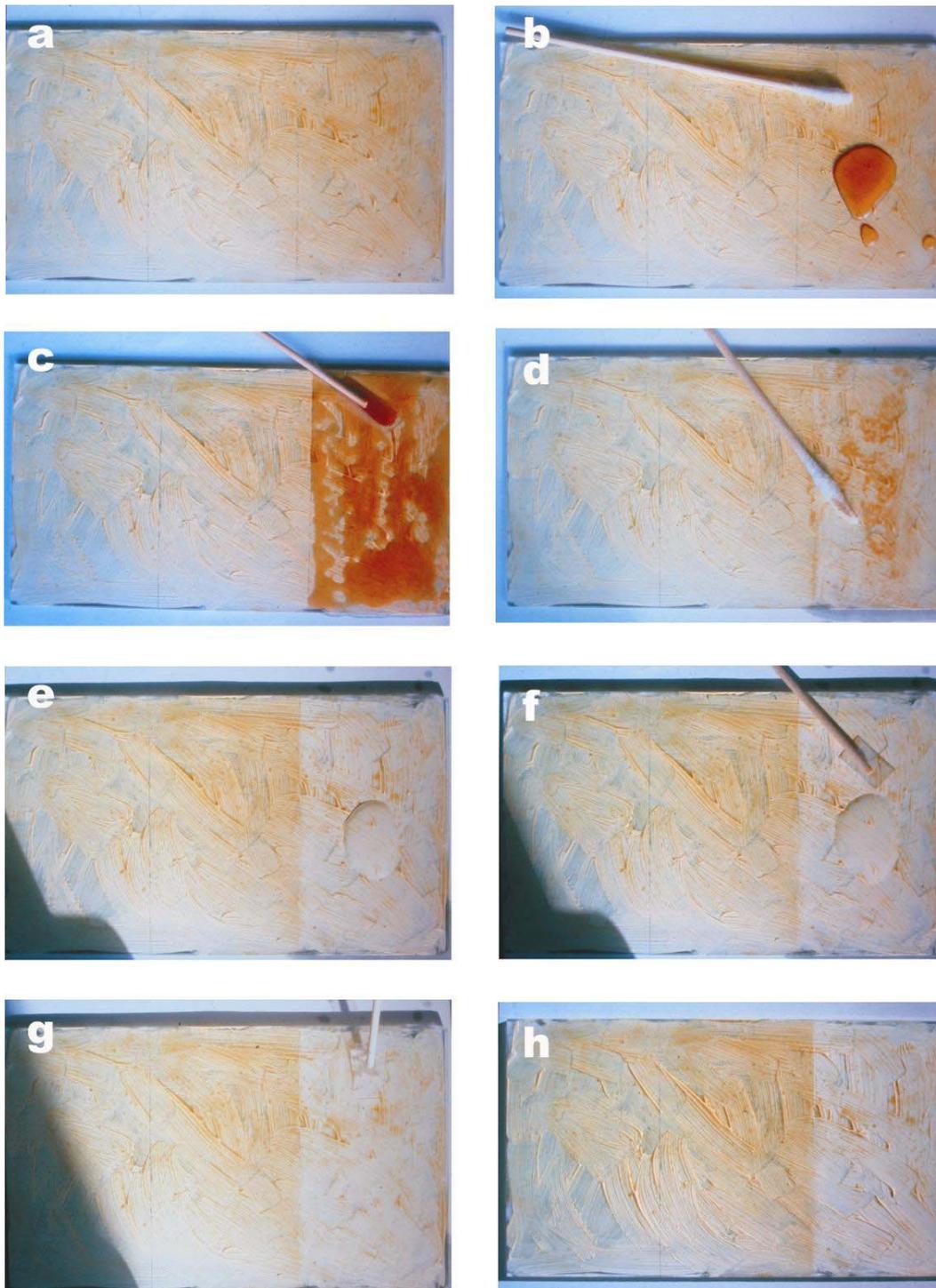


Abbildung 25 Detaillierte Firnisabnahme mit Cäsiumhydroxid-PEG-400 von einer Glasprobetafel. Die Glasplatte trägt eine Bleiweiß-Leinöl-Pigmentschicht und einen getrockneten, 7 Jahre alten Leinölstandfirnis

a) Die Probetafel vor dem Reinigungsprozess zeigte einen gelblich verfarbten Firnis; **b)** Der Cäsiumhydroxid-PEG-Reiniger wurde auf die Oberfläche aufgetragen; **c)** Der Firnisreiniger wurde mit Hilfe eines Spatels aus Polypropylen gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt; **d)** Nach einer Einwirkungszeit von 2 Minuten wurde die stark braun verfarbte Reinigerlösung wieder mechanisch (Wattestäbchen) abgenommen; **e-g)** Die gereinigte Oberfläche wurde zuerst mit Polyacrylsäure/PEG-400 neutralisiert und anschließend schrittweise mit PEG 400/Dodecanol 1:1, Poly-(1,2 Propandiol)-1000 und PEG-4000 (Abb. 27) behandelt. Zum Abschluss wurde dreimal mit Shellsol T nachgereinigt und die Oberfläche getrocknet; **h)** Endzustand nach erfolgter Reinigung.

Im Falle der weiteren Reinigungen mit Rubidiumhydroxid, Kaliumhydroxid und Kaliummethanolat sind lediglich die Endzustände der Pigmentoberflächen nach erfolgter Reinigung gezeigt (Abb. 26).

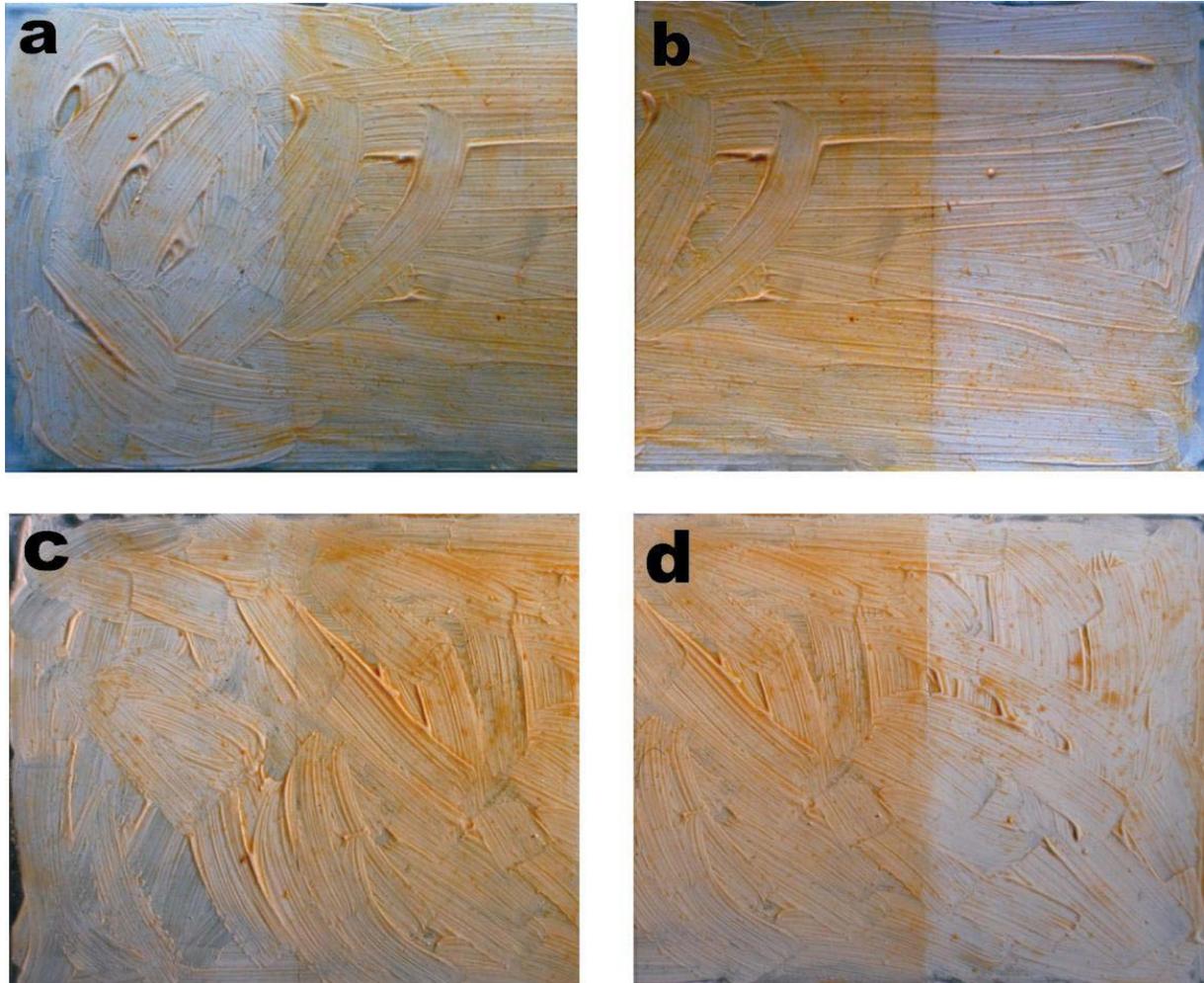


Abbildung 26 Endzustände nach erfolgter Firnisabnahme mit der Alkali-PEG-Kronenether-Methode. Alle Probetafeln tragen eine Bleiweiß-Leinöl-Pigmentschicht und einen getrockneten, 7 Jahre alten Leinölstandfirnis

a) Firnisabnahme mit Kaliummethanolat-PEG-Kronenether; **b)** Firnisabnahme mit Rubidium-PEG-Kronenether; **c)** Firnisabnahme mit Kaliumhydroxid-PEG-Kronenether; **d)** Endzustand nach Firnisabnahme mit Cäsium-PEG-Kronenether (Detailaufnahme von Abb.25f). Alle Probeflächen erscheinen nach der Reinigung unversehrt, es ließen sich keine Ablagerungen unter dem Mikroskop erkennen.

