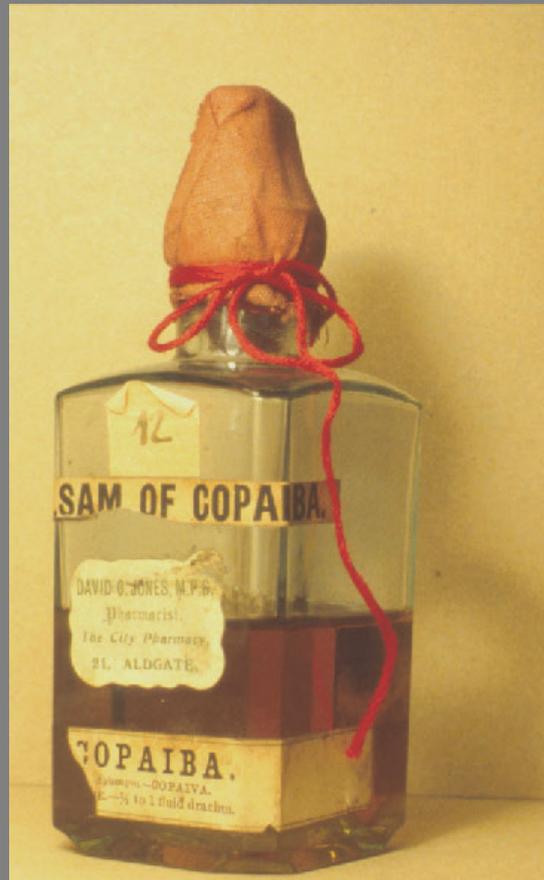


Sibylle Schmitt



Effekte von Pettenkofers Regenerations-Verfahren  
Versuchsreihen und Analyse von Malschichtmigrationen an regenerierten Gemälden des 17. Jahrhunderts Band 1

2019

# Effekte von Pettenkofers Regenerations-Verfahren Versuchsreihen und Analyse von Malschichtmigrationen an regenerierten Gemälden des 17. Jahrhunderts

Dissertation der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Philosophie im Bereich Kunsttechnologie

vorgelegt von Sibylle Schmitt aus Köln

Rektorat: Frau Prof. Dr. Barbara Bader

1. Betreuer und Gutachter: Prof. Dipl.-Rest. Volker Schaible
2. Betreuerin und Gutachterin: Prof. Dipl.-Rest. Ursula Haller

Tag der mündlichen Prüfung: Mittwoch, 28. Juli 2017

Onlinepublikation

URN: urn:nbn:de:bsz:16-artdok-63415

URL: <http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/artdok/volltexte/2019/6341>

DOI: 10.11588/artdok.00006341

## Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Betreuer Prof. Volker Schaible, Studiengang Kunstwissenschaft an der Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, der meine Arbeit spontan freundlich angenommen hat und der Zweitprüferin Prof. Dr. Ursula Haller, Hochschule der Bildenden Künste in Dresden, für Ihre bereitwillige Begutachtung.

Jochen Haag überzeugte mich früh mit seiner Vision von einem Schadenskatalog über Malschichtschäden. Hans Brammer begleitete diese Arbeit bis in die Probenahme an den Kasseler Gemälden, vermittelte mir bereitwillig seine in jahrelanger Praxis erworbene Kennerschaft, bot Zuspruch, manchen weisen Rat und machte Gemälde und Dokumente für eine Auswertung zugänglich.

Einige Kollegen haben selbst von ähnlich auffälligen Gemälden berichtet, zum Teil mit Copaiva bezeichnete Flaschen und Dias geschickt. Großer Dank sei den beteiligten Kollegen für ihre tatkräftige und großzügige Unterstützung ausgesprochen, die die unternommene Reihenuntersuchung an zahlreichen Bildern in verschiedenen Häusern möglich machte.

Von Vielen erhielt ich wertvolle Hilfe durch Hinweise, bei technischen und medialen Arbeiten sowie durch Einsicht in unpublizierte Manuskripte und die Erlaubnis, diese zu verwenden. Besonderer Dank gebührt den Laboranten und Chemikern, speziell meinen Kollegen im MolArt-Team und im Nachfolge-Projekt De Mayerne. Bereitwillige Probengaben, viel moralische Unterstützung durch Freunde und Familie und schließlich herzliche Gastfreundschaft auf zahlreichen Reisen erlaubten, diese Arbeit zu vollbringen.

Altmann, Dipl.-Rest. Jutta	Staatliches Museum Schwerin
Bäßler, Herr Dr.	Botanisches Museum, Berlin
Bartsch, Dipl.-Rest. Monika	Stadtmuseum, München
Baum, Dr. Katja von	Germanisches Nationalmuseum (GNM), Nürnberg (ehemals an der Fachhochschule, Köln)
Bensi, Dr. Paolo	Mailand (I)
Berg, Dr. Klaas Jan van den	Labor des Rijksdienst Cultureel Erfgoed (RCE), Amsterdam (NL)
Blänsdorf, Catharina Drs.	Technische Universität (TU) München
Boitelle, M. A. René	Van Gogh Museum, Amsterdam (NL)
Boon, Prof. Dr. Jaap J.	Institute of the Foundation for fundamental Research on Matter (FOM), Amolf, Amsterdam (NL)
Bomford, David	a. D., National Gallery London
Brammer, Hans	a. D., ehemals an der Museumslandschaft Hessen (MLH) Kassel
Brasholz, Anton	München
Bunz, Achim	Fotograf München
Burmester, Dr. Andreas	Doerner-Institut, München
Carlyle, Dr. Leslie	TATE Modern London, Universität Lissabon
Comelli, Dr. G.	Kunsthistoriker, Udine

Cremer, Fritz	Fachhochschule, Fb Medien, Köln
Demuth, Dipl.-Rest. Petra	Fachhochschule, Fb Kunstwissenschaft, Köln
Dietemann, Dr. Patrick	Doerner-Institut, München
Doelen, Dr. Gisela van der	FOM-Institut, Amolf, Amsterdam (NL)
Dubois, M. A. Helene	Stichting Atelier Limburg (SRAL) Maastricht (NL)
Eikema-Hommes, Dr. Margriet	Kunsthistorikerin, Amsterdam (NL)
Erdmann-Heubach	Redaktion, Düsseldorf
Fabian, Dipl.-Rest. Anke	ehemals an der Hochschule der Bildenden Künste (HBK) Dresden
Foster, Garry	ehemals am Burkbeck-Institute, University of London (GB)
Fuchs, Dr. Prof. Robert	Fachhochschule, Köln
Geldof, Muriel	FOM-Institut, Amolf, Amsterdam (NL)
Giebe, Marlies	Gemäldegalerie Dresden
Goldberg, Dr. Gisela	Doerner-Institut, München
Götz, Dipl.-Rest. Eva	Kunsthistorisches Museum (KHM) Wien
Götz, Herr Dr.	Zentralarchiv (SMPK) Berlin
Graf, Dipl.-Rest. Beatrix	Gemäldegalerie, (SMPK) Berlin
Grammatke, Dr. Corinna	Landesmuseum, Düsseldorf
Grevenstein, Prof. Anne van	Stichting Atelier Limburg (SRAL) Maastricht (NL)
Groen, Ritter Karen	Institute of the Foundation for fundamental Research on Matter (FOM), Amolf, Amsterdam (NL)
Haag, Jochen	a. D., Bayerisches Nationalmuseum (BNM) München
Habermann, Anne	Redaktion, Berlin
Hahn, Dr. Oliver	Labor der Bundesanstalt für Materialforschung (BMF)
Harmssen, Anne	Museumslandschaft Hessen (MLH) Kassel
Hartweg, Dr. Babette	Gemäldegalerie (SMPK), Berlin
Heiber, Prof. Winfried	a. D., †, Dresden
Heimberg, Bruno	a. D., München
Helmkamp, Gisela	a. D., Gemäldegalerie (SMPK) Berlin
Hener, Dr. Uwe,	Institut für Lebensmittelchemie, Fb Biochemie, Pharmazie und Lebensmittelchemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main
Herm, Prof. Dr. Christoph	Hochschule für Bildende Kunst (HfBK), Dresden
Heubach-Erdmann, Petra	Lektorat
Herrschaft, Dipl.-Rest. Jana	Assistenz, Köln
Hillig, Anette	Emons-Verlag, Köln
Hill-Stoner, Prof. Joyce	Winterthur, University of Delaware
Hilsenbeck, Pia-Maria	Museumslandschaft Hessen (MLH)
Hoogland, Dr. Frank	Institute of the Foundation for fundamental Research on Matter (FOM), Amolf, Amsterdam (NL)
Honingh, M.A. Margriet	Amsterdam
Hoppenbrowsers, René Prof.	Stichting Atelier Limburg (SRAL)
Hoppenrath, Dipl.-Rest. Andreas	Restaurator, Köln
Hügler, Ulrike	Herzog-Anton-Ullrich-Museum (HAU) Hannover
Hummelen, Ijsbrandt Prof.	Rijksdienst Cultureel Erfgoed (RCE) und Universität, Amsterdam (NL)
Jägers, Dr. Prof. Elisabeth	Fachhochschule, Fb Kunstwissenschaft, Köln
Kasparides, Claudia	Fachhandel für ätherische Öle, Utting am Ammersee
Kelch, Dr. Jan	Gemäldegalerie Dresden
Kerkhoff, Annebeth	Institute of the Foundation for fundamental Research on Matter (FOM), Amolf, Amsterdam (NL)
Keulen, Henk van	Labor des Rijksdienst Cultureel Erfgoed (RCE), Amsterdam
Kleberger-Nagel, Dipl.-Rest. Andrea	Berlin

Koller, Johann	a. D., Doerner-Institut, München
Koller, Manfred Dr.	a. D., Wien
Krämer, Thomas Drs.	Museumslandschaft Hessen (MLH) Kassel
Krause, Hildegard	Herzog-Anton-Ullrich-Museum (HAU) Hannover
Kühnen, Renate	Hochschule für Gestaltung Bern (CH)
Langeder, M. A. Marcus	Restaurator, Wien
Languri, Dr. Georgiana	ehemals am Institute of the Foundation for fundamental Research on Matter (FOM), Amolf, Amsterdam (NL)
Lezaar, Jan	Drucktechnik, Köln
Lohe sr., Herr	Doerner-Institut, München
Loon, Dr. Annelies van	Institute of the Foundation for fundamental Research on Matter (FOM), Amolf, Amsterdam (NL)
Luvv, Luk van der	a. D., Kröller-Möller Museum in Otterloo (NL)
Mannes, Dr. Jutta	Kunsthistorikerin und Redaktion, München
Marvelde, Dr. Mireille te	Frans-Hals-Museum, Haarlem (NL)
Mosandl, Herr Prof. Dr.	Institut für Lebensmittelchemie, Fb Biochemie, Pharmazie und Lebensmittelchemie der Johann- Wolfgang- Goethe- Universität Frankfurt am Mai
Muhle, Dipl.-Rest. Felix	Verwaltung der Schlösser, Gärten und Seen, Ludwigsburg
Oberthaler, M. A. Elke	Kunsthistorisches Museum (KHM), Wien (AU)
Odlyha, Dr. Prof. Marianne	Burkbeck-Institute, University of London (GB)
Oppermann, Sophia	Assistenz, Köln
Pauly, Herr	Leica Mikrosysteme Vertrieb GmbH Wetzlar Feinmechanik
Perusini, Prof. Dr. Giuseppina	Kunsthistorisches Institut, Universität, Udine (I)
Phenix, Prof. M. A. Alan	Getty Conservation Institute's Museum Research Laboratory, Los Angeles CA, (USA)
Poggendorf, Dipl.-Rest. Renate	Doerner-Institut, München
Reinkowski-Häfner, Dr. Eva	Restauratorin München
Roth, M.A. Monika	Akademie der Künste, Wien (AU)
Schick, Lotte	Redaktion, Köln
Schiessl, Prof. Dr. Ulrich	a. D., † Hochschule für Bildende Kunst (HfBK) Dresden
Schmidt, Dipl.-Rest. Jan	Doerner-Institut, München
Schölzel, Dr. Christoph	Gemäldegalerie Dresden
Schramm, Prof. Hans-Peter	a. D., Hochschule für Bildende Kunst (HfBK) Dresden
Schütz, Dipl.-Rest. Wolfgang	Restaurator, Stuttgart
Schrot, Frau	Leica Mikrosysteme Vertrieb GmbH Bensheim
Schwabe, Bettina	Verwaltung der Schlösser, Gärten und Seen
Seuffert, Dipl.-Rest. Carmen	Restauratorin, Köln
Simon, Dr. Stefan	Rathgen-Forschungslabor (SMPK)
Skaliks, Dipl.-Rest. Anne	Unveröffentlichte Diplomarbeit FH Köln
Souza, Prof. Dr. Luiz	Centro de Conservacao e Restauracao de Benis Culturais Móveis (CECOR), Escola de Belas Artes, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte MG, Brasilien.
Spiridonova, Rosizza	Redaktion, Köln
Stehr, Dr. Ute	Gemäldegalerie(SMPK)
Stelzig, Dipl.-Rest. Sandra	Restauratorin, ehemals an der Hochschule der Bildenden Künste (HfBK) Dresden
Süre, Frau Dr.	Doerner-Institut, München
Tagle, Dr. Alberto de	Labor des Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed (RCE), Amsterdam

Tieke, Prof. Dr. Bernd	Department Physikalische Chemie, Universität zu Köln
Trinker, Irina	Assistenz
Verwohl, Melanie	Redaktion, Köln
Vucadinovic, Ingrid und Elisabeth	Übersetzung
Wadum, Jørgen	Restaurator/ Dozent, Statens Museum für Kunst/ National Gallery of Denmark, Kopenhagen (DK)
Weber, Dr. Gregor	Kunsthistoriker, (MLH)
Weber, Karl Heinz	a. D., Restaurator, Dresden
Weerd, Dr. Jaap van den	ehemals am Institute of the Foundation for fundamental Research on Matter (FOM), Amolf, Amsterdam (NL)
Werf, Prof. Dr. Inez van der	Universität, Bari (I)
Weteringen, Prof. Dr. Ernst van de	a. D., Kunsthistorisches Institut Universität, Amsterdam (NL)
Weyer, Dr. Cornelia	Restaurierungszentrum (RZ) Düsseldorf
Wohl, Dietmar	Restaurator, Münster
Zumbühl, Prof. Dr. Stefan	Hochschule für Gestaltung, Bern (CH)

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst habe und keine andern als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Sie wurde mit gleichem Inhalt bzw. wesentlichen Teilen bei keiner anderen Prüfungskommission vorgelegt.

Die schriftlich geforderten Änderungen aus den Gutachten und die darüber hinaus mündlich eingeräumten Änderungen wurden berücksichtigt.

Köln, den 10. 3. 2019

A handwritten signature in black ink, reading "Sibylle Schmitt". The signature is written in a cursive style with a prominent loop at the end of the last name.

# Effekte von Pettenkofers Regenerations-Verfahren Versuchsreihen und Analyse von Malschichtmigrationen an Gemälden des 17. Jahrhunderts

Allgemeine Einleitung.....I - XXX

## Band 1

1	<b>Pettenkofers Verfahren und Recherche regenerierter Gemälde</b> .....	1
1.1	<b>Historischer Abriss</b> .....	3
1.2	<b>Gutachten über Ursachen und Art der Trübungen</b> .....	8
1.2.1	Klimatische Situation in den Kgl. Gemäldegalerien in Schleißheim und München .....	9
1.2.1.1	<i>Untersuchung und Beschreibung</i> .....	10
1.3	<b>Pettenkofers Aussagen zum Verfahren</b> .....	18
1.3.1	Pettenkofers Konzeption – Versuche und Folgerungen	
1.3.1.1	<i>Sechs Versuche am Dummy</i> .....	19
1.3.1.2	<i>Versuche an Gemälden</i> .....	23
1.3.1.3	Fehlschläge bei Regenerierungen von Gemälden .....	24
1.3.1.4	Maßnahmen, die den Begriff Regenerations-Verfahren umfassten .....	25
1.3.2	Pettenkofers Maßnahmen zur Rückgewinnung der Transparenz .....	33
1.3.2.1	<i>Pettenkofers Angaben zu Material und Dauer</i>	
1.3.2.2	<i>Pettenkofers Vorgehen, neu benannt</i> .....	37
	§ 1 <i>Bedampfen</i> .....	38
	§ 2 <i>Kombiniertes Behandeln</i> .....	44
	§ 3 <i>Imprägnieren</i> .....	49
1.4	<b>Recherche über regenerierte Gemälde</b> .....	53
1.4.1	Kooperierende Museen, Besitzer und Archive .....	54
1.4.2	Maler recherchierter Gemälde .....	55
1.4.3	Untersuchte Gemälde und ihre Bearbeiter .....	56
1.4.4	Ermittelte Behandlungen der untersuchten Gemälde.....	57
1.4.4.1	<i>Bearbeitungen durch Pettenkofer und Frey</i> .....	58
1.4.4.2	<i>Bearbeitungen an anderen Sammlungen</i> .....	62
1.5	<b>Überlegungen zur Wechselwirkung der Regeneriersubstanzen mit der Gemäldestruktur</b> .....	72
1.5.1	Der Präzedenzfall „Sixtinische Madonna“ von Raphael .....	73
1.5.2	Historische Bemerkungen über Regenerierdefekte.....	77
1.5.3	Modifiziertes Kopalharz in Firnissschichtung .....	78
1.5.4	Diskussion weiterer Aspekte der komplexen Firnissschichtung .....	80
1.5.5	Einordnung von Pettenkofers Konzept in den Kenntnisstand um 1870 .....	82

2	Regeneriersubstanzen – Materialkunde von Copaivabalsam und Einblick in genutzte alternative Regeneriersubstanzen .....	87
2.1	<b>Materialkunde zu Copaivabalsam</b> .....	88
2.1.1	Allgemeine Materialkenntnisse	
2.1.2	Geografische und botanische Einordnung .....	91
2.1.3	Historische Kenntnis über den Harzanteil im Copaivabalsam .....	92
2.1.4	Historische Kenntnis über Copaivaöl .....	93
2.2	<b>Durchgeführte Materialprüfung von Copaivabalsam</b> .....	95
2.2.1	Auswertung der Balsam-Bestandteile und deren Eigenschaften .....	97
2.2.1.1	<i>Harzbestandteile in Balsamen aus Handel und Museen</i>	
2.2.1.2	<i>Chemische Reaktion von Copaivabalsam</i> .....	100
2.2.1.3	<i>Destillation des Copaivabalsams von Prof. Souza</i>	
2.2.1.4	<i>Belichtung von Souzaabalsam und seinen Fraktionen</i> .....	101
2.2.1.5	<i>Copaivaöl – Sesquiterpengehalte in Balsam 1 und 2 und ihre Struktur</i> .....	103
2.2.1.6	<i>Copaivaöl – Lösemittelparameter</i> .....	108
2.2.2	Auswertung von Gemäldeproben .....	109
2.2.2.1	<i>Auftreten von Markern in Gemäldeproben in Relation zu historischen Notizen</i>	
2.2.2.2	<i>Gehalte von Ölsäuren und Abietinsäuren in Firnissschichtung</i> .....	114
2.3	<b>Überlegungen zur Wirkung von Pettenkofers Regeneriersubstanzen</b> .....	117
2.3.1	Weingeist in der Dampfphase .....	118
2.3.2	Versuchsreihe von Petra Demuth mit Alkoholen in der Dampfphase .....	119
2.3.3	Diskussion der Wirkung der Regeneriersubstanzen .....	120
2.4	<b>Exkurs – Alternative Regeneriersubstanzen</b> .....	124
2.4.1	Alkohol	
2.4.1.1	<i>Historische Qualitäten und Alterung von Alkohol</i> .....	127
2.4.2	Naphta, Woodoil, Steinöl, Ether, Benzol .....	128
2.4.3	Flambieren, Chloroform, schwefliger Äther und Schwefelkohlenstoff .....	135
2.4.4	Vaseline, Phöbus A und B sowie Campherdämpfe .....	136
2.4.5	Ammoniak-Lösung, -Seife .....	140
2.4.6	Tetralin und Dekalin sowie Rizinusöl als Zusatz im Firnis .....	141
2.4.7	Pyridin .....	142
2.4.8	Picture-cleaner der Fa. Winsor & Newton .....	144
2.4.9	Reforming mit Glykolethern oder DMF .....	143
2.4.10	Lösemitteltabellen .....	147
3	Experimentelle Prüfung von Pettenkofers Verfahren .....	148
3.1	<b>Charakterisierung der verwendeten Gemäldestruktur: <i>Fragment</i></b> .....	150
3.1.1	Herkunft des Fragmentes	
3.1.2	Aufbau des Fragmentes	
3.1.2.1	<i>Zuordnung der Lagen</i> .....	152
3.1.2.2	<i>Spektroskopisch erfasste Bestandteile</i> .....	155

<b>3.2</b>	<b>Kontrollierte Krepierung</b> .....	157
<b>3.2.1</b>	Vorgehen .....	156
<b>3.2.2</b>	Ergebnis – Charakterisierung der erzielten Krepierung .....	157
3.2.2.1	<i>Aufsicht</i> .....	
3.2.2.2	<i>Querschnitt</i> .....	160
<b>3.2.3</b>	Diskussion der Veränderung durch kontrollierte Krepierung .....	161
<b>3.3</b>	<b>Aufteilung, Behandlung und Verwendung der Probenkörper</b> .....	163
<b>3.4</b>	<b>Ermittlung geeigneter Parameter – Bedampfung mit 2-n-Propanol und Weingeist (90% Ethanol)</b> .....	166
<b>3.4.1</b>	Vorgehen .....	
<b>3.4.2</b>	Ergebnisse .....	
3.4.2.1	<i>Verlauf der Bedampfung mit 2-n-Propanol</i> .....	
3.4.2.2	<i>Verlauf der Bedampfung mit Weingeist (90%igem Ethanol)</i> .....	167
<b>3.4.3</b>	Auswertung der Bedampfung mit beiden Alkoholarten .....	168
<b>3.5</b>	<b>Serie 1 – Optische Veränderungen während der Behandlung</b> .....	171
<b>3.5.1</b>	Vorgehen und Feldarten .....	
<b>3.5.2</b>	Behandlung der Felder und Dauer der Einwirkung .....	172
3.5.2.1	<i>Bedampfen mit Weingeist 90%</i> .....	
3.5.2.2	<i>Auftrag von Balsam 1 und 2</i> .....	
3.5.2.3	<i>Anteriores Behandeln und Verhalten dieser Felder</i> .....	173
3.5.2.4	<i>Alternierendes Behandeln und Verhalten dieser Felder</i> .....	
<b>3.5.3</b>	<b>Ergebnisse der alternieren Behandlung – fünf Phänomene</b> .....	174
3.5.3.1	<i>Aufsichten</i> .....	175
3.5.3.2	<i>3D-Laser-Mikroskopaufnahmen</i> .....	178
3.5.3.3	<i>Ansichten im Querschnitt</i> .....	179
<b>3.5.4</b>	Interpretation der aufgetretenen Phänomene .....	186
<b>3.6</b>	<b>Serie 2 – Messungen der veränderten Festigkeit</b> .....	188
<b>3.6.1</b>	Regeneriersubstanzen und Feldarten .....	189
<b>3.7</b>	<b>Ergebnisse der TMA-Messungen</b> .....	194
<b>3.7.1</b>	Änderungen der Festigkeit in Abhängigkeit von der Regeneriersubstanz .....	195
3.7.1.1	<i>Vergleich Feldart normal und krepert ohne und mit Bedampfen</i> .....	196
3.7.1.2	<i>Änderung bei zusätzlicher Bedampfung an kreperten Feldern</i> .....	197
3.7.1.3	<i>Reaktivieren alter Regenerierungen mit viskosem Copaivabalsam</i> .....	199
3.7.1.4	<i>Copaivaöl an krepierter und normaler Feldart</i> .....	201
<b>3.7.2</b>	Zusammenfassung der TMA-Messergebnisse .....	202

<b>3.8</b>	<b>Ergebnisse der DMA-Messungen – dynamische Belastung im Zeitverlauf vor und während der Regenerierung</b> .....	206
<b>3.8.1</b>	Änderungen der Festigkeit in Abhängigkeit von der Regeneriersubstanz .....	208
3.8.1.1	<i>Veränderungen bei Bedampfen mit 80%igem Ethanol</i>	
3.8.1.2	<i>Effekte verschiedener Balsamarten an kreperten Feldern</i> .....	209
3.8.1.3	<i>Effekte des SDE-Destillates an beiden Feldarten</i>	
3.8.1.4	<i>Der Effekt von Copaivaöl und Souzabalsam an kreperten Feldern</i> .....	211
3.8.1.5	<i>Effekte des SDE-Destillates bei hoher Luftfeuchtigkeit</i> .....	212
<b>3.9</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse der DMA-Messungen und Abgleich mit TMA-Messergebnissen</b> .....	214
<b>4</b>	<b>Überlegungen zur Ordnung und Benennung der Regenerier-Phänomene</b> .....	219
<b>4.1</b>	<b>Bisherige Ergebnisse</b>	
4.1.1	Beobachtungen im Jahr 1988.....	220
4.1.2	Erkenntnisse und Beobachtungen aus bisherigen Kapiteln .....	224
<b>4.2</b>	<b>Recherche zur Terminologie</b> .....	228
4.2.1	Schäden und Ursachen in der Anstrichkunde und Lacktechnologie .....	227
4.2.2	Benennung von Schäden in Gemäldestruktur.....	233
4.2.3	Strukturen in der Biologie .....	240
4.2.4	Strukturen in der Anatomie.....	241
4.2.5	Strukturen in Meteorologie .....	243
4.2.6	Strukturen in der Geologie.....	245
<b>4.3</b>	<b>Erweiterung der Fachbegriffe für Regenerier-Phänomene</b> .....	249
4.3.1	Ordnung	
4.3.2	Bisherige und neue Begriffe für Regenerier-Phänomene.....	249

5	<b>Ergebnisse der Reihenuntersuchung/ Schadenskatalog</b>	
	Vorgehen bei der Untersuchung .....	252
<b>5.1</b>	<b>Farbdeformationen</b>	
<b>5.1.1</b>	<b>Effusion – ist ein Referenz-Phänomen –</b> .....	255
5.1.1.1	Effusion BORCH, <i>Der verweigerte Brief</i> , Inv.-Nr. 206 (AP)	
5.1.1.2	Effusion BORCH, <i>Der verweigerte Brief</i> , Inv.-Nr. 206 (AP)	
5.1.1.3	Effusion TENIERS (Kopie), <i>Landschaft mit Staffage</i> , Inv.-Nr. 1211 (AP)	
5.1.1.4	Effusion Feld A7 auch QS, Feld A14 QS	
5.1.1.5	Effusion und Lippe NECKER, <i>Blumenstillleben</i> , Inv.-Nr. 1557 und QS 1557.3 (AP)	
5.1.1.6	Effusion am originalen Farbgemenge REMBRANDT, <i>Joseph und die Frau des Potiphar</i> , Inv.-Nr. 828H (GG) im Vergleich mit TENIERS (Kopie), <i>Landschaft mit Staffage</i> , Inv.-Nr. 1211(AP) ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen</i> , Inv.-Nr. 228 (WH) Erläuterung .....	256
<b>5.1.2</b>	<b>Ringwall</b> .....	257
5.1.2.1	Ringwall NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557 (AP)	
5.1.2.2	Ringwall, gesteigert zu Aufstülpung ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft mit Hirte</i> , Inv.-Nr. 807A (GG) REMBRANDT, <i>Saskia v. Uylenburgh im Profil, im reichen Kostüm</i> , Inv.-Nr. 236 (WH)	
5.1.2.3	Ringwall, Sonderform mit Lippe und Tasche ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft mit Hirte</i> , Inv.-Nr. 807A (GG) NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557 (AP) BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH)	
5.1.2.4	Ringwall, mit Faszie NN, <i>Männliches Porträt</i> , Inv.-Nr. GS009 (KFH), auch QS Erläuterungen .....	258
<b>5.1.3</b>	<b>Pilz – ist ein Referenz-Phänomen –</b> .....	260
5.1.3.1	Pilz SCHLICHTEN, <i>Laute spielende Dame</i> , Inv.-Nr. 2160 (AP)	
5.1.3.2	Pilz PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte</i> , Inv.-Nr. 340 (WH)	
5.1.3.3	Pilz, Querschliiff PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte</i> , Inv.-Nr. 340 (WH), QS 340.6 BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH), QS 238.HB2	

5.1.3.4	Pilz, Querschliff und Sonderform Perle Feld QS A9, QS VIS/UV und UV KONINGH, <i>Geistlicher in Studierzimmer</i> , Inv.-Nr. 819 (GG), Aufsicht	
5.1.3.5	Pilz, Aufsicht und Querschliff VRIES, <i>Mann mit Samtbarett</i> , Inv.-Nr. 803 (GG), QS 803.2 (UV)	
5.1.3.6	Pilz, Querschliff VRIES, <i>Mann mit Samtbarett</i> , Inv.-Nr. 803 (GG), QS 803.2 (UV)	
5.1.3.7	Querschliff, punktförmige Protrusion mit Turbulenz im Kanal VRIES, <i>Mann mit Samtbarett</i> , Inv.-Nr. 803 (GG), QS 803.2 (UV)	
5.1.3.8	Pilz NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557 (AP) QS 1557.3	
	Erläuterung .....	262
<b>5.1.4</b>	<b>Farbwulst .....</b>	<b>264</b>
5.1.4.1	Farbwulst REMBRANDT, <i>Saskia v. Uylenburgh im Profil, im reichen Kostüm</i> , Inv.-Nr. 236 (WH)	
5.1.4.2	Farbwulst REMBRANDT Schule, <i>Frau an geöffneter Obertüre</i> , sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG)	
	Erläuterung .....	265
<b>5.1.5</b>	<b>Undulation – ist ein Referenz-Phänomen – .....</b>	<b>267</b>
5.1.5.1	Undulation BORCH, <i>Ein Trompeter überbringt einen Brief</i> , Inv.-Nr. 206 (AP)	
5.1.5.2	Undulation VRIES, <i>Mann mit Samtbarett</i> , Inv.-Nr. 803 (GG) REMBRANDT Schule, <i>Saskia v. Uylenburgh</i> , Inv.-Nr. 812 (GG)	
5.1.5.3	Undulation DYCK Nachfolger, <i>Mann in Rüstung</i> , Inv.-Nr. B18 (GG) Feld A7, Feld A4	
5.1.5.4	Undulation NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557, QS (AP)	
5.1.5.5	Undulation, gesteigert zur Taschen, Brodeltopf MAZZOLINO, <i>Jesus unter den Schriftgelehrten</i> , Inv.-Nr. 273, QS (GG)	
5.1.5.6	Undulation, Injektion und Gekröse BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH) REMBRANDT, <i>Anatomiestunde des Dr. Tulp</i> , Inv.-Nr. 146 (MH), QS 146.1 REMBRANDT, <i>Joseph und die Frau des Potiphar</i> , Inv.-Nr. 828H (GG)	
5.1.5.7	Undulation mit Tasche REMBRANDT, <i>Selbstbildnis als Zeuxis</i> , Inv.-Nr. 2526 (WRM)	
	Erläuterung .....	269

<b>5.2</b>	<b>Farbauflösung</b> .....	272
<b>5.2.1</b>	<b>Stratus – ist ein Referenz-Phänomen –</b> .....	273
5.2.1.1	Stratus lacunosus (löchrig) REMBRANDT, <i>Joseph und die Frau des Potiphar</i> , Inv.-Nr. 828H (GG) VRIES, <i>Mann mit Samtbarett</i> , Inv.-Nr. 803 (GG)	
5.2.1.2	Stratus, multipel gesteigert DYCK Nachfolger, <i>Mann in Rüstung</i> , Inv.-Nr. B18 (GG) QS B18.1	
5.2.1.3	Stratus am Fragment und Stratus lenticularis (linsenförmig) Feld A7 QS, VIS und UV NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557 (AP) Erläuterung .....	273
<b>5.2.2</b>	<b>Cumulus – ist ein Referenz-Phänomen –</b> .....	275
5.2.2.1	Cumulus NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557 (AP) PIJNACKER, <i>Landschaft mit Torbogen</i> , Inv.-Nr. 787 (HAU)	
5.2.2.2	Cumulus verschiedener Ausprägung Feld A9, QS A9.1	
5.2.2.3	Cumulus, mit Brodeltopf QS 238.18 von BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH) ohne Erläuterung	
<b>5.2.3</b>	<b>Cirrus – ist ein Referenz-Phänomen –</b> .....	277
5.2.3.1	Cirrus ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen</i> , Inv.-Nr. 228 (WH) und Skizzen	
5.2.3.2	Cirrus, verzweigt TENIERS (Kopie), <i>Landschaft mit Staffage</i> , Inv.-Nr. 1211 (AP) BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH)	
5.2.3.3	Cirrus, Vergleich mit offenem Gekröse Feld A9 QS SCHLICHTEN, <i>Lautspielende Dame</i> , Inv.-Nr. 2160 (AP) NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557 (AP) und QS 1557.3	
5.2.3.4	Cirrus, teilweise gelappt BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH) und QS 238M	
5.2.3.5	Querschliff eines Cirrus, Effusion an der Kuppe ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen</i> , Inv.-Nr. 228 (WH) QS 228.4 als oberer und unterer Teil Erläuterung .....	278
<b>5.2.4</b>	<b>Kondensstreifen</b> .....	280
5.2.4.1	Kondensstreifen TENIERS (Kopie), <i>Landschaft mit Staffage</i> , Inv.-Nr. 1211 (AP)	
5.2.4.2	Kondensstreifen NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557 (AP) Erläuterung .....	281

<b>5.2.5</b>	<b>Tupfen und Schleier – Tupfen sind ein Referenz-Phänomen –</b>	.....282
5.2.5.1	Tupfen BOL, <i>Dame mit einer Nelke</i> , Inv.-Nr. 238 (WH) KONINGH, <i>Geistlicher in Studierzimmer</i> , Inv.-Nr. 819 (GG)	
5.2.5.2	Tupfen als Schwarm REMBRANDT, <i>Saskia v. Uylenburgh im Profil, im reichen Kostüm</i> , Inv.-Nr. 236 (WH) OSTADE, <i>Bauerngesellschaft im Wirtshaus</i> , Inv.-Nr. 855B (GG)	
5.2.5.3	Tupfen als Schwarm und entwickelt zu Schleier WOUWERMAN, <i>Pferdestall</i> , Inv.-Nr. 1035 (AP)	
5.2.5.4	Tupfen entwickelt zu Schleier TENIERS (Kopie), <i>Landschaft mit Staffage</i> , Inv.-Nr. 1211 (AP) REMBRANDT, <i>Joseph und die Frau des Potiphar</i> , Inv.-Nr. 828H (GG)	
5.2.5.5	Tupfen, als Schwarm und in Kugelform REMBRANDT Schule, <i>Saskia v. Uylenburgh</i> , Inv.-Nr. 812 (GG) REMBRANDT, <i>Joseph und die Frau des Potiphar</i> , Inv.-Nr. 828H (GG)	
5.2.5.6	Tupfen, entwickelt zu Schleier und Aufstülpung ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft mit Hirte</i> , Inv.-Nr. 807A Erläuterung.....	283
<b>5.2.6</b>	<b>Pustel – ist ein Referenz-Phänomenen –</b>	.....287
5.2.6.1	Pustel Feld A8 und Feld 9.2 QS	
5.2.6.2	Pustel und Körner MIJTENS, <i>Portrait Frans I</i> (DH) KONINGH, <i>Geistlicher in Studierzimmer</i> , Inv.-Nr. 819 (GG) PIJNACKER, <i>Landschaft mit Torbogen</i> , Inv.-Nr. 787 (HAU) VRIES, <i>Mann mit Samtbarett</i> , Inv.-Nr. 803 (GG)	
5.2.6.3	Pustel REMBRANDT, <i>Selbstbildnis als Zeuxis</i> , Inv.-Nr. 2526 (WRM)	
5.2.6.4	Pustel, Cumulus, Kraterloch und Krater an „Fettreif“ OSTADE, <i>Bauerngesellschaft im Wirtshaus</i> , Inv.-Nr. 855B (GG) WOUWERMAN, <i>Pferdestall</i> , Inv.-Nr. 1035 (AP) KONINGH, <i>Geistlicher in Studierzimmer</i> , Inv.-Nr. 819 (GG) NECKER, <i>Blumen in einer Vase</i> , Inv.-Nr. 1557 (AP) „Fettreif“ – Schmelzfraktionierung an Schokolade Erläuterung .....	288
<b>5.2.7</b>	<b>Konzentration von Regenerier-Phänomenen – am Referenzmaterial Fragment traten Regenerier-Phänomene konzentriert auf –</b>	.....290
5.2.7.1	Konzentration – Schleier neben Spalten WOUWERMAN, <i>Vor dem Ausritt zur Falkenjagd</i> , Inv.-Nr. 1034 (AP)	
5.2.7.2	Konzentration – Schwemmsaum und Effusion in Fehlstellen WOUWERMAN, <i>Vor dem Ausritt zur Falkenjagd</i> , Inv.-Nr. 1034 (AP) REMBRANDT Schule, <i>Frau an geöffneter Obertüre</i> , sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG) REMBRANDT Schule, <i>Saskia v. Uylenburgh</i> , Inv.-Nr. 812 (GG)	

