

---

# Molekularuntersuchungen an vergilbten Schutzfirnissen alter Gemälde für eine verbesserte Restauration

Informationen und Experimente:  
Patrick Dietemann und Prof.  
Renato Zenobi  
Laboratorium für Organische  
Chemie  
ETHZ Hönggerberg  
Departement Chemie  
CH- 8093 Zürich  
email:  
[dietemann@org.chem.ethz.ch](mailto:dietemann@org.chem.ethz.ch)

Texte Allgemeine  
Hintergrundinformationen:  
Dr. Barbara Brauckmann  
ETHZ Hönggerberg  
Departement Chemie  
Leiterin Kommunikation  
CH- 8093 Zürich  
email:  
[brauckmann@org.chem.ethz.ch](mailto:brauckmann@org.chem.ethz.ch)

Besucherwesen:  
Valérie Sebbaâ  
ETHZ Hönggerberg  
Departement Chemie  
Assistenz Kommunikation  
CH- 8093 Zürich  
email:  
[molekuelmix@org.chem.ethz.ch](mailto:molekuelmix@org.chem.ethz.ch)

## Inhaltsverzeichnis

- [Einführung](#)
- ["Gemischte Gefühle" schon vor 100 Jahren](#)
- [Kann der vergilbte Firnis nicht mehr entfernt werden, ist das Gemälde ruiniert](#)
- [Alterungsversuche an Gemälden verschiedener Kunsthäuser](#)
- [Ernte der Harzknollen am besten unter Lichtausschluss](#)
- [Kasten 1: Die Harze Dammar und Mastix](#)
- [Kasten 2: Einige Details zu den Alterungsvorgängen der Harze](#)
- [Kasten 3: Wissenswertes zu den verschiedenen Analysemethoden](#)
- [Verwendete Literatur](#)

## Einführung

***Viele alte Gemälde sind aus ästhetischen Gründen und zum Schutz mit Dammar oder Mastix überzogen, obwohl diese Naturharze chemisch nicht sehr stabil sind, leicht oxidiert werden und dadurch schnell vergilben. Müssen solche Schichten entfernt werden, besteht die Gefahr, dass das Gemälde Schaden nimmt. Deshalb wäre es wünschenswert, zukünftig möglichst beständige Firnisse zu verwenden.***

***Da bisher nicht vollständig aufgeklärt ist, welche Substanzbestandteile die Alterung und Verfärbung dieser Schutzüberzüge verursachen, wurden im Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich Untersuchungen zur***

***Zusammensetzung von Naturharzen in Abhängigkeit von der Zeit durchgeführt. Zum besseren Verständnis wurden in Zusammenarbeit mit dem Kunsthaus Zürich auch Alterungsvorgänge an Gemälden analysiert. Eine Möglichkeit, die in den Harzknollen stattfindenden Oxidationsvorgänge zu verlangsamen, könnte beispielsweise in der Änderung der Erntebedingungen bestehen.***

Zahlreiche Gemälde werden mit einem Firnis überzogen, um den Bildern nicht nur Glanz, optische Tiefenwirkung und satte Farben zu verleihen, sondern auch um sie vor Verschmutzung, Luftsauerstoff und UV-Strahlung zu schützen. Im Laufe der Zeit vergilbt der Schutzüberzug jedoch und wird spröde und rissig. In den Malereien verändern sich die Farben in unterschiedlich stark, wobei rot weniger betroffen ist als beispielsweise blau oder weiss. In anderen Fällen verblasst das Bild und erscheint stumpf wie die Farben eines wasserbenetzten Kieselsteines bei der Trocknung. Je nach Ausmass der Veränderung wird dann die Harzschicht entfernt und durch eine neue ersetzt.

## **"Gemischte Gefühle" schon vor 100 Jahren**

Die Verwendung von Essenzfirnissen ist in der Literatur seit dem 16. Jahrhundert belegt und bürgerte sich zunehmend im 17. Jahrhundert ein. Die Harzlösungen stellen für Restauratoren eine besser geeignete Alternative zu den als Überzugsmaterialien verwendeten Ölen, Harz-Öl- oder Eiklar-Mischungen dar.