Der Firnisabbau verlief besonders langsam, wenn die PEG-Lösung nicht auf der Bildoberfläche bewegt wurde. Die hohe Viskosität der Lösung sowie das große PEG-Molekül verhinderten eine Diffusion der Firnis-Spaltprodukte in tiefere Malschichten.

Die Spaltprodukte der Ölfirnisse gingen unter orange-brauner Farbe in Lösung. Der Fortgang der Firnisabnahme wurde dabei unter dem Mikroskop kontrolliert. Der Prozess ließ sich jederzeit durch rasche Zugabe von Polyacrylsäure in PEG-400 stoppen. Dabei wurde der alkalische Reiniger neutralisiert und deaktiviert. Nach Beendigung der Reinigung wurde die Lösung abgenommen. Verbliebene Reste der alkalischen Reaktionslösung konnten durch einen anschließenden Reinigungsprozess (7.10.4) entfernt werden.

7.10.4 Abschließende Reinigung nach erfolgter Firnisabnahme

Der alkalischen Firnisabnahme schließt sich ein Reinigungsprozess an, um sowohl Reste der Alkalien, als auch das nichtflüchtige Lösungsmittel Polyethylenglykol von der Gemäldeoberfläche zu entfernen. Abb. 27 zeigt eine Übersicht über den durchgeführten, abschließenden Reinigungsprozess.

Nach dem Abtupfen des alkalischen Reinigungsmittels erfolgte zunächst eine weitere Behandlung mit reinem Polyethylenglykol (1 Minute). Zur Neutralisation der Basen wurde anschließend eine Lösung von Polyacrylsäure (M_r 450.000) in PEG-400 aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 2-3 Minuten wurde die Polyacrylsäure mit reinem Polyethylenglykol 400 abgenommen. Sodann erfolgte nacheinander die Reinigung mit PEG 400/Dodecanol 1:1, Poly-(1,2-Propandiol)1000, PEG-4000, bis die Polarität des Lösungsmittels soweit herabgesetzt war, dass sich die schwerflüchtigen Polyether mit „Shellsol T“ (aromatenfreies Lösungsmittelgemisch aus Isododecan und Decan) aufnehmen ließen (Abb. 27).

Durch dreimaliges Nachwaschen mit Shellsol T konnten die Polyether völlig entfernt werden. Der Vorteil des Shellsol T besteht darin, dass es als relativ großmolekulares Lösungsmittel noch flüchtig ist und rückstandslos verdampft. Zudem hat es sich in der restauratorischen Praxis bereits gut bewährt.

	Reagenz	M_r	“pH-Werte”	
Hydrophobizität ↓	Polyethylenglykol 400 + Alkalihydroxid	400	8-9	↑ Polarität
	Polyethylenglykol 400	400	7	
	Polyacrylsäure/Polyethylenglykol 400	450000/400	6-7	
	Polyethylenglykol 400/Dodecanol 1:1	400/186	6-7	
	Polypropylenglykol 1000	1000	6-7	
	Polyethylenglykol 4000	4000	6-7	
	Shellsol T (Iso-Dodecan)	170	6-7	

Abbildung 27 Firnisabnahme nach der neuen Alkali-PEG-Kronenether-Methode

Gezeigt sind die aufeinanderfolgenden Schritte der Firnisabnahme und abschließenden Reinigung. Die Polarität der eingesetzten Lösungsmittel nimmt dabei von oben nach unten ab, während die Hydrophobizität zunimmt.

7.10.5 Mögliche Absorptionen an der Oberfläche

Der Verbleib der Rubidiumionen bei der alkalischen Firnisabnahme ließ sich mit radioaktiv markiertem ^{86}Rb untersuchen. $^{86}\text{Rubidium}$ (β^- - Strahler) wurde aufgrund seiner geringen Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalls von 18,6 Tagen und seiner geringen Reichweite (Meterbereich) als radioaktives Isotop eingesetzt.

Rubidium- und Kaliumionen verfügen über vergleichbare Radien ($\text{Rb}^+ = 147 \text{ pm}$; $\text{K}^+ = 133 \text{ pm}$) und zeigen ein ähnliches Diffusionsverhalten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich Rubidium und Kalium unter den gewählten Bedingungen gleich verhalten.

Der RbOH-PEG-Reiniger (Rezeptur siehe Abschnitt 5.6.1, Seite 26) sowie eine wässrige und eine alkoholische Vergleichslösung wurden mit einer geringen Menge ^{86}Rb dotiert und auf eine gefirnisste Probestfläche aufgebracht (experimentelle Details siehe Kapitel 6.5 Seite 38). Nach einer Einwirkzeit von 3 Minuten wurden die Lösungen abgewischt und ein Teil der Fläche einer abschließenden Reinigung unterzogen. Diese Nachreinigung erfolgte im Falle der RbOH-PEG-Lösung in einer abgekürzten Form der unter 7.10.4 beschriebenen Methode (siehe Tab. 2).

Die alkoholische Lösung ($\text{Rb}^+(\text{Rb})\text{OEt}$ -Ethanol) wurde mit Ethanol abschließend gereinigt. Bei der wässrigen Vergleichslösung ($\text{Rb}^+(\text{Rb})\text{OH}$) erfolgte die Reinigung mit destilliertem Wasser. Die Auswertung der Versuche zeigte, dass schon nach dem mechanischen Abwischen des PEG-Reinigers nur ein geringer Rubidiumanteil (etwa 2,5%) auf der Oberfläche zurückblieb (Tab. 2). Bereits bei dieser relativ kleinen Konzentration ist die Gefahr einer unkontrollierten Reaktion durch alkalische Rb^+ -Ionen signifikant reduziert.

Durch Neutralisierung mit Polyacrylsäure/PEG und anschließender Nachreinigung fiel der Anteil an Rubidium um 68% auf 0,8% des Ausgangswertes ab. Die verbleibende Rubidiumkonzentration betrug damit nur $0,02 \mu\text{mol Rb}^+/\text{cm}^2$ ($= 8,3 \text{ mg/m}^2$). Bei dieser äußerst geringen Konzentration sind unkontrollierte Reaktion des Rubidiums mit dem Maluntergrund praktisch auszuschließen.

Von der alkoholischen Vergleichslösung blieben nach Abschluss der Nachreinigung dagegen 23-24% der eingesetzten Rubidiummenge zurück. Das wässrige Verfahren hinterließ sogar mehr als 30% des Rubidiums auf der Oberfläche. Die Messungen zeigten somit, dass die Alkali-PEG-Kronenether-Methode bei weitem weniger Rubidiumionen in die Firnissschichten eindringen lässt, als vergleichbare wässrige oder alkoholische Techniken (Tab. 2).

Rb ⁺ (⁸⁶ Rb) - Konzentration in allen Fällen 2,4 µMol/cm ² = 900 cpm	Radioaktivität [cpm]	Rb ⁺ (⁸⁶ Rb) [µmol/cm ²]	Rest-Rubidium [%]
Rb ⁺ (⁸⁶ Rb) PEG-Kronenether <i>Rückstand nach Abwischen</i>	23	0,06	2,5
Rb ⁺ (⁸⁶ Rb) PEG-Kronenether ^a <i>Rückstand nach Nachreinigung</i>	8	0,02	0,8
Rb ⁺ (⁸⁶ Rb)OEt-Ethanol <i>Rückstand nach Abwischen</i>	850	2,23	94,5
Rb ⁺ (⁸⁶ Rb)OEt-Ethanol ^b <i>Rückstand nach Nachreinigung</i>	210	0,55	23,3
wässrige Rb ⁺ (⁸⁶ Rb)OH <i>Rückstand nach Abwischen</i>	380	0,99	41,9
wässrige Rb ⁺ (⁸⁶ Rb)OH ^c <i>Rückstand nach Nachreinigung</i>	280	0,73	30,9

Tabelle 2 Rubidiumionenrückstände auf der Maloberfläche nach Firnisentfernung mit:
a) Rb⁺(⁸⁶Rb)-PEG-Kronenether; b) Rb⁺(⁸⁶Rb) OEt-Ethanol und c) wässriger Rb⁺(⁸⁶Rb)-OH

Die Proben wurden in einem Automatic TLC-Linear-Analyzer LB 2821 gemessen. Die jeweiligen Nachreinigungen erfolgten mit: ^{a)} Neutralisierung mit Polyacrylsäure in PEG-400 und zweimaliges Waschen mit PEG-400. ^{b)} dreimaliges Waschen mit Ethanol. ^{c)} dreimaliges Waschen mit H₂O. Schon nach dem einfachen Abwischen der Lösung mit Hilfe von Wattestäbchen verbleibt lediglich eine geringe Menge an ⁸⁶Rb (2,5 %) auf der Maloberfläche zurück. Im Gegensatz dazu verbleibt von der alkoholischen Vergleichslösung der weitaus größte Teil (94,5 %) an der Oberfläche. Die wässrige Vergleichslösung hinterlässt 42 % an ⁸⁶Rb.

Um verbleibende Rückstände der Polyacrylsäure bei der Neutralisierung zu ermitteln, wurde in einem weiteren Versuch radioaktiv markierte ¹⁴C-Polyacrylsäure (6.5.2 Seite 33) eingesetzt und ein vollständiger Nachreinigungsprozess (wie unter 7.10.4 beschrieben) ausgeführt.

Nach Abschluss der Nachreinigung ließ sich keine radioaktive ^{14}C -Polyacrylsäure detektieren. Dies bestätigt, dass keine Absorption der viskosen Polysäure an die Malschicht stattfindet. Dieses Ergebnis deckt sich mit den mikroskopischen Beobachtungen.