5.2.7.3	Kartierung konzentriert auftretender Regenerier-Phänomene REMBRANDT, <i>Selbstbildnis als Zeuxis</i> , Inv.-Nr. 2526 (WRM) Erläuterungen .....	291
<b>5.3</b>	<b>Firnisveränderung</b>	
<b>5.3.1</b>	<b>Deformation der Firnisoberfläche</b> .....	292
5.3.1.1	Firniskissen WOUWERMAN, <i>Vor dem Ausritt zur Falkenjagd</i> , Inv.-Nr. 1034 (AP) BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH)	
5.3.1.2	Firnisbuckel PIJNACKER, <i>Landschaft mit Torbogen</i> , Inv.-Nr. 787 (HAU) SCHLICHTEN, <i>Laute spielende Dame</i> , Inv.-Nr. 2160 (AP) WOUWERMAN, <i>Pferdestall</i> , Inv.-Nr. 1035 (AP) PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte</i> , Inv.-Nr. 340 (WH)	
5.3.1.3	Firnis- und Farbgrat REMBRANDT, <i>Selbstbildnis als Zeuxis</i> , Inv.-Nr. 2526 (WRM) ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen</i> , Inv.-Nr. 228 (WH) REMBRANDT Schule, <i>Frau an geöffneter Obertüre</i> , sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG)	
5.3.1.4	Firniswulst PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte</i> , Inv.-Nr. 340 (WH) WEDIG, <i>Portrait des Bürgermeisters Lyskirchen</i> , Inv.-Nr. 1940-129 (KSM) REMBRANDT, <i>Joseph und die Frau des Potiphar</i> , Inv.-Nr. 828H (GG)	
5.3.1.5	Firnisprofil mit Hohlkehle und geweitete Spalten BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH) REMBRANDT Schule, <i>Frau an geöffneter Obertüre</i> , sog. Hendrikje Stoffels Inv.-Nr. 828B (GG)	
5.3.1.6	Firnisprofil, Bowler-förmig REMBRANDT Schule, <i>Frau an geöffneter Obertüre</i> , sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG)	
5.3.1.7	Firnisprofil mit Furchen PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte</i> , Inv.-Nr. 340 (WH)	
5.3.1.8	Firniskissen und -buckel PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte</i> , Inv.-Nr. 340, QS 340.5 (WH)	
5.3.1.9	Flexur von Farb- und Firnissschichtung REMBRANDT Schule, <i>Frau an geöffneter Obertüre</i> , sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG), QS 828B.4	
5.3.1.10	Flexur von Farb- und Firnissschichtenfolge SCHLICHTEN, <i>Laute spielende Dame</i> , Inv.-Nr. 2160 (AP) PIJNACKER, <i>Landschaft mit Torbogen</i> , Inv.-Nr. 787 (HAU) WOUWERMAN, <i>Vor dem Ausritt zur Falkenjagd</i> , Inv.-Nr. 1034 (AP) Erläuterung .....	297
<b>5.3.2</b>	<b>Firnisauflösung – ist ein Referenz-Phänomen –</b> .....	304
5.3.2.1	Firnisauflösung mit Luftblasen BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH) Feld A9	
5.3.2.2	Firnisauflösung mit Phasentrennung WOUWERMAN, <i>Vor dem Ausritt zur Falkenjagd</i> , Inv.-Nr. 1034 (AP), QS 1034.3	

5.3.2.3	Firnisauflösung mit Partikelstreuung SCHLICHTEN, <i>Laute spielende Dame</i> , Inv.-Nr. 2160 (AP) TENIERS (Schule), <i>Landschaft mit Staffage</i> , Inv.-Nr. 1211 (AP) BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH)	
5.3.2.4	Firnisauflösung mit Brodeltopf BORCH, <i>Ein Trompeter überbringt einen Brief</i> , Inv.-Nr. 206 (AP), QS 206.4	
5.3.2.5	Firnisauflösung mit Tasche REMBRANDT, <i>Selbstbildnis als Zeuxis</i> , Inv.-Nr. 2526 (WRM), QS Probe Erläuterung .....	304
<b>5.3.3</b>	<b>Erhaltene Krepierung – ist ein Referenz-Phänomen –</b> .....	<b>306</b>
5.3.3.1	Erhaltene Krepierung Feld A8 SNYDERS, <i>Küchenstillleben</i> , ohne Inv.-Nr. (KP)	
5.3.3.2	Erhaltene Krepierung PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte</i> , Inv.-Nr. 340 (WH) Feld B22 Erläuterung.....	308
<b>5.4</b>	<b>Andersartige Befunde</b> .....	<b>308</b>
<b>5.4.1</b>	<b>Stabile Trübung</b> .....	<b>308</b>
5.4.1.1	Stabile Trübung – Indizien zur Differenzierung PIJNACKER, <i>Landschaft mit Torbogen</i> , Inv.-Nr. 787 (HAU)	
5.4.1.2	Stabile Trübung – Indizien zur Differenzierung REMBRANDT Schule, <i>Frau an geöffneter Obertüre</i> , sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG), QS 828B.4	
5.4.1.3	Stabile Trübung in Zwischenlage BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH) Erläuterung .....	319
<b>5.4.2</b>	<b>Türmchen</b> .....	<b>314</b>
5.4.2.1	Türmchen BOL, <i>Dame mit einer Nelke in ihrer Hand</i> , Inv.-Nr. 238 (WH)	
5.4.2.2	Türmchen Ebd., QS 238.26, QS 238.27	
5.4.2.3	Türmchen Ebd., Inv.-Nr. 238 (WH), QS 238.26, QS 238.27 – ohne Erläuterungen –	
<b>5.5</b>	<b>Ergebnisse der Reihenuntersuchung – Schadenskatalog –</b> .....	<b>315</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Korrelation der Phänomene mit den Gemälden nach Kategorien und Kriterien</b>	
5.5.1.1	<i>Kategorie I – historisch belegte Regenerierung</i> .....	320
5.5.1.2	<i>Kategorie II – historische Regenerierung aus dem Kontext</i> wahrscheinlich.....	324
5.5.1.3	<i>Kategorie III – ohne Information über eine historische Regenerierung</i> .....	324
<b>5.5.2</b>	<b>Differenzierung des Bezugs zu Copaivabalsam</b> .....	<b>325</b>
<b>5.5.3</b>	<b>Größenverhältnisse der Phänomene</b> .....	<b>327</b>
<b>5.6</b>	<b>Schlussbetrachtungen</b> .....	<b>329</b>

6	Literaturverzeichnis.....	336
7	<b>Anhang</b> (elektronische Ressource)	
7.1	<b>Daten zur Restauriergeschichte</b>	
7.1.1	<b>Katalog der untersuchten Gemälde.....</b>	1
7.1.2	<b>Korrelationen.....</b>	46
7.2	<b>Daten zu Versuchsmaterialien.....</b>	54
7.2.1	<b>Fragmentfelder.....</b>	53
7.2.2	<b>Balsame</b> (Ordner mit Dateien ohne Seitenzählung)	
7.3	<b>Daten zu Analysen</b>	
7.3.1	<b>FOM-Amolf, Amsterdam (Kerkhoff) – Proben von Gemälden.....</b>	75
7.3.2	<b>RCE, Amsterdam (Keulen) – Proben von Gemälden.....</b>	91
7.4	<b>Experimente – Serie 2.....</b>	97
7.4.1	<b>Behandlung der Felder</b>	
7.4.2	<b>Verfahren und Versuchsanordnung TMA .....</b>	102
7.4.3	<b>Verfahren und Versuchsanordnung DMA .....</b>	114
7.4.4	<b>Messwerte TMA</b> (Ordner mit originalen Diagrammen).....	127
7.4.5	<b>Messwerte DMA</b> (Ordner mit originalen Diagrammen, liegen separat)	
7.5	<b>Verwendete Materialien und Methoden.....</b>	142-145
	<b>detailliertes Inhaltsverzeichnis zum Anhang.....</b>	146

## Band 2

### Ergebnisse der Reihenuntersuchung – Schadenskatalog –

Der zweite Band ist ein ausgegliederter Abbildungsteil von Kapitel 5, daher wird auf eine Seitenzählung verzichtet. Zu Beginn wird das Inhaltsverzeichnis von Kapitel 5 vollständig wiederholt, die Kennzeichnung mit Signaturen erfolgt identisch mit denen im entsprechenden Kapitel und erlaubt eine rasche und eindeutige Zuordnung.

Die Detailabbildungen von Phänomenen an regenerierten Gemälden präsentieren mehrheitlich Mikroskopaufnahmen in starker Vergrößerung. Zur Sicherstellung der Bildaussagen ist es erforderlich, diese hochauflösenden Daten nicht zu komprimieren.

Das Herunterladen auf dem privaten Rechner kann eine gewisse Verzögerung mit sich bringen, für diesen Umstand wird um Verständnis gebeten. Anschließend sollten sich die Dateien problemlos öffnen lassen.

Widmen möchte ich die Dissertation meiner Familie.

Aus tiefem Herzen danke ich  
meinem Mann Hans und meinen beiden Töchtern Anna Lena und Maria Louise,  
die so lange geduldig und eigenständig auf meine Aufmerksamkeit verzichtet haben  
und mir so immer wieder den Kopf frei hielten.

## Allgemeine Einleitung

Der Mediziner Prof. Dr. Max von Pettenkofer (1818-1901) hat im 19. Jh. ein Verfahren entwickelt, um getrübe Gemäldefirnisse wieder transparent zu machen. In dieser Dissertation werden die Effekte dieses Verfahrens experimentell nachvollzogen und die Ergebnisse bei der Diagnose des heutigen Zustands von regenerierten Gemälden zum Vergleich herangezogen. Den Anlass gaben Beobachtungen der Restauratoren Jochen Haag und Hans Brammer<sup>1</sup>, die an einer Reihe von regenerierten Gemälden eigentümliche Veränderungen an Farbschicht und Firnisüberzügen festgestellt hatten. Unter dem Mikroskop ließen sich bei ersten Untersuchungen aufgerissene Malschichtstrukturen und Migrationen von Pigmenten, d. h. Bestandteilen der Malschicht, in die Firnislagen beobachten. Diese Phänomene müssen als ernsthafte Schäden der Gemälde betrachtet werden. Für zukünftige Behandlungen ergibt sich hier ein restauratorisches Dilemma: Nähme man die Firnisse ab, entfernte man zwangsläufig auch migrierte originale Substanz. Damit entziehen sich diese Gemälde einer verantwortungsbewussten Bearbeitung mit gängigen Lösungsmitteln, vor allem einer Abnahme der Firnisse mit Lösemitteln. Diese müssen, obwohl z. T. dringend gewünscht, aufgeschoben werden.<sup>2</sup> Eine Erforschung von Ursache und Wirkung des Verfahrens und der Eigenart dieser Phänomene standen aus.

### I. Forschungsstand

In den 1960er Jahren stellten die Restauratoren Haag und Brammer die Hypothese auf, dass die beobachteten Schäden auf Lösungsmittel oder quellende Substanzen zurückzuführen sind, die historisch zur Anwendung kamen. Archivalien deuteten auf eine Verbindung zu Max von Pettenkofer und sein 1863 erfundenes „Regenerations-Verfahren“, auch „Pettenkofer-Verfahren“ oder kurz „pettenkofern“ genannt. Dabei wurden Alkoholdampf und Copaivabalsam<sup>3</sup> zur Behebung von Trübungen in Gemäldeoberflächen angewandt. Mit Pettenkofers Regenerations-Verfahren wurden Hunderte von Gemälden behandelt. Eine pauschale Zuweisung der in der Vergangenheit beobachteten Schäden ausschließlich an dieses Verfahren war in Anbetracht der komplexen Materialgefüge der einzelnen Gemälde jedoch nicht zulässig. Die komplexen Fragestellungen verdeutlichen den enormen Forschungsbedarf.

---

<sup>1</sup> Hans Brammer folgte 1976 Jochen Haag als Leiter der Restaurierungswerkstatt der Staatlichen Gemäldesammlungen in Kassel, Schloss Wilhelmshöhe, heute: Museumslandschaft Hessen (MLH).

<sup>2</sup> Pilz 2006.

<sup>3</sup> Die Verfasserin folgt der Schreibweise Pettenkofers „Copaivabalsam“, um 1900 gab es alternativ die Schreibweise: Kopaiva.

Erste von Brammer entnommene Querschliffe<sup>4</sup> bestätigten 1987 die hypothetischen Querschnittansichten der Verfasserin<sup>5</sup> und belegten zweifelsfrei, dass sich Bestandteile der Malschicht in den Firnis ausgebreitet waren und sich beide Schichtungen durchmischten hatten. Neben der Frage nach Häufigkeit und Ausmaß der Schäden rückte in der Folgezeit auch diejenige nach der Lösemittlempfindlichkeit in den Mittelpunkt des Interesses. Tatsächlich reagierten einige dieser Bilder überraschend stark auf Lösemittel, vereinzelt trat nach dem Kontakt mit Terpentinöl eine spontane Eruption von Malschichtsubstanz auf. Wenn ein solches Lösemittel neue Schäden hervorrief, wie gefährdet sind diese Bilder dann? Welchen Anteil am Schaden haben die Maltechnik und die früheren Eingriffe?

Restaurierungshandbücher und Archivmaterial zeigen auf, wie groß die Wirkung von Pettenkofers Erfindung war, erfordern aber auch, die Modifikationen durch Dritte zu erlauben. Im Rahmen ihrer 1988 abgeschlossenen Diplomarbeit an der Akademie der Bildenden Künste in Stuttgart wertete die Verfasserin zum einen historisches Textmaterial aus und erläuterte den Anlass, die Methode und die Ergebnisse.<sup>6</sup> Zum anderen verfolgte sie die Spuren, die diese Behandlung in Gemälden hinterließen. Sie verglich von Pettenkofer eigenhändig regenerierte Gemälde in München mit von anderen in Pettenkofers Nachfolge regenerierten Gemälden in Kassel. Mikroskopische Untersuchungen an diesen Gemälden machten die ungewöhnlichen und zugleich charakteristisch kleinteiligen Veränderungen in beiden Gemäldegruppen sichtbar. Historische Beschreibungen von Kritikern im 19. Jh. und mikroskopische Aufnahmen im Auflicht 1990 zeigten erstaunliche Ähnlichkeiten.

Bis heute fehlt es an Fachliteratur, die den Zustand regenerierter Gemälde thematisiert. Zwischenzeitlich publizierte Arbeiten stellen einzelne Gemälde vor. In deren Fokus steht aber nicht die detaillierte Erfassung des Zustandes und die Auseinandersetzung damit, sondern das Ziel einer ästhetischen Korrektur und deren restauratorischer Umsetzung.<sup>7</sup>

Auch Gemälde aus Kassel sind mit verwandtem Fokus erneut thematisiert worden<sup>8</sup>, dabei lag das Augenmerk auf einer minutiösen Beschreibung der Oberfläche der mehrschichtigen Firnisse.

---

<sup>4</sup> BRAMMER 1987, S. 100.

<sup>5</sup> Anfertigt im Rahmen der Diplomarbeit der Verfasserin SCHMITT 1988.

<sup>6</sup> Die Diplomarbeit (SCHMITT 1988, unveröffentlicht) umfasst insgesamt drei Teile, Teil A Restaurierungsgeschichte, Teil B Strukturveränderungen an Gemälden - eine Untersuchung (an 14 Gemälden) und Teil C (Katalog der Regenerierungshinweise zu 64 Gemälden). Sie ist in Auszügen veröffentlicht. SCHMITT 1990 (1). Die Verfasserin greift auf die Diplomarbeit zurück.

<sup>7</sup> CASTRO/REDEN/BAUMER/DIETEMANN/STEGE/FIEDLER/TILENSCHII/KLAAS in: ZKK 2/2009, Jg. 23

<sup>8</sup> KRÄMER 2009, S. 24, Zur Schadens- und Restaurierungsproblematik von Ferdinand Bols "Bildnis einer jungen Frau mit Nelke" in der Kasseler Gemäldegalerie Alte Meister. In: ZKK 1/2009, S. 24-41; Krämer hat 2013 die Restaurierungsgeschichte dieser Sammlung eingehend revidiert und 2010 dort gegebene Filmunterbrechungen dargestellt. s. a. KRÄMER 2017.

Zwischenzeitlich sind begleitende Aspekte intensiv bearbeitet worden. Sie betreffen zum einen die Aufarbeitung der Quellen, sowohl Schriften zu Malmaterial und Maltechniken als auch Handbücher der Restaurierung und Archivalien sind ausgewertet worden. Zugleich wurden inzwischen wesentliche Grundlagen der Alterung von Farbschichten analytisch angegangen sowie Techniken und Materialien einzelner historischer Restaurierungsmaßnahmen systematisch aufgearbeitet.

Zu Beginn dieser Untersuchung, die dieser Dissertation zugrunde liegt, herrschte in den Museen eine große Befangenheit, Malschichtschäden gezielt zu untersuchen. Daher unterlag auch die Auswahl der untersuchten Gemälde nicht rein systematischen Kriterien. Im Zeitraum der Untersuchung wurden mikroskopische Voruntersuchungen in den Restaurierungs-Werkstätten Routine, Fachpublikationen eröffneten auf breiter Basis eine neue Perspektive, die Werkstätten erfuhren eine merkliche technische Aufrüstung und bei den Restauratoren fand ein Generationenwechsel statt. Diese Entwicklung hat die Untersuchung erheblich vorangebracht, sodass die Ergebnisse erst heute in der vorliegenden Qualität präsentiert werden können. Dafür musste auf der analytischen Seite manche Revision hingenommen werden. Künftig werden bewegte Bilder die hier vorgestellten Phänomene viel besser verdeutlichen. Bindemitteluntersuchungen im Mikrometer-Bereich werden Klarheit auch über einzelne Lagen schaffen können.

## II. Zielsetzung

Die vorliegende Dissertation verfolgt das Ziel, die Beziehung zwischen den beobachteten Migrationen und dem Verfahren Pettenkofers aufzuklären. Im Vergleich mit der Diplomarbeit werden als neue Aspekte Pettenkofers Aussagen und seine eigenhändigen Restaurierungen ausgewertet und Analysenergebnisse an untersuchten Gemälden vorgestellt und interpretiert (Kap.1). Pettenkofers Regeneriersubstanzen werden als historisches Material vorgestellt. Es wurde ein eigens entwickeltes analytisches Verfahren eingesetzt, um Copaivabalsam einerseits in Handelsprodukten und flüssigen Proben aus Museumsbeständen und andererseits in regenerierten Gemälden nachweisen zu können. Bei letzteren sind Regeneriersubstanzen der Nachfolger Pettenkofers bis in das 20. Jh. zu beachten und werden exemplarisch besprochen (Kap.2).

Das Wirkungsprinzip des Pettenkofer-Verfahrens wurde experimentell nachvollzogen, dabei wurden Weingeist, Copaivabalsam und ein Destillat des Copaivabalsams einzeln und in verschiedenen Kombinationen an definierten Probenkörpern eingesetzt, die dafür künstlich krepirt worden sind. Auf diese Weise ließ sich prüfen, ob und unter welchen Bedingungen spezifische Regenerierschäden entstehen. Der schon von Zeitgenossen bemängelte

schädliche Nebeneffekt, der Verlust der Festigkeit, wurde mit zwei Verfahren und unterschiedlichen Bedingungen gemessen. Der optische Effekt bei Präparation und Regenerierung wurde fotografisch in Aufsicht und Querschliffen dokumentiert. (Kap.3). Diese Aufnahmen regenerierter Probenkörper dienten wiederum als Referenzmaterial bei der Diagnose regenerierter Gemälde.

Im Rahmen einer Feldstudie wurden annähernd tausend Aufnahmen von Malschichtschäden an regenerierten Gemälden in verschiedenen Museen unter dem Mikroskop morphologisch verglichen. Anhand des Referenzmaterials wird untersucht, ob die festgestellten Schäden direkte Konsequenzen aus früheren Regenerierungsmaßnahmen sein können.

Als spezifisch erkannte Schadensphänomene mussten, soweit möglich, von gängigen Malschichtschäden abgegrenzt und neu benannt werden (Kap.4). Die Ergebnisse der Reihenuntersuchung führten zu einem Schadenskatalog und werden hiermit vorgelegt. Im Sinne eines Handbuches soll die Besonderheit der Schäden für den Praktiker wieder erkennbar werden (Kap. 5/ Band 2 mit Abbildungen). In einer Schlussbetrachtung werden die Ergebnisse der Dissertation zusammengeführt (Kap.6).

### III. Rahmenbedingungen und Methodik der Untersuchung

Die Möglichkeit, einen Teil der Studie über regenerierte Gemälde im Rahmen des Forschungsprojektes MolArt zu vertiefen, gab den Impuls für diese Dissertation.<sup>9</sup>

Das niederländische Wissenschaftsministerium (NWO) unterstützte zusammen mit externen Sponsoren und dem leitenden freien Forschungszentrum für physikalisch/atomare Molekularforschung (FOM) von 1995-2001 ein Team von 20 Wissenschaftlern der verschiedenen Disziplinen unter der Leitung von Prof. Jaap J. Boon. Kunsthistoriker, Restauratoren, Vertreter der analytischen Chemie und Chemieingenieure arbeiteten gemeinsam an der Erforschung der Alterung von Malschichten. Im Zentrum der Forschung standen Quellenschriften über Ölmalerei, die experimentelle Rekonstruktion von Malschichten und ihre künstliche Alterung, Mal- und Konservierungsmaterialien, vergleichende mikroskopische Studien zur Maltechnik und die Entwicklung speziell angepasster analytischer Instrumente<sup>10</sup>. Inzwischen ist eine Fülle von Einzelstudien abgeschlossen.<sup>11</sup>

---

<sup>9</sup> Das Kürzel Molart steht für Molekulare Untersuchung von Artefakten.

<sup>10</sup> Fünf namhafte Spezialisten, der Physiker Dr. Asperen de Boer, die Leiterin der Restauratorenausbildung Stichting Restauratie Atelier Limburg Anne van Grevenstein, die Chemikerin Karen Groen, Prof. Ijsbrandt Hummelen (beide Instituut Collectie Nederland (ICN), heute Rijksdienst Cultureel Erfgoed (RCE) und der Rembrandtforscher Prof. Dr. Ernst van de Weteringen, initiierten in Amsterdam das interdisziplinäre Forschungsprojekt MOLART. Ihr

Die Studien, die in dieser Dissertation mündeten, wurden innerhalb des MOLART-Programms über sechs Jahre in zweimonatigen Perioden gefördert. In diesem Rahmen wurden Analysen für die Identifikation und Charakterisierung von Versuchsmaterialien und Proben regenerierter Gemälde sowie die Reihenuntersuchung an regenerierten Gemälden möglich. Die interdisziplinäre Betrachtung der Malschicht und ihrer Alterung bot die idealen Rahmenbedingungen für den chemisch-analytischen Teil der vorliegenden Arbeit. In diesem Rahmen konnte der Nachweis von Copaiva-Balsam in regenerierten Gemälden erbracht werden.

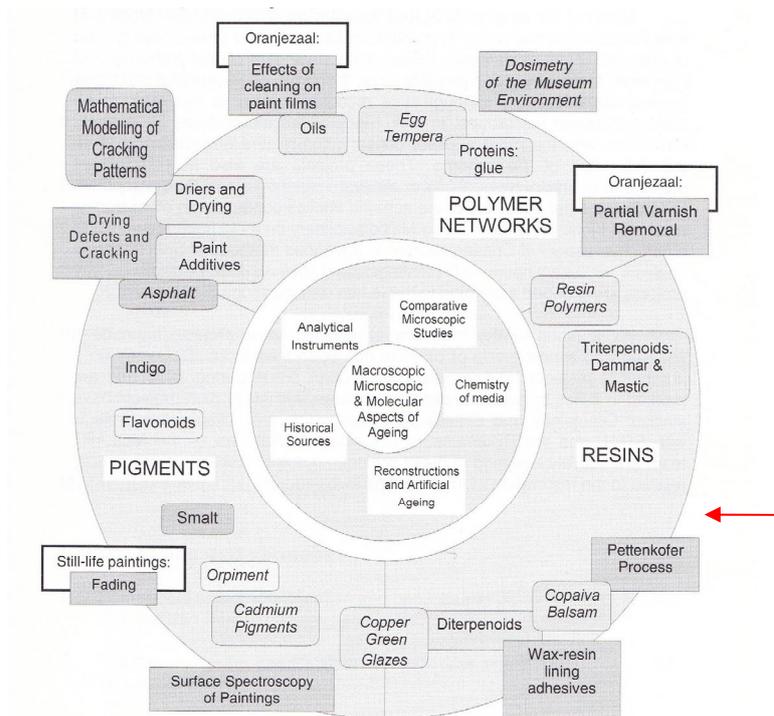


Abb. 1 MOLART – Projektüberblick und Positionierung der Pettenkofer-Forschung im Gesamtrahmen des Projektes (Pfeil).

[MOLART 1998, S. 15]

Im Zentrum des Interesses stand die Alterung von Gemälden.

Restauratorische Fragestellungen waren von nachrangiger Bedeutung, da die strikte Konzentration auf der am FOM betriebenen Grundlagenforschung lag. Wenngleich die vorliegende Studie eher am Rand des Forschungsprojekts MOLART angesiedelt war, profitierte sie in der Zeit von 1995 bis 2000 von den laufenden labortechnischen Fortschritten. Mit dem apparativen Hintergrund war es möglich, die Effekte von Pettenkofers Regenerations-Verfahrens nicht an einem idealen neutralen Substrat, sondern an natürlich gealterter Malschicht nachzuvollziehen und zu analysieren.

---

Anliegen war, gemeinsame europäische Grundlagenforschung voranzubringen. In Anbindung an das atomphysikalische Forschungsinstitut FOM unter der Koordination von Prof. Jaap J. Boon ermöglichte MOLART verschiedenen Promotionen in den Bereichen maltechnische Quellen, experimenteller Nachvollzug von Gemälden und ihre künstliche Alterung, Mal- und Restaurierungsmaterial, vergleichende mikroskopische Studien von Maltechnik und die Entwicklung von analytischem Instrumentarium wissenschaftlich grundlegend voranzutreiben.

<sup>11</sup> Die Abschlusspublikation ist im Internet abrufbar:  
[http://www.nwo.nl/nwohome.nsf/pages/NWOP\\_54YLRN](http://www.nwo.nl/nwohome.nsf/pages/NWOP_54YLRN).

Der Nachweis von Copalharz in regenerierten Gemälden konnte erstmals durchgeführt werden. Schnell stellte sich heraus, dass die hochentwickelte Analytik erhebliche Interpretationsschwierigkeiten aufwarf. Denn in der Mikrostruktur von Malschichten ließ sich eine Vielzahl von Indizien erkennen, die zunächst zu den weiteren Einflüssen durch Konservierung in Bezug gesetzt werden mussten, die beim „Pettenkofern“ gleichzeitig, vorher oder danach angewandt worden sind. Dokumente wie historische Jahresberichte, Korrespondenzen und Einzeldokumentationen lieferten dazu entscheidende, für die Analyse des heutigen Zustandes der Gemälde unerlässliche Hintergrundinformationen.<sup>12</sup>

Die angewandte Maltechnik und der allgemeine Erhaltungszustand der untersuchten Gemälde sind in dieser Studie von nachrangiger Bedeutung, bei der Recherche und Auswahl lag der Fokus bei Hinweisen auf eine Regenerierung. Soweit es aus den historischen Aufzeichnungen zu erschließen war, fließen die kunsthistorische Provenienz sowie frühere und spätere restauratorische Behandlungen mit ein. Diese Daten und die neu ermittelten Resultate der chemischen Analysen finden sich im Katalog der untersuchten Gemälde (Anhang).

Der restaurierhistorische Kontext wird in dieser Dissertation nur ausschnittsweise berücksichtigt. Kritiken am Verfahren, die Rezeption des Verfahrens im Ausland, speziell Archivrecherchen in London, sowie die Untersuchungen Prof. Alexander Eibners finden daher keinen Raum. Die für Regenerierung ‚post‘ Pettenkofer verwendeten Lösemittel werden in Gruppen und chronologischer Folge vorgestellt und kommentiert (2.4).

Eine vollständige Überprüfung aller Phänomene an Gemälden kann die Studie nicht leisten - bisher sind weder eine ausreichende Menge vergleichbarer Gemälde, die noch ausreichend alte Firnisse tragen, verfügbar, noch kennt man eine Gruppe von vergleichbaren Gemälden, die mit Sicherheit nicht regeneriert wurden.

Bei der Auswahl untersuchter Gemälde regierten praktische Kriterien, wie Zugänglichkeit, die Vertretbarkeit von Probenahmen und technisch-finanzielle Grenzen die Entscheidung. Das größte Hindernis für die Interpretation der Veränderung an regenerierten Gemälden stellten jedoch nicht dokumentierte Bearbeitungen dar, die den Zustand der Gemälde nach dem „Pettenkofern“ zusätzlich beeinflussten. Insgesamt konnten im Kontext von historischen Regenerierungen 136 Gemälde ausfindig gemacht werden. 40 von ihnen, die noch hinreichend aussagekräftige historische Firnisschichtung aufwiesen, wurden für eine

---

<sup>12</sup> Die Untersuchung an verschiedenen Museen kann Auswirkungen der „Praxis des Hauses“ zeigen, ein Gesichtspunkt, der auch den beteiligten Chefrestauratoren wichtig war. Es gibt Traditionen der Bearbeitung an Museen mit bestimmten Materialien und Verfahren und daraus resultierend auch Materialkonzentrationen in den Gemälden. Tatsächlich ist ein restauriertes Bild des jungen Rembrandts in Berlin und München unter Umständen heute etwas in der Substanz abweichendes. Dies muss auch bei naturwissenschaftlichen Analysen berücksichtigt werden.

Reihenuntersuchung ausgewählt, 23 Gemälde, z. T. berühmte Meisterwerke, wurden zusätzlich beprobt und analysiert.

Die Mikroskopische Untersuchungen im Auf- und Streiflicht am Objekt, Mikrofotografie, Querschliffe und deren Auswertung im sichtbaren Licht (VIS) und unter UV-Anregung (UV) sowie Entnahme von Proben und Präparation von Querschliffen führte die Verfasserin jeweils vor Ort durch.

Weiterführende Analysen wurden am FOM-Institut Amsterdam ausgeführt und konzentrierten sich auf die in der Diplomarbeit untersuchten Gemälde aus der alten Pinakothek und aus Schloss Wilhelmshöhe. An der Gemäldegalerie Berlin sind vorwiegend Gemälde von Rembrandt neu beprobt worden. Die Bearbeitung der ersten Analysen geschah 1992 am Centraallabor (CL) in Amsterdam mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) und in Kooperation vom Doerner-Institut und dem Labor der National Gallery London (Gaschromatografie GC). Ab 1995 wurden weitere Proben am FOM-Institut Amsterdam mit verschiedenen Verfahren untersucht Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), Pyrolyse-Gaschromatografie-Massen-spektrometrie (Py-TMAH-GCMS), und Rasterelektronenmikroskopie, kombiniert mit Energiedispersiver Röntgenanalyse, (SEM-EDX). Van der Werfs Analyse-Vorgehen leistet das RCE-Labor<sup>13</sup> in Amsterdam inzwischen professionell auch für externe Probengeber, dort sind einige Proben erneut analysiert worden (Py-TMAH-GCMS).

Die Messungen mit den Verfahren Thermometrische Analyse (TMA) und dynamisch-mechanische Analyse (DMA) erfolgten am Birkbeck-Institut der Universität London (BI). Die Destillation eines Copaivabalsams von Prof. Souza erfolgte am Lebensmittelchemischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main (Uni Frankfurt am Main). Bei der Überprüfung älterer Untersuchungen in München, Erweiterung der Untersuchung in Kassel sowie neuen Reihenuntersuchungen in Berlin, Einzeluntersuchungen in Braunschweig, Im Haag und in Köln haben zahlreiche Institutionen wesentliche Voraussetzung geschaffen und kooperiert, sie werden im ersten Kapitel vollständig mit ihrem Beitrag aufgezählt (s.1.4.1).

Das Analyseverfahren Py-TMAH-GCMS entwickelte Dr. Inez van der Werf im Rahmen ihrer Dissertation, weitere gaschromatografische Analysen führten Dr. Georgiana Languri, Annebeth Kerkhoff. Dr. Jaap van den Weerd, Dr. Ron Heeren (FTIR), Dr. Katrien Keune und Dr. Annelies van Loon (SEM-EDX) am FOM-Institut sowie Henk van Keulen (Py-TMAH-GCMS) am RCE aus. Muriel Geldof, FOM-Institut, übernahm Präparation und Fotodokumentation einiger Querschliffpräparate, Dipl.-Rest. Jan Schmidt (BayStGSIG) entnahm die Schabproben an Gemälden der Alten Pinakothek. Die Messungen (TMA, DMA)

---

<sup>13</sup> Ehemals CL.

führten Prof. Dr. Marianne Odlyha und Gerry Foster (Bl) aus. Hans Brammer überließ ein Gemäldefragment für Versuchszwecke, Prof. Dr. Souza, Universität Minas Gerais, Brasilien stellte Copaivabalsam aus Nordbrasilien zur Verfügung, Dr. Uwe Hener (Uni Frankfurt am Main) führte eine Destillation von Copaivabalsam durch.

Folgende Hinweise zur Benutzung dienen der Orientierung.

Zitate werden eingerückt und engzeilig gesetzt, sobald sie drei Zeilen oder länger sind. In den Zitaten wird die historische Schreibweise mit \*Anmerkungen, Unterstreichungen und Sperrung wiedergegeben. Einzelne Hervorhebungen der Verfasserin erscheinen im Fettdruck. Verweise auf andere Stellen im Text erscheinen in Klammern, Bsp.: (s. Kap. 1.4.5); Verweise auf Seiten im Schadenskatalog erscheinen in Klammern, Bsp.: (Bsp. 8.3.1.1). Tabellen werden mit der Absatzziffer und kleinen Buchstaben gezählt, Bsp.: (1.24a), Abbildungen werden numerisch mit der Kapitelziffer und Unterstrich gezählt, Bsp.: Abb. 1\_3. Abbildungsbelege folgen direkt in eckigen Klammern, Bsp.: [BSB, Pettenkoferiana I.5.2, 3. Schriftstück], ggf. in der Fußnote bei Platznot.

Das Literaturverzeichnis folgt als sechstes Kapitel.

Band 2 erscheint ausgegliedert und enthält die Abbildungen zu Kap.5 mit identischen Signaturen. Literaturangaben in den Fußnoten erfolgen in Kurzform, Bsp. PETTENKOFER 1870, S. 10. Folgt ein Zitat aus derselben Quelle direkt, beginnt die Seitenangabe mit Ebd. Schrieb ein Autor im selben Jahr mehrere Publikationen werden sie in der Kurzform mit dem Zusatz (a) folgende gekennzeichnet und dies im Literaturverzeichnis vermerkt. Der Anhang liegt in elektronischer Form vor, wird mit kleinerer Schrift formal unterschieden und beginnt mit einem detaillierten Inhaltsverzeichnis mit eigenen Seitenzahlen – dort werden einige Ordner ausgewiesen, die Dateien ohne Seitenzählung enthalten. Daten zu verwendeten Materialien, Vorgehen, Verfahren und Malschichtproben bilden dort den Abschnitt 7.5. Der Anhang erhält weitere Unterlagen (Berichte und Chromatogramme der Analysen, Diagramme der Messungen). Den Druckexemplaren liegt der Anhang auf Datenträger (CD) bei.