Angesichts der chemischen und mechanischen Instabilität der Naturharzfilme sagte allerdings schon der Konservator Heinrich Ludwig im Jahr 1893: "Rissig und blind werden in relativ kurzer Zeit alle Harzessenzfirnisse. Der unsolideste unter ihnen ist der Dammarfirnis, der für Arbeiten von Werth niemals verwendet werden soll."

Trotz dieser Einwände konnten sich bisher synthetische Kunststoffe für die Gemäldekonservierung nicht durchsetzen, und noch heute werden vor allem Dammar und Mastix als Firnis-Rohstoffe (s. Kasten 1) eingesetzt. Dammar weist zwar bessere optische Eigenschaften auf, bildet jedoch schnell Risse. Mastix dagegen verfügt über brauchbarere mechanische Eigenschaften und vergilbt dafür rasch.

**Kann der vergilbte Firnis nicht mehr entfernt werden, ist das Gemälde ruiniert**

Ein idealer Harz-Rohstoff sollte nicht nur haltbar sein, sondern auch eine nicht zu grosse molekulare Masse aufweisen, da sonst beim Eintrocknen unebene Oberflächen entstehen. Zudem nimmt die Löslichkeit hochmolekularer Materialien bei der Alterung durch Vernetzung der Moleküle rasch ab. Kann der vergilbte Firnis aber nicht mehr entfernt werden, ist das Gemälde geschädigt. Der Firnis sollte elastisch genug sein, um Spannungen im Gemälde auszugleichen, ohne zu reissen. Starke Oxidationen müssen vermieden werden, da sonst zusammen mit Wasserdampf trübe Stellen entstehen können. Naturstoff-Firnis sollte ausserdem einen Lichtbrechungsindex aufweisen, welcher nahe an demjenigen des Bindemittels der Malschicht liegt, um Lichtstreuungen zu begrenzen, die das Gemälde trübe erscheinen lassen.



***Duellscene vor Kirchenruine (Wilhelm Meyer)***

*Die Farben im Gemälde erscheinen vor der Restaurierung bräunlich Verfärbt.*

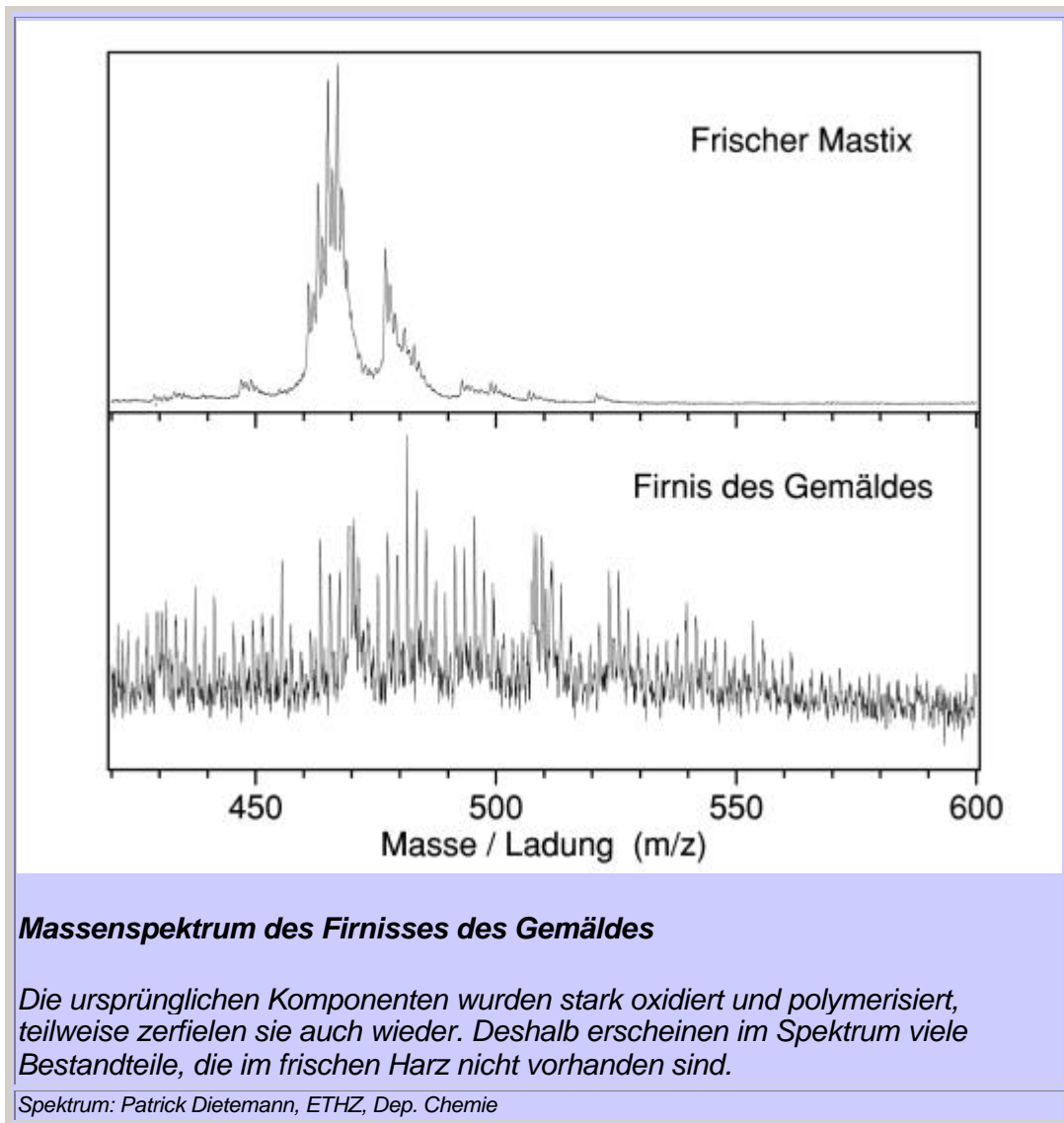
*Mit einem frischen Firnis wirkt das Gemälde in Farbe und Kontrast plastischer und lebendiger.*