7.10.6 Praktische Anwendungsbeispiele

Die Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit der Alkali-Kronenether-Methode bei der Restaurierung alter Gemälde und Fragmente erfolgte im Rahmen zweier Workshops, einer am Courtauld Institute of the History of Art in London, der andere am Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaften in Köln. Im Folgenden sollen einige Beispiele erfolgreicher Anwendung der Alkali-PEG-Kronenether-Methode gezeigt werden.

Abb. 28 zeigt ein stark beschädigtes Fragment eines Gemäldes aus dem 17. Jahrhundert (Courtauld Institut). Der nur noch teilweise vorhandene Firnis war stark beschädigt. Das eigentliche Gemälde war hinter dem vergilbten Firnis kaum noch zu erkennen. Der frisch hergestellte RbOH-PEG-Reiniger wurde an einer Stelle ohne alterungsbedingte Craquelées in dünner Schicht aufgetragen.

Die Lösung wurde dabei mit einem Spatel aus Polypropylen leicht auf der Oberfläche bewegt. Schon nach kurzer Einwirkzeit (ca. 1 Minute) gewann die Malschicht ihre ursprüngliche Farbigkeit (Abb. 28) zurück. Nach 3-4 Minuten erfolgte die komplette Abnahme der Lösung mit Hilfe von trockenen Wattestäbchen und Neutralisierung mit Polyacrylsäure in PEG-400. Im Anschluss wurde die nunmehr gereinigte Oberfläche gemäß dem oben beschriebenen Nachreinigungsverfahren behandelt. Am Ende der Reinigung erschien der vom Firnis gereinigte Bereich von außergewöhnlicher Qualität. Bei der abschließenden mikroskopischen Untersuchung wurden keine sichtbaren Ablagerungen auf der Gemäldeoberfläche gefunden.

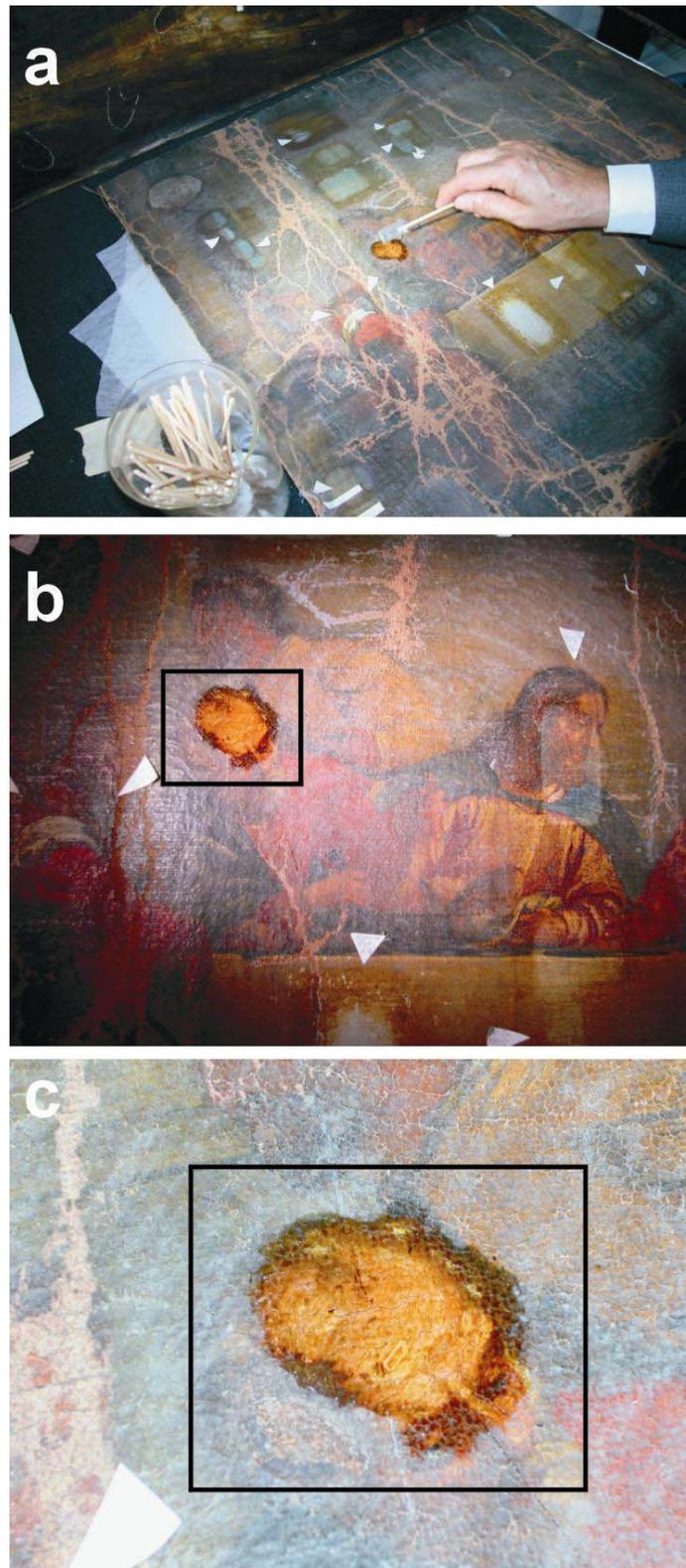


Abbildung 28 Praktische Anwendung der RbOH-PEG-Kronenether Methode

Die neue Methode wurde im Rahmen eines Workshops am Courtauld Institute of the History of Art in London erfolgreich getestet. Das zu Verfügung gestellte Fragment stammt aus dem 17. Jahrhundert und weist starke Beschädigungen auf. Es ist offenbar eine Szene aus dem letzten Abendmahl darstellt.

a) Der RbOH-PEG-Reiniger wird aufgetragen; **b)** Der Kopfbereich der linken Figur wurde gereinigt; **c)** Detailaufnahme des gereinigten Bereichs.

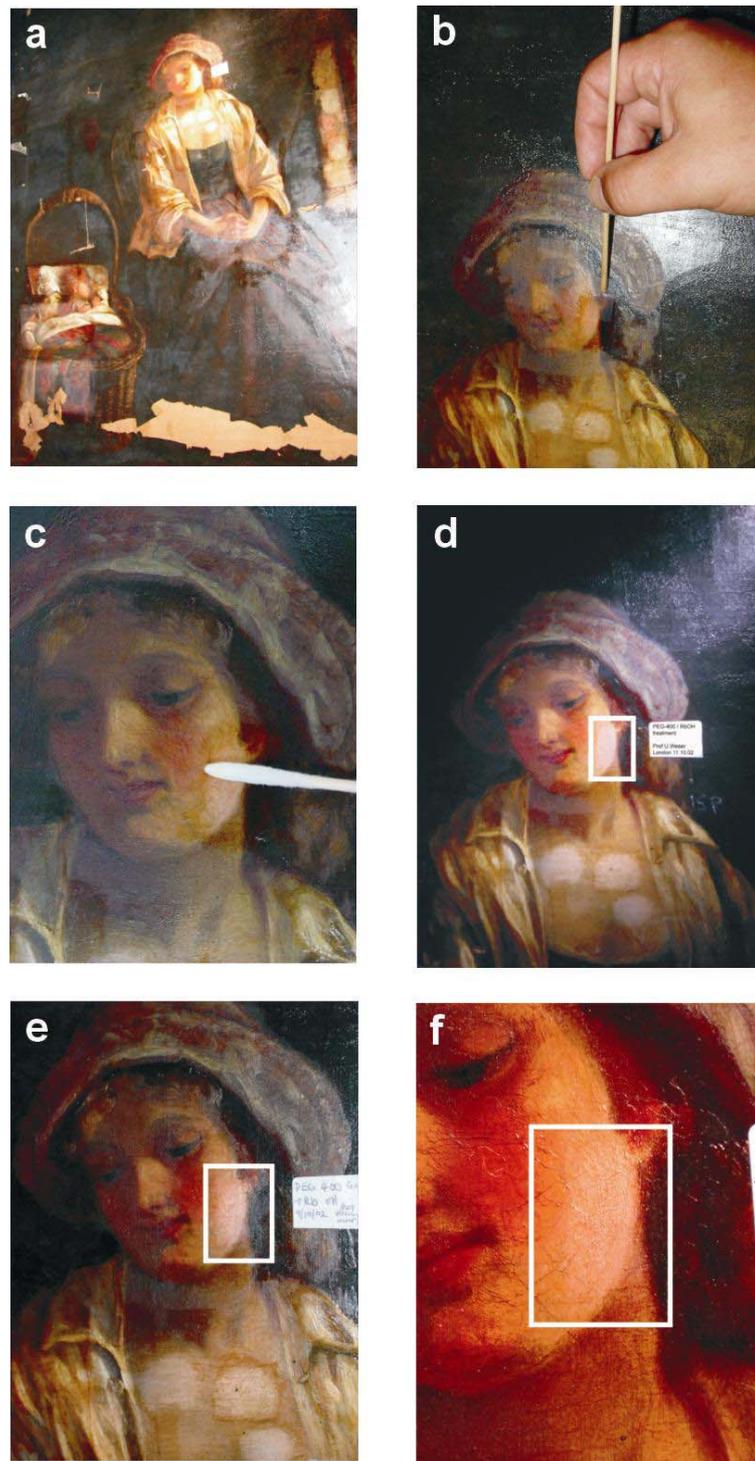


Abbildung 29 Praktische Anwendung der RbOH-PEG-Kronenether Methode

a) Als Testobjekt diente ein Gemälde aus dem 19. Jahrhundert; b) Der RbOH-PEG-Reiniger wurde aufgetragen und mit Hilfe eines Spatels aus Polypropylen gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 2 Minuten wurde der Reiniger zusammen mit den darin gelösten Firnisbestandteilen mechanisch abgenommen; c) Die gereinigte Oberfläche wurde zunächst mit Polyacrylsäure/PEG 400 neutralisiert. Anschließend erfolgte eine schrittweise Nachreinigung mit PEG 400/Dodecanol 1:1, Poly-(1,2-Propandiol)1000 und PEG-4000. Abschließend wurde mit Shellsol T dreimalig nachgereinigt und die Oberfläche getrocknet; d-f) Die gereinigte Fläche ist nach der erfolgreichen Abnahme des gelblichen Firnis deutlich heller geworden. Nach dieser Behandlung sind durch mikroskopische Betrachtung keine sichtbaren Ablagerungen auf der Oberfläche erkennbar.