#### Abkürzungsverzeichnis

AP	Alte Pinakothek, München
ABK Wien	Akademie der Bildenden Künste Wien
ABK Stuttgart	Akademie der Bildenden Künste Stuttgart
AdR	Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren
AIC	American Institute for Conservation
AMOLF Amsterdam	Institute for Atomic and Molecular Physics <a href="http://www.amolf.nl">www.amolf.nl</a>
Aufl.	Auflage

AZ	Augsburger Allgemeine Zeitung
BI	Birkbeck Institute der University of London
BSGS	Bayerische Staatsgemäldesammlungen München
BSB	Bayerische Staatsbibliothek
Bd.	Band
Cat.-Nr.	Katalognummer
Balsam 1	Copaivabalsam der Fa. Bizarri, Florenz, 75% rein
Balsam 2	Copaivabalsam der Fa. Schachinger, München, 100% rein
Souzabalsam	Copaivabalsam von Prof. Souza
CL	Centraal Labor am Instituut Collectie Nederland (ehem.), Amsterdam, heute s. RCE
CNRS Paris	Centre national de la recherche scientifique, hier: Laboratoire de Recherche des Musées de France, Paris
Cu	Kupfer
d	doubliert dK doubliert mit wasserlöslichem Klebemitteln (Kleister? dW doubliert mit wachsartigem Klebemittel (Wachs-Harz?)
DH	Mauritzhaus, Den Haag
DMA	Dynamische Thermometrische Analyse (Themometrie)
DRV / VDR	Deutscher Restauratorenverein/ Verein Deutscher Restauratoren
DTMS	Direct Temperature resolved Mass Spectrometry
EDX	Energie Dispersive Röntgen Spektroskopie
Fe	Eisen
FH bzw. TH Köln	Fachhochschule Köln (ehem.), heute Technische Hochschule
FOM	Fundamenteel Onderzoek van Materie
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GC-MS	Gaschromatografie-Massen-Spektroskopie
GG	Gemäldegalerie Berlin, im Verbund der Stiftung (Museen) Preußischer Kulturbesitz, SMPK
GHA	Geheimes Haupt-Archiv, München
H	Holzbildträger H* = Mahagoni; E = Eiche; P= Pappelholz; (H) = kaschiert auf Holz
HAU	Herzog-Anton-Ullrichmuseum, Braunschweig
HBK Dresden	Hochschule für Bildende Künste
Hrsg.	Herausgeber
HAK Wien	Hochschule für Angewandte Kunst, inzwischen Universität
HAU Braunschweig	Herzog-Anton-Ullrich-Museum
ICN	Instituut Collectie Nederland, heute RCE
ICOM	International Council of Museums, London
ICOM-CC	International Council of Museums, Committee for Conservation
ICROM	International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property, Rom
IIC	International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London

Inv.-Nr.	Inventarnummer
Jg.	Jahrgang, Jahrgänge
Jh.	Jahrhundert, Jahrhunderte, Jahrhunderts
KFH	Köln Fachhochschule (heute TH)
KP	Köln Privatbesitz
KSM	Kölnisches Stadtmuseum
Lwd	Gewebebildträger
l	Liter
m/z	Massen/Ladungs-Verhältnis
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MH	Mauritshuis in Den Haag
Molart	Molekulare Aspekte der Alterung von (Artefakten)
MLH	Museumslandschaft Hessen
mm	Millimeter
Min.	Minute
µm	Mikrometer
NG London	National Gallery of Art
NWO	Niederländische Organisation für Wissenschaftliche Forschung (Onderzoek), Schirmherrschaft für das De Mayerne Projekt <a href="http://www.nwo.nl/demayerne">www.nwo.nl/demayerne</a>
Py-TMAH-GCMS	Pyrolyse-Gaschromatografie unter Verwendung von TMAH bei der Probenaufbereitung
QS	Querschliffpräparat
RCE	Rijksdienst Cultureel Erfgoed (Zentrale in Amersfoort, Labor Amsterdam) <a href="http://www.rce.nl">www.rce.nl</a>
SDE-Destillat	laborreines Destillat aus Souzabalsam
SEM	Raster (Scanning) Elektronen Mikroskopie
SEM-EDX	REM-Energiedispersive Röntgenanalyse
S.	Seite
sec.	Sekunde
SIMS	Sekundär Ionen Massen Spektroskopie
SMPK	Stiftung Museen Preußischer Kulturbesitz
SRAL	Stichting Restauratie Atelier Limburg, Maastricht, NL
SZ	Süddeutsche Zeitung
TMA	Thermo-mechanische Analyse (statische Thermometrie)
TMfM	Technische Mitteilungen für Malerei
TOF-SIMS	Flugzeit (Time-of-flight) Massen Spektroskopie
TH	Technische Hochschule
UKIK London	United Kingdom Institute of Conservation
UV	Ultra-Violett
VIS	Sichtbare Lichtstrahlung (visuell)
UV	Ultraviolette Lichtstrahlung
VDR	Verein Deutscher Restauratoren

WH	Galerie Alter Meister im Schloss Wilhelmshöhe, im Verbund der MLH
WRM	Wallraf-Richartz-Museum Köln
ZA	Zentral Archiv der SMPK Berlin
ZKK	Zeitschrift für Kunsttechnologie und Restaurierung

## 1 Pettenkofers Verfahren und Recherche regenerierter Gemälde

Ausgehend von eigenen Recherchen in den 1980er-Jahren und der damals kleinen Gruppe untersuchter Gemälde<sup>1</sup> wurde der restaurierhistorische Kontext vertiefend ausgewertet und dabei neue Recherchen historischer Archivalien und Bearbeitungen in anderen Städten berücksichtigt. Für das Verständnis, was Pettenkofers „Regenerationsverfahren“<sup>2</sup> tatsächlich umfasste, wie das Verfahren funktionierte, welche Materialien er benutzte und an welchen Gemälden er und seine Nachfolger es einsetzten, müssen verschiedene Aspekte betrachtet werden. Die restaurierhistorische Quellenlage dazu war extrem unterschiedlich, so nimmt in diesem Kapitel Pettenkofers Verfahren deutlich mehr Raum ein als die Regenerierungen seiner Nachfolger, über die bisher nur spärliche und verstreut archivierte Informationen bekannt sind.

Pettenkofers Aussagen über das Verfahren zogen sich über einen Zeitraum von sieben Jahren 1863–1870 hin, seine persönlichen Notizen machen kenntlich, dass er nur wenige Tage konkret an Gemälden gearbeitet und Versuche unternommen hat.

Nachfolgend bietet ein kurzer Rückblick auf Pettenkofers Qualifikation und den Ablauf der historischen Gegebenheiten einen Einstieg in die damalige Beschäftigung eines Naturforschers mit dem ihm fachfremden Sujet der Gemälderestaurierung. Zusammen mit einem Biologen wurde er mit Gutachten zu einem unspezifischen Schaden, der Trübung an Gemälden, betraut. Die Diagnosen, die sich darin finden, werden ausgewertet. Parallel hat sich Pettenkofer in die Problematik schrittweise mit Versuchen eingearbeitet und ein differenziertes Verfahren entwickelt, die Schäden zu beheben.

Seine Konzeption und sein Vorgehen schilderte er rückblickend detailreich in *Über Ölfarbe*, dicht verwoben mit der gesamten zeitgenössischen Debatte zum Thema. Wie diese und weitere Schriften aus dem Zeitraum 1863 bis 1870 zeigen, hatten Nöte und Anforderungen seitens der Verwaltung der Gemäldesammlung sowie Beratungen und kritische Stellungnahmen durch praktizierende Restauratoren deutlichen Einfluss. Um dieses Geflecht zu entzerren, werden die Aspekte einzeln in Folge dargestellt und jeweils direkt kommentiert. Berücksichtigt werden auch seine Fehlschläge und der historische Forschungsstand. Nach Auswertung seiner

---

<sup>1</sup> Im Rahmen der Diplomarbeit wurden Schäden an zwei Gemälden aus dem Bayerischen Nationalmuseum in München, sieben Gemälden aus der Alten und Neuen Pinakothek in München und fünf Gemälden aus der Staatlichen Gemäldesammlung Alte Meister in Schloss Wilhelmshöhe, heute MLH, Kassel dargestellt; s. SCHMITT 1988 sowie die wichtigsten Aspekte zusammengefasst, s. SCHMITT 1990 (a).

<sup>2</sup> So bezeichnet im Untertitel seiner Publikation *Über Ölfarbe*, PETTENKOFER 1870.

Materialangaben werden die konkreten einzelnen Maßnahmen zur Rückgewinnung der Transparenz differenziert klargelegt und neu benannt.

Bei der restaurierhistorischen Recherche wurden zusätzlich zu Pettenkofers eigenen Behandlungen weitere Bearbeiter und Gemälde in München, Berlin, Köln, Braunschweig und Den Haag erfasst. Die detaillierten Ergebnisse von Recherche, Untersuchung und Analysen liegen als Katalog untersuchter Gemälde vor, mit allen Angaben zum einzelnen Gemälde.<sup>3</sup> Die Phänomene an den Gemälden werden in systematischer Ordnung dargestellt als bebildeter Schadenskatalog.<sup>4</sup>

Historische Firnisschichtung und Pettenkofers Konzept werden abschließend nach restaurierhistorischen Aspekten eingeordnet, dabei lassen sich einige historische Beobachtungen von Regenerierschäden in Dresden, München und Kassel hervorheben.



Abb.1\_1 Pettenkofer um 1850 [Archiv Hanfstaengl, München]

<sup>3</sup> s. Anhang 7.1.1 Katalog untersuchter Gemälde und 7.3 Analysedaten zu Gemälden.

<sup>4</sup> s. Kap.5 Ergebnisse der Reihenuntersuchung – Schadenskatalog Band 2.

## 1.1 Historischer Abriss

Der folgende Überblick rekapituliert Genese und Entwicklung des Verfahrens chronologisch und basiert auf den bisherigen eigenen Publikationen zum Thema<sup>5</sup>. Max von Pettenkofer (1818-1901) war kein Fachmann für Gemälderestaurierung, sondern approbierter Pharmazeut, promovierter Mediziner in München und Inhaber der Königlichen Hofapotheke mit Sitz in der Residenz. 1846 war er als korrespondierendes Mitglied in die Bayerische Akademie der Wissenschaften eingetreten und hatte 1847 eine außerordentliche Professur für Chemie in München erhalten. Aufgrund seiner vielfältigen Wissensgebiete<sup>6</sup> hatte er erfolgreich bei Problemen mit der Heizungsanlage in der königlichen Residenz beraten und die Installation zur Luftbefeuchtung empfohlen<sup>7</sup>. Angeregt durch heftige öffentliche Kritik<sup>8</sup> vom Maler und Kunstjournalisten Friedrich Pecht (1814–1903) an der Sammlungspflege war in München 1861 eine Kommission zur Kontrolle der Gemälderestaurierung gegründet worden<sup>9</sup>. Die Kritik von Pecht war zugleich der Beginn der Debatte<sup>10</sup>, die in verschiedenen Zeitschriften 1863-1868 grenzüberschreitend ausgetragen worden ist. In zwei Gebäuden mit königlichen Kunstsammlungen, der königlichen Filialgalerie in Schleißheim und der Pinakothek in München, waren gehäuft flächige Trübungen aufgetreten, entsprechende Restaurierungen „auf chemischen Wege“<sup>11</sup>, gemeint war der Einsatz von Lösemitteln, zeigten nicht den gewünschten Erfolg. 1863 wurde Pettenkofer zusammen mit dem Biologen Prof. Ludwig Radlkofer (1829–1927) mit Gutachten<sup>12</sup> beauftragt, Radlkofer sollte prüfen, ob ein mikrobiologischer Befall die Ursache war. Als Chemiker berufen, diagnostizierte Pettenkofer die Trübungen nicht nur als physikalisches Problem, sondern entwickelte in wenigen Wochen aus eigenem Antrieb eine neue Methode. Da er die Transparenz der Gemäldeoberflächen wieder herstellte, nannte er seine Erfindung *Regenerationsverfahren*, künftig verkürzt als „Verfahren“ bezeichnet.

<sup>5</sup> SCHMITT 1990 (a) und (b).

<sup>6</sup> Seine Themengebiete umfassten Cholera, Typhus, Desinfektion, Stoffwechsel und Respiration, Ventilation sowie den Einfluss von Bodenbeschaffenheit und Grundwasser; s. Brockhaus Kleines Konversations-Lexikon, 5. Auflage, Bd. 2, Leipzig 1911, S. 388-389 m. w. N.

<sup>7</sup> Wasserbecken mit großer Oberfläche.

[http://www.dieterwunderlich.de/Max\\_Pettenkofer.htm](http://www.dieterwunderlich.de/Max_Pettenkofer.htm) abgerufen am 7.2.2018.

<sup>8</sup> PECHT 1861 (a): „speciell die höchst unglücklichen Erfolge einer großen Anzahl der vorgenommenen Bilder-Restaurationen [...] in der Münchner Pinakothek“.

<sup>9</sup> PECHT 1861 (a) und (b).

<sup>10</sup> Grundlegende Positionen der Debatte s. SCHMITT1990(a) m.w.N..

<sup>11</sup> S. PECHT 1863 (a).

<sup>12</sup> BSB Pettenkoferiana I.5.34. Beide Gutachten sind im Wortlaut publiziert, s. SCHMITT 1990 (a).

Neuartig daran war das „Princip“<sup>13</sup> des berührungsfreien Vorgehens ohne Erwärmung. Diesen Vorteil proklamierte er bereits in seinem Gutachten, ließ zunächst jedoch alle Komponenten des Verfahrens in ein „Geheimnis gehüllt“<sup>14</sup>. Noch vor Abgabe seines Gutachtens erwarb er ein Patent für die Anwendung von Weingeist<sup>15</sup> in der Dampfphase bei Zimmertemperatur, der Deutlichkeit halber wird diese Maßnahme künftig als „Bedampfen“ bezeichnet. Auch die Verwaltung der Zentralgemäldegalerie hatte von da an, quantitativ bedingt, hohe Patentgebühren für das Bedampfen zu entrichten. Gleichzeitig engagierte Pettenkofer Agenten zur kommerziellen Verbreitung des Verfahrens im Ausland. Durch Korrespondenz, persönliche Begegnungen und auf offiziellen Wegen ergaben sich so Kontakte nach Berlin im damals ausländischen Preußen, nach Wien, Florenz, London und Den Haag<sup>16</sup>.

Einen Monat nach Gewährung des Patentbeschlusses für das Bedampfen und ersten gelungenen Regenerierungen wünschte Pettenkofer eine Ausstellung seiner Erfolge. Bereits im Juli des Jahres 1863 stellte man in der Pinakothek fünf teilweise regenerierte Gemälde öffentlich aus<sup>17</sup>. Vor dem Hintergrund der Geheimhaltung fachten die Werbeschrift und die mutige Präsentation von Arbeitsschritten die Debatte an. Die Kernpunkte dieser Auseinandersetzung sind publiziert, besonders der Verzicht auf eine Manipulation war ein vollkommen neues und überlegenes Argument, das Restauratoren zu entmachten drohte. Ohne Angaben zum Vorgehen mussten die Kritiker annehmen, dass er erhitzte Weingeisdämpfe nutzte, wie es zwei bayerische Restauratoren gleichzeitig oder vor ihm praktiziert hatten, Maler Bernhard Fries (1820–1879) und Andreas Eigner (1801–1870), Leiter und Restaurator der königlichen Filialgalerie in Augsburg, beide traten öffentlich in Opposition.

Im Herbst unternahm Pettenkofer weitergehende Versuche und benötigte für Erfolge an allen Arten von getrübbten Gemälden Firnis oder Copaivabalsam, eine tropische Harzlösung. Dies entsprach nicht mehr dem berührungsfreien Vorgehen, weshalb

---

<sup>13</sup> Ebd., S. 66.

<sup>14</sup> Ebd., S. 38.

<sup>15</sup> 80%iges Ethanol PETTENKOFER 1870, S. 24.

<sup>16</sup> Weitere Städte werden in dieser Dissertation nicht berücksichtigt.

<sup>17</sup> Vgl. KUHN 1864, S. 24, 25 mit Pettenkofers Antwort vom 5.3.1864, S. 182, 184 auf Gutachten Engert in: Rezensionen Nr. 23, 4.6.1864: „In der ganzen Pinakothek hingen damals nur fünf regenerierte Gemälde.“ Dies wird bestätigt durch sein Konzept zu dieser Antwort vom 1.5.1864: „das 6te Bild braucht keine Regenerierung“, MK 14259. Die Kommission hatte Pettenkofer zum Nachweis der Wirksamkeit seines Verfahrens insgesamt sieben Gemälde übergeben, davon stammten sechs aus der Pinakothek. Bisher galten alle sechs von Kuhn aufgeführten Werke als ausgestellt, Pettenkofer korrigierte seine Kritiker auch in diesem Punkt. Aus dem Abgleich der datierten Regenerierung lässt sich folgern, dass die Winterlandschaft von Ruisdael Inv.-Nr. 117, [Kat.-]No. 504 im Juli 1863 nicht ausgestellt war.

Pettenkofer den Gebrauch des Balsams etwa ein Jahr lang verschwieg. Im Juli 1863 hatte Pettenkofer erstmals eine interne Genehmigung zu dessen Einsatz an einem wertvollen Gemälde aus der Pinakothek erbeten und im November des Jahres von der Kommission erhalten<sup>18</sup>.

Möglicherweise ohne dass Pettenkofer und die Verantwortlichen in München zeitgleich davon erfuhren, beriet man im November 1863 in Berlin die Frage, ob sich die Preußische Regierung am Ankauf der Patentrechte beteiligen wollte. Drei Personen im Hintergrund hatten entscheidenden Einfluss auf die Ablehnung: Der erste war Pettenkofers Konkurrent Eigner, der sich bei seinem Besuch in Berlin mit seinem Berufskollegen am Museum, Johann Christian Xeller<sup>19</sup> (1784–1872) ausgetauscht hatte.<sup>20</sup> Der zweite war Xeller, der an den Beratungen im Museum beteiligt war und zusammen mit dem Leiter der Gemäldesammlung Gustav Friedrich Waagen (1794–1868) und Kustos Hotho am 17. November 1863 das negative Urteil mitzeichnete<sup>21</sup>. Der dritte war der Bruder von G. F. von Waagen, Carl Waagen (1800–1873), er äußerte sich erst 1864, seine Argumentation wird später, im Zusammenhang mit Bearbeitungen in anderen Museen relevant.

Wahrscheinlich ohne Kenntnis des negativen Urteils in Berlin lieferte man in München über den Jahreswechsel 1863/64 Pettenkofer in zwei Sendungen fünfzig Gemälde, überwiegend niederländische Genreszenen aus Schleißheim, damit er an ihnen die Wirkung seines Verfahrens in Reihe durchführen konnte.<sup>22</sup> Mit Rücksicht auf die weiter bestehende Geheimhaltung publizierte eines der Kommissionsmitglieder, der Kunsthistoriker am Bayerischen Nationalmuseum, Dr. J. A. Kuhn<sup>23</sup>, im Januar 1864 eine Werbeschrift für das Verfahren, ohne die Mittel und das Vorgehen zu nennen. Kuhn erläuterte darin die Notwendigkeit einer weiteren Komponente:

„Wiederholte Versuche haben nun darauf geführt, [...] dass man nach vorgängiger Vergewisserung von einer früheren derartigen Behandlung des Bildes [gemeint ist eine Ölnahrung] das Regenerationsverfahren nur auf eine etwas andere Weise leitet oder nach geschlossenem Verfahren das Gemälde ganz leicht mit einem Firnis überzieht, wodurch die frühere Klarheit vollständig erreicht wird.“<sup>24</sup>

<sup>18</sup> WOUWERMAN, *Schimmel*, Kat.-Nr. 393, Inv.-Nr. 1034 PETTENKOFER 1864 (b); vgl. Anhang 7.1A, Katalog der untersuchten Gemälde.

<sup>19</sup> SCHIESSL 1990, S. 98 und GEISMEIER 1980, S. 415 „Xeller verbrachte zwei Jahre an der ‚Düsseldorfer Akademie‘, 1813 kehrte er verarmt von Rom zurück. Er blieb bis 1825 in Heidelberg und arbeitete bis zu seinem Tod (88-jährig) in Berlin.“ SCHIESSL 1990, S. 98 und 107, Anm. 81.

<sup>20</sup> ZA SMPK I/ KFM 38, act 820 de 65 (1865) Brief Eigner vom 24.6.1860.

<sup>21</sup> Abschrift des Promemoria 17.11.1863 ZA, I/KFM38, Anlage zu act 1376.

<sup>22</sup> Pettenkoferiana I.5.2, Liste von 22 Gemälden, datiert: „vor der Regeneration 28.12.1863“ – zu jeweils 11 Gemälden am 5.4.1864 bzw. am 14.6. ergänzt: „Nach der Regeneration“.

<sup>23</sup> KUHN 1864.

<sup>24</sup> KUHN 1864, S. 24.

In Reaktion darauf und nach persönlicher Prüfung von Pettenkofers Regenerierversuchen in der kleinen Kabinettausstellung veröffentlichte Pecht im Februar und April 1864 massive Kritik, insbesondere an der Verwendung von Copaivabalsam.<sup>25</sup> Das Außerordentliche daran ist, dass bis dahin Pettenkofer den Einsatz von Copaiva noch nicht publiziert hatte. Erasmus Engert (1796-1871), Direktor der k. u. k. Gemäldegalerie im Schloss Belvedere in Wien<sup>26</sup>, bestätigte diese Kritik am Einsatz von Copaivabalsam, seine Stellungnahme und Pettenkofers Antwort darauf erschienen verspätet am 25. Mai 1864 und gemeinsam in derselben Ausgabe der Wiener Recensionen.<sup>27</sup> Erst in dieser Entgegnung gestand Pettenkofer den Gebrauch von Copaivabalsam öffentlich ein.<sup>28</sup> Genau in den beiden Monaten davor und danach hat Pettenkofer die genannten 50 Gemälde mit beiden Substanzen oder Firnis regeneriert<sup>29</sup> und – der Auflage der Kommission entsprechend – Stichworte zum Zustand vor und nach der Regenerierung notiert.<sup>30</sup> Als Verteidigung gegen die überregionalen Kritiken konnte man daher dreißig regenerierte und nun auch vollständig restaurierte Gemälde auswählen und im Februar 1865 in einer zweiten Ausstellung präsentieren.

Die Entwicklung des Verfahrens wurde komplizierter, als am Ende jenes Jahres die Kriegsvorbereitungen zu drastischen Sparmaßnahmen zwangen.<sup>31</sup> Die massenhaft fälligen und teuren Patentgebühren umging man in der Pinakothek mehrere Jahre, indem man massenweise<sup>32</sup> ein praktisches alternatives Vorgehen ausführte – pikanterweise Behandlungen ausschließlich mit Copaivabalsam. Das war jene Substanz, die man als traditionelle Konservierungssubstanz kannte, die aber als Komponente innerhalb Pettenkofers Verfahren noch nicht patentiert und damit weiterhin gratis anzuwenden war. Im Jahr 1867 schließlich – vier Jahre nachdem er Copaivabalsam als Teil des Verfahrens angewandt hatte – bewilligte man Pettenkofer eine Patenterweiterung über die Anwendung von Copaivabalsam für

---

<sup>25</sup> PECHT 1864 (b).

<sup>26</sup> ENGERT 1864 (a); Engert wurde, nach Abschluss der Wiener Kunstakademie 1823 und einer Italienreise, 1843 Kustos und 1857 Direktor; Copaivabalsam erwähnte er nur in einer Fußnote.

<sup>27</sup> PETTENKOFER 1864 (a).

<sup>28</sup> PETTENKOFER 1864 (b).

<sup>29</sup> SCHMITT 1990 (a), S. 40.

<sup>30</sup> Verpflichtung zum Protokoll, s. Nachricht am 3. 12 1863 von Direktor Zimmermann an den König, MK 14259 und 14260.

<sup>31</sup> Nach Jahrzehnten wirtschaftlicher Einheit im Deutschen Zollverein (1815-1834) und den Unruhen der deutschen Nationalbewegung (um 1848) stand Österreich mit den deutschen Mittelstaaten (inklusive Bayern) im Deutschen Krieg 1866 den norddeutschen Staaten und Italien unter Führung des preußischen Königs Friedrich Wilhelm IV. feindlich gegenüber.

<sup>32</sup> PETTENKOFER 1870, S.80: „die Inventare weisen 8000 Nummern aus, die ... regeneriert werden müssen.“ Davon sind mindestens 1500 „neu genährt“ worden, s. SCHMITT 1990(a), S. 45.

diesen speziellen Zweck. Mit dem Staatsankauf der Patentrechte Januar 1868 entfielen die Gebühren, erst ab diesem Zeitpunkt war man frei, die Regeneriermittel nach Erfordernis einzusetzen. Anhand der Notizen über die 50 Regenerierungen 1864 ist belegt, dass Pettenkofer selbst nicht Copaivabalsam ausschließlich angewendet hat, diesen Teil führte offenbar Frey senior aus. In Reaktion auf die öffentliche Debatte, eigene und mitgeteilte Erfahrungen erweiterte Pettenkofer den Begriff Regenerationsverfahren umfangreich, sodass in diesem Kapitel eine differenzierte neue Benennung derjenigen Maßnahmen erfolgen musste, die er ausschließlich zur Wiedergewinnung der Transparenz einsetzte. Um die Kombination der Mittel und die Arbeitsaufteilung genau zu verstehen, ist detailliertes Wissen über Zusammenhänge einzelner Versuchen und Gemälde nötig, die begleitend zur neuen Benennung angesprochen werden.

Details über seine Versuche und das Verfahren, eng verwoben mit der in den Jahren 1863 bis 1869 öffentlich geäußerten Kritik sowie eigene Erfahrungen und Reflexionen veröffentlichte Pettenkofer 1870 in einer Broschüre *Über Ölfarbe*<sup>33</sup>. Diese Schrift ist ein außerordentliches Dokument über die zeitgenössische Auseinandersetzung mit ausschließlich dieser einen Restaurierungsmaßnahme. Die große Nachfrage nach *Über Ölfarbe* führte zu einem gebundenen Nachdruck 1872 und einer posthumen, kaum veränderten zweiten Auflage 1902 als schmales Buch. Die Schrift enthält als Beilage A den positiven „Schlussbericht der königlichen Commission zur Ueberwachung der Gemälde-Restauration über das Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren“<sup>34</sup> und Pettenkofers persönliche „Kurze Angaben [...]“ über die 1865 ausgestellten 30 Regenerierungen<sup>35</sup>. Auf diese Weise bildet *Über Ölfarbe* eine zentrale Grundlage für diese Dissertation. Übersetzungen dieser Schrift in niederländische<sup>36</sup> und italienische<sup>37</sup> Sprache machen die grenzüberschreitende Rezeption des Verfahrens anschaulich, darauf einzugehen würde den Rahmen der Dissertation überschreiten.

Das Regenerationsverfahren wurde 1864 nach Erprobung durch Sir Charles Lock Eastlake (1793-1865) in London patentiert, europaweit nachgeahmt und in unterschiedlichsten Modifikation durch Dritte bis Ende des 20. Jahrhunderts angewendet. Einen Einblick in diverse alternative Regeneriersubstanzen, inklusive der alternativen Lösemittel im britischen Patent, bietet ein Exkurs im zweiten Kapitel.

---

<sup>33</sup> PETTENKOFER 1870, 1872 und 1902.

<sup>34</sup> PETTENKOFER 1870, S. 91-99.

<sup>35</sup> Ebd., S. 99-104; Die Angaben 1870 entsprechen weitestgehend dem Wortlaut aus dem Jahr 1864, vgl. BSB, Handschriftenabteilung Pettenkoferiana I.5.11 datiert Februar 1865.

<sup>36</sup> HOPMAN 1871.

<sup>37</sup> VALENTINIS 1874 und 1891.

Im Rahmen der durchgeführten überregionalen Recherche in verschiedenen Städten konnten im Kontext von Regenerierungen 140 Gemälde ausfindig gemacht werden, von denen 40 auf charakteristische Schadensphänomene hin untersucht wurden (s. Schadenskatalog). Von 29 ausgewählten Gemälden liegt der Katalog mit detaillierten Angaben zum einzelnen Gemälde inklusive Analyseergebnissen im Anhang bereit.

## 1.2 Gutachten über Ursachen und Art der Trübungen

In Hinblick auf die aktuelle Diagnose regenerierter Gemälde interessiert der Vorzustand, in dem die Wissenschaftler Pettenkofer und Radlkofer trübe Gemälde vorfanden. Von Radlkofer kennen wir ausschließlich seine Aussagen aus dem Gutachten, von Pettenkofer zusätzliche Archivalien, seine Publikationen und Sekundärliteratur.<sup>38</sup>

Für die Vorschädigung prägend war vor allem das damals herrschende Raumklima, aber auch „ungeschickte“<sup>39</sup> Restaurierungsversuche. Malerrestauratoren hatten vor 1863 bereits echten und falschen<sup>40</sup> Schimmel unterschieden, der mikrobiologische Befall als Nachwirkung zu feuchter, kalter Standorte war traditionell allgemein geläufig. Die Erkenntnis der thermodynamischen Zusammenhänge, insbesondere die Abhängigkeiten der Temperatur / Heizung und Lüftung, lagen noch in den Anfängen, Probleme mit der Dampfheizung im Neubau der Pinakothek wurden diskutiert und die Heizung schließlich abgestellt<sup>41</sup>. Wie der nächste Abschnitt deutlich macht, kannte der angestellte Restaurator Ignatz Frey <sup>42</sup> sen. (1827-1889) bei seiner Tätigkeit „früher“<sup>43</sup> in Schleißheim eine bemerkenswerte Vorkehrung.

<sup>38</sup> SCHMITT 1990 (a); vgl. Literaturliste.

<sup>39</sup> Bericht über Pechts kritische Anmerkungen zur Restaurierung von einem Rubensgemälde, in: Nr. 54, Samstag, 30.1.1864 (Abendblatt), Teil II. Die Restaurationen und die Kommission.

<sup>40</sup> SCHMITT 1990 (a), S. 32 mit Verweis auf PRANGE 1838, S. 485.

<sup>41</sup> FISCHER 1898, S. 112 zitiert nach EIBL 2012; Die Anlage im Neubau war umgehend, von 1841 bis zum Einbau einer neuen Anlage mit Befeuchtung in den 1860er Jahren abgestellt. vgl. WAAGEN 1865, S. 90.

<sup>42</sup> BSGS, Personalakten Frey (sen.), Ignatz (Vater): Dienstzeiten ab 1833 beim Staatsministerium, genannt als Kunstmaler und Zeichenlehrer, 1847–1853 Central-Gemäldekonservator, 1879 gestorben; Sohn Frey (jun.), Anton (1827–1889) arbeitete ab 1868 als Filialgalerieconservator, 1853 als Restaurator, von 1868 bis 1880 als Gemäldegenerator.

<sup>43</sup> PETTENKOFER 1870, S. 19.

### 1.2.1 Klimatische Situation in den Kgl. Gemäldegalerien Schleißheim und München

Pettenkofers Auftrag für das Gutachten war eine klimatechnische Bewertung der Sammlungsräume im Neubau der Pinakothek<sup>44</sup> in München und im königlichen Landschloss Schleißheim, das als Filialgalerie genutzt wurde.

Restaurators Frey sen. hatte in Schleißheim regelmäßig zwischen November und April Bilder aus 10 Sälen in der Mitte einiger Räume zusammengestellt. Seitdem dies unterlassen wurde, kam es zu besonders starken Trübungen, die Gemälde waren „hie und da förmlich mit Eiskrusten bedeckt“<sup>45</sup>. Pecht hatte diese Missstände 1861 publiziert:

„eine sehr große Anzahl von Bildern, [...] besonders in der Schleißheimer Galerie waren ganze Säle [betroffen...]; aber auch in der Pinakothek litten hunderte mehr oder weniger an dem genannten Uebel.“<sup>46</sup>



Abb.1\_2 Schloss Schleißheim von der Gartenseite her gesehen [A. Bunz, München ©]

Ein Teil der Gemälde im ungeheizten Barockschloss Schließheim hing „in einigen Kabinetten des Souterrain“, auch in der Pinakothek herrschte „Grabeskälte“<sup>47</sup>. Fenster und Türen waren sehr groß und schlossen nicht mehr dicht, Lüften im Frühjahr förderte Kondenswasserbildung an kalten Innenflächen.<sup>48</sup>

<sup>44</sup> Neubau 1838 durch den Architekten Klenze, seit Eröffnung der Neuen Pinakothek 1853 wurde der Klenzebau als Alte Pinakothek bezeichnet.

<sup>45</sup> SCHMITT 1990 (a), S. 37; vgl. PETTENKOFER 1870, S. 19.

<sup>46</sup> PECHT 1864 (a); vgl. PECHT 1861(a - c) und PECHT 1863 (a - c).

<sup>47</sup> KUHN 1864, S. 22, gilt für beide Zitate.

<sup>48</sup> PETTENKOFER 1870, S. 41.

Es ist für die Gestalt der Schäden wichtig festzuhalten, dass mehrjährig Feuchtigkeit und Kälte in beiden Sammlungen eingewirkt hatten.

Später fasste Pettenkofer zusammen:

„selbst [...] in der Pinakothek [...] Gemälde gesehen, über welche das Wasser geradezu herunter lief, [...] wenn nun dieses Wasser wieder verdunstet, so erzielt das eine gewisse Molekularveränderung in diesen Firnissen und sie verlieren allmählig mehr oder weniger ihren Zusammenhang.“<sup>49</sup>

Der Hinweis des Restaurators Frey sen. auf unterlassene Prophylaxe sowie vergleichende eigene Beobachtungen in beiden Sammlungen führten Pettenkofer dazu, die Stärke der Trübung relativ zur Raumsituation und -schale auszuwerten: in der Pinakothek waren Gemälde in nach Norden gelegenen Kabinetten am stärksten getrübt, in Schleißheim bewirkte die Vertäfelung größere Unterschiede als die Lage der Räume.<sup>50</sup> Pettenkofer hob positiv hervor, dass die in einigen Räumen vorhandene Wandisolierung, Holzleisten an der Rückseite von Leinwandgemälden und reduzierte Beleuchtung sichtbar weniger (Alterungs-)Spuren bewirkten. Wechselnde relative Feuchte erfasste er klar als Hauptursache und die Wechselwirkung mit der Gemäldesubstanz als bestimmenden Faktor: „Die Zeit wirkt auf die Ölgemälde schneller oder langsamer, je nach [deren] hygroskopischen Eigenschaften [...] und grösserem oder geringerem Wechsel in der Temperatur und im Feuchtigkeitsgehalte der Luft der Räume, in welchem die Gemälde aufbewahrt werden.“<sup>51</sup>

#### 1.2.1.1 *Untersuchung und Beschreibung*

In ihren Gutachten, verfasst im Juni 1863, beschrieben Radlkofer und Pettenkofer die Gestalt und das Verhalten der Trübungen genau und einhellig, bei ihren Schlussfolgerungen nahmen sie interessanterweise unterschiedliche Standpunkte ein. Daher werden ihre Beobachtungen getrennt betrachtet, die für diese Dissertation wesentlichen morphologischen Merkmale wörtlich wiedergegeben und ausführlich ausgewertet. Beide Gutachter hatten den angetroffenen Zustand von denselben vier Gemälden des 17. Jh.s zu diagnostizieren. Am 10. Juli notierte die Kommission, dass mehr, und zwar „9 Gemälde und die Gallerie inspiziert“<sup>52</sup> worden waren.

Vier Gemälde stammten aus Schleißheim:

<sup>49</sup> PETTENKOFER 1887, S. 3.

<sup>50</sup> PETTENKOFER 1870, S. 19, s. a. 18, 32-33.

<sup>51</sup> BSB Pettenkoferiana I.5.34. Beide Gutachten sind im Wortlaut publiziert, s. SCHMITT 1990 (a), S. 62-66.

<sup>52</sup> GHA, MK 14259.