*Bilder: Schweizerisches Institut für Kunstwissenschaft*

Die üblicherweise verwendeten Dammar - und Mastix-Harze bestehen aus verschiedenen Substanzen, aus denen während der Alterung durch Oxidation und Polymerisation, aber auch durch Zerfall, neue Verbindungen entstehen. Die Verschiedenheit in den botanischen Arten der Dammar- und Mastix-Bäume trägt zur grossen Variationsbreite der Zusammensetzung dieser Triterpen-Naturharze bei. Ausserdem sorgen die zahlreichen Wechselwirkungen eines

Naturharzfilmes mit seiner Umgebung und den Elementen einer Gemäldestruktur dafür, dass sich die mechanischen und optischen Eigenschaften des Triterpenfilmes kontinuierlich ändern. Dadurch ist auch wenig über dessen sich permanent wandelnde molekulare Zusammensetzung zu einem bestimmten Zeitpunkt bekannt.

Um aber möglichst viele aussagekräftige Informationen über die Identität dieser Verbindungen zu erhalten, wurden am Laboratorium für Organische Chemie an der ETH Zürich Analysemethoden wie Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Mass Spectrometry (MALDI-MS) Fourier-Transform Infrarotspektrometrie (FTIR) und UV/VIS-Spektrometrie miteinander kombiniert (s. Kasten 2). Eine besondere Rolle spielte die EPRS (Electron Paramagnetic Resonance Spektrometrie) zur Abschätzung des Gehaltes an Radikalen (reaktionsaggressive Zwischenprodukte), die während des Alterungsprozesses der Harze auftreten.



Es wurden nicht nur Substanzgemische der Dammar- und Mastixknollen untersucht, sondern auch künstlich gealterte Referenz-Einzelsubstanzen, aus denen sich die Harze zusammensetzen. Diese wurden mit natürlich gealterten Harzen verglichen. Die Versuche zur Simulation der Alterungsprozesse in kurzer Zeit fanden sowohl unter Ausschluss als auch Einwirkung von Licht statt, um den Einfluss von durch Fensterglas scheinendem Sonnenlicht nachzuahmen.

## **Alterungsversuche an Gemälden verschiedener Kunsthäuser**

Einen Teil der Untersuchungen bildete der 48 Jahre alte, natürlich gealterte Firnis des 1632 von Rembrandt gemalten Werkes "Die Anatomie des Dr. Nicolaes Tulp", dem ersten grossen Gemälde des Künstlers. (Der Maler durchbrach bei dieser Auftragsarbeit für den Amsterdamer Arzt Tulp das traditionelle Konzept des Gruppengemäldes, bei denen die Modelle üblicherweise schematisch in Reihen oder halbkreisförmig gruppiert waren. Auf diese Weise begründete er seinen Ruf als Porträtmaler.)