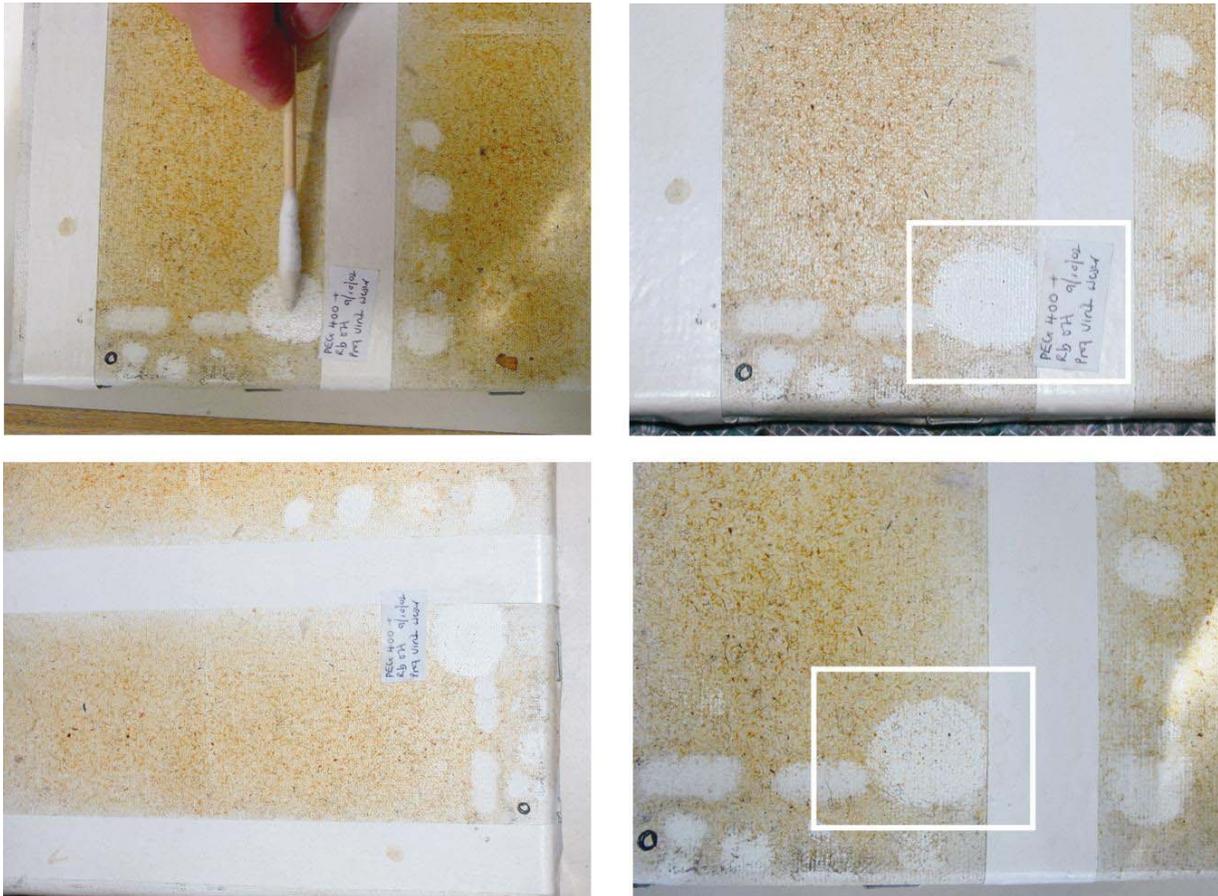


Abbildung 30 Anwendung der RbOH-PEG-Kronenether-Methode an einem 12 Jahre alten Leinölfirnis

Bei der Pigmentprobe handelte es sich um eine Schicht aus Titanweiß auf Leinwand, die einen 12 Jahre gealterten Leinölfirnis trägt. Die Abnahme des Firnis gelang problemlos und hinterließ eine glänzende, intakte Maloberfläche.

Im Rahmen dieses Workshops wurden des weiteren ein Gemälde aus dem 19. Jahrhundert (Abb. 29), sowie eine Probe eines 12 Jahre alten Leinölfirnisses auf einer Pigmentschicht aus Titanweiß (Abb. 30) mit der Alkali-PEG-Methode gereinigt. Bei dem Gemälde aus dem 19. Jahrhundert handelt es sich um die Darstellung einer sitzenden Frau mit Kind. Das Gemälde war mit einen gealterten, dunklen Firnis unbekannter Zusammensetzung überzogen. Die Reinigung nach der RbOH-PEG-Kronenether-Methode erfolgte im Gesichtsbereich der dargestellten Figur. Die gereinigte Fläche war nach Abnahme des Firnis deutlich heller. Die ursprüngliche Pigmentgebung der Haut kam wieder zum Vorschein (Abb. 29).

Auch von der Titanweiß-Pigmentschicht auf Leinwand ließ sich durch eine einmalige Behandlung mit der RbOH-PEG-Methode der 12 Jahre alte Leinölfirnis problemlos entfernen. Die Maloberfläche glänzte nach erfolgter Firnisabnahme. Die im Anschluss an die jeweiligen Reinigungen durchgeführten, mikroskopischen Überprüfungen der Gemäldeoberflächen, ergaben keine sichtbaren Ablagerungen.

Die durchgeführten Reinigungen während eines Workshops am Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaften in Köln erbrachten weitere interessante Ergebnisse und bestätigten die erfolgreiche Anwendung dieser Methode hinsichtlich ganz unterschiedlicher Restaurierungsprobleme.

In Abb. 31 ist die Anwendung der neuen Technik bei der Behandlung eines weiteren Gemäldes aus dem 19. Jahrhundert gezeigt. Es handelt sich dabei um ein Werk mit dem Titel: „Die Fischhändlerin“, das angeblich dem Maler Frans Hals zuzuordnen und gut erhalten ist (Abb. 31). Hinsichtlich der Echtheit des Gemäldes bestehen allerdings berechnete Zweifel. Im Randbereich des Gemäldes ließen sich mehrere Malschichten unter einem stark vergilbten Firnis beobachten. Mit Hilfe des RbOH-PEG-Reinigers ließ sich dieser stark vergilbte Firnis sowie die Ölfarbeübermalung abnehmen. Der ursprünglich blau gefärbte Untergrund des Himmels kam wieder zum Vorschein. Die Behandlung hinterließ keine sichtbaren Ablagerungen oder Beschädigungen.

Abb. 32 zeigt die partielle Abnahme einer Übermalung an einem Holztafelbild einer Heiligenfigur. Ein Gemäldeuntergrund aus Holz verfügt über völlig andere Eigenschaften als ein textiler Bildträger aus Leinwand. Aus diesem Grund wurde das Ergebnis der Reinigung mit Spannung erwartet. Erfreulicherweise ließ sich auch hier im ausgewählten Versuchsbereich die ursprüngliche Farbschicht freilegen (Abb. 32).



Abbildung 31 Anwendung der RbOH-PEG 400-Kronenether-Methode auf das Ölgemälde 'Die Fischhändlerin', angeblich angefertigt vom Maler Frans Hals, Öl auf Leinwand 1874. Workshop FH-Köln 2002

a) Das Gemälde befindet sich zur Zeit im Besitz der Fachhochschule Köln (Studiengang für Restaurierung). An der Echtheit des Gemäldes bestehen allerdings begründete Zweifel. Im Randbereich ist eine auffällige Häufung von Malschichten unter einem stark vergilbten Firnis zu sehen; b) Auf der gemalten Fischtone findet sich die Signatur; c) Durch die Röntgenaufnahme des Gemäldes kommt eine thematisch abweichende Darstellung zum Vorschein; d) Auf der Rahmenrückseite findet sich eine ältere Aufschrift, die eines der beiden Bilder Frans Hals zuschreibt; e-h) Durch die Anwendung der RbOH-PEG-Kronenether-Methode auf den vergilbten Firnis ließ sich die originale Farbschicht an einer seitlichen Stelle des Gemäldes freilegen (siehe Pfeil).