- SCHLICHTEN, *Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160, [Kat.-]No. 75, auf Eisenblech<sup>53</sup>;
- VELDE, *Landschaft*, Inv.-Nr. 2729<sup>54</sup> [Kat.-]No. 472, auf Fichtenholz;
- NICKELEN, *Felsengarten*, Inv.-Nr. 2726<sup>55</sup>, auf Leinwand;
- NICKELEN, *Landschaft*, Inv.-Nr. 2727<sup>56</sup>, auf Leinwand;

16 Tage verspätet, am 26.6.1863 bewertete Pettenkofer in seinem Gutachten die fünf zusätzlichen Gemälde, drei Gemälde des 17. Jh.s aus der Pinakothek in München und zwei Gemälde aus Privatbesitz:

- BORCH, *Brief*, Inv.-Nr.206, [Kat.-]No. 470, auf Eichenholz;
- ADAM (Benno), *Pinscherkopf* aus dem Jahr 1858, Privatbesitz;
- ROMBERG (Hanno), *Alchimist* aus dem Jahr 1844, Privatbesitz;
- LORRAIN, *Seehafen*<sup>57</sup>, Inv.-Nr. 381 [Kat.-]No. 399<sup>58</sup>, auf Leinwand;
- LORRAIN, *Verstoßung*<sup>59</sup>, Inv.-Nr.694, [Kat.-]No. 407, auf Leinwand;

Der häufigen Verweise wegen werden für die Gemälde hier und künftig Bezeichnungen verwendet, die den Titel zum Schlagwort verkürzen. Die Titel und die Zuschreibungen wandelten sich im Laufe der Katalogeditionen, die vollständigen aktuellen Titel finden sich im Katalog der untersuchten Gemälde.<sup>60</sup>

Radlkofer Gutachten fokussierte und bewertete gemäß seiner Profession vorrangig einen mikrobiologischen Befall, den er nur an den Leinwandgemälden, nicht an den Gemälden auf Holz und Eisenblech erkannte. Neun Tage früher als Pettenkofer beschrieb Radlkofer zunächst präzise die Charakteristika Farbton, Oberflächenstruktur, Auftreten und Lage und prüfte das Verhalten gegenüber Flüssigkeiten. An einem Gemälde, das 1988 untersucht und für die Dissertation auch analysiert wurde, und zwar SCHLICHTEN *Lautenspielerin* Inv.-Nr. 2160 auf Eisenblech, hielt Radlkofer fest:

---

<sup>53</sup> Es wird darauf hingewiesen, dass Radlkofer in seinem Gutachten dieses Gemälde versehentlich als auf Holz gemalt vermerkte.

<sup>54</sup> Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Inventar 1988: Nr. 215.

<sup>55</sup> Angabe ohne [Kat.-] No., im Inventar 1905 als Nr. 3215 ausgewiesen, 1988 Alte Pinakothek Depot.

<sup>56</sup> Angabe ohne [Kat.-] No.

<sup>57</sup> Die Titel beider Gemälde von Lorrain hat 1863 ausschließlich Kuhn genannt und beide als „Morgen“ bezeichnet. Daher werden die Schlagworte aus dem eindeutigen heutigen Titel entnommen: Titel nach Bestandskatalog Bayerische Staatsgemäldesammlungen 1986, S. 302: *Ein Seehafen bei aufgehender Sonne*. <https://www.sammlung.pinakothek.de> abgerufen am 20.08.2018.

<sup>58</sup> KUHN 1864, S. 25; vgl. PETTENKOFER 1864 (a) mit Bezug auf PECHT und PETTENKOFER 1870, S. 53.

<sup>59</sup> Titel nach Bestandskatalog Bayerische Staatsgemäldesammlungen 1986, S. 300: *Die Verstoßung der Hagar*. <https://www.sammlung.pinakothek.de> abgerufen am 20.08.2018.

<sup>60</sup> Für untersuchte Gemälde finden sich die vollständigen Angaben im Katalog, s. Anhang 7.1.1. Belege zu nicht untersuchten Gemälden werden einzeln angemerkt.

„vorzugsweise in dem Umfange der Figur und gegen diese ziemlich scharf abgegrenzt, sowie an den Rändern eines Vorhanges weiße und gelblichweiße Flecken mit matter, nicht glänzender Oberfläche [...]. An einzelnen dieser Flecken in der Mitte rissigen Firniß gleich gelbe Schuppen aufgelagert und ringsum gelbliche und bläuliche Farbtöne ähnlich wie auf angelaufenem Stahle. [...],Newton'sche Farbenringe' bezeichnet [...] hervorgerufen [...] durch dünne Lage des von seiner Unterlage abgehobenen Firnißes [...] wie [...] dünne Oxydlagen. An den meisten Flecken ist eine Trennung des Firnisses von der Unterlage nicht bemerkbar.“<sup>61</sup>

Am Bildträger aus Metall gab es am Firnis kaum Delamination, vereinzelt das Phänomen Irisieren. Radlkofer folgte am selben Gemälde einen Bezug zur Farbschicht:

„Daß solche Flecken hauptsächlich an den dunkleren, stärker untermalten, als Schatten wirkenden Stellen (wie hier an den Contouren der Hauptfigur des Bildes) auftreten, deuten darauf hin, dass der Firnis zu verschiedene Farben sich ungleich verhält, und zwar zunächst wohl mit Rücksicht auf seine Adhäsion.“<sup>62</sup>

Der Hinweis entspricht nicht dem Fachgebiet eines Biologen und lässt einen Dialog mit einem Restaurator annehmen.

An dem Gemälde von VELDE, *Landschaft*, Inv.-Nr. 215 auf Fichtenholz stellte Radlkofer eine andere Verteilung fest:

„... über dunkle u. helle Stellen verteilt, [liegen] weißgelbe Flecken ohne scharfe Grenzen [teilweise delaminiert] besonders in der Höhe der zahlreichen Sprünge welche den Firniß allwärts durchsetzen.“<sup>63</sup>

Zu dem dritten und vierten Gemälde von NICKELN, *Felsengarten* Inv.-Nr. 2726 sowie *Landschaft*, Inv.-Nr. 2727, beide auf Leinwand, fuhr Radlkofer fort:

„Auf der ganzen Oberfläche mit Ausnahme des Himmels theils gelblich, theils weißgraue Flecken. Die gelblichen sind scharf umgrenzt, [...] als ob eine dünne Lage trockenen Leimes auf dem Bilde läge. [...] hier hat sich [...] der ziemlich dick aufgetragene, gelbliche Firnis von seiner Unterlage abgehoben u. zwischen ihm und der Unterlage ... ist ... Luft eingedrungen. Der Firniß hat sich förmlich abgeschuppt, ohne aber abgefallen zu sein: zugleich hat derselbe an diesen Stellen zahlreiche Risse.“<sup>64</sup>

Mit Unterlage ist hier die Farbschicht gemeint. Am Leinwandgemälde *Felsengarten* differenzierte Radlkofer zusätzlich einen Zusammenhang von Verteilung und Farbigkeit der Flecken:

„Die weißgrauen ... waren ... weniger scharf abgegrenzt [wie verschimmelte Tapete. Verglichen mit gelblichen Stellen] ... ist ... die Ablösung des Firnisses hier weniger vollständig.“<sup>65</sup>

<sup>61</sup> Gutachten Radlkofer in: SCHMITT 1990 (a), S. 62.

<sup>62</sup> Ebd.

<sup>63</sup> Ebd.

<sup>64</sup> Ebd., S. 63.

<sup>65</sup> Gutachten Radlkofer in: SCHMITT 1990 (a), S. 63.

Der Biologe charakterisierte Art und Verteilung der Trübung und erwähnte zum Vergleich das Irisieren als Indiz. Das Phänomen Newton'sche Farbenringe tritt an Schichtsilikaten, wie Glimmer<sup>66</sup>, von Natur aus auf. Schichten waren demnach in Lagen aufgetrennt, 30- bis 50-mal dünner als eine durchschnittliche Firnislage von 10 µm. Sehr bemerkenswert ist die Differenzierung des Biologen: Er erkannte die Morphologie der getrübbten Firnisse als Versprödung und eine von der Konzentration der Risse und dem Bildträger abhängige Richtung der Filmunterbrechungen. Horizontale Schichtentrennung war auf Leinwandgemälde und Stellen konzentrierter Rissbildung sowie die Mitte von Flecken beschränkt. Schichtentrennung von Firnis und Farblagen traten seiner Beobachtung nach an den Bildträgern Holz und Metall nur vereinzelt auf. Radlkofer konstatierte, dass die Verteilung der Trübungen vom Zustand der Firnisse abhängig war, bewertete diese Beobachtung an nur wenigen Stücken mit Bedacht nicht.

An zwei Gemälden prüfte der Biologe die Eigenschaften der getrübbten Firnisse durch einfache Tests. An der Eisenblechtafel *Lautenspielerin* waren dies die Reaktion auf Wasser und Alkohol:

„Vorzugsmäßige Schuld ... scheint eine wiederholte Benetzung mit Wasser zu tragen ... Nach wiederholtem Auftropfen und] jedesmaligem Abtrocknen [... provozierte] allmählich einen weißen Fleck. ... Wenn durch Auftropfen von Alkohol der Firnis allmählich gelöst wird ... verschwinden ... beiderlei Flecken, [irisierend] farbige und weisse ... und es tritt die ursprüngliche Farbe des Bildes in ziemlicher Klarheit wieder hervor. [Er trocknete] in Form einer glänzenden, durchsichtigen Schichte und die Stelle hat nun dauernd ihr normales, ursprüngliches Aussehen wieder gewonnen.“<sup>67</sup>

Der Biologe berichtete von dem Versuch, dass mit einer künstlichen Krepierung der Effekt Trübung nachvollzogen wurde und sich mit Firnisauflage beheben ließ. An der Holztafel NEER *Landschaft* Inv-Nr. 2092 erschienen „abgelöste Partien des Firnisses ... unter dem Mikroskop gelblich gefärbt.“<sup>68</sup> Am Leinwandbild *Felsengarten* differenzierte der Biologe Radlkofer minutiös den Schimmelbefall und erwog den Einfluss von Kleister auf die Richtung dessen Wachstums und Eindringvermögens in die Firnissschichtung. An diesem Gemälde verglich Radlkofer den Effekt von Alkohol und „etwas fettem Öl“<sup>69</sup>. Ein Tropfen Alkohol provozierte „innig haftende“ Adhäsion und „so ziemlich wieder“ Transparenz. Durch Kapillarwirkung drang aufgetropftes Öl:

„in dem Raum zwischen Firniß u. Oberfläche des Bildes ein, verdrängt daraus die Luft u. bewirkt so, dass der gelbliche Fleck verschwindet u. die Farbe des

<sup>66</sup> Z. B. Muskovit,  $KAl_2[Al Si_3 O_{10}] / [(OH,F)_2]$ , zählt zu den echten Glimmern (Schichtsilikaten). stefan@mineralienatlas.de, abgerufen 27.3.2016 (Stefan Schorn, Fritz-Arnold-Str. 7, 85614 Kirchseeon); vgl. WÜLFERT 1999, S. 223.

<sup>67</sup> Gutachten Radlkofer in: SCHMITT 1990 (a), S. 62.

<sup>68</sup> Ebd.

<sup>69</sup> Ebd., S. 63.

Bildes wieder deutlich hervortritt. Dabei bleibt aber die Oberfläche matt, da das Öl sich nicht zugleich über, sondern unter dem Firnis ausbreitet. Noch gründlicher entfernt den gelben Fleck ein Tropfen Alkohol, welcher nicht nur die Luft unter dem Firniß vertreibt, sondern den Firniß selbst verflüssigt u. ihn beim Verdunsten als glänzende, auf der Farbe wieder innig haftende zurück lässt.“<sup>70</sup>

Die weißgrauen Flecken waren „weniger scharf eingegrenzt ... die Ablösung des Firnisses [war] hier“ geringer, dafür der mikrobiologische Befall stärker. Nach Firnisablösen mit Alkohol „blieb auf der Oberfläche der Farbe“ grauer pulveriger „Beflug“ zurück. Die Grundierung war dreilagig, grau zwischen zwei roten Lagen. „Unter dem Farbgrund fand sich über der Leinwand noch ein Lage von Kleister“, nachgewiesen durch Jodanfärbung, beidseitig befallen, das Leinengewebe rückwärtig stark befallen. Radlkofer nahm an, dass sich der Befall an feuchtem Standort von hinten, „zwischen den Farbrissen vordringend über die Oberfläche des Bildes ... verbreitet hat“ und unzureichend entfernt „unter einer neuen Firnislage begraben“ läge. Nur an vorhandenen Schadstellen im Firnis konzentriert, beeinträchtigte er die Farben. Eine mikroskopische Untersuchung weiterer Gemälde war „unzulässig“, im Unterschied zu Pettenkofer befand Radlkofer sie aber für die Bewertung jedes weiteren Gemäldes erforderlich.<sup>71</sup>

Aus restauratorischer Sicht ist interessant, dass der Biologe am selben Bild Tests mit einer polaren und einer unpolaren Flüssigkeit unternahm. Die unpolare Flüssigkeit, ein nicht spezifiziertes fettes Öl, schuf am Leinwandbild Transparenz, blieb aber matt. Auf dem Metallbildträger genügte dafür flüssiger Alkohol. In allen vier Fällen war die Transparenz<sup>72</sup> mit gängigen Mitteln herstellbar. Dies weist auf vorhandene, gut lösliche Firnisse in ausreichender Menge, zumindest bei Neer nachweislich gealtert. Auch wenn die optische Störung nicht darauf beruhte, wies Radlkofer bei seiner präzisen mikroskopischen Voruntersuchung an den beiden Leinwandbildern Kleister als Nährboden des mikrobiologischen Befalls nach und lokalisierte ihn ausschließlich zwischen Gewebe und Farbgrund. Da die Rückseiten auch und stark befallen waren, ist anzunehmen, dass der Kleister dort teilweise abgebaut vorlag und in die Gemäldestruktur eingedrungen erhalten blieb. Welchen ursächlichen Anteil mikrobiologischer Befall an der Malschichtschädigung hat, ist in dieser Dissertation nicht verfolgt worden. Die interessante Frage ist, ob mikrobieller Befall an bestehenden Hohlräumen entlangwächst oder ob er, anders als Radlkofer folgerte, doch Trübung provozierte, indem er fein verzweigte Hohlräume schuf. Ein solches

<sup>70</sup> Ebd.

<sup>71</sup> Ebd., alle Zitate in diesem Absatz stammen aus dieser Textstelle.

<sup>72</sup> An NEER *Kanallandschaft*, Inv.-Nr. 2092 und SCHLICHTEN *Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160, beide auf starrem Bildträger, vollständig, an NICKELN *Felsenlandschaft*, Inv.-Nr. 2727 mit Alkohol ebenfalls, mit Öl ohne Glanz, s. Gutachten in SCHMITT 1990 (a), S.62.

definiert enges Wegesystem müsste wie ein Filter wirken, alle Substanzen, relative Luftfeuchtigkeit mit atmosphärischen Schadstoffen, Firnisse, Imprägnierungen, Lösemittel und originale mobilisierte Anteile würden in ihren Bewegungen nach Partikelgröße reguliert. Pettenkofer bestätigte in seinem Gutachten den Einfluss des Bildträgers. Anders als Radlkofer erschienen ihm, besonders an Bildern aus Schleißheim,<sup>73</sup> Gemälde auf Metall-Bildträger am stärksten durch Feuchtigkeitseinfluss getrübt, danach solche auf Holz und Leinwandgemälde am geringsten. Diese Rangfolge und ein Schutz vor Trübung im Zierrahmenfalz erklärte er sich plausibel aufgrund der unterschiedlich hohen Wärmeleitfähigkeit. Aus beiden Gutachten lassen sich der Eigenschaften von Trübungen aufgliedern. So wird deutlich, wie genau die knapp gehaltenen Notizen imstande waren, den Vorzustand zu erfassen. Was beim ersten Lesen als rein sprachliche Variation wirkte, erwies sich nach detailliertem Abgleich<sup>74</sup> als bemerkenswerte Differenzierung, welche die Morphologie der Trübungen und den Grad der Schädigung sehr nuanciert charakterisierten. Die Farbigkeit der Trübungen bezeichnete Radlkofer grau, gelblich weiß und weißgrau. Pettenkofer differenzierte die Trübung: „ohne Klarheit“<sup>75</sup>, „wenn auch trüb, aber doch noch durchscheinend. und sich glatt anfühlt“<sup>76</sup>, „getrübt“<sup>77</sup>, „sehr trüb“<sup>78</sup>, „trübe Stellen“<sup>79</sup>, „gleichmäßig trüb“<sup>80</sup>, „in zahllose Stücke zersprungen“<sup>81</sup>, „sehr trüb mit großen, tropfenartigen, weissgrauen Flecken [...] durchzogen“<sup>82</sup>, „mit grauen Streifen und Flecken wesentlich in horizontaler Richtung durchzogen“<sup>83</sup>, „sehr trüb, voll Flecken, Querstreifen und Risse, mit einzelnen weissen Tropfen im undurchsichtigen Firnisse“<sup>84</sup>, „mit weißen Tupfen überdeckt“<sup>85</sup>, „unkenntlich“<sup>86</sup>, „bis zur Unkenntlichkeit“<sup>87</sup>, „grau und unkenntlich“<sup>88</sup>, „unklar und theilweise unkenntlich“<sup>89</sup>,

<sup>73</sup> PETTENKOFER 1863 (a) in SCHMITT 1990 (a), S. 64.

<sup>74</sup> Der Wortlaut aus Pettenkofers Gutachten und der Beilage A wurde mit den originalen Notizen verglichen (Pettenkoferiana I.5.2-40, vgl. SCHMITT 1990(a), S. 70, Anm. 108 und SCHMITT 1988 (Anhang).

<sup>75</sup> [Kat.-] „No. 735. HUYSMANN“, ebd., S. 101.

<sup>76</sup> BORCH, *Der verweigerte Brief*, Inv.-Nr. 206, ebd., S. 65

<sup>77</sup> WOUWERMAN, *Pferdestall* Inv.-Nr. 1035, Cat.-No. 403, PETTENKOFER 1870, S.100

<sup>78</sup> Zwei Gemälde von DOU, [Kat.-] „No.394. DOW“ und 401, ebd., S. 100.

<sup>79</sup> [Kat.-] „No. 740. BROUWER, Adriaen, ebd., S. 102.

<sup>80</sup> [Kat.-] „No. 851. DIEPRAM, Dez. 1863 in: P I.5.2 am 28. Dez.1863.

<sup>81</sup> [Kat.-] „No. 697. GEEL, ebd., S. 101.

<sup>82</sup> [Kat.-] „No. 768. GELDERN, Arnold van“, ebd., S. 102.

<sup>83</sup> [Kat.-] „No. 788. OSTADE“, ebd., S. 100.

<sup>84</sup> [Kat.-] „No. 851. DIEPRAM“, PETTENKOFER 1870, S. 103.

<sup>85</sup> [Kat.-] „No. 670. OSTADE“, ebd., S. 103.

<sup>86</sup> [Kat.-] „No. 766 REMBRANDT, P.“, ebd., S. 102; heute CUYP zugeschrieben.

<sup>87</sup> SCHLICHTEN *Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160, ebd., S. 65.

<sup>88</sup> [Kat.-] „No. 796. GEELEN“, ebd., S. 101.

<sup>89</sup> [Kat.-] „No. 854. WETT“, ebd., S. 104.

„in vielen Theilen ganz unkenntlich“<sup>90</sup>, „nur mehr theilweise sichtbar“<sup>91</sup>, „verkommen“<sup>92</sup>. Gelegentlich nutzte Pettenkofer zusätzlich Analogien: „grosse weisse, wie Kalk aussehende Flecken“<sup>93</sup>, „erinnert an eine graue, schrundige Haut“<sup>94</sup>, „erschien [...] mit grauem Grase bedeckt“<sup>95</sup>, „sah verwaschen aus“<sup>96</sup>, „einige schimmelige Stellen“<sup>97</sup>. Die Verteilung wurde von beiden überwiegend als partielles Auftreten beschrieben. Hervorgehoben wurde an den Formen „Tupfen“, „Flecken, groß, tropfenartig“, „Streifen und Flecken“ eine Orientierung: flächig oder gerichtet, z. B. „das ganze Bild [...] in horizontaler Richtung“ oder Ortsangaben „wie an dunklen Schatten“ bzw. „Personen“<sup>98</sup>. „Bäume unkenntlich“<sup>99</sup>, „namentlich im Hintergrunde“<sup>100</sup>, „alle Schattenparthien“<sup>101</sup>, „das blaue Gewand“<sup>102</sup>. Differenziert wurde auch die Art der Filmunterbrechung: „zahlreichen Sprüngen“<sup>103</sup>, „kein halber Quadratzoll ohne Sprünge oder Furchen“<sup>104</sup>. Der Begriff Furche wird bei der Terminologie von Regenerierschäden aufgegriffen. Vereinzelt charakterisierten sie die Trübung auch durch ihr Verhalten: „weder mit Wasser noch mit Terpentinöl benetzbar“. Anders als Radlkofer ging Pettenkofer auf fettes Öl als kompetentes Benetzungsmittel aufgrund der schlechten Löslichkeit angetrockneter Ölfilme nicht ein. Außerhalb des Gutachtens hat Pettenkofer seine Diagnose erweitert. In Fortsetzung jener ersten Versuche folgerte er im Oktober 1863, dass

„auch sehr arg aussehende Veränderungen an der Oberfläche der Bilder nicht chemische Substanzveränderungen, sondern wesentlich nur physikalische [...] sind [...]. Diese Zusammenhangstrennung, welche nur bei mikroskopischer Beobachtung als feine Risse und Blasen bemerkbar ist, beginnt vorwiegend im Firnisse und schreitet allmählig durch die Firnissschichten bis zum Grunde.“<sup>105</sup>

Hierzu ist ein Rückblick angebracht. Neben der negierenden Definition „falscher Schimmel“ benutzte man in der Hochphase der Debatte 1863/64 die weitere

<sup>90</sup> [Kat.-]„No. 777. CYLENBURG“, ebd., S. 103.

<sup>91</sup> [Kat.-]„No. 713. PÖLEMBURG“, ebd., S. 101.

<sup>92</sup> [Kat.-]„No. 689. HUYSMANN“, ebd., S. 100.

<sup>93</sup> [Kat.-]„No. 845. SCHALKEN“, ebd., S. 103.

<sup>94</sup> Siehe Anm.37.

<sup>95</sup> [Kat.-]„No. 735. HUYSMANN“, ebd., S. 101.

<sup>96</sup> [Kat.-]„No. 749. BROWER“, ebd. S. 102.

<sup>97</sup> [Kat.-]„No. 764. MIROU“, ebd., S. 102.

<sup>98</sup> [Kat.-]„No. 401. DOU“, ebd., S. 100 und [Kat.-]„No. 394. DOU“, P I.5.2 Dez. 1863.

<sup>99</sup> [Kat.-]„No. 771. KAMPHYZEN“, ebd., S. 102; vgl. Grasfläche in Anm. 49.

<sup>100</sup> Ebd.

<sup>101</sup> [Kat.-]„No. 852. REMBRANDT, Ein Knecht mit seinem Pferde“, ebd. S. 103, 104; heute CUYP zugeschrieben.

<sup>102</sup> [Kat.-]„No. 41. MALBODIUS“, ebd., S. 99.

<sup>103</sup> [Kat.-]„No. 768. GELDERN, Arnold van“, ebd., S. 102.

<sup>104</sup> [Kat.-]„No. 852. REMBRANDT, Ein Knecht mit seinem Pferde“ ebd., S. 103, 104.

<sup>105</sup> KUHN 1864, S. 12-20, vgl. PETTENKOFER, 1870, S. 25.

allgemeine Bezeichnung „sogenannten Schimmels“<sup>106</sup>. Zur näheren Beschreibung hatten zuvor Jahn und Welsch Trübungen mit „Schnee“<sup>107</sup> also mit meteorologischen Phänomenen oder Lebensmitteln verglichen.

Für die Auswertung der Zustände an regenerierten Gemälden liefern uns die Analogien bereits interessante Anhaltspunkte, da man heute die kleinen Dimensionen genau kennt, welche den jeweiligen optischen Charakter der Trübung dieser Stoffe verursachen und sich im Querschliffpräparat unter dem Mikroskop in ihren Größenordnungen messen lassen.

Zusammenfassend ergibt sich aus den beiden Gutachten eine erstaunlich detailgenaue Analyse des Vorzustandes: Mit diesen Schriftstücken aus dem Jahr 1863 ist belegt, dass die Vertreter der beiden Disziplinen einhellig die Gestalt beschrieben. Sie erkannten den Einfluss vom Bildträger, vom Vor-Zustand der Malschicht, sie ordneten Ursachen zu und trafen divergierende Auswertungen. Festgehalten wird, dass an den vier für die Untersuchung vorgesehenen „werthlosen Bildern der Schleißheimer Gallerie“<sup>108</sup>, die Radlkofer auswertete, Firnis wieder hinreichend Transparenz schuf und er daher nicht erklären kann, inwiefern Restauratoren diese Trübungen nicht erfolgreich behandeln konnten.

Ausschließlich Pettenkofer hat sich mit der für den Praktiker relevanten Problematik an den zusätzlichen fünf Gemälden eingehender befasst und weitere Versuche unternommen. Auch wenn unklar bleibt, wer innerhalb der Untersuchung welchen Beitrag leistete, deutet der stellenweise gleiche Wortlaut auf einen intensiven Dialog: Wir können annehmen, dass die Gutachter die Untersuchung an vier Gemälden gemeinsam durchführten und sie die Idee, den Schaden nachzustellen, gemeinsam entwickelt haben.

Frey sen. und Pettenkofer haben sich offenbar von Beginn an ausgetauscht, so kann man folgern, dass Restaurator Frey auf die „kostbaren“<sup>109</sup> Gemälde in der Pinakothek hinwies, er muss gewusst haben, dass an diesen die resistenten Trübungen in Farben und Ölfirnissen vorlagen. In Hinblick auf das Scheitern der Restauratoren ist festzuhalten, dass die Gutachter im Unterschied zu den Restauratoren die erforderliche, starke Vergrößerung nutzen konnten.

Trübungen in den Farblagen hatte Pettenkofer im Gutachten noch als Merkwürdigkeit wahrgenommen. Der nächste Abschnitt wird zeigen, dass er im Herbst deren Behandlung mit zu seiner Aufgabe zählte.

<sup>106</sup> Vgl. PECHT 1863 (a), Anfang September: „an dem sogenannten Schimmel litt [...] unter der weißen Decke“.

<sup>107</sup> WELSCH 1834, S. 90 und JAHN 1803, S. 57.

<sup>108</sup> Ebd. S. 22.

<sup>109</sup> Ebd. S. 55, namentlich das Gemälde von BORCH.

### 1.3 Pettenkofers Aussagen zum Verfahren

Aus den Diagnosen beider Gutachter und Pettenkofers zusätzlichen Angaben werden Konzeption und Vorgehen herausgearbeitet, besonders galt es, die einzelnen Maßnahmen zur Rückgewinnung der Transparenz klarzustellen. Pettenkofers Labortests werden als Versuche bezeichnet. Zur Unterscheidung werden die von der Verfasserin durchgeführten Testreihen in Kapitel 3 als Experimente bezeichnet.

Verfahrensweisen, die Pettenkofer selbst ersann oder erweiternd unter seinem Verfahren vereinnahmte, werden künftig als Versionen gekennzeichnet. Der Eindeutigkeit halber und in Hinblick auf nachvollziehende Experimente müssen sie neu benannt werden. Zahlreiche Angaben Pettenkofers stammen vorwiegend aus seinem Gutachten und *Über Ölfarbe 1870*. Da diese Schrift eine rückblickende Erörterung und vorrangig seine persönliche Stellungnahme ist, können allein daraus Entwicklungen nicht immer sicher chronologisch und kausal zugeordnet werden. Ergänzend werden Pettenkofers Standpunkte neu aus weiteren Quellen herangezogen.<sup>110</sup> Die dichte historische Verflechtung bis ins europäische Ausland und die Chronologie von Kritik und Pettenkofers Reaktionen in den sieben Jahren 1863 bis 1870 sind Stoff für eine separate Darstellung und werden zugunsten systematischer Gesichtspunkte zurückgestellt.

#### 1.3.1 Pettenkofers Konzeption – Versuche und Folgerungen

Das Gutachten zeigt, dass erste Versuche an getrübbten Gemälden unternommen wurden, um die Entstehung von Trübungen besser kennenzulernen. In Juni 1863 hatte Pettenkofer bereits seine neue Methode konzipiert und dafür zusätzliche Versuche unternommen. Aus ihnen erwachsen erweiterte Zielsetzungen – ganz konkrete und nützliche weitere Einsatzarten, – die er im Gutachten 1863 noch „Standpunkte“ nannte. 1870, in *Über Ölfarbe*, hat er seine Versuche am Dummy und an Gemälden dargelegt und damit seine Folgerungen erläutert. Beides wird in geordneter Form nachvollzogen, dabei werden Versuche an Dummys und an Gemälden, seine Fehlschläge bis hin zu den umfassenden Erweiterungen als Konzeption aufgefasst und getrennt von den Maßnahmen, die er tatsächlich zur Wiedergewinnung der Transparenz entwickelte – diese werden im nächsten Abschnitt behandelt.

---

<sup>110</sup> PETTENKOFER 1870, S. 19, 99-104 und Pettenkofers Notizen, BSB, Handschriftenabteilung, Pettenkoferiana I.5.2 bis I.5.39.

### 1.3.1.1 Sechs Versuche am Dummy

Zur besseren Orientierung werden seine Versuche am Dummy in römischen Ziffern geordnet angeführt.<sup>111</sup> Als Versuchsmaterial setzte er Harz, Leinöl, Farben und Ölfirnis ein und nutzte als Wirkstoffe Wasser mit unterschiedlicher Temperatur sowie Weingeist, Ammoniak oder Schwefelverbindungen in der Dampfphase.

#### I Veränderung im Laufe der Zeit

Die Trocknung und Reaktion studierte er an drei Filmarten: unpigmentiertem Leinöl, extrahierte (Tuben-)Farben und chemisch vorbehandelter künstlich gealterter „Ölfirnisfläche“. Frisch getrocknete (Tuben-)Ölfarbe hat er mit „Aether und ätherischen Ölen“ extrahiert, es bildete sich eine trübe und „elastische kautschukähnliche Substanz [die] an der Luft spröde und hart“ wurde, die Ursache wäre ein Verlust ihres „physikalischen Zusammenhang[s]“.<sup>112</sup> Die Ursache der Trübung präziserte Pettenkofer an anderer Stelle als „molekular getrennt und daher fein porös“<sup>113</sup>. Molekularen Zusammenhang hat er ausdrücklich „nicht im Sinne des Chemikers oder Physikers“ verwendet und nach heutigem Verständnis als (Bindemittel) ohne Filmunterbrechung definiert.<sup>114</sup>

#### II Ursache der Trübung – Prüfung auf chemische Reaktion

1863 noch undetaillierte „weitere Versuche [zeigten, dass] das trübe Harz chemisch genau derselbe Körper ist, wie das klare“<sup>115</sup>. Daher schloss er chemische Veränderung aus und opponierte der gängigen Auffassung, dass „Farben (namentlich Oele) und die Firnisse mit der Zeit durch den Einfluss von Luft und Licht chemische Veränderungen erleiden und dadurch theils verflüchtigt, theils in undurchsichtige Körper verwandelt werden.“<sup>116</sup>

#### III Ursache der Trübung – Einwirkung von Wasser auf Firnisse

Wie im Gutachten erläuterte Pettenkofer 1870 das Phänomen der Trübung mit Analogien und unterschiedlichem Brechungsvermögen.<sup>117</sup> Den Effekt von Nass-Trocken-Zyklen auf beide Filmarten nannte er „Verlust der Cohäsion“<sup>118</sup>.

<sup>111</sup> Zählung der Verfasserin.

<sup>112</sup> PETTENKOFER 1870, S. 10.

<sup>113</sup> Ebd., S. 31.

<sup>114</sup> Ebd., S.10. Der Definition widmete er eine 14-zeilige Fußnote; seine Definition korrespondiert auffällig mit der Beschreibung des spannungsfreien Auftrocknens von Copaivabalsam: „ohne Cohäsionsverlust“, s. § 3.2.

<sup>115</sup> Ebd., S. 15; vgl. SCHMITT 1990(a).

<sup>116</sup> Ebd., S. 91.

<sup>117</sup> PETTENKOFER 1870, S. 16 und S. 108, (Aussagen von Pecht): „Nebel, Wolken, Schaum [oder] Milch“ vgl. KUHN 1864, S. 21: "Flächen vollständig mit abgestandenem Firnis und weißen Schichten überzogen"

Mit einem „nassen Schwamme“ hat er „Firnisse [...] auf Glas oder [...] werthlose Oelanstriche [erneut getrocknet und sah, dass] sich allmählig alle [...] trüben.“<sup>119</sup>

„Harzfirnisse [blieben] anfangs mit Wasser klar, [zunächst geht] das Trübwerden kaum sichtlich vorwärts, ab einem bestimmten Grad, macht es sehr rasche Fortschritte.“<sup>120</sup> Diesen Versuch wiederholte er und schilderte detailliert:

„In der letzten Zeit versuchte ich [...] auf blossem Mastix die Einwirkung von Wasser und von dessen Verdunstung, indem ich von Zeit zu Zeit mit einem Haarpinsel etwas destilliertes Wasser ausbreitete und an der Luft trocknen ließ. Nachdem dies binnen 2 Tagen etwa 20 mal wiederholt worden war, war das Mastixharz ganz undurchsichtig geworden [...] und ließ sich mit einem Pinsel als Pulver vom Glas abkehren.“<sup>121</sup>

Das Ergebnis dieses Versuches III nannte Pettenkofers Schüler Pfänner-Büttner zu Thal 1897 „Krepieren Lassen“<sup>122</sup>. Der Begriff Krepierung ist anschaulich und wird bis heute als Effekt von alternierenden Zyklen von Wasser/Feuchtigkeit und Trocknen verstanden und trifft auch ausreichend für Pettenkofers Beobachtungen zu. In diesem Sinne werden „krepirt“ und „kontrollierte Krepierung“ künftig verwendet.

Im Unterschied zum Harz beobachtete er an „Ölfirnis“:

„bleihaltige [wurden] sofort weiss und undurchsichtig, aber an der Luft [trocknen sie] anfangs immer wieder durchsichtig [...] zuletzt [...] bleibend trüb“. [Sie bildeten] einen kreideweissen, undurchsichtigen Fleck genau von der Ausdehnung des [aufgebrachten] Wassers. [...] Ein solcher Fleck lässt sich mit Oel oder Firnis (durch bloßes Austränken) nur mehr unvollständig zum Verschwinden bringen.“<sup>123</sup>

Die tatsächlich verwendete bleihaltige „Ölfirnisfläche“ hat er eigens präpariert (siehe Versuch VI) und nach dem Trocknen „wiederholt mit Wasser befeuchtet“.<sup>124</sup>

#### IV Bedampfung von Harzfirnis

Er goss etwas Weingeist in ein Reagenzglas, ließ ihn indirekt auf eine invers darüber gehaltene Malschicht einwirken und verfolgte drei Aspekte:

- Ausführlich schilderte er eine Erweichung und Quellung:

„die Luft im Rohre über dem Weingeist musste sich mit einer der Temperatur der Luft und der Tension des Alkoholdampfes entsprechenden Weingeistmenge sättigen und das Harz des Firnisse [...] aus dieser Weingeisthaltigen Luft einen bestimmten Theil absorbiren, und darin, wenn auch nicht sich auflösen, aber doch aufquellen, sodass diese Quellung [...] hinreichend sein würde, die molekularen Zwischenräume der getrennten Harztheilchen wieder aufzufüllen, und diese mit der darunter liegenden Oelfarbe [...] verbinden [...die Behandlung war] nach 2 Minuten“ erfolgreich, die zuvor künstlich getrübe „Farbe erschien...vollkommen klar ...sogar viel lebhafter, als

<sup>118</sup> Ebd., S. 10, vgl. S. 35: Öl „verlor nach längerer Zeit gleichfalls seine Cohäsion“.

<sup>119</sup> Ebd., S. 15.

<sup>120</sup> Ebd.

<sup>121</sup> PETTENKOFER 1870, S. 41. Laut seiner Schilderung 1870 von Versuch IV war dieser Film 1864 erstellt, also sechs Jahre alt.

<sup>122</sup> Pfänner-Büttner zu Thal entwickelte daraus eine alternative Maßnahme zur Firnisabnahme.

<sup>123</sup> PETTENKOFER 1870, S. 17, 18; vgl. ebd. S. 103 mit der Notiz „wie Kalk“ zu SCHALKEN Lautenspielerin, Kat.-No. 845 sowie den Abschnitt Diagnose und Benennung.