Es konnte gezeigt werden, dass ein Dammarknollen an seiner Oberfläche im Vergleich zum Innern stark oxidiert ist. Die ursprünglichen Triterpene verschwinden allmählich, und es entstehen neue Substanzen. (s. Kasten 3) Mastix bildet kleinere Knollen, die "Tränen" genannt werden. Die Harze fallen bei der Ernte in Griechenland nach dem Anritzen der Baumrinde auf den mit Kalk ausgelegten Sandboden rund um die Bäume und werden dort liegend etwa 2 Wochen an der Sonne getrocknet: Danach werden sie gesammelt, gesiebt, in Salzwasser und Seifenlauge gewaschen und anschliessend im Dunkeln bei etwa 7 bis 9 °C gelagert.

## **Ernte der Harzknollen am besten unter Lichtausschluss**

Daher startet die Oxidation des Materials noch, während es sich am Baum befindet. Das UV-Licht der Sonne beschleunigt den Prozess, indem es energiereiche Komponenten produziert, die beim Zerfall oxidative Radikalkettenreaktionen auslösen. Selbst im Dunkeln werden die Firnisse innerhalb von wenigen Monaten stark oxidiert.

Frisches Mastix-Harz weist im Massenspektrum etwa 6 verschiedene Signalgruppen auf, die sich durch die Anzahl von Sauerstoffatomen unterscheiden. Obwohl die Oxidationsvorgänge im Licht und in der Dunkelheit ähnlich verlaufen, schreitet die Oxidation im Licht schneller fort.

Werden die Harze jedoch während der Erntezeit möglichst wenig Licht ausgesetzt, so kann das Ausmass solcher Oxidationen verringert werden. Möglicherweise kann auch eine sanfte Oxidation der Rohmaterialien Filme entstehen lassen, die eine verbesserte Widerstandsfähigkeit für Bruchrisse bewirken.

Es wäre also günstig, die geritzten Baumrinden mit lichtdichtem Material abzudecken und die Harze möglichst wenig der UV-Strahlung auszusetzen. Weitere Untersuchungen dazu finden derzeit in Zusammenarbeit mit dem Kunsthaus Zürich statt.

**Barbara Brauckmann**

### **Kasten 1: Die Harze Dammar und Mastix**

Als **Dammar** wird das Harz verschiedener Baumarten (etwa 500 Arten) der Familie Dipterocarpaceae (Flügelnussgewächse) bezeichnet, die im südostasiatischen Raum von Malaysia/Indonesien heimisch sind.

**Mastixharz** wird von der baumartigen, aromatisch riechenden Pistacia lentiscus (Mastix-Pistazienstrauch) und der artverwandten Pistacia terebinthus gewonnen. Diese beiden Arten wachsen im Mittelmeerraum. Für die Ernte des Harzes wird die Pflanze vor allem auf der griechischen Insel Chios in einer baumförmigen Varietät kultiviert. Das durch Rindeneinschnitte gewonnene Mastix wird als Überzugsmittel für Süßwaren und Kaugummi sowie als feiner Lack verwendet. Die Samen enthalten bis zu 25 % Öl, das wie Pistazienöl für Speisezwecke genutzt wird.





### **Traditionelle Erntebedingungen**

*Die Rinde des Mastix-Baumes wird geritzt. Das austretende Harz wird an der Sonne getrocknet.*



### **Veränderte Erntebedingungen**

*Das austretende Harz wird sofort mit Alufolie abgedeckt und vor der UV-Strahlung der Sonne geschützt.*

Photos: Patrick Dietemann, ETHZ, Dep. Chemie

Bei den Harzen handelt es sich grösstenteils um amorphe organische, feste oder halbfeste, meist durchscheinende Stoffe. Da sie üblicherweise aus vielen ähnlichen Substanzen bis zu Makromolekülgrösse bestehen, besitzen sie keinen festen Schmelzpunkt, sondern gehen allmählich vom festen in den flüssigen Zustand über. Die Naturharze bestehen grösstenteils aus komplexen Gemischen von Harzsäuren, -alkoholen, -estern und Ketonen sowie stark ungesättigten Stoffen wie Resenen.