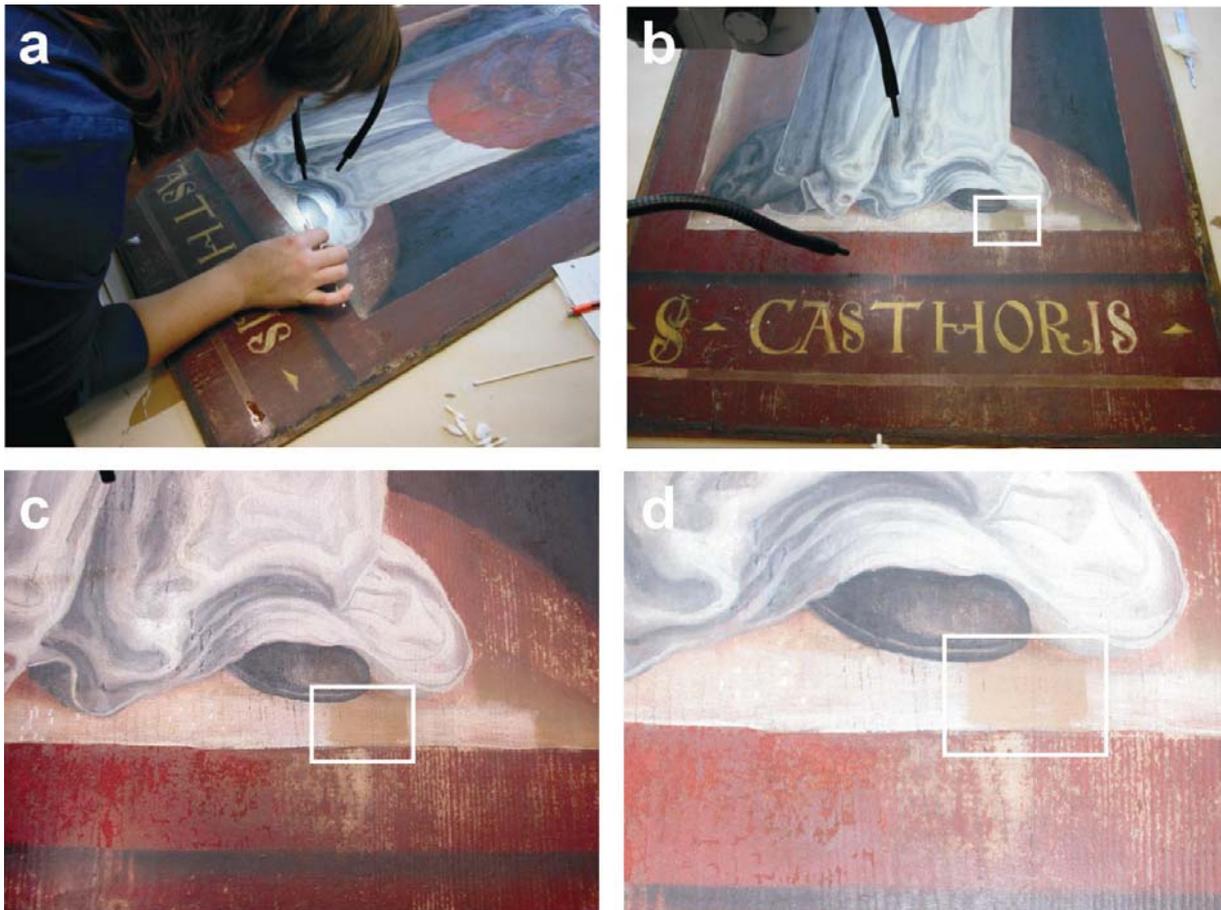


Abbildung 32 Partielle Abnahme einer Übermalung auf einem Holztafelbild

Die Abnahme der Übermalung erfolgte mit Hilfe der RbOH-PEG-Kronenether-Methode in einem kleinen Teilbereich des Tafelbildes. **a)** Der RbOH-PEG-Reiniger wird aufgetragen; **b-d)** Verschiedene Detailaufnahmen des gereinigten Bereichs.

Ein sehr gutes Ergebnis lieferte auch die Anwendung der neuen Methode bei einem mit weißer Farbe (wahrscheinlich Heizkörperfarbe) übermalten Bauhaus Stuhl-Prototyp von Marcel Breuer. Wie in Abb. 33 gezeigt, gelang eine schnelle und schonende Abnahme der Übermalung durch die Verwendung von RbOH in PEG-400. Die ursprüngliche graue Farbe des Stuhles kam wieder zum Vorschein.

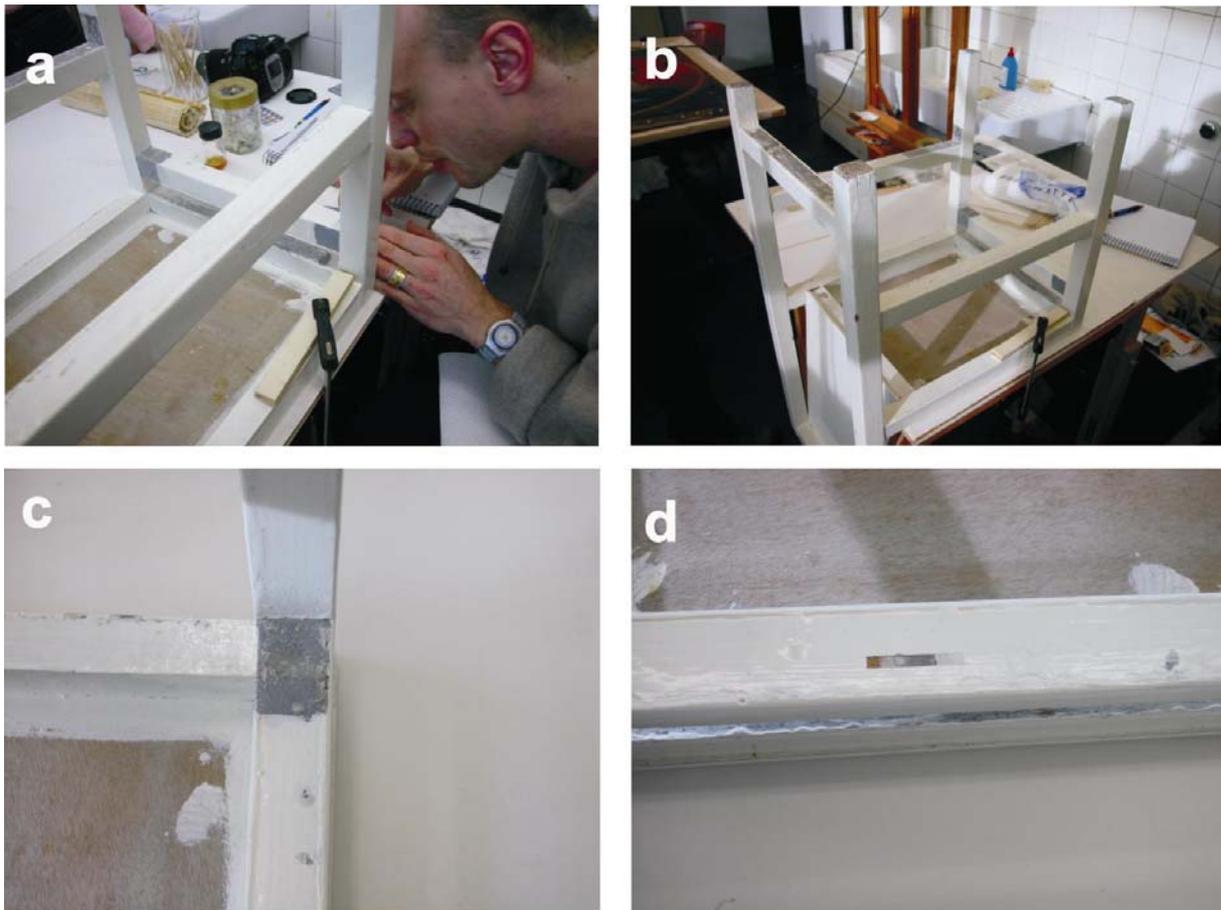


Abbildung 33 Anwendung von RbOH in PEG an einem Bauhaus-Stuhl von Marcel Breuer

Der Stuhl-Prototyp war mit einer dicken Schicht aus weißer Farbe (wahrscheinlich Heizkörperfarbe) übermalt. In verschiedenen Testbereichen ließ sich die ursprünglich graue Farbe des Stuhles durch Anwendung des RbOH-PEG-400-Reinigers wieder zum Vorschein bringen.

In Anbetracht der gezeigten Ergebnisse eröffnen sich mit der Alkaliionen-PEG-Kronenether-Methode vielfache Anwendungsmöglichkeiten in der Restaurierung und Konservierung alter Gemälde. Das neue Verfahren stellt somit eine neue, vielversprechende Methode zur Abnahme gealterter Ölfirnisse und Ölfarbeübermalungen dar. Sie wurde von den Restauratoren in den jeweiligen Workshops mit freudigem Interesse aufgenommen.

7.11 Anwendungsmöglichkeiten und Einschränkungen

Als hervorragend geeignet zur Abnahme gealterter Firnisse und Ölfarbeübermalungen erwiesen sich die Lösungen von Rubidium- oder Cäsiumhydroxid in PEG-400. Die Reaktion erfolgt ausschließlich an der Oberfläche. Auf diese Weise gelangen gezielte Dünnungen. Die praktischen Beispiele belegen, dass tieferliegende Mal- oder Firnisschichten nicht angegriffen werden, auch wenn sie sich chemisch nicht von dem abzunehmenden Firnis oder der Übermalung unterscheiden. Dadurch ergeben sich, über die Restaurierung alter Gemälde hinaus, weitere Anwendungsgebiete, z.B. in der Baudenkmalpflege und Möbelrestaurierung. Mit der Alkali-PEG-Kronenether-Methode ließen sich mehrschichtige Ölfarbe-Fassungen untersuchen und freilegen (z.B. Anlegen von „Stufenschnitten“).

Das beschriebene Verfahren eignet sich sowohl zur Abnahme als auch zur Dünnung von Firnissen mit hohem Anteil an getrockneten Ölen. Als Beispiele gelten Ölfirnisse, Firnisse aus Ölen und Harzen (sog. Harzessenzfirnisse), sowie Harz-Öl-Verkochungen. In analoger Weise lassen sich Schichten gealterter Ölfarben langsam und selektiv von der Oberfläche her abbauen. Abnahme oder Dünnung von später hinzugefügten Übermalungen auf Leinölbasis nach dieser Methode, sind gleichfalls möglich und zu empfehlen. Die Oberfläche sollte allerdings nach erfolgter Firnisabnahme einer genauen mikroskopischen Kontrolle unterzogen werden.

Auch wenn die Ergebnisse der durchgeführten praktischen Versuche optimistisch stimmen, so fehlen doch Beobachtungen der gereinigten Malschicht über längere Zeiträume. Aus diesem Grund sollte die neue Alkali-PEG-Kronenether-Methode zur Firnisabnahme, vorerst nur dann angewandt werden, wenn keine schonenderen Methoden zur Verfügung stehen. Dabei sollte die alkalische Firnisabnahme zunächst auf ölhaltige, gealterte Firnisse und Ölfarben beschränkt bleiben.