<sup>124</sup> Ebd., S. 17.

sie zuvor gewesen war [...die frisch regenerierte Stelle] fühlte sich anfangs etwas weich an, war aber nach einigen Minuten so hart, wie seine trübe Umgebung und blieb vollkommen klar.“<sup>125</sup>

- Zur Ermittlung von Menge und Dauer des Weingeistes in Harzpulver unternahm er einen Vorversuch. So konnte er „bestimmen, wie viel Alkohol die Harze [...] (Mastix und Dammar), bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (14 R. [17,5°C]) aus einer mit Weingeist gesättigten Luft zu condensieren vermöchten“<sup>126</sup>. Er streute Harzpulver auf ein Uhrglas und setzt dieses ohne Erwärmung verdunstendem Alkohol aus. Unter Abschluss einer luftdicht schließenden

„Glasglocke [...] nahm [das Harzpulver] allmähig die Consistenz eines dicken Firnisses an, der weiter keinen Weingeist mehr aus der Luft mehr zu condensieren vermochte. Nach zweimal 24 Stunden hatte das Harz 70 - 80 Procent seines Gewichts Alkohol aus der Luft der Glocke condensirt. [...]

Der Umstand ist wichtig, dass die Harze von selbst aufhören, Alkohol aus der Luft zu condensiren, wenn sie eine bestimmte Menge einmal aufgenommen haben, d. h. dass sie einen natürlichen Sättigungspunkt haben.

Damit fallen alle [...] Gefahren weg, die sonst ein Ueberschreiten der hinreichenden Dauer der Einwirkung mit sich bringen könnte.“<sup>127</sup>

Diese Versuchsanordnung hat Petra Demuth mit verschiedenen Alkoholen nachgestellt.<sup>128</sup>

- In seinem Gutachten war er von der Haltbarkeit einer Bedampfung noch überzeugt: nach Einwirkung des Verfahrens erneut künstlich gealtert, fand er „die Veränderung nicht mehr halb so groß, als das Erstmal [er folgerte, sein Verfahren sei] völlig reif für zur praktischen Anwendung.“<sup>129</sup> Pettenkofer datierte seinen oben genannten Versuch auf Uhrglas auf den 12.Okt.1864 und berichtete: „An der Luft verdunstete der absorbierte Alkohol rasch und

das [...] Mastixharz [...] blieb als harter, klarer Firnis zurück.

Er wurde nach einiger Zeit an der Luft rissig, und in einem auffallenden Grade, als ich ihn öfter anhauchte [...] beschlug [er] sich immer mit etwas Wasser.“<sup>130</sup>

1870 fuhr er fort:

„In letzter Zeit versuchte ich auf rissig gewordenen,

aber immer noch ziemlich klar gebliebenem blossen Mastix“<sup>131</sup> – dies wird der Film von 1864 gewesen sein.

Nach der Bedampfung traten am Harzfilm Risse auf, und die erzielte Transparenz ließ etwas nach – zwischen seinen Beobachtungen lagen ein und danach sechs Jahre, demnach trat Filmunterbrechung innerhalb eines Jahres auf, die Trübung erst später.

---

<sup>125</sup> PETTENKOFER 1870, S. 21.

<sup>126</sup> Ebd., S. 22.

<sup>127</sup> Ebd., S. 22, (Sättigungs-)Dampfdruck.

<sup>128</sup> DEMUTH 2000.

<sup>129</sup> SCHMITT 1990 (a), S. 66.

<sup>130</sup> PETTENKOFER 1870, S. 40.

<sup>131</sup> Ebd., S. 41.

## V Einwirkung von Copaivabalsam auf bedampftem Mastixpulver und dessen Resistenz gegen Wasser

1864 hat er den bedampften, ein Jahr alten rissigen Mastixfilm auf Uhrglas weiter bestrichen: „zur Hälfte mit Hilfe eines Borstpinsels, der möglichst wenig Copaivabalsam enthielt, liess die andere Seite unberührt.“<sup>132</sup> Beide Flächen wurden erneut bedampft. Nach dem Abtrocknen folgten am Mastixfilm Transparenz und Rissbildung, auf der Hälfte mit Copaivabalsam zeigten sich keine Risse mehr bis 1870. Eine darauf folgende künstlich Trübung (vgl. Versuch III) „widerstand diesem Einfluss des Wassers bisher fast noch ganz“<sup>133</sup>.

## VI Trübung und Risse im Ölfirnis

Zunehmende Eintrübung beobachtete er an einem undurchsichtigen, gefirnissten Ölbild „unter die Glasglocke über Schwefelsäure und Chlorcalcium, d. i. in eine wasserfreie Luft gebracht“ und widersprach deren Glasartig-hart-Werden<sup>134</sup>.

Diesen Versuch hat er fortgesetzt. Um Ölfirnis zu simulieren, nutzte er getrocknete Aufstriche „solange sie noch etwas weich [waren, auf Glas gestrichene reine Filme von] Siccatif de Courtrais, [...] ein sehr viel Blei und Mangan haltender Oelfirnis in Terpentinöl gelöst. [Er trocknete zu einer] sehr klaren, durchsichtigen, schwach bräunlichgelben Schichte [auf], die sich unter gewöhnlichen Umständen lange unverändert erhält“<sup>135</sup>. Diese Filme setzte er indirekt einer Lösung von Ammoniak oder Schwefelverbindungen in der Dampfphase<sup>136</sup> aus.

Diese Behandlung erzeugte ein

„zuerst sich trüben, dann bei längerer Einwirkung sich zusammenziehen, springen und reißen [...]; auf diese Art, [...] namentlich bei Anwendung von schwefliger Säure, [entstanden] binnen weniger Minuten Risse, die mehrere Millimeter massen.“

Nach dieser Behandlung trockneten die Filme aus dem Malmittel Siccatif de Courtrais glasartig auf und blieben ganz durchsichtig, er bezeichnete sie als Ölfirnisflächen und nutzte sie für Versuch III.<sup>137</sup> An Dummys hat er mit sehr verschiedenen Substanzen Schäden provoziert, die ihm eine grundlegende Orientierung gaben. Da er zugleich auch die Wirkung seines Verfahrens prüfen wollte, nutzte er alle ihm verfügbaren unterschiedlichen Arten Gemäldestruktur: junge

<sup>132</sup> Ebd., S. 40.

<sup>133</sup> Ebd., S. 41.

<sup>134</sup> Ebd., S. 66.

<sup>135</sup> Ebd., S. 17, gilt für alle Zitate im Abschnitt.

<sup>136</sup> PETTENKOFER 1870, S. 17, „z. B. Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium, Ammoniak, mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser“.

<sup>137</sup> CARLYLE 2011, S. 48-50; sie bestätigt diese Metallgehalte für Sikkativ de Courtrais. Allerdings sollte man für eine sachgerechte Trocknung nicht mehr als 2% zusetzen, sonst wird die Farbe zu spröde. (Mitteilung Fa. Boesner, Köln 20.8.2018).

Farbstruktur, namentlich Ölskizzen, Gemälde aus Privatbesitz sowie gealterte Gemälde aus der Filialgalerie Schleißheim und der Pinakothek in München.

### 1.3.1.2 Versuche an Gemälden

Hinsichtlich des Alters der Gemälde machte Pettenkofer die interessante Aussage:

„[Bei der Konservierung] verlangen junge Gemälde, oder alte, mit frischem Oel genährte mehr Sorgfalt, als alte, völlig ausgetrocknete, mit Harzfirnissen bereits gesättigte. Ist dieser Schwindungsprozess der trocknenden Oele einmal ganz vorüber, dann wird die Substanz eines Gemäldes ruhiger und unveränderlicher.“<sup>138</sup>

Von den im Gutachten verfügbaren sieben alten Gemälden unternahm Pettenkofer nur an zweien Versuche:

- am Gemälde von VELDE, *Landschaft*, [Kat.-]No. 472, auf Fichtenholz, vollzog er anhand von drei Teilflächen am selben Bild den Vergleich der Weingeisteinwirkung mit Firnisauftrag, mit und ohne vorherige Firnisabnahme und bewertete unter Punkt 2.) die Regenerierung „als die günstigste“<sup>139</sup>;
- am Gemälde von BORCH, *Trompeter*, Inv.-Nr. 206, auf Eichenholz präziserte er wichtige Indizien für Öleinreibung: „zuvor [war der Überzug] wenn auch trüb aber doch noch durchscheinend [Öleinreibung war] leicht daran zu erkennen, dass der Regenerationsprozess die umgekehrte Wirkung hat, [sie waren] danach glanzlos und rauh“.<sup>140</sup>

Ausführlicher experimentierte Pettenkofer mit den beiden zeitgenössischen Gemälden von befreundeten Malern, Benno Adam (1812–1892)<sup>141</sup> und Hanno Rhomberg (1819–1864). Dabei achtete er darauf, dass die Gemälde gefirnisst waren und unterschiedliches Alter hatten (frisch gemalt, fünf und 20 Jahre alt)<sup>142</sup>. An diesen vergleichsweise jungen Gemälden erzeugte er Trübung mit Wasserdampf und entdeckte die präventive Wirkung. Seine Versuchsanordnung beschrieb er ausführlich: In einem 10 Grad Réaumur kalten Raum goss Pettenkofer 60 bis 70 Grad Réaumur warmes Wasser [75-87,5°C] in eine Schüssel, „hielt ein Gemälde darüber“ und brachte es danach zum Trocknen in „wärmere Räume“ und wiederholte dies mehrfach. Die normale Raumtemperatur gab er mit 14 Grad

<sup>138</sup> PETTENKOFER 1870, S. 44

<sup>139</sup> PETTENKOFER 1870(a), S. 65-66.

<sup>140</sup> PETTENKOFER 1870(a), S. 65-66.

<sup>141</sup> Benno Adam war der älteste Sohn des Malers Friedrich Adam, von dem Pettenkofer ein Gemälde aus der königlichen Sammlung regenerierte (s. Katalog untersuchter Gemälde: ADAM, *Radetzky*, Inv.-Nr. WAF 11).

<sup>142</sup> Vgl. PETTENKOFER 1870, S. 20. vgl. Gutachten unter 4.) *Pinscherkopf* 1858, 5 Jahre alt; sowie *Alchymist* von Hanno Rhomberg 1844, 20 Jahre alt.

Réaumur an [17,5°C].<sup>143</sup> Da das fünf Jahre alte Bild von Adam „alle Zufälligkeiten, [wie] an wirklich alten derartigen Bildern“ zeigte, leitete er ab, er könnte „die Einflüsse eines Jahrhunderts darauf in dem Zeitraum einiger Tage“ simulieren.<sup>144</sup>

### 1.3.1.3 Fehlschläge bei Regenerierungen von Gemälden

Seine Einsichten und der Bruch mit ausschließlicher Bedampfung erwachsen aus Fehlschlägen. Unter Pettenkofers 50 kleinformatigen Testgemälden aus Schleißheim vermerkte er 1864 zu zweien „komplett verdorben“<sup>145</sup>. Am Gemälde von BORCH, *Brief*, Inv.-Nr.206<sup>146</sup> blieb „im Bettvorhang [...] eine bedeutende Trübung zurück, was nach dem Ergebnis einer chemischen Untersuchung von erhärtetem Öle herrührte.“<sup>147</sup> Pettenkofer führte stellvertretend für „einige auffallende Beispiele von kurzer Dauer [...] in der neuen Pinakothek“<sup>148</sup> das Gemälde von Abrecht Adam an (s. § 2.2.3):

„Höchst auffallend ist mir das Verhalten eines Gemäldes von Albrecht Adam, das Bildniss des Feldmarschalls Radetzky zu Pferd (No. 195 Cabinet XIV), welches fast jedes Jahr regenerirt werden muss. Um Ross und Reiter herum, die stets klar geblieben sind, breitet sich eine Trübung aus, die alles unkenntlich macht. In alkoholhaltiger Luft verschwindet sie wieder vollständig, ist aber bis jetzt nach einiger Zeit immer wieder zurückgekehrt, auch nachdem das Gemälde vor- und rückwärts Copaivabalsam erhalten hatte. Ich hoffe, dass diese Bewegung bald gänzlich zum Stillstand kommen wird, denn der Umfang und die Intensität der Trübung hat jedesmal etwas abgenommen. Es wäre gewiss sehr lehrreich zu wissen, was der Künstler ursprünglich verwendet hat, wodurch diese hartnäckige Erscheinung bedingt ist, was das Hinderniss für eine länger bleibende Aufhebung der molekularen Trennung, für ein vollständiges Eindringen des Copaivabalsams ist.“<sup>149</sup>

Zwei weitere negative Fallbeispiele aus dem 19. Jh. waren „zwei Gemälden aus neuerer Zeit ...[daran zogen sich] durch längere Einwirkung der alkoholhaltigen Luft einzelne Stellen der Farbe runzlig [...] zusammen [...] auf älteren Gemälden [wäre dies] nicht ein einzigesmal vorgekommen.“<sup>150</sup>

<sup>143</sup> Der Temperaturunterschied bei Pettenkofer betrug  $\Delta 50^\circ\text{Réaumur}$ , das entspricht  $\Delta 62,5^\circ\text{C}$ . Pettenkofer ließ das  $10^\circ\text{R}$ . kühle Bild bei  $14^\circ\text{R}$ . trocknen, das ergibt einen Unterschied Lufttemperatur von  $4^\circ\text{R}$ . (entspricht  $5^\circ\text{C}$ ). Verwendet hat er das Gemälde *Fanghund* von Benno Adam, 20 Jahre alt.

<sup>144</sup> S. SCHMITT 1990 (a), S. 64-66.

<sup>145</sup> BGBS Eintrag Inventarband 1863.

<sup>146</sup> S. Anhang 7.1A, Katalog untersuchter Gemälde.

<sup>147</sup> PETTENKOFER 1870, S. 56.

<sup>148</sup> Ebd., S. 47.

<sup>149</sup> PETTENKOFER 1870, S. 47.

<sup>150</sup> Ebd.; 1870, S. 37. Der 1870 ungenannte zweite Fall, Runzelbildung nach Bedampfen über Nacht an einem Gemälde von Danby, ist mit Skizze publiziert, vgl. SCHMITT 1990 (a), S. 43.

Eines davon war ein *Studienkopf* von Carl von Piloty, der drastische Regenerierschaden wurde nachträglich mit Copaivabalsam konsolidiert.<sup>151</sup> 1870 bekannte Pettenkofer sachgerecht, dass ihm kein angemessenes Lösemittel zur Verfügung stand:

„Ich habe vielfach nach flüchtigen Stoffen gesucht, [...] einstweilen dienen uns nur flüssige oder flüssig gemachte Harze dazu, die im erhärteten Oel entstandenen Zwischenräume auszufüllen.“<sup>152</sup>

Als Ergebnis seiner frühesten Versuche notierte Pettenkofer bereits in seinem Gutachten, dass die Bedampfung ausschließlich in einigen Fällen versagte (das Zitat dazu kommt im Wortlaut unter 3.).

#### 1.3.1.4 Maßnahmen, die den Begriff Regenerations-Verfahren umfassten

Pettenkofers primäres Anliegen war pragmatisch, er wollte die Undurchsichtigkeit der Gemälde tilgen. Unerwartet schien der Schaden nur die Oberfläche zu betreffen, rasch differenzierte er die verschiedenen Lagen und Eigenschaften, die betroffen waren, erkannte, dass sie verschiedene Behandlung erforderten, und fokussierte 1863 fünf Punkte. Seine Zählung mit arabischen Ziffern wird übernommen. Diese Aufgaben bezeichnete er ausdrücklich als „mehr als meine Pflicht“ als Gutachter, sie folgten der Prämisse „zu regenerieren, ohne an [der] Substanz die geringste Änderung zu machen“<sup>153</sup>. Seine fünf Anliegen werden der Reihe nach belegt und kommentiert. Da Pettenkofer letztlich zwölf Maßnahmen zu seinem Verfahren zählte, werden sie durchlaufend gezählt angefügt, dabei diene die sechste Maßnahme noch der Wiedergewinnung der Transparenz. Die minutiöse Auflistung ist sinnvoll, da begleitend die beobachteten/benutzten Dummies/Gemälde angeführt werden. Die Behandlungen selbst werden dabei zunächst ausgeklammert und illustrieren im folgenden Abschnitt seine neu benannten Maßnahmen zur Transparenzgewinnung. (s. § 1 bis 3.2).

#### 1.) An alten Gemälden vor jeglicher Restaurierung Regenerieren

Die an dem Gemälde von VELDE, *Landschaft*, Inv.-Nr. 215, [Kat.-]Nr. 472 erreichte Transparenz fand er nützlich, um eine Diagnose des allgemeinen Zustandes treffen zu können. Die Option wandelte er unmittelbar in eine Pflicht: Jeder Restaurierung

<sup>151</sup> S. Punkt 8.) S.31.

<sup>152</sup> PETTENKOFER 1870, S. 23.

<sup>153</sup> SCHMITT 1990(a), S. 63-66.

hatte zuerst die Regenerierung vorauszugehen<sup>154</sup>. Der Schaden des Gemälde lieferte später neue Einsichten (vgl. Ziel 6).

2.) *Mehr Transparenz als durch Firnisauftrag erreichen, ohne und mit vorheriger Firnisabnahme*

Für diesen Vergleich behandelte er dasselbe Gemälde von Velde in drei Teilflächen.<sup>155</sup> Ein Überschuss an Lein- oder Mohnöl im Bindemittel ließe die getrockneten Farben trüb erscheinen, „diesen Mangel an Klarheit [könne] auch ein darüber gestrichener Firnis [...] nicht mehr so ganz [...] ersetzen, [nach Auskunft von Künstlern, namentlich Maler August Löffler (Lebensdaten)<sup>156</sup>, war die Klarheit] mit Firnis oder Copaivabalsam vermischt aufgetragen [...] merklich“ [besser]<sup>157</sup>. Entsprechend lag es nahe, das geeignete Mal- und Bindemittel mit dem so geeigneten Brechungsindex als Regeneriermittel zu erproben.

3.) *Auf alten Gemälden auch sogenannte Öl-Einreibung und -Firnis regenerieren*

Zu diesem Punkt wird eine längere Passage aus dem Gutachten im Wortlaut zitiert, sie liefert ein gutes Beispiel für seinen Ausdruck, Denkweise und Geheimhaltung:

„Es gibt Bilder, welche sich nicht ohne weiteres nicht mehr regenerieren lassen. An diesen Bildern hat sich zur bloßen Molekularveränderung der Oberfläche auch noch eine Substanzveränderung gesellt, die ihren Grund in einer theilweise gemischten Zusammensetzung des Harzes, oder in manchen Fällen auch in einer nachträglichen Beimischung fremder Stoffe, (z. B. Mohnöl) haben kann, was manchmal mit kurz dauerndem Erfolg angewandt wird, geschieht, wenn man einem trüb gewordenen Bild wieder Leben zu geben versucht: Diese Veränderung ist leicht daran zu erkennen, dass der Regenerationsprozeß die umgekehrte Wirkung hat, indem er ein solches Bild anstatt glänzend, wie gewöhnlich, danach glanzlos und rauh erscheinen lässt, während es vor dem Regenerieren, wenn auch Trüb, doch noch durchscheinend ist, und sich glatt anfühlt. Diese Fälle sind die bedenklichsten und solche Bilder sind bei der Restaurierung bisher natur notwendig verputzt worden.

Die regenerierte Fläche wurde aber wieder sehr schön klar, wenn man sie mit einem frischen dünnen Mastixfirnis übergeht. Dies ist um so merkwürdiger, als der nämliche Firniß auf die unregenerierte noch glänzende Fläche noch ohne sichtbare Wirkung bleibt. Mit Zuhilfenahme einiger mechanischer Mittel lässt sich das Bild in der ursprünglichen Kraft wiederherstellen wie ich an einigen Stellen desselben gezeigt habe.“<sup>158</sup>

<sup>154</sup> Ebd., S. 63.

<sup>155</sup> Ebd., S. 64.

<sup>156</sup> PETTENKOFER 1870, S. 30.

<sup>157</sup> Ebd., 1870, S. 14.

<sup>158</sup> Gutachten Pettenkofer in: SCHMITT 1990 (a), S. 65.

Der sperrige Ausdruck „theilweise gemischte Zersetzung“ übersetzte er 1870 in: „verschiedene Harz- und Oelfirnisse übereinander oder Gemenge von solchen“<sup>159</sup>. Mit „trüb durchscheinend“ differenzierte er die charakteristische Halbtransparenz gealterter Ölfilme.

Der Auftrag von Copaivabalsam hatte sich im Gutachten 1863 noch als „mechanische Mittel“ verborgen. Pecht hatte 1864 die symptomatischen

„leichten grauen Nebel [ausschließlich auf Überstreichungen] mit heißem oder kaltem Öl [zurück geführt, und hielt Bilder ohne Schäden in der Farbschicht mit] keinerlei Öleinreibung [für] eh schon selten“<sup>160</sup>.

Daher war Pettenkofer bekannt, dass Restauratoren die „Oberfläche des Gemäldes vielleicht mit etwas frischem Oel eingerieben, dieses trocknen lassen, und [man] danach frisch gefirnisst“ haben<sup>161</sup>. Obwohl solche Aufträge „schlecht löslich“ wurden, geschahen sie

„sehr häufig [...], weil man von der Vorstellung ausging, dass das trockene Aussehen der Farben wesentlich von einer *V e r f l ü c h t i g u n g* des Oeles herrührte.“<sup>162</sup>

Da ölhaltige Überzüge auch bei der Analyse der untersuchten Gemälde relevant waren, werden die Arten, die Pettenkofer bei seinen Untersuchungen erkannte, hier belegt. Aus den Versuchen am Dummy kannte er die Trübung verschiedenartiger getrockneter Ölfilme und ergänzte:

„Wo Gemälde [mit] Harzfirnis [...] oft stellenweise [zusätzlich] mit Oel oder einem ölhaltigen Firnis (z. B. Malbutter, Robersons Medium u. s. w.) eingerieben werden, [...] dort entsteht mit der Zeit ein trüber Schleier über der Farbe, der einmal entstanden, allen Mitteln der vollständigen Wiederaufhellung trotzt und dessen Entfernung nicht gelingt, ohne darnach mit Farbe nachzuhelfen, d. h. ohne die Originalität der Stelle zu opfern [...] im Laufe mehrere Jahrhunderte wiederholt, [führte dies] zu völliger Undurchsichtigkeit“<sup>163</sup> – zudem könnten „Oelfirnisse sehr dick, hornartig und gelb“<sup>164</sup> werden.

#### 4.) *An alten und zeitgenössischen Gemälden präventiv regenerieren*

Ein präventiver Einsatz war zunächst eher ein unerwarteter nützlicher Effekt als ein zielgerichteter Versuch. Wohl interessehalber hatte er 1863 ein sehr gut erhaltenes Gemälde von Rhombert, „Der Alchymist“, bedampft und erlebte, wie sich „einige

<sup>159</sup> PETTENKOFER 1870, S. 36-37.

<sup>160</sup> PECHT 1864(a).

<sup>161</sup> PETTENKOFER 1870, S. 21.

<sup>162</sup> Ebd., 1870, S. 35, vgl. EIGNER 1864, Süddeutsche Zeitung Nr. 57, Montag 1.2.1864 (Abendblatt).

<sup>163</sup> PETTENKOFER 1870, S. 14, gilt für den gesamten Absatz.

<sup>164</sup> Ebd., 1870, S. 37; vgl. EIGNER 1864, Süddeutsche Zeitung Nr. 57, Montag 1.2.1864 (Abendblatt): „Weingeistdämpfe sind ein vortreffliches Mittel zur Erweichung von harten hornartigen Oelfirniskrusten.“

4eckige Flächen im Kopfe und im Hintergrund stellenweise wie frisch gemalt, [die Umgebung vergleichsweise] trüb und schmutzig [zeigten...]. Wenn man den Genuß von [Kunstwerken] haben soll, wird sich die Notwendigkeit [der Prävention] aufdrängen.“<sup>165</sup> Aus der Option erwuchs ihm eine Pflicht: „nicht nur die Gemälde früherer Jahrhunderte sondern alle Gemälde unseres Jahrhunderts [müssen] regeneriert werden“, und er plante bereits künftige entsprechende „Instructionen“ für öffentliche Sammlungen.<sup>166</sup> 1870 machte er auf den „Zeitpunkt des rechtzeitigen Regenerierens aufmerksam“<sup>167</sup>. 1865 sah sich die Commission bereits in der Pflicht: „dringlichst [zu] beantragen, dass alle Staatsgemälde, welche Kunstwerth besitzen, und an welchen der Verlust der molekularen Cohäsion bereits einen sichtbaren Grad erreicht hat, möglichst bald regenerirt werden.“ In der Zwischenzeit lag als Beleg eine Fotodokumentation des Zustandes desselben Gemäldes, Quaglio [Kat.-]No. 169 aus dem Jahr 1859 und 1861 vor. Diese Abbildungen zeigten kaum Abweichungen binnen zwei Jahren. Nun verglich man die Abbildung 1861 mit dem realen Zustand 1865 und meinte, binnen vier Jahren hätten „gewisse Veränderungen grössere Fortschritte gemacht.“<sup>168</sup>

##### 5.) *Dauerhaft Regenerieren*

Eine anhaltende Wirkung vermeinte er 1863 „experimentell beweisen [zu können. Nach erneutem künstlichen Krepieren-Lassen war] die Veränderung [an regenerierter Bildfläche] nicht mehr halb so groß als das Erstmal“<sup>169</sup>. 1870 war seine Einschätzung zurückhaltender:

„Schliesslich sei noch die Frage aufgeworfen, wie lange wohl die Wirkung einer durchgreifenden Regeneration nachhalten wird. Wer die Frage ganz empirisch beantwortet haben will, der wird sagen, dass hierüber nur die Zeit entscheiden kann. Für diesen reichen die Erfahrungen allerdings nur bis zum Mai 1863 zurück, von welcher Zeit die Lautenspielerin von Dorner vorliegt. – Dieses Bild ist an den regenerirten Stellen gegenwärtig noch so klar, als es Anfangs war, ebenso wenig bemerkt man an andern Bildern, die seit einem und seit anderthalb Jahren regenerirt sind, einen augenfälligen Rückschritt. Für Leute, welche keinen weiteren Gründen zugänglich sind, würde die Regeneration also jedenfalls eine Dauer von 21 Monaten beanspruchen können. [...]

Es ist kein Zweifel, dass jedes regenerirte Bild mit der Zeit wieder trüb werden, wieder seinen molekularen Zusammenhang verlieren wird, wenn es darnach unter denselben Umständen wie zuvor aufbewahrt wird, denn es erleidet ja durch das Verfahren keine wesentliche Aenderung in seiner Substanz.“<sup>170</sup>

<sup>165</sup> SCHMITT 1990 (a), S. 66; vgl. KUHN 1864, S. 52.

<sup>166</sup> Ebd., 1990 (a), S. 66, gilt für beide Zitate.

<sup>167</sup> PETTENKOFER 1870, S. 46.

<sup>168</sup> Ebd., 1870, S. 99, gilt für den gesamten Abschnitt.

<sup>169</sup> SCHMITT 1990(a), S. 66; vgl. KUHN 1864, S. 52: „weil die ganze Oberfläche mehr homogen geworden ist.“

<sup>170</sup> PETTENKOFER 1870, S. 98; Die Lautenspielerin wird heute SCHLICHTEN zugeschrieben und gehört zu den untersuchten und beprobten Gemälden, s. Anhang 7.1.

1864 ergänzte Kuhn: „Der regenerierte Firnis [...] leistet kräftigeren Widerstand [...]“. <sup>171</sup> Für die Klarheit bei ölhaltigen Überzügen waren „nur Spuren von Copaivabalsam [nötig und blieben im] Zeitraum von 5 bis 6 Jahren“ stabil <sup>172</sup>.

#### 6.) *Trübe Farbtonänderungen regenerieren*

1870 hatte er sich die Frage gestellt, „ob sich der Farbstoff selbst, oder das Medium verändert hat.“ <sup>173</sup> „In der grossen Mehrzahl der Fälle“ schien ausschließlich das Bindemittel trüb geworden. <sup>174</sup> Über historische Farbstoffe hat Pettenkofer sich nicht geäußert. <sup>175</sup> Mineralische Pigmente zählte er mit ihren Metallverbindungen auf <sup>176</sup> und ordnete Ultramarin dieser Gruppe zu, ohne Hinweis auf dessen Zusammensetzung. Zwei alte Gemälde zeigten stark veränderte Farbtöne:

VELDE, *Landschaft*, Inv.-Nr. 2729, [Kat.-]No. 472 und

GOSSAERT, genannt Malbodius, *Danaë*, Inv.-Nr.38, [Kat.-]No.41.

An dem Gemälde von Velde war bis auf die braunen Töne alles vollständig „blaugrau“ geworden, die Ausgangshypothese lautete, dass ein mit Blau gemischter gelber verlackter Farbstoff entfärbt war und eine chemische Veränderung vorlag. <sup>177</sup> „Weder Terpentinöl noch Firnis konnten auch nur vorübergehend die Erscheinung der Farben zum Bessern ändern.“ <sup>178</sup> 1863 hatte Pettenkofer die Wiederkehr des grünen Aussehens partiell mit Bedampfen erreicht und genutzt, um der Farbtonveränderung zu widersprechen. <sup>179</sup> Da später „längere Zeit und wiederholt“ <sup>180</sup> bedampft werden musste, urteilte er 1870 neu, dass: „auch die Farbe ihren molekularen Zusammenhang verloren hat“ <sup>181</sup>, und folgerte nun: „der Alkohol [wird] vom getrockneten Leinöl ebenso aus der Luft condensiert [...] wie [...] von den Harzen.“ <sup>182</sup> Die „sogenannte Ultramarinkrankheit“ <sup>183</sup> zeigte sich im blauen Gewand der *Danaë* von Gossaert. Aus dem Gutachten unter Punkt 3.) ist belegt, dass er ein Versagen der Bedampfung bereits kannte. Es war am Gemälde von Borch, *Brief*, Inv.-Nr. 206, [Kat.-]No. 470 aufgetreten, souverän hatte er dieses Scheitern damals als neue Option umgedeutet:

<sup>171</sup> KUHN 1864, S. 52.

<sup>172</sup> PETTENKOFER 1870, S. 37.

<sup>173</sup> Ebd., S. 4.

<sup>174</sup> Ebd., S. 26.

<sup>175</sup> Ebd., S. 7: Krapplack und S. 8: Berlinerblau besprach er als Tubenfarben.

<sup>176</sup> Ebd., S. 10, Zink, Blei, Eisen.

<sup>177</sup> KUHN 1864, S. 25.

<sup>178</sup> PETTENKOFER 1870, S. 25.

<sup>179</sup> Ebd. S. 25, s. a. ebd. S. 24: Option zur Diagnose des allgemeinen Zustands, vgl. SECCO-SUARDO 1894, Teil 2, Kapitel 2, S. 108.

<sup>180</sup> Ebd., S. 24.

<sup>181</sup> Ebd., S. 23.

<sup>182</sup> Ebd., S. 23.

<sup>183</sup> Ebd., S. 32.

„Diese Veränderung ist leicht daran zu erkennen, dass der Regenerationsprozeß die umgekehrte Wirkung hat.“<sup>184</sup> Im Februar 1865<sup>185</sup> wiederholte sich diese umgekehrte Reaktion in der blauen Malschicht am Gemälde von Gossaert, diesmal jedoch sehr viel resistenter. In diesem Fall schilderte er offen die Kooperation mit Ignaz Frey, die letztlich wieder zu „voller Intensität“<sup>186</sup> des blauen Farbtons führte (Regenerierung s. § 2.2.3). Nach dieser Erfahrung folgerte er, „nicht selten [...] verursacht [...] auf Oelgemälden [...] die Grüne Erde [...], überhaupt alle sehr thonerdehaltigen oder sonstige Farben aus hygroskopischen Stoffen“ Trübungen wie im Ultramarin.<sup>187</sup>

Aus der dynamischen Zunahme der selbst erzeugten Trübungen hatte Pettenkofer eine einfache Proportionalität gefolgert:

„In dem Maasse, als sich die molekulare Trennung vermehrt, in dem selben Maasse vermehren sich auch die Angriffspunkte für die Atmosphäre und ihre [schädliche] Einwirkung, unter denen die Wirkung des Sauerstoffs und der Wasserniederschläge die wirksamsten sind.“<sup>188</sup>

In Zusammenhang mit der äußerst resistenten „Ultramarinkrankheit“ waren die Kommissionsmitglieder alarmiert. Anders als Pettenkofer argumentierten sie in ihrem Abschlussbericht Februar 1865, dass der Schaden selbst dynamisch zunähme:

„Die Wirkung der Zeit [...] schreitet [...] mit jedem Jahre nicht nur in gleicher, sondern sogar in beschleunigter Bewegung vorwärts [...], wenn ihr nicht Einhalt gethan wird [und beantragten] dringlichst [die Maßnahmen an] allen Staatsgemälden.“<sup>189</sup>

Pettenkofer reklamierte sechs weitere Ziele, die ebenfalls den Einsatz von Copaivabalsam erfordern. Bis auf die letzten drei hat er sie ebenfalls en passant in *Über Ölfarbe* als Teil des Verfahrens empfohlen. Da sie zudem als Kontamination bei Analysen relevant sind, werden sie hier mitgeführt als 7.) bis 12.).

#### 7.) *Konsolidieren mit Copaivabalsam*

„Zum Niederlegen aufgestandener Farbe reicht in den meisten Fällen öfters Befeuchten mit Copaivabalsam aus, wodurch die Farbe so geschmeidig wird, dass sie ohne jede Anwendung von Hitze durch leichten Druck geebnet und befestigt werden kann.“<sup>190</sup>

„Studienkopf von Piloty [...] durch öfteres Einreiben mit Copaivabalsam und Beschweren wieder vollständig glätten und niederlegen [...] sich darnach seit 5 Jahren unverändert gehalten [...] wahrscheinlich waren das Stellen,

<sup>184</sup> SCHMITT 1990(a), S. 64.

<sup>185</sup> Pettenkoferiana I.5.11 und 38 sind auf Februar 1865 datiert, in diesen Schriftstücken beschrieb er die erfolgreich abgeschlossene Regenerierung.

<sup>186</sup> PETTENKOFER 1870, S. 32.

<sup>187</sup> Ebd., S. 33, gilt für beide Zitate im Satz; vgl. PETTENKOFER 1887, S. 3: „oft auch Veränderungen an dem Farbenkörper selbst.“

<sup>188</sup> PETTENKOFER 1870, S. 32.

<sup>189</sup> Ebd., S. 99, gilt für alle Zitate im Satz.

<sup>190</sup> Ebd., S. 69. Einsatz von Copaivabalsam zum Niederlegen ist an vier Gemälden belegt für die historischen Katalognummern: Nickelen 2726, Poelamburg 2094, WETE 2138, WOUWERMAN 2067, s. SCHMITT 1988, Anhang.

die unter Anwendung von einer größeren Menge Malbutter [...] öfter übermalt waren und deren Oel noch nicht hinlänglich erhärtet war. [...] Erhalten [...] sich [...] unverändert so.“<sup>191</sup>

#### 8.) *Retuschierbindemittel Copaivabalsam*

Restauratoren sollten „keine fetten Oele“<sup>192</sup> bei einer Restaurierung einsetzen, dies schloss sie auch als Bindemittel für Retuschierfarben aus.

„Frey findet hierfür die auch von Lucanus empfohlenen Harz-Balsamfarben am besten [...], man bereitet sie aus dem Rückstand, welchen Terpentinöl beim Verdampfen an der Luft lässt, indem man damit die trockenen Farbpulver und etwas Copaivabalsam zusammen reibt“.<sup>193</sup> [Dieses]

„nicht nachdunkeln[de] Bindemittel [wendete] Conservator Frey an [und hatte es] der Commission auch mitgeteilt.“<sup>194</sup>

Eine Harmonisierung durch Retuschen ist in einem Fall mit publizierten Abbildungen belegt.<sup>195</sup>

#### 9.) *Rückseitenschutz an Holztafeln*

1888 – nach Kooperation mit Alois Hauser, dem Nachfolger von Ignatz Frey – empfahl er als effektiven Schutz gegen Verformung: „die Rückseite der Tafel mit Copaivabalsam tüchtig [anzustreichen, so waren] die Bewegungen des Holzes zum Stillstand gekommen.“<sup>196</sup>

#### 10.) *Abnehmen von (Öl-)Firniss und Übermalungen mit Lösemittelmischung an Stelle von Putzwasser*

Wenn Restauratoren Übermalungen und Ölfirniss abnahmen, bewertete er dies 1870 als

„leicht zu behandeln [...] Als ein Mittel, erhärtetes Oel oder Oelfirniss allmählig zu lösen und abzuwischen, habe ich ein Gemenge von gleichen Theilen absoluten Weingeist und Copaivabalsam befunden, womit man die Baumwolle befeuchtet und die Oelkruste damit abwischt oder abputzt.“<sup>197</sup>

Seine alternative Empfehlung lautete:

„Viel langsamer, aber sicherer kommt man mit Terpentinöl oder Copaivabalsam zum Ziele, womit die Firnisfläche überstrichen und dann eine Zeit lang der Ruhe überlassen wird, um danach abgewischt und auf die gleiche Art behandelt zu

---

<sup>191</sup> Ebd., S. 37.