Die Hauptbestandteile von Dammar und Mastix sind Triterpene. Dabei handelt es sich um polyzyklische, teilweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche sich formal von sechs Formeleinheiten des Isoprens ableiten lassen. Andere Naturharze, wie von Kiefern oder Lärchen, gehören dagegen in die Gruppe der Diterpene, deren Moleküle auf der Basis von vier Isopreneinheiten aufgebaut sind. Die Tetra- oder pentazyklischen Triterpene aus Dammar oder Mastix enthalten neben den Kohlenstoffgerüsten auch funktionelle Gruppen wie hauptsächlich Keto-, Hydroxyl- und Carboxylgruppen.

In den Naturharzen kommen als Grundstrukturen aus Isoprenen gebildete Diterpene als auch Triterpene vor. Ein bestimmtes Harz enthält aber immer nur eine dieser Struktureinheiten, Mischungen gibt es nicht. Dammar und Mastix enthalten Triterpene und auch alkoholunlösliche Kohlenwasserstoffe.

## Kasten 2: Einige Details zu den Alterungsvorgängen der Harze

Während der Alterung werden die Bestandteile der Harze oxidiert. Es wird Sauerstoff eingebaut und parallel dazu Wasserstoff eliminiert. Thermisch und lichtinduziert werden die Bestandteile der Harze polymerisiert oder in Bruchstücke zerlegt. Die entstandenen Produkte zerfallen weiter, so dass neue Substanzen mit kleineren oder sogar etwas grösseren Massen wie die Triterpene entstehen.

Während des Lichtalters erfolgt noch keine Verfärbung der Harzfilme, sondern erst bei der nachfolgenden thermischen Alterung. Um diese Vorgänge in einem kurzen Zeitraum zu überprüfen, wurde in den Versuchen das Prinzip des **accelerated aging** (künstliche Alterung im Zeitraffer) angewandt. Je höher die Temperatur in den Testreihen war, desto ausgeprägter verlief diese. Sie könnte möglicherweise auf eine Autoxidation zurückgehen und erfolgt vor allem in der Dunkelheit. Verfärbte Firnisse bleichen jedoch wieder, wenn sie ans Licht gebracht werden. Vergilben findet in zwei Schritten statt. Zunächst erfolgt die Oxidation zu farblosen Vorstufen, welche in einem nichtoxidativen, zweiten Schritt zu gelben Komponenten reagieren. Vermutlich sind das Entstehen mehrfach ungesättigter Ketone, der Hauptgrund für das Vergilben.

Mastix erweist sich als viel stärker oxidiert als der verwendete Dammar. Carbonylgruppen sind im Mastix häufiger vertreten. Eventuell beeinflussen diese funktionellen Gruppen den Alterungszustand. Ultraviolett-Strahlung kann in Ringssystemen zur Öffnung cyclischer Strukturen führen, was durch die Entstehung von flexibleren kettenartigen Strukturen eine grössere molekulare Beweglichkeit zur Folge hat. Das Material verhält sich in einem gewissen Rahmen plastischer. Bei der Lichtalterung entstehen vor allem vermehrt saure Gruppen, Peroxysäuren und Hydroperoxide. Im Vergleich zum eher zu Sprödebrüchen neigenden Dammar zeigen Mastixfilme eine ausgeprägtere Plastizität.

Die zahlreichen polaren Gruppen des Mastix erlauben eine optimale Wechselwirkung mit Wassermolekülen, die sich in das Netzwerk von intermolekularen Wasserstoffbindungen einlagern, welche auf den Firnis plastifizierend wirken. Unter Zugspannung funktioniert das eingelagerte Wasser als Gleitschicht. Für die wenig polaren Moleküle im Dammarfilm trifft das nicht zu. Dort lagert sich das Wasser vermutlich nicht primär an die Harzmoleküle an, sondern ballt sich vermehrt zu Haufen an. Diese heterogenen Wassereinlagerungen können wie Füllstoff wirken und den Film versteifen.