In jedem Falle sind vor der Reinigung an weniger bedeutsamen Stellen Vorversuche anzustellen. Ölfirnisse, die direkt über sehr dünnen, ölhaltigen Malschichten oder Farblasuren liegen, sollten mit der beschriebenen Methode nicht vollständig entfernt werden. Hier sollte allenfalls eine Firnisdünnung erfolgen.

Liegen tiefe Craquelées oder abgeplatzte Stellen vor, die bis auf den (porösen) Malgrund durchgehen, sollte die vorgestellte Technik ebenfalls nicht angewandt werden. Die alkalische Lösung könnte sonst unter die Malschicht wandern und sie rückseitig angreifen und abheben. Es sollte zunächst immer getestet werden, ob ein Gemäldefirniss auch mit „klassischen“ Lösungsmittelmethode selektiv abzunehmen ist.

8. ZUR ANGEWANDTEN BIOANORGANISCHEN CHEMIE IN KUNST UND KONSERVIERUNG

Tris (Tris(hydroxymethyl)aminomethan) und Citrat werden normalerweise als milde Puffer in biologischen Systemen angewendet. In jüngster Zeit erlangten diese Puffersysteme zunehmend Bedeutung in der Konservierung ^(Wolbers 1990, Wunderlich und Weser 1996). In früheren Arbeiten wurden bereits die Gefahren, die von solchen Pufferlösungen (z.B. Tris) auf Malschichten ausgehen können, aufgezeigt. Die Pufferkomponenten sind in der Lage mit den mineralischen Pigmenten und Bindemitteln der Malschicht zu reagieren, was zu unkontrollierten Reaktionen an der Gemäldeoberfläche bis hin zur völligen Auflösung der Malschicht führen kann ^(Wunderlich 1995).

Einer der Hauptgründe für diese unerwünschte Reaktion ist die Bildung stabiler Chelatkomplexe mit den Metallionen der Pigmente ^(Abolmaali, Taylor und Weser 1998, Berthon 1995, Lange *et al.* 2000, Müller *et al.* 1999). Die Anwendung von Metallkomplexbildnern auf historischen Gemäldeoberflächen birgt also immer das Risiko unerwünschter Nebenreaktionen ^(Bonomo, Di Bilio und Arena 1989, Mastropaolo *et al.* 1976).

Tris-Pufferlösungen bilden mit schwermetallhaltigen Pigmenten Komplexe, die zu einer starken Vergilbung von bleiweißhaltigen Malschichten führen können. In analoger Weise werden aus kupferhaltigen Pigmenten (z.B. Malachit) blau gefärbte Tris-Kupfer (II) Komplexe freigesetzt. In Anwesenheit reduzierender Systeme lassen sich aggressive Sauerstoffspezies nachweisen, von denen bekannt ist, dass sie Biopolymere angreifen können ^(Deuschle und Weser 1985, Müller *et al.* 1995, Klotz *et al.* 1996).

Die katalytische Schadenswirkung der kleinmolekularen Metallkomplexe kann auch dann weiter voranschreiten, wenn die Pufferlösungen nur kurze Zeit auf die Gemäldeoberfläche einwirken.

Viele anorganische Pigmente der Malschicht enthalten Metallionen, die ebenfalls mit Citrat- und/oder Ammoniumionen Komplexe bilden können. Eine Zersetzung der Pigmentschicht und farbliche Veränderungen könnten auch hier die unmittelbaren Folgen sein. Bei fast allen Gemälden ist jedoch die Pigmentschicht von einer dünnen, schützenden Firnissschicht überzogen. Diese Firnissschicht stellt für jeden Metallkomplexbildner zunächst eine mehr oder weniger geschlossene Barriere vor der eigentlichen Pigmentschicht dar. Ziel der durchgeführten Versuche war primär die Untersuchung einer eventuellen Permeation reaktiver Citrat- und/oder Ammoniumionen durch geschlossene Firnissschichten und der damit verbundenen Schäden.

Dies erfolgte durch Dialyseexperimente an geeigneten Firnisproben. Während der durchgeführten Experimente ergaben sich weitere Fragestellungen. Können Citrat- und Ammoniumionen durch Kapillarkräfte in tieferliegende Pigmentschichten gelangen und welche Restmengen an Citrat bleiben nach erfolgter Reinigung an die Oberfläche gebunden? Wie reagiert die Malschicht bei Gemälden, deren Firnis ausgeprägte, alterungsbedingte Craquelées und Risse aufweist?

Durch die gewählte Versuchsanordnung ließ sich zeigen, dass geschlossene Firnissschichten einen ausreichenden Schutz vor den genannten reaktiven Komponenten des Ammoniumcitrats darstellen. Eine Oberflächenreinigung durch den Restaurator an Gemälden, unter Verwendung wässriger Lösungen mit geringen Citratkonzentrationen, ist deshalb unter bestimmten Bedingungen möglich.

Von ebenso großer Bedeutung war die Prüfung, inwieweit Restmengen von Citrat nach einer Reinigung fest an die Firnisoberfläche gebunden bleiben. Dazu wurde radioaktives ^{14}C -markiertes Citrat auf die Firnisoberfläche aufgetragen und nach fünf Minuten mechanisch entfernt. Bereits nach dieser einfachen Reinigung durch Wattestäbchen verblieben lediglich 2 % des ursprünglichen Citrats auf der Firnisoberfläche zurück.

Die Anwendung der Ammoniumcitrate zur Oberflächenreinigung ist somit eine äußerst milde und brauchbare Methode. Man erhält außerordentlich gute Reinigungsergebnisse. Dies erklärt die weite Verbreitung der Ammoniumcitrate in der restauratorischen Praxis.

Weist ein Gemäldefirnis jedoch ein ausgeprägtes Alterungscraquelé und Risse auf, so muss die Anwendung von wässrigen Ammoniumcitratlösungen eingeschränkt werden. Anhand der durchgeführten Experimente lässt es sich nicht völlig ausschließen, dass das Reinigungsmittel durch Kapillarkräfte in die darunter liegende Pigmentschicht gelangt. Bei den Versuchen mit Malachit Petrischalen und Craquelées ließen sich geringste Mengen Kupfer nach der Ammoniumcitratbehandlung (21 Stunden) atomabsorptionsspektrometrisch nachweisen. Die Reinigung durch den Restaurator muss, im Falle von Craquelées, mit besonderer Vorsicht vorgenommen werden. Der exakte molekulare Mechanismus der Oberflächenreinigung durch Ammoniumcitrat bedarf noch der genauen Aufklärung.

Der rein oberflächlichen Reinigung schließt sich in den meisten Fällen eine Firnisabnahme an. Dies liegt vornehmlich an den bereits in der Einleitung beschriebenen Schadensbildern alter Gemäldefirnisse. Eine Firnisabnahme ist immer dann angezeigt, wenn durch Vergilbung, Vernetzung, Craquelé oder Krepierung der Firnisschicht die Originalfarbe des Gemäldes verschwunden ist. Gealterte Ölfirnisse sind in den gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Besitzt das Malbindemittel ähnliche Eigenschaften wie der Firnis oder ist es sogar noch leichter löslich, so wird die Firnisabnahme zu einer kaum zu bewältigenden Aufgabe. Neben einigen Harz- bzw. Harzessenzfirnissen verfügen vor allem getrocknete Ölfirnisse chemisch über zahlreiche Carboxyl- und Estergruppen, die sich durch alkalische Verseifung in kleinmolekulare, wasserlösliche Bruchstücke spalten lassen. Dies ließ sich durch die durchgeführten Titrationsversuche belegen.

Die reaktiven Gruppen getrockneter Ölfirnisse bildeten die Grundlage für die Entwicklung eines neuen Konzepts zur alkalischen Firnisabnahme. Dieses basiert auf drei Grundregeln: Großmolekulares Lösungsmittel, starke Base und großes Gegenkation.

Als Reagenz zur schonenden und kontrollierten Firnisabnahme wurde in den durchgeführten Versuchen überwiegend Rubidiumhydroxid eingesetzt. Jedoch zeigten auch die anderen Alkalihydroxide und -ethanolate befriedigende Ergebnisse. Als großmolekulare Lösungsmittel eignen sich prinzipiell verschiedene Polyalkohole. Diese sind bekanntermaßen in der Lage, Alkaliionen kronenetherartig zu komplexieren. Aus diesem Grund wurde als makromolekularer Träger das hochmolekulare Polyethylenglykol-400 (PEG-400) vorgeschlagen. PEG-400 verfügt über zahlreiche Sauerstoffatome die das Rubidiumion (Rb^+) koordinativ binden können. Der so entstehende Komplex ist äußerst stabil und stellt eine reaktive, hochmolekulare starke Base dar. Die Überprüfung der Stabilität erfolgte durch Molekülgröße-Ausschlusschromatographie.

Die Behandlung eines Gemäldes mit einer starken Base erscheint auf den ersten Blick extrem. Doch sind bei pH 7 starke Basen aufgrund ihrer geringen Pufferkapazität leichter unter Kontrolle zu halten, als schwache Basen mit ausgeprägter Pufferkapazität bei diesem pH-Wert.

Der RbOH -PEG-Kronenether lieferte in den praktischen Versuchen erstaunliche Ergebnisse. Er ermöglichte die schonende Abnahme gealterter, oxidierter Firnisse und Übermalungen. Bei Firnissen, die lediglich durch Lichtbestrahlung künstlich gealtert worden waren, gelang dies nicht. Es fehlten die erforderlichen Carboxylsäurereste gealterter und durchoxidierter Firnisse. Die natürliche Alterung eines Gemäldefirnis lässt sich somit nicht durch den Einsatz künstlicher Bestrahlung simulieren.