<sup>192</sup> Ebd., S. 35.

<sup>193</sup> Ebd., S. 69.

<sup>194</sup> Ebd., S. 98, im Abschlussbericht der Kommission 23.2.1865; Einsatz von Copaivabalsam zum Retuschieren ist belegt an: WOUWERMAN 2067/725 und 2068/726, vgl. MK 14259 23.5.1862/3 Verzeichnis der kalkulierten Kosten); vgl. BÜTTNER-PFÄNNER ZU THAL 1897, S. 45 und Kap. 2, Abs. 2.4.2.3, S. 150.

<sup>195</sup> PETTENKOFER 1888, S. 5, Ausführung durch Alois Hauser, dem Nachfolger von Ignatz Frey. Vgl. SCHMITT 1990 (1), S. 46 und 75.

<sup>196</sup> PETTENKOFER 1888, S. 4-7.

<sup>197</sup> PETTENKOFER 1870, S. 37-38.

werden. [...] Gemenge von fetten Ölen mit Terpentinöl oder Copaivabalsam zu diesem Zwecke sind ganz zu vermeiden.“<sup>198</sup>

Dabei gab er zu bedenken, dass eine „mechanische Trennung durch Abreibung noch immer das mindest gefährliche, was bei Harzfirnissen am besten gelingt, weil die Cohensionsverhältnisse des Firnisses von denen der Oelfarbe so verschieden sind.“<sup>199</sup>

Weitere Anwendungen referierte er ebenfalls 1888.<sup>200</sup>

#### 11.) *Mischung von Copaivabalsam und starkem Weingeist oder Salmiakgeist*

Die Wirkung der beiden in der Restaurierung üblichen Agentien Weingeist und Salmiakgeist könne man durch Mischen mit Copaivabalsam „milder und allmählicher“ machen. Schließlich erwähnte er sogar die Mischung aller drei Substanzen: „das Verhältnis zwischen Ammoniak, Weingeist und Copaiva [...] ändert [man] mit Vorteil [indem man] nur ein Teil Weingeist auf zwei Teile Balsam nimmt“. Starker Weingeist und Copaivabalsam zu gleichen Teilen gemischt, würde „Ölfirnis noch schneller“ angreifen.

#### 12.) *Copaivabalsamseife*

Eine Variante von bekannten Harzseifen bestand aus „nahezu gleichen Teilen [...] Copaivabalsam und Ammoniakflüssigkeit von der Beschaffenheit, wie sie in der deutschen Pharmakopoea vorgeschrieben ist“. Die Mischung „gibt anfangs eine trübe Lösung, die sich aber nach einiger Zeit, namentlich, wenn man sie etwas erwärmt, klar auflöst“. Dieses Mittel wirkte sehr langsam, „bei einiger Geduld [...] kann man den [...] Ölfirnis [...] vollständig entfernen, ohne die darunter liegende Farbe wesentlich anzugreifen.“

Die Einschränkung – wesentlich – legte nun offen, dass eine graduelle Schädigung in Kauf zu nehmen war.

Nach neun Jahren Debatte waren Pettenkofers Aussagen 1870 widersprüchlich: Einerseits hielt er aufrecht, ausschließlich indirekt wirken zu können, „ohne von der Substanz eines Gemäldes etwas wegzunehmen oder hinzuzufügen“<sup>201</sup> – andererseits führte er im Unterschied zur einfachen, bloßen Regeneration eine „vollständige Wiederherstellung des molekularen Zusammenhanges, [nannte sie] der Kürze wegen [ebenfalls] Regeneration“<sup>202</sup> und definierte neu sehr umfassend:

<sup>198</sup> Ebd., S. 35.

<sup>199</sup> Ebd.

<sup>200</sup> Ebd., gilt für alle Textstellen in beiden Punkten.

<sup>201</sup> PETTENKOFER 1870, S. 20.

<sup>202</sup> Ebd., S. 26.

„Ich verstand unter Regenerationsverfahren die Wiederherstellung ohne Firnis abzunehmen, ohne Putzen, dann principiellen Ausschluss aller fetten Oele zum Nähren, andere verstanden darunter weiter nichts, als die Anwendung der weingeisthaltigen Luft.“<sup>203</sup>

Pettenkofers stark erweiterte Zielsetzung 1870 wird extrem in der folgenden Rechtfertigung deutlich: „wer [...] behauptet mein Verfahren wirke nur gegen die Trübung im Firniß, mit dem habe ich kein Wort weiter zu verlieren.“<sup>204</sup>

Mit dieser Definition vereinnahmte er nachträglich alle hier bis 9.) genannten Maßnahmen und rechnete sie seinem Verfahren zu.

Mit diesen zwölf Zielsetzungen ist ein weites Spektrum von restauratorischen Maßnahmen umschlossen, in all diesen Bereichen fühlte sich Pettenkofer verpflichtet und in der Lage, aus physikalisch-chemischer Position Rat zu geben. Bereits im Gutachten 1863 erfasste er die komplexe restauratorische Problemlage für einen Fachfremden überraschend prägnant – den fachlichen Austausch suchte er selbst: „ich fragte einst drei renommierte Restauratoren.“<sup>205</sup> Dem entspricht, dass er einige Restaurierhandbücher in *Über Ölfarbe* erwähnte. Sein Beitrag wird am Ende des Kapitels im Kontext der zeitgemäßen naturwissenschaftlichen und restauratorischen Kenntnisse ausgewertet.

### 1.3.2 Pettenkofers Maßnahmen zur Rückgewinnung der Transparenz

Aus *Über Ölfarbe* und den 1988 genutzten Quellen<sup>206</sup> konnte sein Vorgehen herausgearbeitet werden. Dank der Auswertung der Archivalien im Zentralarchiv in Berlin sind auch die 1865 in München benutzten Apparate und ihr Einsatz bekannt.<sup>207</sup>

#### 1.3.2.1 Pettenkofers Angaben zu Material und Dauer

Mit Rücksicht auf seinen Patentantrag sprach er zunächst nur von Regenerierung, Wiederbelebung und einem einfachen physikalischen Prozess. Es geht jedoch zweifelsfrei aus dem Gutachten hervor, dass er binnen etwa zehn Wochen durch die Begutachtung von neun Bildern und anhand von Versuchen zahlreiche Komplikationen erfasst hatte. Herausgefordert durch auftretende Hindernisse an den Gemälden selbst, aus dem Anspruch, alle Gemälde erfolgreich behandeln zu können, sowie in Reaktion auf Kritik am Verfahren entwickelte Pettenkofer rasch Versionen seines Verfahrens.

<sup>203</sup> Ebd., S. 82.

<sup>204</sup> PETTENKOFER am 26. Mai 1864, AZ, Beilage 147.

<sup>205</sup> PETTENKOFER 1870, S. 13.

<sup>206</sup> SCHMITT 1988 und 1990 (a).

<sup>207</sup> Vgl. SCHMITT 2012, S. 492-496.

Nach seinen Materialangaben werden soweit möglich Zielsetzung und Vorgehen getrennt analysiert. Um sie nach diesen Gesichtspunkten zu ordnen, war es nötig, einzelne Sätze seiner überaus verschlungenen Argumentation zu zerlegen. Der Genauigkeit halber erhalten seine Versionen eigene neue Bezeichnungen, werden in fortlaufenden Paragrafen gezählt und von da an in der Dissertation benutzt.

Über seine beiden Regeneriersubstanzen teilte Pettenkofer damals Folgendes mit:

„Alkoholhaltige Luft ... bei Zimmertemperatur [17,5°C]<sup>208</sup> war 80%iges Ethanol in der Dampfphase angewandt und wurde allgemein als Weingeist bezeichnet“

Copaivabalsam stellte er wie folgt vor:

„Der Copaivabalsam ist ein natürlich vorkommender, äusserst langsam trocknender Harzfirnis. Er stammt von mehreren Arten des Geschlechts *Copaifera*, eines im tropischen Amerika wachsenden Baumes aus der Familie der *Leguminosae*. [...] Einschnitte [...] wie bei uns das Terpentin aus Föhrenstämmen. [...] Er besteht aus festen Harzen und aus ätherischen Oelen – hat also eine analoge Zusammensetzung, wie unsere Harzfirnisse, die eine Auflösung von (Mastix- oder Dammar-)harz in Terpentinöl sind. Aechter Copaivabalsam hat wohl die Consistenz eines fetten Oeles, enthält aber keines, und darf für die Zwecke der Malerei und der Conservierung auch keines enthalten.

Für diese Zwecke darf er auch nicht mit fetten Oelen, anderen Harzen und Terpentinöl verfälscht sein. Er soll in einem Porzellanschälchen über einer Flamme erhitzt und abgedampft keinen Terpentingeruch von sich geben und nach Erkalten durchsichtiges, sprödes Harz hinterlassen. Aechter Copaivabalsam reagiert sauer; mit einem Drittel seines Volums Aetzammoniak <sup>209</sup> gemischt muss er eine klare Lösung geben. Mit seinem gleichen Volum ganz wasserfreien Weingeistes (*Alcohol absolutum*) muss er gleichfalls zu einer fast klaren Flüssigkeit mischbar sein, die nur wenig opaleszieren darf.

Es kommen zwei Sorten C. im Handel vor, eine dünnflüssigere (*Para*) und eine dickflüssigere (*Maracaibo*), die sich nur durch ihren verschiedenen Gehalt an ätherischen Oelen unterscheiden. Der dünnflüssigere *Para* enthält nahezu gleiche Theile Harz und ätherisches Oel, der dickflüssigere *Maracaibo* mehr Harz und weniger ätherisches Öl. Durch längeres Stehen an der Luft, oder schneller durch Kochen mit Wasser kann man *Para* in *Maracaibo*<sup>210</sup> verwandeln.“<sup>211</sup>

Erst in der Niederschrift seines Vortrags 1887<sup>212</sup> nannte er eine biologische Art *C. Langsdorfii Desf.* Die Eigenschaften und Wirksamkeit des Copaiva-Balsams lobte er ausführlich. Pettenkofer fand Copaiva-Balsam den Harzfirnissen überlegen, weil er

„ausreichende ... Beweglichkeit ungleich länger behält [...und] im Stande ist, selbst bei fortschreitender molekularer Trennung lange Zeit sofort regenerierend zu wirken [und] tief ein[zuz]dringen“.<sup>213</sup>

<sup>208</sup> PETTENKOFER, 1870, S. 20.

<sup>209</sup> Anmerkung von Pettenkofer: „Liquor ammonii caustii von 0,96 spezifischem Gewicht in 100 Teilen, bestehend aus 90 Wasser und 10 Ammoniak“.

<sup>210</sup> *Pará* und *Maracaibo* sind Städte an der Nordküste Lateinamerikas, *Maracaibo* liegt im heutigen Venezuela, von dort verschifft man Copaivabalsam in überwiegend viskoser Konsistenz.

<sup>211</sup> PETTENKOFER 1870, S. 27; Gehalt an ätherischem Öl, s. Kap. 2.

<sup>212</sup> PETTENKOFER 1888.

<sup>213</sup> PETTENKOFER 1870, S. 30.

„man [...] mässigt [...] nicht nur die Wirkung der atmosphärischen Einflüsse, indem man ihre Angriffspunkte verringert, sondern verleiht den Farbkörpern und dem Grunde eine Beweglichkeit, dass der Schwindungsprocess bis zu dem Grade, der unvermeidlich ist, in einer Weise erfolge, welche die Continuität [...] nirgend unterbricht.“<sup>214</sup>

Freimütig erläuterte Pettenkofer den hohen Siedepunkt des im Balsam enthaltenen Copaivaöls:

„[Es] besteht [...] aus ätherischen Ölen, welche, wenn auch um vieles langsamer [...] doch immer flüchtig sein werden“ (1870, S. 47). „Was für die genannte Zwecke den Copaivabalsam von dem natürlichen Terpentin oder von gewöhnlichen Harzfirnissen unterscheidet, ist eine Eigenschaft seines ätherischen Oeles, dessen grösster Teil an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wenig flüchtig ist, oder – wie man das in der wissenschaftlichen Sprache bezeichnet – eine äusserst geringe Tension besitzt, während die Tension, das Bestreben zu verdampfen, beim Terpentinöl und anderen ätherischen Ölen ungleich grösser ist.“

Copaivabalsam in einer Retorte tagelang gekocht, behält [aufgrund des Gehaltes an Copaivaöl] nach dem Erkalten noch immer eine ölige Consistenz, während die gewöhnlichen Harzfirnisse oder Terpentin unter diesen Umständen nach dem Erkalten zu einer undurchsichtigen Masse erstarren [...] diese Eigenschaft [...] weist [...] dem Copaivabalsam für die Zwecke der Restaurierung eine ebenso bevorzugte Stellung an [...] und [...] macht [...] ihn ebenso unersetzlich [wie Malöle im Bindemittel]“.<sup>215</sup>

Die nachteiligen Eigenschaften des Copaivabalsams publizierte Pettenkofer in raffinierter Weise, indem er seinen frühen Kritiker das Eingeständnis berichten ließ.

So erfuhr der Leser:

„Es ist unbestritten, dass die Bilder in vielen Fällen, besonders wenn der Firnis sehr dick war, durch die Regeneration ein etwas gläsernes, emailartiges Aussehen bekommen. [...] Staub und Eintrocknen des Firnisses in die Poren auch sehr rasch jene Rauigkeit der Oberfläche wieder erzeugen“, die nach der Regenerierung [mit Copaivabalsam] „als Übermaß von Transparenz“ aufgetreten war.“<sup>216</sup>

„Das Schmierige, Klebrige, anfangs oft unangenehm glasartig Glänzende des Copaivabalsams, wenn etwas mehr, als eingesogen wird, auf ein Gemälde kommt und nicht abgewischt wird, vergeht immer nach einiger Zeit, lässt sich aber auch sofort durch etwas reines Terpentinöl mildern und entfernen, wenn man mit einem damit befeuchteten Borstpinsel einigemal darüber fährt.“<sup>217</sup>

Es verwundert, dass Pettenkofer damit die frühen Vorwürfe und eine Nachreinigung mit einem Borstpinsel in seiner Publikation nicht mehr bestritt.

Dem Einwand des Gilberts setzte Pettenkofer entgegen:

„Ich selbst hatte nie die geringste Besorgnis [...] denn bekanntlich bleicht derselbe am Licht und dann ist schon seine ursprüngliche Farbe keine tiefere, als die der meisten Oele, welche [...] zum Malen oder von den Restauratoren

<sup>214</sup> Ebd., S. 45.

<sup>215</sup> PETTENKOFER 1870, S. 28.

<sup>216</sup> Ebd., S. 48, 113-115; Pecht in seiner Revision im Sinne Pettenkofers.

<sup>217</sup> Ebd., S. 57.

zum Tränken [...] gebraucht worden sind. Ausserdem hatte ich die langjährigen Erfahrungen Löffler's.“<sup>218</sup>

Löffler hatte 20 Jahre lang Copaivabalsam als Bindemittel angewandt, und dessen im Dunkeln aufbewahrte Gemälde waren „nach über 10 Jahren ungefirnisst klar geblieben. Dieser Balsam [...] bewährte sich ganz ausgezeichnet [...], besser als alle ähnlich wirkenden Mittel.“<sup>219</sup> Kuhn ergänzte einen kritischen Aspekt an dieser frühen Auswertung direkt nach Ablauf von Pettenkofers Versuch: Staubablagerungen steigerten die hygroskopischen Eigenschaften „in hohem Grade“. Konservierungsmaterialien sollten „dem Regenerierungsverfahren keine Hindernisse bieten“<sup>220</sup>. Hier klingen Ansprüche an Reversibilität an, gleichzeitig wird Regenerierbarkeit zum Qualitätskriterium.

Über die Dauer des Bedampfens machte Pettenkofer sehr unterschiedliche Aussagen. In seinem Gutachten unter 4.) im Juni 1863 hatte er in Aussicht gestellt:

„täglich 800 bis 1000 Quadratfuß Ölbilder [...] zu regenerieren“, allerdings unter zwei Voraussetzungen: „wenn sie noch mittelgut conserviert sind“ und „man mir die nöthigen Mittel und Apparate zur Disposition stellt“.<sup>221</sup>

Ein halbes Jahr später, am 25.12.1863, hatte er darum gebeten, die zweite Lieferung in seine Wohnung bringen zu lassen, die 25 Bilder könnten „dort in 1 Std. regeneriert werden“<sup>222</sup>. Dieser frühe Hinweis auf eine äußerst effektive Durchführung wird erst plausibel, nachdem man weiß, dass der Kasten schon damals ein so großes Format hatte. Bei einem Arbeitstag (April, Tageslicht ca. 10 Std.) wären das 9 m<sup>2</sup>/Std., offenbar mit mehren Kästen, ggf. auch mehreren Mitarbeitern kalkuliert. Dabei ist unklar, ob er plante, ein Bild mit je 2,4 Minuten zu bedampfen, oder ob jeweils mehrere Kleinformat gleichzeitig in den großen Kasten mit Blecheinsatz kamen. Von einem Gemälde notierte er 1864 „3,5 Std. lang regeneriert“<sup>223</sup>. Am realen Gemälde eine Dauer von „einigen Minuten“ an einer Stelle zur Probe vorab – das entspricht den 8 Minuten, die 1865 notiert worden sind (vgl. § 1.2). Diese Probestelle sei „immer etwas voraus“<sup>224</sup> und könne so rechtzeitig Veränderungen anzeigen (s. § 1.4). Ein Uhrglas mit Mastixfirnis hat er 48 Stunden unter der Glasglocke bedampft – nach dieser Zeit stellte er keine weitere Aufnahme von Weingeist fest (s. Versuch IV). Da er die aufgenommene Menge bestimmen wollte, kann man von Gewichtsmessung ausgehen. Damit wäre angezeigt, dass bis zu dieser Frist noch

<sup>218</sup> Ebd., S. 56.

<sup>219</sup> Ebd., S. 30.

<sup>220</sup> KUHN 1864, S. 66.

<sup>221</sup> PETTENKOFER 1863 (a), S. 66.

<sup>222</sup> Nachricht am 3. 12 1863 von Direktor Zimmermann an den König, MK 14259 und 14260.

<sup>223</sup> CUYP, Gerrit (1870 Rembrandt, Paul zugeschrieben) „Ein Knecht mit seinem Pferde“, (1870) Cat.-Nr. 852/Inv.Nr. 1942; BSB Pettenkoferiana I.5.2, Vorzustand 1863 im Dezember notiert.

<sup>224</sup> PETTENKOFER 1870, S. 24.

Weingeist absorbiert worden ist. Ein Schaden trat nach Bedampfen über Nacht ein (s. Anmerkung 142 unter Fehlschläge).

### 1.3.2.2 *Pettenkofers Vorgehen, neu benannt*

Als einfache Unterscheidung wurde bisher die Anwendung der Bedampfung als erster Schritt und die Anwendung von zusätzlich Copaivabalsam als zweiter Schritt seines Verfahrens geordnet und dies auch als Entwicklung und spätere Erweiterungen gedeutet. Die bisher dargestellten Versuche und die vielfältigen, als Verfahren zusammengefassten Anwendungen weisen darauf hin, dass dies seinen Absichten und Aussagen in *Über Ölfarbe* nicht entspricht. Tatsächlich hat er bereits in seinem Gutachten zur Diagnose von Trübungen im Juni 1863 unter 3.) einen kompletten Entwurf einer methodischen Behandlung von Gemälden festgehalten.

Weitere bisher unpublizierte und zum Teil neu recherchierte Dokumente belegen, dass er bereits im Sommer 1864 drei Regeneriersubstanzen, Weingeist, Firnis und Balsam, in unterschiedlicher Reihenfolge und mit verschiedenen Hilfsmitteln verwendet hat. Ein Aktenfund erbrachte als Neuigkeit eine Abbildung des Kastens und erlaubt, dessen Nutzung in München auf 1865 zu datieren.

Der erste Einsatz von Copaivaöl konnte bisher nicht datiert werden.

In der experimentellen Prüfung werden einige Versionen einzeln nachvollzogen. Im Hinblick auf eine möglichst historisch zutreffende Rekonstruktion seines Vorgehens und weil der Begriff Regenerieren unspezifisch ist, mussten die Versionen des Verfahrens, mit denen Pettenkofer die Transparenz erhielt oder restituierte, klar voneinander getrennt und neu benannt werden. Sie werden nachfolgend mithilfe von §-Zeichen aufgezählt, belegt und kommentiert. Die Bedampfungen realisierte Pettenkofer bis 1870 mithilfe mehrerer Apparate und in unterschiedlicher Position der Gemäldeoberfläche. Da ihr Einsatz Weingeist in extrem unterschiedlicher Dosis und Richtung einwirken ließ, werden sie zu den Versionen des Bedampfens gezählt. Sofern sich Datierungen oder auch Indizien für Anregungen zu einzelnen Versionen fanden, werden sie jeweils mit angegeben.

Die neu gewählten eindeutigen Benennungen lauten wie folgt (Tabelle 1.3.2.2.):

Tabelle 1.3.2.2 Pettenkofers Versionen des Verfahrens und ihre neue Benennung		
	<b>Pettenkofers Versionen 1870</b>	<b>künftig bezeichnet als</b>
§ 1	„Alkoholhaltige Luft“, „blosse“ Regenerierung ausschließliche Anwendung von Weingeist in der Dampfphase unter Verwendung von:	<i>Bedampfen</i>
§ 1.1	Kasten mit Deckel und mit viel flüssigem Alkohol im Blechwanne, geschlossen	<i>Kasten mit Wanne</i>
§ 1.2	(Schachtel-)Deckel mit Vlies, offen	<i>Deckel</i>
§ 1.3	Kiste mit Vlies, geschlossen	<i>Kiste</i>
§ 1.4	Schachtel aus Pappe mit Vlies, offen	<i>Schächtelchen</i>
§ 2	Kombiniertes Behandeln	
§ 2.1	zusätzlich Firnis, zuvor oder danach	<i>Firnis posterior</i>
§ 2.2	„vollständige“ Regenerierung zusätzlich Copaivabalsam [Auftrag auf Vorder- und/oder Rückseite]	<i>Bedampfen und Balsam kombiniert (recto / verso)</i>
§ 2.2.1	Copaivabalsam zuvor	<i>anterior</i>
§ 2.2.2	Copaivabalsam danach	<i>posterior</i>
§ 2.2.3	Weingeist und Copaivabalsam wiederholt bis zur Transparenz	<i>alternierend</i>
§ 3	Balsam oder/und Copaivaöl [in Intervallen wiederholt] ohne Bedampfen	<i>Imprägnieren</i>
§ 3.1	zur Vorbeugung	<i>präventiv imprägnieren</i>
§ 3.2	„austränken“, „bloss“ Copaivabalsam [bis zur Sättigung]	<i>alternativ imprägnieren</i>

### § 1 *Bedampfen*

An Gemälden, die ausreichend dicke reine Harzfirmisse trugen, erzielte Pettenkofer ausschließlich mit Bedampfungen überzeugende Ergebnisse. Der Erfolg beruhte auf ausreichend löslichem und genug vorhandenem Harzfirnis. Die „ersten Versuche wurden allerdings an sehr firnisreichen Bildern aus der Gallerie Schleißheim mit weingeisthaltiger Luft allein angestellt.“<sup>225</sup> Ab 1865 benannte er diese Version als „blosse Regenerierung“<sup>226</sup> und unterschied sie so von der „vollständigen Regenerierung“<sup>227</sup> oder der „blossenen Einreibung mit Copaivabalsam“<sup>228</sup>.

<sup>225</sup> PETTENKOFER 1870, S. 82, vgl. S. 23-24, 26, 29, 36-37, 47-48, 54-55 „alkoholhaltige Luft“.

<sup>226</sup> BSB Pettenkoferiana I.5.11 im Februar 1865.

<sup>227</sup> PETTENKOFER 1870, S. 70.

<sup>228</sup> Ebd., S. 36.

Zum Bedampfen nutzte er 80%iges Ethanol in der Dampfphase und bezeichnete dies an anderer Stelle als „einfachste Behandlung“<sup>229</sup>, der Vergleich zeigt, das ‚einfach‘ keine spezifische Version kennzeichnete, sondern allgemeingültig war.<sup>230</sup>

Da im Juni 1863 „nach meiner Methode regenerierte Bildfläche der atmosphärischen Einflüssen länger [als] vorher“<sup>231</sup> widerstanden, wertete er dies als ausreichenden Beleg für die Dauerhaftigkeit der Wirkung.

Gegenüber dem Bedampfen hielt Pettenkofer Ölfarben für immun:

„Aus einer alkoholhaltigen Luft condensieren nur die Harztheile Weingeist und erweichen, nicht die Oele.“ Lasuren könnten keinen Schaden nehmen, weil es das „Princip“ sei, „die Bilder nicht [...] zu berühren, so lange dasselbe auch nur eine Spur von Alkohol enthält“<sup>232</sup>.

„eine horizontale Lage des Bildes vorausgesetzt [könnte Bedampfen aber nicht] mehr schaden [...], als der Firniss geschadet hat, [...] der sich bereits auf dem Gemälde befand.“<sup>233</sup>

„Horizontal“ unterscheidet nicht, ob das Bild von oben oder von unten bedampft wird - eine andere als die vertikale Position der Bilder war bisher nicht als ursprüngliche Version bekannt. S. § 1.2. Der Hinweis legt nahe, dass in vertikaler Position Probleme aufgetreten sind. Zur Position des Gemäldes siehe § 1.2.

Zur Wirkung vom Bedampfen gab Pecht in seiner Revision an.<sup>234</sup>

„die Krankheit [...] war [...] als eine der Bindemittel erkannt, vor allem der Harze im Firnis [...] Alkohol [...] in Gasform [...] das Gas [...] vermag [...] in die feinsten Öffnungen [...] allmählig durchzudringen, [...] wo selbst heisse Dämpfe wegen zu rascher und reichlicher Condensation nicht mehr wirken.“<sup>235</sup>

Diese Argumente sind neu und bedenkenswert; Temperatur erhöht die Teilchenbewegung, daher ist der Dampfdruck höher und ein vermehrtes Eindringen anzunehmen. Bei damals kalten Raumtemperaturen kann tatsächlich Kondensation an kalten Oberflächen aufgetreten sein, also flüssiger Niederschlag, in dem entsprechend niedrigerer Dampfdruck herrscht und geringere Eindringtiefe resultiert. Der Gesichtspunkt wird in den Experimenten aufgegriffen.

Das Bedampfen führte er mit Hilfe von verschiedenen Werkzeugen durch, dabei waren Kasten mit Wanne und Kiste verschließbar, Deckel und Schächtelchen offen.

<sup>229</sup> PETTENKOFER 1870, S. 24.

<sup>230</sup> Ebd., S. 25, 26: „höchst einfache Mittel...[Penetration] in die Zwischenräume des erhärteten Bindemittels“ und S. 23: „einfache Quellung“ bezogen sich auf Copaivabalsam.

<sup>231</sup> SCHMITT 1990 (a), S. 66.

<sup>232</sup> Vgl. Kap. 3, Messung der Festigkeit nach Einwirkung von Weingeist.

<sup>233</sup> PETTENKOFER 1870, S. 23, 38 und 59.

<sup>234</sup> Ebd., S. 110.

<sup>235</sup> PECHT 1868 (b), vgl. PETTENKOFER 1870, S. 110-111.

### § 1.1 Bedampfen in Kasten mit Wanne

Aus der Phase der Geheimhaltung des Verfahrens ist ein Brief des Münchner Kommissionsmitgliedes Hefner von Alteneck (1811-1903)<sup>236</sup> in den Berliner Archivalien erhalten, der neue Details enthält. Aus ihm geht hervor, dass 1865 in München ein „Kasten von Holz mit Blech gefüttert“<sup>237</sup> beim Bedampfen Verwendung fand. Wie in den folgenden Abbildungen (Abb. 1\_3, 1\_4) ersichtlich, sind unter der Überschrift: „Die Erfindung von P.“<sup>238</sup> auf einem Blatt zwei Hilfsmittel skizziert, ein großer verschließbarer Kasten und eine kleine offene Kiste, als „Schachteldeckel“ bezeichnet. Der große Kasten ist von der Seite gesehen mit halb geöffnetem Deckel dargestellt. Der Kasten selbst ist mit A gekennzeichnet, der Deckel mit B, das Gemälde an dessen Innenseite mit C. Die handschriftliche Erläuterung zur Befüllung des Kastens lautet „Leerer Raum 3 bis 4 Zoll hoch“.

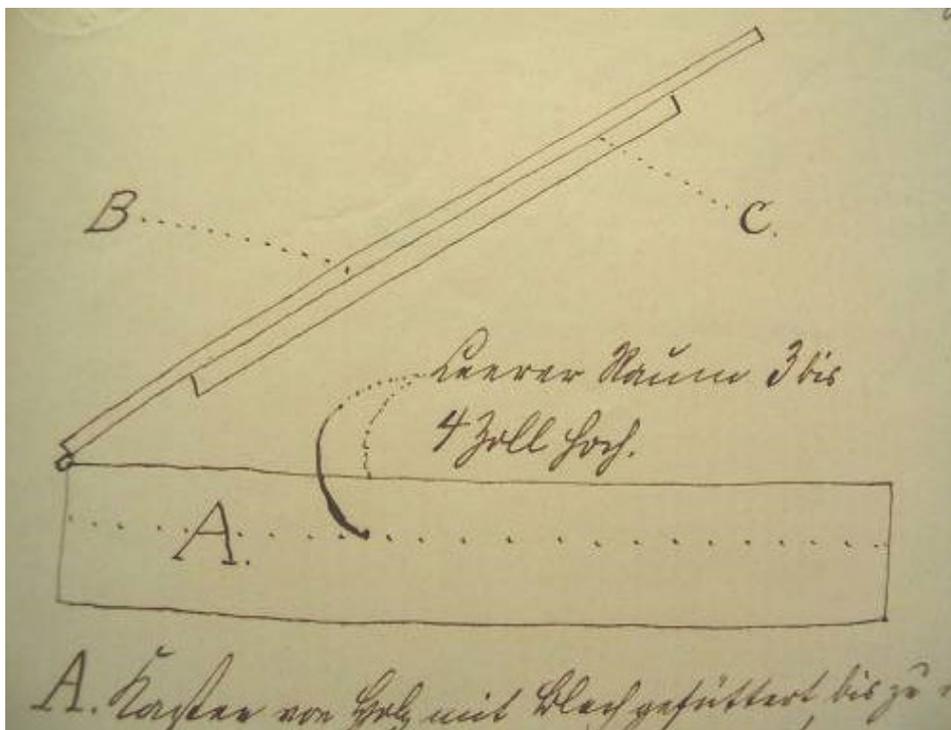


Abb.1\_3 Skizze „Kasten von Holz mit Blech gefüttert“

<sup>236</sup> Findbuch Dr. Süre, Akten-Repertorium der K. Zentralgemäldegalerie-Direktion in München, Fach VIII Personale.

<sup>237</sup> Brief von Hefner-Alteneck vom 24. Juni 1865 (beigelegt) „Die Erfindung von P.“, datiert auf den 30.12.1865, in: Staatliche Museen zu Berlin, Zentralarchiv, SMB, ZA, I/KFM 38, J.-Nr.: 833/65, Bl. 160 [KFM = Kaiser Friedrich Museum / SMB = Staatliche Museen Berlin] Der Adressat wird angesprochen als „Seine Excellenz“, diesen Titel trug G. F. Waagen. Das Schreiben erhielt 1865 einen Aktenvermerk von Generaldirektor Olfers. Vgl. SCHMITT 2012, S. 495.

<sup>238</sup> Ebd.

Die ausführliche Beschreibung lautet:

- „A. Kasten von Holz mit Blech gefüttert,  
 B. Deckel des Kastens, hier als halb offen dargestellt  
 C. das Bild, welches mit dem Gesicht abwärts schauend wenn man den Versuch nur auf einzelnen Stellen, oder aber auf Reisen machen will, wo man nicht viel Zeit hat, oder das Bild nicht von der Wand nehmen will, so nimmt man einen nicht großen Schachteldeckel, belegt ihn innen mit Baumwolle, spannt netzartig Fäden darüber, damit dieselbe nicht herunterfällt, befeuchtet die Baumwolle mit *spiritus vini* und hält den Schachteldeckel mit seiner Öffnung auf eine beliebige Stelle des Bildes circa 8 Minuten lang.  
 Dann ist an jener Stelle das Bild, d. h. die vergilbten Firnisse und Oelsubstanzen neu belebt, und man sieht durch jede Schichte wie das Bild erhalten ist, ehe man es etwa einem Restaurator gibt.“

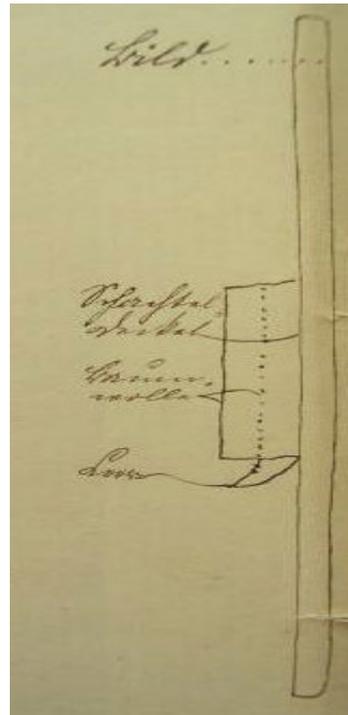


Abb. 1\_4 Skizze „Schachteldeckel“, die Details bezeichnet als: „Bild, Schachteldeckel, Baumwolle, Leere“

Der Zeichnung zufolge sollte man in der großen Kiste die innen liegende Blechverkleidung mit Weingeist halb voll gießen. Am Kasten liegt die gestrichelte Linie in halber Höhe.

3 bis 4 Zoll entsprechen ca. 8,4 cm, 4 x 6 Fuß entsprechen ca. 114 x 173 cm.<sup>239</sup> Demnach war der Kasten mit Blechwanne ca. 2 m<sup>2</sup> groß, ohne Deckel 17 cm hoch und mit 166 Litern halb gefüllt.

### § 1.2 Bedampfen mit Deckel

Pettenkofer beschrieb 1870 ohne Abbildung Form und Funktion entsprechend zur zweiten Abbildung im Brief von 1865. Die dort gewählte, treffende Bezeichnung als Deckel hebt die inverse Position des Apparates und das handliche Format hervor. In der Skizze ist auch im Deckel die Distanz zum Gemälde ausdrücklich als „Leere“ gekennzeichnet. Aus der Distanz im großen Kasten und der Proportion des Deckels lässt sich ableiten, dass dieser ca. 20 cm hoch und 40 cm lang war und in etwa das Format eines Schuhkartons hatte. Demnach füllte die Baumwolle, die als Reservoir für den flüssigen Alkohol diente, den Deckel in halber Höhe und einer Stärke von 8,4 cm aus. Zu dieser Version überliefert der Kommentar in der Skizze eine

<sup>239</sup>„Holzkiste [für ...] grössere Bilder oder mehrere kleine auf einmal [...] 3 bis 4 Zoll hoch.“ Seit 1811 betrug ein Zoll in München 0,024 m und 12 Zoll ergaben ein Fuß, also 0,288 m. (114 x 173 x 8,4 = 167,118 cm<sup>3</sup>; bei 1 Liter = 1000 cm<sup>3</sup>). siehe Eduard Döring in HÖLSCHER 1854, S. 353.

Fadensicherung und eine Dauer der Einwirkung von acht Minuten am hängenden Gemälde, also eine effiziente Bearbeitung, die ein Abhängen erübrigte.