### **Kasten 3: Wissenswertes zu den verschiedenen Analysemethoden**

Jede Methode liefert spezifische Angaben über bestimmte Eigenschaften der untersuchten Substanzen, welche sich ergänzen.

Mit der **MS (Massenspektrometrie)** lassen sich Bestandteile von Verbindungen aufgrund unterschiedlicher Massen identifizieren. Für die Analyse werden Ionen oder Molekülbruchstücke der unbekanntes Verbindung durch ein elektrisches Feld beschleunigt und ihre Flugzeit über eine bestimmte Strecke gemessen. Die Geschwindigkeit der Ionen hängt von ihrer Masse ab. Ein Detektor registriert Art und Mengenanteile der getrennten Bruchstücke. MS eignet sich auch zur Analyse komplizierter organischer Verbindungen wie Bindemittel der Malerei, organische Reste aus Ausgrabungen oder Lacke.

**MALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Mass Spectrometry)** informiert über die Masse, so dass Oxidationen und Polymerisationen ersichtlich werden. Die Methode bewährt sich besonders in der Polymerspektrometrie, da sie einen für grosse Moleküle anders nicht erreichbaren, hohen Prozentsatz an unfragmentierten Molekülionen liefert. Um Substanzen zu desorbieren und zu ionisieren, ohne dass Fragmentierungen auftreten, wird MALDI-MS mit **Graphit als Substrat (GALDI-MS)** verwendet. Hierbei nehmen die Graphitpartikel die Energie des Lasers auf, desorbieren und reißen die Analytmoleküle mit. So lassen sich auch nichtflüchtige und thermolabile Moleküle desorbieren. Dazu wird eine Aufschwemmung eines feinen Graphitpulvers unter Zugabe von etwas Natriumchlorid in Methanol auf eine Messspitze aufgebracht. Auf den getrockneten Graphit wird ein kleiner Harzsplitter appliziert, durch einen Tropfen Tetrahydrofuran gelöst und über den Graphit verteilt.

Zur Verbesserung der Auflösung wurde eine verzögerte Extraktion (**Delayed Extraction**) eingesetzt. Dabei wird das elektrische Feld, welches die durch den Laserpuls gebildeten Ionen beschleunigt, erst nach einem bestimmten Zeitintervall eingeschaltet. Die Ionen mit grösserer kinetischer Energie fliegen während dieser Verzögerungszeit ohne Beschleunigungsspannung etwas weiter als die Ionen mit geringerer kinetischer Energie. Dadurch wird die Beschleunigungsstrecke nach Anlegen der Spannung kürzer, und die Ionen nehmen weniger Beschleunigungsenergie auf.

Im Vergleich zu FT-IR eignet sich die Methode der graphitunterstützten

**GALDI TOF-(Graphite Assisted Laserdesorption-Ionisation Time-of Flight)-MS** besser zur Unterscheidung einzelner Komponenten. Ausserdem benötigt sie keine spezielle Probenvor- und -aufbereitung und erzielt unfragmentierte molekulare, kationisierte Ionen.

Da keine Auskunft über die Struktur der detektierten Masse erhalten wird, kommt **FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometry)** zum Einsatz, welches funktionelle Gruppen analysiert, aber keine Molekülgrößen liefert. Die **UV/VIS (Ultraviolet, visible light-Spectrometry)** weist Ketone nach, aber auch Strukturen, die bei relativ hohen Wellenlängen Licht absorbieren. Dies ist im Hinblick auf die Vergilbung ursprünglich farbloser Stoffe von Bedeutung.

### Verwendete Literatur:

- Patrick Dieteman, Moritz Kälin et al.: "A Mass Spectrometry and Electron Paramagnetic Resonance Study of Photochemical and Thermal Aging of Triterpenoid Varnishes"; Analytical Chemistry
- Stefan Zumbühl, Richard D. Knochenmuss et al.: "Rissig und blind werden in relativ kurzer Zeit alle Harzessenzfirnisse" Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 12, 1998
- Patrick Dietemann, Michael J. Edelman et al.: "Artificial Photoaging of Triterpenes Studied by Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry"; Helvetica Chimia Acta, 83, 2000
- Stefan Zumbühl, Richard Knochenmuss et al.: " A Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Study of Light-Induced Aging in Triterpene Dammar and Mastix Varnishes"; Analytical Chemistry, 70, No.4, 1998