Im Gegensatz zu äquimolaren wässrigen oder alkoholischen Lösungen ermöglichten die verwendeten Alkali-PEG-Kronenether-Lösungen, einen langsamen Firnisabbau von der Oberfläche her. Die Viskosität der eingesetzten Lösung sowie das hochmolekulare Polyethylenglykol führten zu einer verlangsamten Diffusion und Konvektion der Firnisspaltprodukte. Die orange-braun gefärbten Spaltprodukte der jeweiligen Firnisse wurden in überschüssigem Polyethylenglykol gelöst. Eine Diffusion in tieferliegende Firnis- oder Malschichten konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Vorteil der neuen Methode besteht im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren mit organischen Lösungsmitteln darin, dass die Firnisspaltung nur an der Firnisoberfläche erfolgt. Muss der Prozess kurzzeitig abgebrochen werden, so genügt einfaches mechanisches Abwischen. Im unwahrscheinlichen Fall einer Oberflächenadsorption werden die Reste von RbOH-PEG-400 durch Zugabe von in Polyethylenglykol gelöster, hochmolekularer Polyacrylsäure neutralisiert. Nach Beendigung der Reinigung wird die Lösung abgenommen. Verbleibende Reste der polymeren alkalischen und sauren Reaktionslösungen werden durch eine sequentielle Behandlung mit hochmolekularen Lösungsmitteln ansteigender Hydrophobizität entfernt.

Tieferliegende Mal- oder Firnissschichten wurden selbst dann nicht angegriffen, wenn sie sich chemisch nicht von dem abzubauenen Firnis oder der Übermalung unterscheiden. Mögliche Adsorptionen der Rubidium-Kronenether bei der alkalischen Firnisabnahme ließen sich durch Markierung der Lösungen mit radioaktivem Rubidium (^{86}Rb) nachweisen.

Die beschriebene, neue alkalische Firnisabnahme-Technik stellt somit eine vielversprechende Methode in der Konservierung dar. Dies belegen die durchgeführten praktischen Anwendungen. Die neue Methode ist dabei als eine Ergänzung bestehender Methoden aufzufassen. Weitere Untersuchungen sind unumgänglich. Da es in der Konservierung keine universelle Methode zur Firnisabnahme gibt, unterliegt auch die RbOH-PEG-Kronenether-Methode gewissen Einschränkungen. Sie sollte vorerst auf ölhaltige, gealterte Firnisse und Ölfarben beschränkt bleiben.

Vor jeder geplanten Reinigung müssen zunächst an ungefährdeten Stellen Vorversuche unternommen werden. Ölfirnisse sowie die häufiger anzutreffenden Harzessenzfirnisse, die direkt über sehr dünnen, ölhaltigen Malschichten oder Farblasuren liegen, sollten mit der beschriebenen Methode nicht vollständig entfernt werden. Hier sollte allenfalls eine Firnisdünnung erfolgen. Liegen tiefe Craquelées oder abgeplatzte Stellen vor, die sich auf den (porösen) Malgrund erstrecken, sollte die vorgestellte alkalische Technik ebenfalls nicht angewandt werden. Die alkalische Lösung könnte sonst unter die Malschicht wandern, sie rückseitig angreifen und abheben.

9. ZUSAMMENFASSUNG

Die schonende Reinigung verschmutzter Firnisoberflächen auf Altmeistergemälden mit wässrigem Ammoniumcitrat ist vielversprechend. Viele anorganische Metallionen mineralischer Pigmente können mit Citrat reagieren. In diesem Zusammenhang interessierte, inwieweit Citrat Firnisschichten zu durchdringen vermag. Linoxin, Dammar und ein Harzessenzfirnis (Dammar/Linoxin) dienten als semipermeable Membranen. Sie wurden auf Dialyseschläuche fixiert und getrocknet. In einer speziell entwickelten Dialyseapparatur wurden Gleichgewichtsdialysen durchgeführt.

Es konnte keine Permeation von Citrat- und Ammoniumionen durch die dicht vernetzten Firnisse nachgewiesen werden. Getrocknete Leinölsuspensionen wurden mit Ammoniumcitratlösungen beschichtet. Bei den mit Dammar gefirnissten Malschichten konnte im wässrigen Citratüberstand nach 21 h kein Kupfer nachgewiesen werden, d.h. die geschlossene Firnisschicht schützt die tieferliegende Pigmentschicht vor dem reaktiven Ammoniumcitrat. Demnach ist eine Firnis-Oberflächenreinigung mit Ammoniumcitrat eine milde und brauchbare Methode. Bei Firnissen mit ausgeprägten Alterungscraquelées und Rissen kann dieses Reinigungsmittel durch Kapillarkräfte in die darunter liegende Pigmentschicht gelangen.

Zur partiellen oder vollständigen Firnisabnahme wurde versucht, gealterte Ölfirnisse oder Ölfarbe-Übermalungen kontrolliert zu entfernen, ohne tieferliegende Mal- oder Grundierschichten zu schädigen. Ein getrockneter Ölfirnis verfügt über zahlreiche Ester- und Carboxylsäuregruppen, die sich in Gegenwart von Alkalihydroxiden in kleinemolekulare, wasserlösliche Bruchstücke spalten lassen. Die bekannte, häufig unkontrollierte, Abnahme von Firnissen mit Alkalihydroxiden, sollte durch die Verankerung dieser starken Laugen in eine polymere Matrix vermieden werden. Als großmolekulares Lösungsmittel vermag Polyethylenglykol-400 die Alkaliionen Kalium, Rubidium oder Cäsium kronenetherartig zu komplexieren. Dadurch werden die basischen Gegenanionen daran gehindert, in tieferliegende Mal- oder Firnisschichten zu diffundieren. Die vollständige Entfernung der Alkaliionen bei der alkalischen Firnisabnahme wurde durch Markierung der Lösungen mit ⁸⁶Rubidium nachgewiesen. Tieferliegende Mal- oder Firnisschichten, sowie Übermalungen, wurden nicht erkennbar angegriffen.

10. ORIGINALARBEITEN, TAGUNGSBEITRÄGE UND WORKSHOPS

Zur Wahrung der Priorität gegenüber konkurrierenden Arbeitskreisen mussten Teile dieser Arbeit vorab in den nachfolgenden Zeitschriften und Proceedings veröffentlicht werden.

Originalarbeiten:

C. - H. Wunderlich, U. Hilfrich, U. Weser. *Schonende Abnahme von gealterten Leinölfirnissen*. *Titelgeschichte, Restauro* (2003) 1: 46-54.

U. Hilfrich, U. Weser. *The cleaning of varnish coated paint surfaces by ammonium citrate*. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* (2003) 7: 85-94.

U. Hilfrich, H. Taylor, U. Weser. *Alkali ion crown ether in art and conservation: The applied bioinorganic approach*. *Bioinorganic Chemistry and Application*. (Im Druck).

U. Hilfrich, U. Weser. *The Cleaning of Paintings: Non-Permeability of Ammonium Citrate through Varnish Layers*. In: *Proceedings of the 33th International Symposium on Archaeometry 2002, Amsterdam*. Kars, H. & Burke, E.(eds.), *Geoarchaeological and Bioarchaeological Studies*. 2004. (Im Druck).

U. Hilfrich, U. Weser. *Rubidium hydroxide polyethylene glycol crown ether in the conservation of Old Master paintings*. *Archaeometry*. 2004. (Im Druck).

Tagungsbeiträge:

U. Hilfrich, U. Weser. *The Cleaning of Paintings: Non-Permeability of Ammonium Citrate through Varnish Layers*. 22- 26.04.2002, Amsterdam, 33th International Symposium on Archaeometry.

U. Weser, U. Hilfrich. *Zur Reinigung gefirnisster Maloberflächen mit Triammonium-citrat*. Restauratorenntag des VDR. Internationale Fachtagung zum Thema Oberflächenreinigung: Material und Methoden, 29.09. – 04.10.2003, Düsseldorf.

Workshops:

Workshop am Courtauld Institute of the History of Art, London

Workshop am Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaften, Fachhochschule für Gestaltung, Köln.

11. LITERATUR

Abolmaali, B., Taylor, H.V., Weser, U., [1998] Evolutionary aspects of copper binding centers in copper proteins. *Structure and Bonding*, Vol.91, 91-190.

Berger, E., [1912] *Quellen und Technik der Fresko-, Oel- und Tempera-Malerei des Mittelalters, von der byzantinischen Zeit bis einschließlich der Erfindung der Oelmalerei durch die Brüder van Eyck*, 3.Folge, München, 15-83.

Berthon, G. [1995] *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids*. *Bioinorganic Chemistry*, Vol.2,

Bonomo, R.P., Di Bilio, A.J., Arena, G., [1989] ESR study of copper(II) heterodinuclear citrate complexes. *Inorganic Chimica Acta* 161/1, 125-129.

Burns, E.A., Streuli, C.A., [1970] *The Analytical Chemistry of Nitrogen and its compounds*. John Wiley & Sons, 51.

Burnstock, A., Phenix, A., [1992] The Removal of Surface Dirt on Paintings with Chelating Agents. *The Conservator*, 16, The United Kingdom Institute for Conservation, S.28-38.

Carlyle, L., Townsend, J., Hackney, S. [1990] Triammonium citrate: An Investigation into its Application for Surface Cleaning. *Dirt and Pictures Separated*, The United Kingdom Institute for Conservation, S.44-48.

Carlyle, L., [1995] *Varnish Preparation and Practice 1750-1850*. *Turner's Painting techniques in Context*. Postprints, United Kingdom Institute for Conservation.

Chun, S., Dzyuba, S.V., Bartsch, R.A., [2001] Influence of Structural Variations in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether. *Analytical Chemistry* 73/15, 3737-3741.

Da Silva, J.J.R.F., Williams, R.J.P., [1991] *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*. Oxford University Press, 39.