### § 1.3 *Bedampfen mit Kiste, im Boden beschichtet mit Vlies*

Das Maß des großen Kastens von 1865 und die inverse Position des Gemäldes blieben erhalten.

„Holzkiste [...] mit einem in Angeln beweglichen gut schließendem Deckel [...] der Boden wird mit Tuch belegt und die Gemälde mit Flügelschrauben auf der Innenseite des Deckels befestigt [...] das Tuch wird dann mit Weingeist besprengt, der Deckel [...] geschlossen. Man öffnet sie zeitweise, um den Fortgang der Operation zu beobachten.“<sup>240</sup>

Er bezeichnete seinen nach wie vor gleich großen Apparat 1870 verkleinernd als Kiste, worunter man in der Alpenregion im Unterschied zum großen (Schrank-)Kasten ein Hilfsmittel mit geringen Dimensionen, wie (Werkzeug-)Kisten, versteht. Anstelle der Blechauskleidung und großer Weingeistmenge enthielt sie – wie der Deckel – nun eine kleinere Menge Weingeist in einer Vlieslage am Boden der Kiste. Das Risiko, dass die nur angeleimte befeuchtete Vlieslage abstürzt, war gebannt.

Pettenkofer benannte das in der Skizze 1865 schon sichtbare Scharnier und erwähnte neu Flügelschrauben zur Montage des Bildes. Fraglich ist, ob die Bilder im Zierrahmen montiert wurden und wie sicher die Muttern hielten.<sup>241</sup>

1870 waren offenbar zusätzlich zum lokalen Einsatz mit dem Deckel auch offene Kisten im Einsatz, die – ggf. in passender Größe – über das gesamte Gemälde gestürzt werden konnten:

„Man kann auch kleinere leichte Kisten verwenden, und diese [...] über auf einen Tisch gelegtes Gemälde stürzen. Aehnlich verfährt man auch, wenn man ein Bild nur stellenweise behandeln will.“<sup>242</sup>

### § 1.4 *Bedampfen mit Schachtel*

„Eine runde leichte Papp- oder Holzschachtel von 1-2 Zoll Durchmesser... ein rundes Stück Zeug (Flanell, Tuch, Baumwolle u. s. w.) [...man] befeuchtet das Zeug [...und kann es] ohne Furcht auf jedes von Staub und sonst gereinigte Oelgemälde legen. ...Die zuerst klar gemachte Stelle bildet dann bei Vornahme der gleichen Operation an dem ganzen Gemälde einen guten Anzeiger für den Fortgang desselben, denn diese Stelle wird ihrer Umgebung in allen Veränderungen immer etwas voraus sein [...] sobald [sie sich] von ihrer Umgebung nicht mehr unterscheidet [...] kann [man] die Operation für beendet halten.“<sup>243</sup>

<sup>240</sup> PETTENKOFER 1870, S. 24.

<sup>241</sup> Wurde ein ausgerahmtes Bild montiert, könnten Druckstellen eine solche Montage mit Flügelschrauben indizieren und sich von Kerben durch Spannnägel unterscheiden lassen.

<sup>242</sup> PETTENKOFER 1870, S. 24.

<sup>243</sup> Ebd.

Kommentar und Skizze beweisen erstmals, dass tatsächlich bereits 1865 zwei Geräte benutzt wurden. Die Apparate wurden versiert angepasst, in den ersten zwei Jahren gemäß den Formaten, der Erreichbarkeit der Gemälde und der Effizienz. In weiteren fünf Jahren Praxis kamen technische Verfeinerungen dazu, erneut für die großflächige und die eng begrenzte Anwendung.

Bei der angegebenen Kastenfläche von 1,99 m<sup>2</sup>, also knapp 2 m<sup>2</sup> benötigt man schon für eine 1 cm hohe Füllung 20 Liter Alkohol, bei 10 cm knapp 200 Liter. Durch diese neu aufgedeckte Information werden sowohl die hohen Gebühren plausibel, die Pettenkofer anfangs forderte, wie die Überlegungen, den Weingeist effizient zu nutzen.<sup>244</sup> Der Kasten (§ 1.1) entspricht der „box“ im britischen Patentbrief 1865. Damit steht fest, dass das britische Modell keine ausländische Neuerung ist.<sup>245</sup> Der Autor dieses Briefes, Hefner-von-Alteneck, war das kritischste Kommissionsmitglied in München. Er war Konservator des Kupferstichkabinetts in der Pinakothek und von Pettenkofer zur Geheimhaltung des Verfahrens – nicht ausdrücklich der Hilfsmittel – verpflichtet.

Mit dem mobil gut einsetzbaren Deckel (§ 1.2) assoziiert man bis heute eine raffiniert einfache Erfindung, die man vielfach noch bis in die 1960er Jahre nachbaute. Die leichten kleinen Schachteln werden bis heute benutzt, an einem der untersuchten Gemälde fand sich eine Stelle korrespondierender Größe und typisch veränderter Morphologie.<sup>246</sup>

Solange das Baumwollgewebe für die Aufnahme des Alkohols im Deckel nur angeklebt war, aber über dem Firnis schwebte, bestand die Gefahr, dass es sich ablöste und herunterfiel. Bei der Untersuchung 1988 fanden sich an einem Gemälde Abdrücke von Gewebe, Kerben, die von einem Fingernagel stammen können, und einer schmalen Kante (einer Regenerierschachtel), die in die Malschicht und Firnis eingeprägt sind.<sup>247</sup> Demnach war eine Sicherung 1865 mit netzartig gespannten Fäden im Deckel bereits eine deutliche Verbesserung.

Für beide Einsatzarten beschrieb Pettenkofer fünf Jahre später raffiniertere Modelle. Eine vorherige Reinigung im Zusammenhang mit der Schachtel erwähnte Pettenkofer 1870 erstmals.

<sup>244</sup> Man erwog, die Flüssigkeitsmenge wiederzuverwenden bzw. für simultane Behandlungen mehrerer Gemälde ganze Kammern zu nutzen; s. SCHMITT 1990, S. 47.

<sup>245</sup> Anders als FERRUCCI 1999, S. 11-19 es noch folgern musste.

<sup>246</sup> An dem Gemälde WOUWERMANN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 zeigte sich bei der Untersuchung 1988 in der Ecke links oben ein Feld von 2 cm Durchmesser mit deutlich dickerer, buckligerer Firnisschichtenfolge als in der Umgebung. Im Gegensatz zu der geschlossenen Oberfläche in diesem Feld und auf der Fläche des Bildes wies der Grenzbereich tiefe und auffällig breite Klüftung an den Gittersprünge auf.

<sup>247</sup> Siehe Schadenskatalog, Flexuren an dem Gemälde SCHLICHTEN, *Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160.

Sehr wahrscheinlich beruhen diese Optimierungen auf Ratschlägen von Frey, den er vielfach namentlich würdigt, ohne Details zu nennen<sup>248</sup>. Zu prüfen bleibt, welchen Einfluss die Bildposition für die physikalische Wirkung hat. Denkbar ist, dass die große Menge Alkohol im Kasten mit Wanne § 1.1 die Dauer des Prozesses verkürzte, eine Kontrolle seltener und eine Unterbrechung langwieriger war und so eher Schäden provozierte. Diese Aspekte sind in der Dissertation nicht verfolgt worden.

## § 2 *Kombiniertes Behandeln*

Wie im historischen Abriss eingeleitet, belegen die Notizen über die 50 Regenerierungen 1864, dass Pettenkofer selbst nicht ausschließlich Copaivabalsam angewendet hat. Im historischen Kontext wird die Kombination der Mittel und die Arbeitsaufteilung klar, erst 1870 schrieb er offen über den Einsatz beider Regeneriersubstanzen: „Das Regenerationsverfahren [...] bedient sich wesentlich zweier Mittel zum Zwecke, des Alkohols und des Copaivabalsams.“<sup>249</sup> Da Copaivabalsam selbst eine Harzlösung war, bewertete er den zuvor häufig nötigen Firnisauftrag nun als unwesentlich. Deutlicher als in *Über Ölfarbe* werden nachfolgend die unterschiedlichen Kombinationen problembezogen getrennt

---

<sup>248</sup> PETTENKOFER 1870, S. 58 Lob für dessen Differenzierung zwischen Lasur und deren Verletzung;  
 Ebd., S. 63: Umsicht und Gewissenhaftigkeit, Vater und Sohn hätten das Verfahren „allmählig“ ausgebildet, woraufhin es in beiden Pinakotheken „Grundlage“ geworden sei und Pettenkofer sich zurückziehen konnte;  
 Ebd., S. 68: „ebenso aufmerksam und gewissenhaft“ indem Frey „Nutzen und Wirksamkeit von Weingeist und Copaivabalsam erkannt“ habe und vor jeglicher Restaurierung zunächst regenerierte;  
 Ebd., S. 70: „als einziger Restaurator vom Fach“ die Brauchbarkeit bestätigte und erfolgreich restauriert, zwei Landschaften von Huysmann und „höchst erfolgreich“ die Testamentseröffnung von Wilkie;  
 Ebd., S. 83: Die Einführung des Gebrauchs in beiden Pinakotheken war Pettenkofer „durch Conservator Frey“ möglich;  
 Ebd., S. 83-84: Freys Befürwortung sowie S.95: Durchführung des Verfahrens „mit bestem Erfolg“;  
 Ebd., S. 93: Pettenkofer und Frey nannten der Commission die Mittel gemeinsam;  
 Ebd., S. 95: schließlich Ergänzungen unter Anwendung der „Balsam-Harzfarben“ nach Lucanus (Destillationsrückstand von Terpentinöl und etwas Copaivabalsam als Bindemittel, die „etwas langsamer decken ... so viel gar nicht nachdunkeln“) und Anwendung des Verfahrens „mit bestem Erfolg ... an mehr als 100 Gemälden“;  
 Ebd., S. 101, 103-104: Lob durch Commission aufgrund Freys Prüfung und praktischer Handhabung an 50 Gemälden, speziell erfolgreiche Behandlungen mit Copaivabalsam – Niederlegen ohne Wärme mit geringem Druck an drei Gemälden und Ergänzungen an vier Gemälden;  
 vgl. ebd., S. 112, Beilage B, Friedrich Pecht: Pettenkofers „Prinzip erst zu einer vollkommenen Methode, zur ... wirksamsten Anwendung zu bringen, ihr eine Ausbildung zu geben verstand“. Letzteres meint die Möglichkeit, das Verfahren S. 115: „bei Frey förmlich zu erlernen“.

<sup>249</sup> Ebd., S. 82.

angeführt und Art und Wiederholung des Auftrags, Motive und Zeitpunkt des Einsatzes belegt.

Vier Vorzustände erforderten zusätzlich Copaivabalsam, Ölanteile im oder auf Firnis gealterte Harz-Öl-Firnisschichtung, persistente Trübungen in Farben und zu wenig vorhandener Harzfirnis:

„wo die vorhandene Harzmenge zur Erfüllung aller molekularen Zwischenräume, d. h. zur völligen Regeneration nicht ausreichte, wendete ich schon sehr frühe den Copaivabalsam an.“<sup>250</sup>

Wortgewandt nutzte Pettenkofer im Nachhinein 1870 die Argumente der Kritiker und sogar die ihm gegenüber verheimlichte Reihenbehandlung als selbst initiierte methodische Anwendung:

„Dass ich schon in der ersten Zeit Copaiva anwandte, beweist die Polemik ueber Wouwerman [Kat.-] No. 393 [...] [Kritiker behaupteten, dass es] ganz dick überschmiert und ganz gelb erscheine, wie Copaiva die Bilder unvermeidlich mache [...] Dieses Bild wurde schon im Jahre 1863 von [...] Frey behandelt [...]. Obschon ich den Copaivabalsam nicht in meine erste Patentbeschreibung aufgenommen hatte, so bildete er doch in vielen Fällen einen wesentlichen Theil meines Regenerationsverfahrens, und ich lehrte dessen methodische Anwendung [...] in einer grossen Anzahl einzelner Fälle, und führte durch Frey den Gebrauch des Mittels in beiden Pinakotheken ein. Als Herr v. Foltz Galleriedirektor wurde, fand er die Praxis mit dem Copaivabalsam bereits fertig vor.“<sup>251</sup>

Dieses Gemälde von Wouwerman gehört zu den bereits 1988 untersuchten Gemälden, es wurde im MolArt-Projekt weiter analysiert und in den Schadenskatalog aufgenommen.<sup>252</sup> Die eigenhändige Regenerierung durch Pettenkofer ist belegt und datiert.<sup>253</sup> Denkbar ist, dass er das Bedampfen durchführte und ‚auf diese Art‘ einen posterioren Auftrag durch Frey bezeichnet – bei einer solchen Arbeitsaufteilung nutzte der Wissenschaftler den Apparat, der Praktiker übernahm die Manipulation.

Anhand dieses einen prominenten Fallbeispiels sind weitere wichtige Schlussfolgerungen möglich. 1865 war Frey weiterhin Angestellter der Pinakothek, er muss den ausschließlichen Auftrag von Copaivabalsam ausgeführt haben, ggf. unterstützt von Kollegen. Am 3. Okt. 1867, im Zuge der Patenterweiterung am 17. Nov. musste Frey Pettenkofer bestätigen, dass in der Pinakothek vor Pettenkofers Initiative Regenerierungen mit dem Balsam nicht durchgeführt worden waren. Seriöserweise hielt Frey dort fest: „in manchen Fällen weichen die Mängel schon der Behandlung mit Copaivabalsam“<sup>254</sup>. Weitere Belege im Inventarbuch der Bayerischen

<sup>250</sup> PETTENKOFER 1870, S.82.

<sup>251</sup> Ebd.

<sup>252</sup> S. Anhang 7.1.1 und Kap. 5/ Band 2.

<sup>253</sup> Einsichtnahme der Autorin in den Inventarband der BSGS: „1863 von P. regeneriert“.

<sup>254</sup> PETTENKOFER 1870, S. 83, 84.

Staatsgemäldesammlung „regeneriert Frey“ sind damit am wahrscheinlichsten dieser Version zuzuordnen, besonders im Zeitraum 1865-67.

Im Dezember 1863 gab Pettenkofer an, dass Copaivabalsam nach dem Auftrag wieder abzunehmen ist und je nach Eindringvermögen unterschiedliche Sorten zum Einsatz kamen:

[Antwort auf die fünfte Frage]: What time should be allowed to elapse between one coat and another?

Braucht ein Bild sehr viel bis zu seiner Sättigung, so bleibt stellenweise Copaiva auf der Oberfläche ... die mit der Hand oder weichen guten Tüchern abgewischt werden muss. Gewöhnlich wendet man die Sorte Pará, aber an schwer zu sättigenden Stellen auch Maracaibo an. Sollte die Oberfläche sich nach längerer Zeit noch klebrig anfühlen, so kann man einen leichten Firnis (Mastix oder Dammar in Terpentinöl aufgelöst) darüber geben.

[Antwort auf die sechste Frage]: Are pictures to be moistened every year or oftener [more often]?

Das kommt auf den Zustand des Gemäldes und der Farben an, dann auf die Umstände an, unter denen ein Bild in einem Lokale sich befindet. In der alten und der neuen Pinakothek in München hat man seit 1863 viele Erfahrungen gemacht, die im Durchschnitt das merkwürdige Resultat ergeben haben, dass bei alten Bildern, in denen das Öl bereits zur Ruhe gekommen ist, die Wirkung des Copaiva viel länger anhält, als bei neuen Bildern, die noch viel bewegliches Öl enthalten.“<sup>255</sup>

Der Balsam aus Pará enthielt laut Pettenkofer zu etwa 50% ätherisches Öl, Zusammensetzung und Eigenschaften der Copaivabalsame werden im zweiten Kapitel erörtert.

### § 2.1 *Bedampfen und Firnis posterior*

Pettenkofer hatte 1863 mit beiden gängigen Weichharzen Mastix und Dammar nachgearbeitet. Er erwähnte im Gutachten: „und frischen Dammarfirnis aufgestrichen“<sup>256</sup> sowie „[die Gemälde wurden] aber wieder sehr schön klar, wenn man sie mit frischem dünnem Mastixfirnis übergeht“<sup>257</sup>. 1870 bekannte er, dass ihm diese Problemlösung untersagt worden war:

„Ebenso wenig durfte ich frischen Firnis aufstreichen oder andere Flüssigkeiten verwenden [um] die Richtigkeit meiner theoretischen Anschauung zu beweisen; es musste jede mechanische Berührung vermieden werden.“<sup>258</sup>

Da er diese simple Problemlösung weiter verteidigt ist unklar, wann und wie lange diese Anforderung galt, aus dem Kontext ergibt sich jedoch das Motiv:

„Bei der Regenerierung bloss durch alkoholhaltige Luft zeigten sich mehrere Gemälde aus [...] Schleissheim darnach an einigen Stellen rau, trüb und eingeschlagen, was allerdings mit Ueberstreichen mit Dammarfirnis meist zu

<sup>255</sup> Vgl. Datierte Bemerkungen 5.) und 6.) in: Pettenkoferiana, I.5.35 (Korrespondenz mit dem britischen Vermittler Maler Hoyoll).

<sup>256</sup> Pettenkofers Gutachten 1863 (a) unter 2.).

<sup>257</sup> Ebd., unter 3.).

<sup>258</sup> PETTENKOFER 1870, S. 21.

beseitigen war.“<sup>259</sup> [...] Terburg<sup>260</sup> No. 470 [...] im Bettvorhang blieb eine bedeutende Trübung zurück, was nach dem Ergebnis einer chemischen Untersuchung von erhärtetem Öle herrührte. Das Gemälde wurde auf der ganzen Oberfläche, wie alle mit Öl oder Malbutter eingeriebene, zuvor mit Harzfirnis versehene Oelbilder sogar etwas trübe und erhielt nur etwas frischen Dammarfirnis, um es wieder in der Galerie hängen zu können.“<sup>261</sup>

An regenerierten Ölfirnissen wirkten Harzfirnisaufräge nur mäßig Transparenz erhöhend: „Firnisaufrag macht die Oberfläche allerdings glänzend, aber in der Regel gewinnt die Farbe nur wenig an Kraft.“<sup>262</sup> Firnis nutze er bei nicht oder nicht ausreichend vorhandenem Firnis nach der Reinigung als Alternative zu Copaivabalsam: „nährt man mit Harzfirnis oder Copaivabalsam“<sup>263</sup>.

Ein Firnisaufrag folgte auch über einem Aufrag von Copaivabalsam.

## § 2.2 *Bedampfen und Balsam kombiniert*

Die Notwendigkeit von filmbildender, gut benetzender Substanz hatte Pettenkofer schon im Gutachten erkannt und als mechanisches Mittel umschrieben. Das erste belegte Fallbeispiel aus der Pinakothek ist WOUWERMANN, *Schimmel*, Kat.-No 38/ Inv.-Nr. 1034 im November 1863; und 1864 Durchführung belegt an der Kopie des TENIERS (Kopie), *Landschaft*, Inv.-Nr. 1211.

### § 2.2.1 *Copaivabalsam anterior*

Hierfür nannte Pettenkofer nur einen einzigen Fall, das Gemälde von Malbodius, *Danae im Goldregen*, Kat.-No 41/Inv.-Nr. 38: „eine kreisrunde Stelle mit Copaivabalsam eingerieben und seine Wirkung abgewartet. [...] [sie zeigte sich nach] einigen Tagen glänzend, aber in der Farbe keine Änderung“. Anschließend wurde diese Stelle bedampft und dadurch matt (vgl. § 2.2.3).

### § 2.2.2 *Copaivabalsam posterior*

Pettenkofer protokollierte seine eigenhändigen 50 Behandlungen im April und Juni 1864, zu der ersten Lieferung notierte er (Abb. 1\_5 s. nächste Seite):

<sup>259</sup> PETTENKOFER 1870, S. 29.

<sup>260</sup> BORCH Inv.-Nr. 206, s. Anhang 7.1.1.

<sup>261</sup> PETTENKOFER 1870, S. 56.

<sup>262</sup> Ebd., S. 36.

<sup>263</sup> Ebd., S. 35.

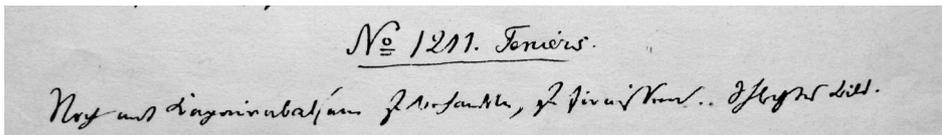


Abb.1\_5 „No. 1211 Teniers“<sup>264</sup> Noch mit Copaivabalsam zu behandeln, zu firnissen ... Schlechtes Bild.“  
 Handschriftenprobe Pettenkofer, Titel: „Nach der Regeneration den 8. April 1864“  
 [BSB, Pettenkoferiana I.5.2, 3. Schriftstück]

Dies beweist, dass nach Bedampfen – falls erforderlich – Copaivabalsam posterior eine Version seines frühen Vorgehens war. Die Absicht am vermeintlichen Teniers 1211 wurde im Juni ausgeführt, „darnach mit etwas Copaivabalsam versehen“<sup>265</sup>. 1870 begründete er exakt dieses Vorgehen:

„Indem man die Gemälde, so weit sie Harzfirnisse haben, zeitweise der Quellung in einer alkoholhaltigen Luft aussetzt und was dann etwa noch zur vollen Wiederherstellung des molekularen Zusammenhangs fehlt, durch Hinzufügen von Copaivabalsam ersetzt, mässigt man nicht nur die Wirkung der atmosphärischen Einflüsse, indem man ihre Angriffspunkte im Gemälde verringert, sondern verleiht den Farbkörpern und dem Grunde eine Beweglichkeit, dass der Schwindungsprocess bis zu dem Grade, der unvermeidlich ist, in einer Weise erfolge, welche die Continuität der Gemäldesubstanz nirgend unterbricht.“<sup>266</sup>

An diesem Gemälde diente der Balsam dazu, zusätzlich ölhaltige Überzüge und „auch bei Misch-Schichtungen“<sup>267</sup> erfolgreich zu klären.

### § 2.2.3 Alternierende Behandlung

„[Nach Bedampfen kleiner Risse] genügte die Regel, die gefirnisste Oberfläche mit einer äußerst geringen Menge Copaivabalsam einzureiben, nur so viel als eindrang und nicht mehr abgewischt werden konnte. Setzte man ein so behandeltes Gemälde neuerdings der alkoholhaltigen Luft aus, so verschwanden alle Continuitätsstörungen und erhöhte sich die Klarheit des Tones noch sehr beträchtlich.“<sup>268</sup>

Einschränkend fuhr er fort:

„Gemälde, so weit sie Harzfirnisse haben, zeitweise der Quellung in einer alkoholhaltigen Luft aussetzt und was dann [...] zur vollen Wiederherstellung des molekularen Zusammenhanges fehlt, durch Hinzufügen von Copaivabalsam ersetzt, mässigt man nicht nur die Wirkung der atmosphärischen Einflüsse [...] sondern verleiht den Farbkörpern und dem Grunde eine Beweglichkeit, dass der Schwindungsprocess“ ausgeglichen wird.“<sup>269</sup>

<sup>264</sup> Die Zuschreibung ist hinfällig, heute wird es als TENIERS (Kopie), *Landschaft*, Inv.-Nr. 1211 geführt, s. Anhang 7.1.1.

<sup>265</sup> BSB, Pettenkoferiana I.5.2, 3. Schriftstück.

<sup>266</sup> PETTENKOFER 1870, S. 45.

<sup>267</sup> Ebd., S. 37.

<sup>268</sup> Ebd., S. 33-34.

<sup>269</sup> Ebd., S. 45-47.

Zum Regenerieren der sogenannten „Ultramarinkrankheit“ hat Frey ein Gemälde des 16. Jh.s. (MALBODIUS [Kat.-]No. 38/Inv.-Nr. 41) behandelt:

„Eine kreisrunde Stelle eines blauen, ultramarinkranken Mantels wurde mit Copaivabalsam eingerieben und seine Wirkung abgewartet. Nach einigen Tagen zeigte sich die Oberfläche dieser Stelle wohl glänzend, aber in der Farbe war keine Aenderung wahrzunehmen.

Es wurde nun eine runde Schachtel mit weingeisthaltiger Luft aufgelegt. Als diese nach einiger Zeit wieder abgenommen wurde, hatte die Oberfläche wieder allen Glanz verloren, war sogar matter als die ganze Umgebung geworden, ohne an Farbe etwas gewonnen zu haben. [...]

die Stelle [wurde] abermals mit Copaivabalsam eingerieben, und da glaubte Frey schon eine geringe Zunahme der Färbung gegenüber der Umgebung wahrzunehmen.

darnach [erneut] der alkoholhaltigen Luft ausgesetzt, wurde die Stelle wieder matt.

Bei dem darauffolgenden Einreiben mit Copaivabalsam war es nun schon unverkennbar, dass die blaue Färbung zunahm.

Vielleicht dreissigmal abwechselnd auf diese Art behandelt, wurde diese runde Stelle im blauen Mantel wieder zu voller Intensität gebracht und hat sich seit fünf Jahren unverändert erhalten“<sup>270</sup>.

Nahezu wortgleich berichtet er über den Erfolg an BORCH, *Brief*, [Kat.-]No. 470/Inv.-Nr. 206:

„später auf dem Wege des Regenerationsverfahrens, durch sehr oft wiederholtes Behandeln mit Copaivabalsam und Alkoholhaltiger Luft [...] wieder so klar gemacht [es hing] seit 5 Jahren unverändert in der Galerie“<sup>271</sup>.

„Dieses abwechselnde Einsaugen von Firnis oder Copaivabalsam, dann das darauf folgende Aufquellen des Eingesogenen in der alkoholhaltigen Luft, befördert das Austränken oder Sättigen der Farbe wie kein anderes Mittel“ [...] bei Gemälden auf Leinwand [...] auch theilweise von hinten damit getränkt werden können [...] was man Nahrung eines Ölgemäldes nennt, [man kann] so leicht den Grund und Boden des Gemäldes [...] damit versehen [...] Ein „günstiger Einfluss des r e c h t z e i t i g e n Regenerierens [zeigte sich an einem] Bild von C. Kuntz (Landschaft mit Figuren und Vieh, No. 44) [...eine] regenerierte Stelle [...] blieb [...] einige Jahre später [...] klar, während ihre [...] Umgebung trüb wurde.“<sup>272</sup>

Trotz vielfach wiederholter alternierender Imprägnierungen zählte Bild des Zeitgenossen ADAM, *Radetzky*, [Kat.-]No. 195/Inv.-Nr. WAF11 zu den Fehlschlägen.

### § 3 *Imprägnieren recto / verso*

Zur Hintergehung der Patentprämie für das Bedampfen hatte der Direktor Copaivabalsam ausschließlich anwenden lassen. Auf den Mai 1865 lässt sich datieren,<sup>273</sup> dass 34 Gemälde vorder- und rückseitig mit Copaivabalsam zu bestreichen waren, 22 dieser Gemäldebehandlungen finden sich in seinen

<sup>270</sup> PETTENKOFER 1870, S. 32.

<sup>271</sup> Vgl., S. 36.

<sup>272</sup> PETTENKOFER 1870, S. 29.

<sup>273</sup> SCHMITT 1990, S. 70, Anm. 112.

eigenhändigen Aufzeichnungen wieder.<sup>274</sup> Pettenkofer kommentierte dies noch 1870: „Ich weiss auch wirklich nicht, wie Herr v. Foltz diese technische Anforderung befriedigt, ohne alkoholhaltige Luft anzuwenden.“<sup>275</sup> Pettenkofer hatte sich darüber beschwert, dass Copaivabalsam an der Pinakothek ausschließlich eingesetzt wurde. Verärgert darüber, dass die Verwaltung damit im Winter 1885/66 die Patentgebühr umgehen konnte, kämpfte er zwei Jahre, bis er 1867 die Patenterweiterung für Copaivabalsam als Regeneriermittel erhielt. Im Nachhinein bestätigte er 1870, dass sie „allerdings so einfach ist, wie die mit alkoholhaltiger Luft“<sup>276</sup>. Nach dem Staatsankauf der Rechte für beide Regeneriersubstanzen im Vorjahr, deutete er den ausschließlichen Balsamauftrag als Bestandteil seines Verfahrens um und autorisiert ihn im Nachhinein. Direkt nach dieser Textstelle erläuterte er Katalognummer 393<sup>277</sup> WOUWERMAN *Schimmelknecht*; dieses Gemälde war im Juli 1863 bei der ersten Ausstellung öffentlich zu sehen, wobei nur die „linke Seite ... [also] teilweise“ regeneriert war<sup>278</sup>. Praxis mit dem Copaivabalsam 1865 schließt demnach verschiedene Versionen der Anwendung mit diesem Mittel ein, ob auch Copaivaöl schon dazugehörte, bleibt ungewiss. Mindestens 1500 Gemälde sind zur Umgehung der Patentgebühr ausschließlich mit Copaivabalsam behandelt worden.

### § 3.1 Präventives Imprägnieren mit Copaivaöl

Nach vollständiger Imprägnierung mit dem Copaiva-Balsam wäre zur Erhaltung der Transparenz nur noch das Copaiva-Öl erforderlich,

„ohne deshalb das Volumen des Farbkörpers zu vermehren und damit seine optischen Wirkungen zu ändern [...] wenn zuletzt ein Gemälde nichts mehr einzusaugen vermag, [...] wird die Zeit gekommen sein, wo man dem Gemälde keinen Copaivabalsam mehr zuführt, sondern nur mehr das ätherische, schwerflüchtige Oel desselben [...] vom Copaivaharze durch Destillation zuvor getrennt. [...] In dem man stets nur mehr ersetzt, was das Gemälde verliert, [...] [das] ätherische, schwer flüchtige Oel wird die Masse immer wieder vor zu großer Sprödigkeit schützen.“<sup>279</sup>

„Es handelt sich bei jungen Gemälden darum, sie über den Zeitpunkt der Schwindung allmählig hinüberzubringen, ohne dass es zu Zusammenhangstrennungen kommt.“<sup>280</sup>

<sup>274</sup> SCHMITT 1988, Anhang (Katalog der damals recherchierten 80 Gemälde).

<sup>275</sup> Ebd., S. 82.

<sup>276</sup> Ebd., S. 83, Pettenkofer führte an, dass der neue Galeriedirektor v. Foltz diese Version bereits „fertig“ vorfand.

<sup>277</sup> 2018 anderer Titel: *Vor dem Ausritt zur Falkenjagd (Schimmelknecht)*, Inv.-Nr. 1034.

<sup>278</sup> PETTENKOFER 1864 (b).

<sup>279</sup> PETTENKOFER 1870, S. 48.

<sup>280</sup> Ebd., S. 44-45.

### § 3.2 Alternatives Imprägnieren mit Copaivabalsam

Wie eingangs angesprochen hat er nach der Patenterweiterung für Copaivabalsam 1867 ausdrücklich den ausschließlichen Einsatz von Copaivabalsam vertreten:

„Bei [...] Gemälden [auf denen] verschiedene Harz- und Oelfirnisse übereinander oder Gemenge Harz- und Ölfirnisse übereinander [...] gestrichen sind, versucht man, wie weit man dem Firnisse mit Umgehung der Anwendung der alkoholhaltigen Luft durch blosses Einreiben von Copaivabalsam [...] seine Klarheit wieder zu geben vermag.“<sup>281</sup>

Ich [...] habe [...] von einer gewissen Zeit an in allen Fällen, wo die blosser Behandlung mit alkoholhaltiger Luft nicht mehr vollständig den molekularen Zusammenhang herzustellen vermochte, fast nie mehr frischen Firnis, sondern nur Copaivabalsam verwendet.“<sup>282</sup>

Der Ausdruck „bloss“ belegt eindeutig die alternative Imprägnierung, ‚statt Firnis‘ schränkt ein, nur der Firnis wurde alternativ ersetzt – diese Aussage belegt gleichzeitig, dass Copaivabalsam den Firnisauftrag vollständig ablöste.

Im Unterschied zum Nähren mit fetten Ölen fand er ein ‚Austränken‘ (s. u.) mit Copaivabalsam, besonders von hinten, geeignet, um dem Volumenschwund in Ölfarben zu begegnen: „kleine Risse auf der Oberfläche, durch die man hier und da bis auf den Grund sah, sind dadurch oft ohne jede weitere Nachhilfe vergangen.“<sup>283</sup>

Dabei berücksichtigte er auch den Volumenschwund im Balsam durch flüchtiges Copaivaöl und begründete damit periodisch wiederholte Applikationen:

„Ein gehörig genährtes Oehlgemälde vermag daher auch allen Einflüssen der Atmosphäre am besten zu widerstehen, und je vollständiger alle Poren, alle Zwischenräume ausgefüllt sind, um so weniger Zutritt hat die Luft zu der ganzen Substanz des Gemäldes, um so besser wird es sich konservieren.“<sup>284</sup>

„bei allen Gemälden auf Leinwand (hatte es) einen sehr guten Einfluss [...], wenn diese von hinten mit Copaiva-Balsam bestrichen wurden.“<sup>285</sup>

„stets [...] gelingt [...] es nur mehr unvollständig, erhärtetes und trüb gewordenes Leinöl oder Mohnöl wieder klar zu machen [...] nur Harze oder Copaivabalsam [...] eignen sich [...] zum Austränken.“<sup>286</sup>

„Bei der unvermeidlichen Schwindung des getrockneten Öles in der Farbe vermehren sich allerdings die Zwischenräume mit der Zeit und ein Ölgemälde wird nach und nach immer mehr im Firniss gelöstes Harz in sich aufnehmen, aber immer braucht ihm nur jene Menge von Zeit zu Zeit zugeführt werden, welche es in sich aufnehmen kann.“<sup>287</sup>

„der Copaivabalsam, [...] der ja nur etwa zur Hälfte seines Volumens aus nicht flüchtigen Harzen und zur anderen Hälfte aus ätherische Ölen besteht, welche, wenn auch um vieles langsamer [...] doch immer flüchtig sein werden [...] wird [...] nach Ablauf einer gewissen Zeit [...] noch lange [...] schwinden.“<sup>288</sup>

<sup>281</sup> Pettenkofer 1870, S. 36.

<sup>282</sup> Ebd., S. 29.

<sup>283</sup> Ebd., S. 46.

<sup>284</sup> Ebd., S. 40.

<sup>285</sup> Ebd., S. 46.

<sup>286</sup> Ebd., S. 37.

<sup>287</sup> Ebd., S. 31.

<sup>288</sup> Ebd., S. 48.

„ursprünglich [füllten] Oele die Räume [in] Oelfarbe, [deren] Schwinden [...] macht [...] Räume [...] offen [...] im Laufe der Zeit [würden sie gefüllt] mit immer dicker und dicker Copaivabalsam, ohne deshalb das Volum des Farbkörpers zu vermehren. [...] an die Stelle, welche das Schwinden des Copaivabalsams wieder frei macht, kann eine neue Menge Copaivabalsam treten.“<sup>289</sup>

Die Eigenschaften des Copaivabalsams fand er im Vergleich zu Weichharzfirnissen überlegen:

„[Copaivabalsam] bleicht sich schnell am Licht und dann ist schon seine ursprüngliche Farbe keine tiefe, als die der meisten Öle.“<sup>290</sup> „[Im Aktenschrank ist er] nicht im mindesten nachgedunkelt oder gelb oder spröde geworden oder gesprungen oder überhaupt verändert, [er war im Stande] die optische Bestimmung der gewöhnlichen Harzfirnisse zu erfüllen [...] er behält [...] die Zeit des Beweglichbleibens auf und in der Substanz des Gemäldes [...] ungleich länger [als Mastix- oder Dammarfirnis und er kann] so tief eindringen.“<sup>291</sup>

„der Schwundungsprozess [...] erfolgt [...] bis zu dem Grade, der unvermeidlich ist, in einer Weise [...], welche die Continuität [...] nirgend unterbricht.“<sup>292</sup>

„Zur richtigen optischen Wirkung der Farben [...] ist stets eine viel größere Menge [...] Firnis erforderlich, als von Copaivabalsam“<sup>293</sup> „der Copaivabalsam enthält alles, was ein Oelgemälde zu seiner Nahrung bedarf, und [...] bleibt zugleich am längsten in dem Zustande, in welchem er dem Gemälde als Nahrung dienen kann [...] [er wird] allen Einflüssen der Atmosphäre am besten [...] widerstehen.“<sup>294</sup>

Zur Haltbarkeit der Imprägnierungen mit Copaivabalsam versicherte er:

[Öl-]Firnisse [...] lassen sich [...] [für einen Zeitraum von] 5 bis 6 Jahren durch zeitweise Behandlung mit nur Spuren von Copaivabalsam klar erhalten.“<sup>295</sup>

„immer wieder vor zu großer Sprödigkeit schützen [...] bis zum heutigen Tage [...] nach ca. 5 Jahren“ erwiesen.“<sup>296</sup>

Die Frage, ob Copaivabalsam spannungsfrei aufrocknet, an den Farbschichten keine Volumenzunahme erzeugt und Einfluss von Feuchtigkeit entgegenwirkt, wird Gegenstand der Experimente.