Deuschle U., Weser U., [1985] Copper and inflammation. *Prog. Clin. Biochem. Med.* 2 97-130.

Geusau, P., Schreiner, M., [1992] Beitrag zur Gemäldereinigung: Vergleichende Studie der praktischen Anwendbarkeit und Wirkungsweise von Lösungsmitteln, Lösungsmittelgelen, Emulsionen, Harzseifen und Enzymen. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 6, 260-274.

Gilsa, B. von, [1991]. Gemäldereinigung mit Enzymen, Harzseifen und Emulsionen. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 5, 48-58.

Gilsa, B. von, [1993] Harzseifen zur Firnisabnahme. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 1, 184-218.

Grosch, W., [1970] Der Oxidative Fettverderb. *Chemie in unserer Zeit*, 121-126.

Gürtler Subal, C., [1993] Eiklarüberzüge in der Staffelmalerie. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 7, 219-245.

Hebeisen, M., [1991] Harzseifen: Eine Alternative zu organischen Lösungsmitteln? *Restauro* 1, 18-25.

Hellwig, F., [1991] Die Methoden von Richard Wolbers bei der Untersuchung und Reinigung von Oberflächen. *Arbeitsblätter für Restauratoren, Gr.12, Möbel* 2, 71-74.

Illuminati G., Mandolini L., Masci B., [1983] Template Effects 4. *Journal of the American Chemical Society* 105, 555-563.

Ioakimoglou, E., Boyatzis, S., Argitis, P., Fostiridou, A., Papapanagiotou, K., Yannovits, N., [1999] Thin-Film Study on the Oxidation of Linseed Oil in the Presence of Selected Copper Pigments. *Chemical of Material* 11, 2013-2022.

Karpowicz, A., [1981] Ageing and Deterioration of Proteinaceous Media. *Studies in Conservation*, 26, 153-160.

Kaufmann, H.P., [1957] Oxidation und Verfilmung trocknender Öle. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 59/3, 153-162.

Klotz L.O., Müller J., Fausel M., Gebhard R., Weser U., [1996] Reactivity of Lipophilic di-Schiff-base coordinated copper in rat hepatocytes. *Biochemical Pharmacology* 51, 919-929.

Koller, J., in: J.S. Mills, P. Smith (Eds.), [1990] Cleaning of a Nineteenth-Century Painting with Deoxycholate Soap: Mechanism and Residue Studies. Brussels congress on Cleaning, Retouching and Coatings. *Technology and Practice for Easel Paintings and Polychrome Sculpture*. IIC preprints Brussels, 106-110.

Lange J., Elias H., Paulus H., Müller J., Weser U., [2000] Copper (II) and Copper (I) complexes with an open-chain N₄ schiff base ligand modelling CuZn superoxide dismutase: Structural and spectroscopic characterization and kinetics of electron transfer. *Inorganic Chemistry* 39, 3342-3349.

Lazzari, M., Chiantare O., [1999] Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* 65/2, 303-313.

Low, M.J.D., Baer, N.S., [1977] Application of Infrared Fourier Transform Spectroscopy To Problems in Conservation. *Studies in Conservation* 22, 116-128.

Mallécol, J., Gardette, J.-L., Lemair, J., [2000] Long-Term Behavior of Oil-Based Varnishes and Paints. Fate of Hydroperoxides in Drying Oils. *Journal of the American oil Chemist's Society* 77/3, 249 – 255.

Mandolini L., Masci B., [1984] Template Effects 6. *Journal of the American Chemical Society* 106, 168-174.

Mansmann K., [1998] Oberflächenreinigung mit Ammoniumcitrat. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 2, 220-237.

Mastropaolo, D., Powers, D.A., Potenza, J.A., Schugar, H.J., [1976] Crystal Structure and Magnetic Properties of Copper Citrate Dihydrate, $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Inorganic Chemistry, Vol.15, No.6, 1444-1449.

Mills, J.S., [1966] The gas chromatographic Examination of Paint Media: Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films. Studies in Conservation 11, 92-107.

Müller J., Felix K., Maichle C., Lengfelder E., Strähle J., Weser U., [1995] Phenyl-substituted copper di-Schiff base, a potent Cu_2Zn_2 superoxide dismutase mimic surviving competitive biochelation. Inorganic Chimica Acta 233, 11-19.

Müller J., Schübl D., Maichle-Mössmer C., Strähle J., Weser U., [1999] Structure-function correlation of Cu(II)-, Cu(I)-di-schiff-base complexes during the catalysis of superoxide dismutation. Journal of Inorganic Biochemistry 75, 63-70.

Phenix, A., [1998] Solubility parameters and the cleaning of paintings, an update and review. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 12, 387-409.

Schäfer, S., [1995] Grundlagen wässriger Reinigung nach Richard Wolbers. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 9, 139-153.

Swicklik, M., [1993] French Painting and the Use of Varnish 1750-1900. Conservation Research, National Gallery of Art, Washington, 157-174.

Tabaei H., Pittman C.U., Mead K.T., [1991] Dehalogenation of Organic Compounds 2, Tetrahedron Letters 32, No. 24, 2727-2730.

Tabaei H., Pittman C.U., Mead K.T., [1992] Dehalogenation of Organic Compounds 3, Journal of Organic Chemistry, 57, 6669 - 6671.

Vitali C. A., Masci B., [1989] Template Effects 8. Tetrahedron Letters 45/7, 2213-2222.

Weser, U., Wunderlich, C.-H., [1996] Removal of aged oil films by lipase: A placebo phenomenon. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 10, 147-152.

Wolbers, R., [1988] Aspects of the Examination and Cleaning of Two Portraits by Richard and William Jennys. American Institute for Conservation preprints, 251-280.

Wolbers, R., [1990] Notes for a Workshop on New Methods in the Cleaning of Paintings, Getty Conservation Institute.

Wolbers, R., [1992] unpublished protocols, workshop Köln.

Wunderlich, C.-H., Weser, U., [1995] Gemäldereinigung mit Lipasen. Restauro 101, 22-27.

Wunderlich, C.-H., Hilfrich U., Weser U., [2003]. Schonende Abnahme von gealterten Leinölfirnissen. Restauro 1, 46-54.

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. H. Bauer (Physikalische Biochemie); Prof. Dr. E. Bayer (Organische Chemie); Prof. Dr. H.-A. Bisswanger (Biochemie); Prof. Dr. K.W. Bock (Pharmakologie und Toxikologie); Prof. Dr. P. Bohley (Biochemie); Prof. Dr. V. Braun (Mikrobiologie); Prof. Dr. Dr. U. Breyer-Pfaff (Pharmakologie und Toxikologie); Prof. Dr. K. Eisele (Biochemie); Dr. K.-U. Fröhlich (Biochemie); Prof. Dr. G. Gauglitz (Physikalische Chemie); Prof. Dr. R. Gebhardt (Biochemie); Prof. Dr. W. Göpel (Physikalische Chemie); Dr. H. Günzl (Zoologie); Prof. Dr. J. Guglielmi (Biochemie); Prof. Dr. H.-P. Hagenmaier (Organische Chemie); Prof. Dr. B. Hamprecht (Biochemie); Prof. Dr. Dr. h.c. M. Hanack (Organische Chemie); Prof. Dr. V. Hoffmann (Physikalische Chemie); Prof. Dr. G. Jung (Organische Chemie); Prof. Dr. D. Krug (Anorganische Chemie); Prof. Dr. U. Kunze (Anorganische Chemie); Prof. Dr. E. Lindner (Anorganische Chemie); Prof. Dr. D. Mecke (Biochemie); Prof. Dr. h.c. H. Metzner (Pflanzenphysiologie); Prof. Dr. W. Nakel (Physik); Prof. Dr. D. Oelkrug (Physikalische Chemie); Prof. Dr. W. Pfeiffer (Zoologie); Priv. Doz. Dr. H. Pommer (Mathematik); Prof. Dr. H. Probst (Biochemie); Akad. Dir. Dr. H.-J. Reinecke (Strahlenschutz); Prof. Dr. K. Reutter (Anatomie); Prof. Dr. B. Schink (Mikrobiologie); Prof. Dr. F. Seelig (Theoretische Chemie); Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle (Anorganische Chemie); Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. Voelter (Physikalische Biochemie); Prof. Dr. G. Wagner (Physik); Prof. Dr. U. Weber (Biochemie); Prof. Dr. U. Weser (Anorganische Biochemie).

LEBENS LAUF

Name Karl Uwe Fritz Hilfrich

Geburtsdatum 12.04.1961

Geburtsort Reutlingen

Schulbildung

1967 – 1971 Grundschule Bad Urach

1971 – 1980 Graf-Eberhard-Gymnasium Bad Urach

6 / 1980 Abitur

Nov. 1981 – Apr.1983 Zivildienst

Studium

SS 1984 Immatrikulation für das Studienfach Biochemie an der Eberhard-Karls-Universität (Tübingen)

SS 1985 Diplom Vorprüfung (1.Teil)

WS 1987 Diplom Vorprüfung (2.Teil)

Mai 1990 – Okt. 1992 Studiumsunterbrechung infolge eines Verkehrsunfalls

SS 1998 Diplom Hauptprüfung

Nov. 1998 – Jul. 1999 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel:
Untersuchungen zum Mechanismus der
glucoseinduzierten Aufhebung der Replicon-
Initiationshemmung in hypoxischen SV40 infizierten CV1-
Zellen, bei Prof. Dr. H. Probst am Physiologisch-
chemischen Institut der Universität Tübingen

Nov. 1999 – Feb. 2004 Anfertigung der Doktorarbeit mit dem Titel:
Bioanorganische Chemie in der Restaurierung: Zur
Reaktivität von Metallkomplexbildnern auf historischen
Gemäldeoberflächen unter Anleitung von Prof. Dr. U.
Weser am Physiologisch-chemischen Institut der
Universität Tübingen

Tübingen, den 15.02.2004