„[M]it Oelen [...] gelingt [...]eine Regenerierung...] stets [...] nur mehr unvollständig“<sup>297</sup> ist eine der wenigen Stellen, die das Scheitern der Restauratoren konkret belegt.

<sup>289</sup> PETTENKOFER 1870, S. 47-48. Im Wortsinn meint „dicker und dicker werdend“ eine Volumenzunahme, somit das Gegenteil von Schwund, der damit erläutert werden sollte. Wahrscheinlich ist es ein Satzfehler und meint zunehmend dichter werdend.

<sup>290</sup> Ebd., S. 56.

<sup>291</sup> Ebd., S. 30.

<sup>292</sup> Ebd., S. 45.

<sup>293</sup> Ebd., S. 31.

<sup>294</sup> Ebd., S. 32.

<sup>295</sup> Ebd., S. 37.

<sup>296</sup> Ebd., S. 48.

<sup>297</sup> Ebd., S. 37.

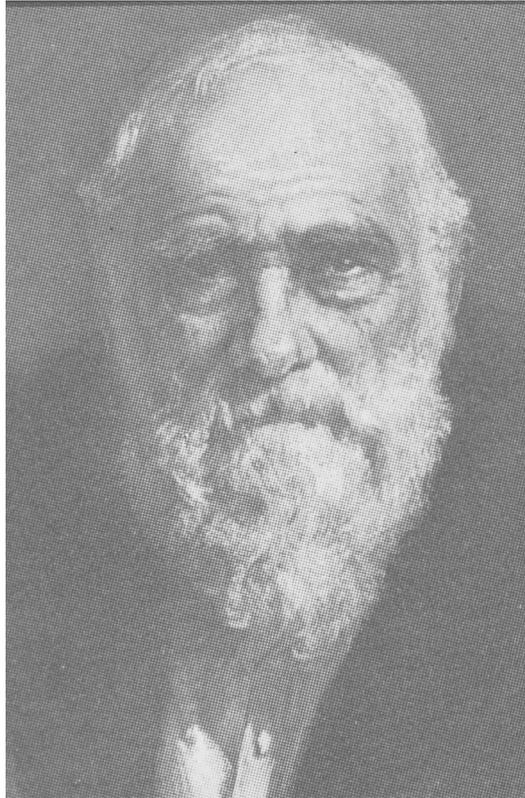


Abb. 1\_6 Pettenkofer um 1900 (Ausschnitt) [Archiv Hanfstaengl, München]

#### 1.4 Recherche über regenerierte Gemälde

Der in der Diplomarbeit begonnene Vergleich des Zustandes von regenerierten Gemälden aus zwei Sammlungen in München mit anderen Gemälden in Kassel wurde aufgegriffen und an sieben Gemälden in der Pinakothek und sechs Gemälden in Kassel vertieft. Die Gruppe wurde erweitert um elf Gemälde aus Berlin und fünf einzelnen regenerierte Gemälde aus weiteren Städten.<sup>298</sup> Insgesamt für sechs von 29 Gemälden<sup>299</sup> sind keine konkreten Regenerierungen belegt, deren außergewöhnlich angegriffener Zustand stellte jedoch die Frage gezielt nach vergangener Regenerierung. Die Recherche und Prüfung historischer Unterlagen konzentrierte sich auf den Zeitraum zwischen 1860 und 1885, also der Periode, in der Pettenkofer sein Verfahren entwickelte, und die unmittelbare Rezeption in Deutschland. Auf die Rezeption im Ausland kann in dieser Dissertation nicht eingegangen werden.

---

<sup>298</sup> Derartige Recherchen sind extrem aufwändig, weil Bearbeitungen – wenn überhaupt – als Jahresberichte erfasst wurden, ein Zugriff auf das einzelne Bild ist damit nicht möglich, veränderte Nummerierungen und Zuschreibungen erschweren das Identifizieren zusätzlich.

<sup>299</sup> Übersicht siehe Anhang 7.1.2.

Über mehrere Jahrzehnte hat die Verfasserin regenerierte Gemälde in mehreren Städten recherchiert und einen Teil davon mikroskopisch untersucht. Sechs Museen haben der Verfasserin für die Untersuchung Gemälde zur Verfügung gestellt und dafür mehrere Jahre lang kooperiert. In enger Zusammenarbeit mit den Kollegen an diesen Häusern und dank archivierter Jahresberichte, Inventarbände und Pettenkofers Schriftgut konnten im Kontext von Regenerierungen 136 Gemälde ausfindig gemacht werden. Ausgewählt wurden die Gemälde, zu denen möglichst konkrete Angaben zur Regenerierung belegt sind, und solche, die den Vergleich derselben Maler/des gleichen Genres erlauben und – vor allem auch – zugänglich waren. Aus diesem Fundus hat die Verfasserin 40 Gemälde auf charakteristische Schadensphänomene hin untersucht.

Auf diese Weise erhobene Daten finden sich in dieser Dissertation

- als Katalog von 29 untersuchten Gemälden
- und als Schadenskatalog.

Für die überwiegende Anzahl der 29 im Katalog erfassten mikroskopierte Gemälde liegen nur wenige Stichworte konkret über Regenerierung vor. Umso wichtiger sind neue Informationen, die sich aus begleitender Korrespondenz ergaben. Soweit sie Pettenkofers Apparate und Vorgehen betreffen, werden sie mit seinen einzelnen Maßnahmen vorgestellt.

#### **1.4.1 Kooperierende Museen, Besitzer und Archive**

Alle verwendeten Schriftquellen, sowohl Archivmaterial wie Sekundärliteratur, wurden im Text in der Kurzform belegt, mit vollständigen Angaben im Literaturverzeichnis. Dem jeweiligen Gemälde zugeordnet finden sie sich zusätzlich im Katalog. Auf Analysenberichte wird jeweils an beiden Stellen verwiesen.<sup>300</sup> Sämtliche Gemäldeuntersuchungen und die meisten Probenentnahmen führte die Verfasserin durch, die Ausnahmen gehen ebenfalls aus dem Katalog hervor.

Zur Übersicht werden die kooperierenden Besitzer erneut angeführt.

##### München

Anhang von Pettenkofers Publikation „Über Ölfarbe“ und Übersetzungen  
Staatsbibliothek, Handschriftenabteilung, Pettenkoferiana  
Geheimes Staatsarchiv München  
Bayerische Staatsgemäldesammlungen (AP)

##### Kassel

Staatliche Gemäldesammlung Schloss Wilhelmshöhe (WH)  
heute Teil der Museumslandschaft Hessen (MLH)

---

<sup>300</sup> S. Anhang 7.1.3.

Berlin

Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Gemäldegalerie (GG)

Braunschweig

Herzog-Anton-Ulrich-Museum (HAU)

Köln

Kölnisches Stadtmuseum<sup>301</sup>

Wallraf-Richartz-Museum, (WRM)

Technische Hochschule, Institut für Restaurierungs- und  
Konservierungswissenschaft (FH)

Privatbesitz (KP)

sowie in den Niederlanden Den Haag, Mauritshuis.

#### 1.4.2 Maler recherchierter Gemälde

Von den 136 recherchierten regenerierten Gemälden sind weitaus die meisten niederländische Gemälde des 17. Jahrhunderts. Einige Maler wurden mehrfach genannt, so Ferdinand Bol mit zwei Gemälden, von denen eines heute Salomon Koninck zugeschrieben wird, Gerard ter Borch, Adriaen Brouwer, Gerard Dou, C. Huysman, Jan van Nickelen, Isaak und Adriaen van Ostade, Philipp van Schlichten, Roeland Roghman und Franz du Wete. Mit jeweils drei Gemälden benannte man C. Cuylenburgh und Jan Gossaert sowie Aert van der Neer. Fünf Gemälde von Anton van Dyck und seinem anonymen Nachfolger wurden genannt, sieben Gemälde von Philipp Wouwerman. Von Rembrandt van Rijn sind zehn eigenhändige Werke und sechs Gemälde aus dem Umkreis/der Schule vertreten.

Betrachtet man die Malerschulen, sind alle namhaften Regionen vertreten, Werke der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts überwiegen deutlich, es finden sich aber auch Werke aus der zweiten Hälfte. Aus dem gleichen Jahrhundert, jedoch anderen Kulturkreisen stammen Caniani, Zurbarán, Nicolas Poussin (eigentlich Doughet und Katharina Treu). Aus dem 15. Jahrhundert sind Gemälde von Rogier van der Weyden, Hans Holbein dem Jüngeren, Tizian vertreten und somit also zwei Nationen. Aus dem 16. Jahrhundert wird nur Salvi, gen. Sassoferato, mit zwei Gemälden genannt; weitere Zeitgenossen sind mit je einem Gemälde vertreten: Giorgione (Giorgio del Castelfranco), Ludovico Mazzolino sowie Pieter Pourbus als einziger Maler außerhalb Italiens. Aus dem 18. Jahrhundert tritt Claude Lorrain mit zwei Gemälden auf, Balthasar Denner, Jean Antoine Watteau und Karl Kaspar Pitz

---

<sup>301</sup> Aus diesem Besitz ist ein Gemälde im Schadenskatalog mit einem Detailfoto vertreten; S. Anhang 7.1.1. Vorwort.

mit je einem, sodass aus diesem Jahrhundert nur französische und deutsche Gemälde vertreten sind.

Ein Großauftrag für Pettenkofer und Frey, 1414 Gemälde für die Neue Pinakothek,<sup>302</sup> sind nicht berücksichtigt worden, weil sie außerhalb des fokussierten Zeitraumes datieren. Aus der Neuen Pinakothek treten wenige Maler des 19. Jahrhunderts auf, es sind aus den Bayerischen Staatsgemäldesammlungen Albrecht Adam, Bayer<sup>303</sup>, Karl Kuntz, Domenico Quaglio und David Wilkie und aus dem Bayerischen Nationalmuseum Michael Echter, überwiegend Münchner Maler.

Innerhalb der zufällig durch Aktenlage bestimmten Anzahl von 136 recherchierten Gemälden stammen über 120 Gemälde von „alten“ Niederländern bzw. Flamen. Dagegen ist die Menge von 15 Gemälden aus anderen Epochen und Regionen gering. Die 141 zeitgenössischen Werke aus dem Großauftrag belegen, dass die Regenerierung der Bilder von Zeitgenossen noch Vorrang hatte. Die Reihenuntersuchungen der Verfasserin konzentrierten sich jedoch auf niederländische Gemälde des 17. Jahrhunderts.

### 1.4.3 Untersuchte Gemälde und ihre Bearbeiter

Eine weitreichende Auswertung der recherchierten restaurierhistorischen Bezüge, die Anzahl aller genannten Maler und Titel, weitere restauratorische Behandlungen und spätere Maßnahmen können hier nicht geleistet werden. Die nachfolgende Auswertung recherchierten Daten beschränkt sich auf die Auswahl der untersuchten und im Katalog erfassten Gemälde. Im Kontext von Regenerierungen hatten Gemälde Vorrang, zu denen möglichst konkrete Angaben zur Regenerierung belegt sind, für den Vergleich dienten hilfsweise auch Gemälde ohne Belege der Regenerierung, wenn sie vom gleichen Maler stammten und charakteristische Schäden aufwiesen. Auf diese Weise ermittelte historische Auskünfte über den Einsatz von Copaivabalsam wurden durch neue chemische Analysen geprüft. Im Katalog enthalten sind sieben Gemälde aus München, Alte Pinakothek (AP) gefolgt von sechs Gemälden aus Kassel, Schloss Wilhelmshöhe (WH) und elf Gemälden aus Berlin, Gemäldegalerie (GG). Fünf Gemälde, die zum Vergleich herangezogen wurden, schließen sich an: aus Köln sind dies drei Gemälde aus dem Wallraf-Richartz-Museum (WRM), aus der Fachhochschule (heute Technische Hochschule (FH)) und aus Privatbesitz (KP) – sowie je eines aus dem Herzog-Anton-Ulrich-

<sup>302</sup> Vertrag vom 7. August 1864 vgl. SCHMITT 1990 (a), S. 45.

<sup>303</sup> Hier ist nicht recherchiert worden, welche Person dieser Malerdynastie im 19. Jh. betroffen war.

Museum (HAU) in Braunschweig und aus dem Mauritshaus in Den Haag (MH). (Die Abkürzungen der Sammlungen werden künftig ggf. verwendet, bei den beiden Porträts von Saskia in Kassel, WH und Berlin, GG sind sie zur Unterscheidung zwingend.) Alle verwendeten Angaben zum einzelnen Gemälde finden sich im Anhang (Katalog der untersuchten Gemälde (7.1.1), Übersichten zu deren Kategorisierung 7.1.2). Von der Beschränkung auf das 17. Jh sind zwei Gemälde ausgenommen, aus dem 19. Jh. ADAM, *Radetzky*, Inv.-Nr. WAF 11 (AP) und aus dem 16. Jh. MAZZOLINO, *Jesus*, Inv.-Nr. 273 (GG). Das Gemälde von ADAM fand Aufnahme in den Katalog (nicht in den Schadenskatalog) aufgrund seiner extrem häufigen Regenerierungen und positivem Copaivanachweis<sup>304</sup> – das Gemälde von Mazzolino ist im Katalog und im Bildatlas vertreten aufgrund seines phänomenologisch essenziellen Schadens.

An den Bildträgern fand Pettenkofer eine Proportionalität von Trübung zur Wärmeleitfähigkeit, textile und hölzerne Bildträger sollten zur Steigerung der Resistenz gegen Feuchtigkeit auch rückwärtig mit Copaivabalsam behandelt werden.

Im Katalog untersuchter Gemälde sind 29 Gemälde vertreten:

Aus München stammen neben dem Leinwandgemälde von Adam sechs kleinformatige Genreszenen, drei von sechs auf Eichenholz gemalt, ein Stilleben ist auf Gewebe gemalt und beschnitten auf Eichenholztafel kaschiert. Zwei Gemälde haben Metallbildträger (Eisen und Kupfer). Aus Kassel haben drei von sechs Holzbildträgern und unter den fünf Gemälden, die zum Vergleich herangezogenen wurden, gibt es kein auf Holz gemaltes. Aus Berlin sind vier von elf Gemälden Holztafeln. In der Summe sind also zehn Holztafeln mit knapp 30% vertreten und zwei Metallplatten (unter 1%), die übrigen Gemälde, inklusive der Vergleichsbilder, sind auf textilem Bildträger gemalt.

#### 1.4.4 Ermittelte Behandlungen der untersuchten Gemälde

Bedingt durch die Aktenlage ist für die Gemälde außerhalb der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen nur ein ganz schmaler, aber fundierter Einblick in die Regenerierungen gegeben. Im Sinne eines Überblicks werden nur die wichtigsten erhobenen Daten gruppenweise dargelegt. Das jeweilige Gemälde wird anhand Maler, Titel und Inventar-Nummer identifiziert. Angegeben werden einerseits – soweit vorhanden – die Bearbeiter, Jahr und Regenerierungssubstanz, andererseits der Abgleich von aktenkundiger Verwendung von Copaivabalsam und das Ergebnis des

<sup>304</sup> Eine Aufsichtaufnahme des verdunkelten Sprungbildes bietet die Diplomarbeit SCHMITT 1988, S. 82. Die Probenentnahme für den Copaivanachweis erfolgte mit Tamponierung (mit Wattestäbchen) von der Rückseite her.

analytischen Nachweises (sofern durchgeführt). Charakteristika, welche die Gruppe kennzeichnen, werden jeweils im Anschluss erläutert.

#### 1.4.4.1 Bearbeitungen durch Pettenkofer und Frey

Anlässlich der Ausstellung im Februar 1865 notierte Pettenkofer den Zustand und Erfolg an 30 Gemälden<sup>305</sup>. Bisher war undeutlich, ob er die Behandlungen alle eigenhändig durchgeführt hat und womit. Seine handschriftlichen Notizen<sup>306</sup>, die Gutachten, Inventarbände (s. BSGB) und weitere Schriften<sup>307</sup>, Datierungen, Zuschreibungen und Materialangaben wurden erneut geprüft. In München hat die Verfasserin sieben Gemälde, die sie 1988 untersucht hatte, im Rahmen der Dissertation erneut mikroskopiert. Begleitend wurden an sechs Gemälden Schabproben der obersten Firnislagen entnommen, um Copaivabalsam nachzuweisen.

Aus der Gruppe der dreißig ausgestellten Bilder hat Pettenkofer an zwölf Gemälden erfolgreiche Regenerierungen eigenhändig durchgeführt, Frey ist als Bearbeiter von 14 Gemälden belegt, davon hat er mindestens zwei nach der Regenerierung durch Pettenkofer restauriert – im Falle von Retuschen nutzte er als Bindemittel Copaivabalsam.<sup>308</sup>

29 Bilder waren bereits im Dezember 1863 behandelt, die Kommission sollte fünf Tage darauf „weitere 25 auswählen, [...] der vormalige Zustand der Gemälde ist genau zu Protokoll zu bringen“<sup>309</sup>. Diese Auswahl erfolgte am Neujahrstag. Dieser Hinweis auf eine äußerst effektive Durchführung ist angesichts des großen Kastens und der kleinen Bildformate plausibel.

Davon sind im Katalog sieben Gemälde erfasst:

ADAM (19.Jh.), <i>Radetzky</i> , <sup>*310</sup>	Inv.-Nr. WAF11
BORCH, <i>Brief</i> , <sup>*</sup>	Inv.-Nr. 206
TENIERS (KOPIE), <i>Landschaft</i> ,	Inv.-Nr. 1211
NECKER, <i>Blumen</i> , <sup>*</sup>	Inv.-Nr. 1557
SCHLICHTEN, <i>Lautspielerin</i> ,	Inv.-Nr. 2160
WOUWERMAN, <i>Schimmel</i> , <sup>*</sup>	Inv.-Nr. 1034
WOUWERMAN, <i>Pferdestall</i> , <sup>*</sup>	Inv.-Nr. 1035

<sup>305</sup> Vgl. S. 3, Anm. 9.

<sup>306</sup> S. BSB, Pettenkoferiana I.5.2 und I.5.11 sowie ein Abgleich mit seinem Promemoria vom 30.6.1863, bekannt auch am Kaiser-Friedrich-Museum in Berlin.

<sup>307</sup> s. PECHT 1861 (a-c), 1864 (a-b), 1868 (a-c); FÖRSTER 1869; KUHN 1864.

<sup>308</sup> Auswertung nach SCHMITT 1988, Anhang.

<sup>309</sup> Nachricht am 3.12.1863 von Direktor Zimmermann an den König, MK 14259 und 14260.

<sup>310</sup> Ein \* hinter dem Titel signalisiert einen positiven Nachweis von Copaivabalsam in der Gemäldesubstanz.

Das zeitgenössische Gemälde von ADAM hing damals bereits in der Pinakothek, ebenso wie die drei als wertvoll herausgehobenen Gemälde von Wouwermann und Borch. Aus Schleißheim kamen drei kleine Tafeln, sie gehören zu den ersten Stücken, die ausdrücklich als minderwertig zu Versuchen freigegeben worden sind.

ADAM (19.Jh.), *Radetzky\**, Inv.-Nr. WAF11 war weder im Gutachten noch in den Ausstellungen vertreten. Ohne Angabe der ersten Bearbeitung musste es „fast jedes Jahr regeneriert werden [und erhielt] vor- und rückwärts Copaivabalsam.“<sup>311</sup> An diesem Gemälde wurde der aktenkundige Einsatz von Copaivabalsam analytisch bestätigt. Im Jahr 1930 „regeneriert und gereinigt Müller“<sup>312</sup> weist auf den Restaurator<sup>313</sup>, der 1928 auch das Gemälde von REMBRANDT, *Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526, heute in Köln, damals zeitweise in München, regenerierte. Die *Lautenspielerin*, damals noch Dorner zugeschrieben, wurde von beiden Gutachtern 1863 untersucht, Pettenkofer hat es damals bis auf eine Referenzstelle regeneriert und zog es als seine früheste Regenerierung heran,<sup>314</sup> SCHLICHTEN, *Lautenspielerin*, Inv.-Nr.2160 Eisen – 1863: „bis auf ein kleines Quadrat regeneriert“<sup>315</sup> und 1864: „Frey regeneriert“<sup>316</sup> „nur teilweise“<sup>317</sup>. Weder historisch noch analytisch gibt es einen Hinweis auf Copaivabalsam.

Zu den Bildern, die 1863 auf der ersten Ausstellung regeneriert zu sehen waren, gehören zwei Eichentafeln, an beiden Bildern kritisierte Pecht<sup>318</sup> Risse, die nach der Bedampfung deutlicher zu sehen waren. BORCH, *Brief\**, Inv.-Nr. 206 hatte Pettenkofer schon im Gutachten wegen hinderlicher Öllagen besprochen, 1863 blieb es nach [einmaliger<sup>319</sup>] Bedampfung unbefriedigend matt, was auch Mastixfirnis nicht behob. Erst einige ‚mechanische Mittel‘ partiell angewandt, ließen es wieder klar erscheinen, bis auf resistente Trübungen im Bettvorhang<sup>320</sup>.

Ohne Angabe der ersten Bearbeitung „hat [...] Frey [...] später durch sehr oft wiederholtes Behandeln mit Copaivabalsam [und Bedampfen das Bild] wieder so klar

<sup>311</sup> PETTENKOFER 1870, S. 47; demnach Inventarbucheintrag unvollständig!

<sup>312</sup> Inventarband BGBS.

<sup>313</sup> Bisher nicht identifiziert. Nach Schölzel (vgl. Abschnitt 1.5.1) war Carl Ferdinand Müller, gelernter Tischler, 1855-1858 Gehilfe, ab 1883 „Conservator“ an der Gemäldegalerie in Dresden, übernahm Kurierbegeleitungen und wurde 1884 nach München gesandt, um bei Hauser Pettenkofers Verfahren zu erlernen – 1930 liegt jedoch 75 Jahr nach C. F. Müllers Dienstbeginn in Dresden.

<sup>314</sup> PETTENKOFER 1870, S. 98.

<sup>315</sup> Pettenkofer im Gutachten, s. SCHMITT 1990(a); vgl. PETTENKOFER 1870, S. 100.

<sup>316</sup> Inventarbucheintrag.

<sup>317</sup> Pettenkoferiana I.5.11, datiert Februar 1865; vgl. PETTENKOFER 1870, S. 100.

<sup>318</sup> PECHT 1864 (b).

<sup>319</sup> PETTENKOFER 1870, S. 56.

<sup>320</sup> Pettenkofer im Gutachten, s. SCHMITT 1990(a).

gebracht.“<sup>321</sup> An diesem Gemälde wurde der aktenkundige Einsatz von Copaivabalsam analytisch bestätigt. Von der Kupfertafel WOUWERMAN, *Schimmel\**, Inv.-Nr.1034 behauptete Pecht, sie wäre durch Copaiva „auf den Firnis hinauf“<sup>322</sup> geschädigt; Pettenkofer bestätigt den Einsatz vom Balsam: „schon 1863 von Frey auf diese Art behandelt“<sup>323</sup>, ausgeführt habe Frey dies jedoch erst nach Erlaubnis im November und es war „in wenigen Tagen geschehen“<sup>324</sup>. Dies deutet daraufhin, dass es selbst mit Copaivabalsam nicht direkt gelang, Copaivabalsam wurde analytisch bestätigt.

1865, bei der größeren Ausstellung der 30 vollständig regenerierten und restaurierten Bilder waren drei Genreszenen zu sehen. Die holländische Holztafel, die damals noch Teniers zugeschrieben war und heute als Kopie nach Teniers gilt, erforderte laut Pettenkofers eigenen Notizen noch Copaivabalsam. Der analytische Nachweis war negativ, der Balsam kann aber partiell an nicht beprobter Stelle angewandt worden sein. Die anderen beiden Tafeln wurden 1864 oder 1865 von Frey regeneriert (Bedampfungen?), die zweite Regenerierung der Tafel auf Eisenblech vervollständigte offenbar nur die unbehandelte Stelle.

TENIERS (Kopie), *Landschaft*, Inv.-Nr.1211, Eiche – 1864:

„Pettenkofer regeneriert“<sup>325</sup>; „noch mit Copaivabalsam zu behandeln, zu firnissen“<sup>326</sup>;

NECKER, *Blumen\**, Inv.-Nr.1557 – 1864: „Frey regeneriert“<sup>327</sup>

WOUWERMAN, *Pferdestall\**, Inv.-Nr.1035, Kupfer – 1865: „Frey regeneriert“<sup>328</sup>.

Obwohl zu den Behandlungen am *Pferdestall* und an *Blumen* kein Copaivabalsam aktenkundig ist, ließ er sich an beiden Gemälden analytisch nachweisen.

In dieser Gruppe wurde Copaivabalsam an fünf von sieben (70%) Gemälden nachgewiesen, was vier historische Nennungen bestätigt.

An den übrigen Gemälden muss bei der Verwendung von Copaivabalsam differenziert werden, zu welchem Zweck er bereits für die Ausstellung 1865

<sup>321</sup> PETTENKOFER 1870, S. 56, wahrscheinlich auf Winter 1865 zu datieren (demnach ist der Inventarbucheintrag „1863 von P. regeneriert“ unvollständig; vgl. PETTENKOFER 1864(b): Erlaubnis weiter zu behandeln „später durch andere Mittel [wäre] erst nach Erfahrung an minder wertvollen Gemälden“ möglich.

<sup>322</sup> PECHT 1864(b).

<sup>323</sup> PETTENKOFER 1870, S. 61, meint Copaivabalsam. Inventarbucheintrag „1863 von P. regeneriert“ unvollständig!

<sup>324</sup> PETTENKOFER 1864(b); indirekte Bestätigung, wörtlich Copaivabalsam nur als Versuchsmaterial am Uhrglas.

<sup>325</sup> Inventarbucheintrag.

<sup>326</sup> Pettenkoferiana I.5.2, datiert 28.12.1863, am 8.4.1864 regeneriert. „noch mit Copaivabalsam zu behandeln, zu firnissen“.

<sup>327</sup> Pettenkoferiana I.5.39.4, datiert Februar 1865; vgl. Inventarbucheintrag.

<sup>328</sup> Inventarbucheintrag, vgl. Pettenkoferiana I.5.39.4, datiert Februar 1865.

eingesetzt worden ist. Frey hat – ausdrücklich als Bestandteil des Verfahrens – den Copaivabalsam für Bindemittel bei Retusche und zum Niederlegen von Abhebungen verwendet. Da solche Konservierungen stets nach der Regenerierung erfolgten, schließ das ggf. ein, dass verwölbte Schollen und Faltungen, die bei Bedampfung auftreten konnten, mit behandelt worden sind. Diese Art der Kontamination wurde in den Inventarbüchern nicht erfasst, demzufolge muss sein Name als Indiz für eine Kontamination mit dem Balsam gelten.

Vier Gemälde, BORCH, *Brief*, Inv.-Nr. 206, TENIERS (Kopie), *Landschaft*, Inv.-Nr. 1211 und WOUWERMAN, *Schimmel*, Inv.-Nr. 1034, erhielten 1863 bis 1865, ADAM, *Radetzky*, Inv.-Nr. WAF 11 wiederholt „Copaiva“ als Regeneriersubstanz.

Mit Bedampfen der Eisentafel von SCHLICHTEN, *Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160 kommen vier eigenhändige Regenerierungen Pettenkofers zusammen.

Frey behandelte 1864 das Letztere erneut, die Kupfertafel WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 und die Holztafel TENIERS (KOPIE), *Landschaft*, Inv.-Nr. 1211, sowie – nach der Nennung in Radlkofers Gutachten und Versuchen – 1864 das kleine Leinwandbild<sup>329</sup> von NECKER, *Blumen*, Inv.-Nr. 1557, in dieser Gruppe vier von sieben Werken.

Unter den 30 ausgestellten Gemälden waren nur eines, deren Regenerierung Copaivabalsam erforderte, GOSSAERT, *Danaë*, Inv.-Nr. 38. Dies bestätigt Pettenkofers Aussage, die anfänglich regenerierten Bilder aus Schleißheim wären unproblematisch zu behandeln, da sie firnisreich waren. Da sie zugleich die eigenhändigen Behandlungen waren, hatte er den argumentativen Vorteil, persönlich nur die Bedampfungen ausgeführt zu haben. Mindestens vier weitere Gemälde waren durch „Niederlegen“, ggf. zusätzlich durch Retuschen, ebenfalls Ausführung durch Frey, mit Copaivabalsam kontaminiert (MIERIS Inv.-Nr. 2104, POELEMBURG Inv.-Nr. 2094, WETT Inv.-Nr. 2138 und WOUWERMAN Inv.-Nr. 2067.<sup>330</sup> Aus diesen Informationen entsteht der Eindruck, alle Arten der Applikationen von Copaivabalsam leistete Frey und damit den Einsatz der umstrittenen Substanz.

Keines der Gemälde, die 1863 ausgestellt waren, wurde 1865 erneut ausgestellt, vermutlich blieben sie konstant in der Sammlung präsent.

<sup>329</sup> Ausschnitt (?) auf Holztafel kaschiert; Nennung von Frey im Inventarband. Vgl. Pettenkoferiana I.5.11, I.5.28 und I.5.39.4

<sup>330</sup> Pettenkoferiana I.5.2.34 Staatsbibliothek München und Inventarbände der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen, ausgewertet im Zuge der Diplomarbeit der Verfasserin, SCHMITT 1988, Anhang.

#### 1.4.4.2 Bearbeitungen an anderen Sammlungen

Einige Bezüge zwischen historischer Regenerierung und Sammlung in München und Kassel wurden bereits publiziert.<sup>331</sup> Brammer hat seine detaillierten Untersuchungen und seine ersten Auswertungen der lokalen Restauriergeschichte mit der Verfasserin geteilt. Krämer hat beide Aspekte intensiv überarbeitet und ergänzt. Bei der Auswertung der neuen, umfänglichen persönlichen Recherchen am Zentralarchiv in Berlin fließen Recherchen von Dr. Ute Stehr mit ein.

Innerhalb der für diese Dissertation ausgewählten 29 Werke (s. Katalog) liegen für 14 Gemälde, also 48%, historische Belege konkret für eine Regenerierung vor, davon stammt das eine Gemälde von Adam aus dem 19. Jh. Für neun weitere Gemälde deuten historische Notizen auf Regenerierungen, im Kontext insgesamt 86%. Von sechs weiteren Gemälden, 20%, haben wir bisher keine solchen Informationen.<sup>332</sup>

In der Gruppe der Vergleichsbilder aus weiteren Städten sind nur die Werke Rembrandts ausführlich dokumentiert. Die Bearbeiter können im Rahmen dieser Dissertation nicht näher vorgestellt werden.

#### Staatliche Gemäldesammlungen Alte Galerie in Kassel – heute MLH

Von den sechs untersuchten Gemälden aus Kassel (Schloss Wilhelmshöhe) waren drei Gemälde von Rembrandt und drei aus seinem Umkreis.

REMBRANDT, <i>Saskia (WH)</i> ,	Inv.-Nr. 236 (Eiche),
REMBRANDT, <i>Unbekannter</i> ,	Inv.-Nr. 239 (Lwd),
REMBRANDT, <i>Federschneidender*</i> ,	Inv.-Nr. 234 (Lwd, nicht im Bildatlas),
BOL, <i>Dame*</i> ,	Inv.-Nr. 238 (Eiche),
ROGHMAN, <i>Ziegen</i> ,	Inv.-Nr. 228 (Lwd <sup>333</sup> ),
PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte*</i> ,	Inv.-Nr. 340 (Eiche);

Gemälde von Rembrandt sind zu zwei Epochen jeweils gruppenweise regeneriert worden, 1882-83 sowie 1924-29, die wichtigsten Daten werden nachfolgend ausgeführt. Ebenfalls aus Kassel stammt das Gemälde, aus dem das Versuchsmaterial für die Experimente stammt: Jacob JORDAENS (1593-1678), *Der Triumph des Bacchus*, Inv.-Nr. 109 (in Paris mit der No. 272 geführt). Seine Herkunft wird im Anschluss dargelegt, weil sie einen wichtigen Abschnitt in der Provenienz und damit auch Restauriergeschichte zahlreicher regenerierter Gemälde repräsentiert<sup>334</sup>.

<sup>331</sup> SCHMITT 1990 (a), S. 50-52.

<sup>332</sup> Eine Übersicht getrennt nach diesen drei Kategorien A, B, C erfolgt im Kap. 5.5.

<sup>333</sup> Mit Kleister doubliert.

<sup>334</sup> Restitutionsen der napoleonischen Raubzüge nach Kassel, Braunschweig, Schwerin und teilweise auch in die deutschsprachige Alpenregion, vgl. SAVOY 2003.

Krämer<sup>335</sup> arbeitete erneut die historischen Bearbeitungen von hier relevanten Gemälden heraus und dokumentierte deren Schäden mit raffinierter Fototechnik<sup>336</sup>. Für die Behandlungen der oben genannten Gemälde gibt es nur für REMBRANDT *Saskia*, Inv.-Nr. 236, (künftig *Saskia* (WH) bezeichnet) den konkreten Beleg der Regenerierungen. Der folgende Kontext deutet darauf hin, dass dies mindestens für die drei Werke Rembrandts gilt und in ähnlicher Weise für alle sechs gelten kann.

Aus den im Museum vorhandenen Archivalien geht hervor, dass in den Jahren 1866 bis 1880 in Abständen von acht, drei und zwei Jahren Begutachtungen der Restaurierungen durch externe Fachleute aus Berlin erfolgten, da die Provinz Hessen der Verwaltung in der preußischen Hauptstadt unterlag. Wilhelm von Bode und Louis Barthold J. Schmidt aus Berlin bewerteten u. a. *Saskia* im Jahr 1874 zum ersten Mal. Zwei Restaurierungs-Kampagnen folgten, im Jahr 1879 Reinigungen durch Vater und Sohn Schmidt sowie im Jahr 1880 dreißig Restaurierungen durch Wolfgang Böhm aus Berlin. 1882 und 1883 hatte der Restaurator am Museum, CHECK Vornahme Luthmer, die anstehenden Maßnahmen mit Wilhelm von Bode und Vater und Sohn Alois Hauser abzusprechen.

Jetzt waren die Firnisse „abgestorben“<sup>337</sup>, sollten nach „gründlicher Reinigung“ regeneriert und „behutsam partiell“ abgenommen werden. Bei der Einteilung in drei Kategorien Zustand wurde eine Gruppe zusammengestellt, deren Firnisse alt, dick und undurchsichtig waren. 114 Gemälde wurden von Vater und Sohn Hauser „gereinigt u. s. w.“. Bei 92 Gemälden stand die Bearbeitung der Firnisse im Vordergrund. Bode stellte 1882 und 1883 Firnislagen „meist vier bis fünffach“ fest und zählte „mehrere Dutzend“ Regenerierungen, unter anderem an *Saskia* (WH). Brammer recherchierte, dass diese Regenerierungen überwiegend die Gemälde von Rembrandt betrafen. Da das Gemälde von Ferdinand Bol damals Rembrandt zugeschrieben wurde, betrifft die Regenerierung 1882 bis 1883 sehr wahrscheinlich auch dieses Gemälde (Mittel und Vorgehen blieben undokumentiert). In größeren Zeitabständen folgten weitere Arbeiten und Beratungen durch externes Personal, 1890 bearbeitete Hauser junior in einem Monat an 17 Gemälden Verschmutzung und Firnisse „mit größtem Geschick und Gelingen“; 1912 erwog man konkret eine „Behandlung mit dem Pettenkofer’schen Verfahren“, 1924 besuchte Max Friedländer die Sammlung und diagnostizierte wiederum „Trübung der Firnisse“, die mit Regenerieren „relativ leicht zu beheben“ seien. Er berichtete von Neufirnis und

<sup>335</sup> KRÄMER 2012, S. 36-54; s. a. KRÄMER 2009, S. 24-40 und KRÄMER 2013, S. 32-43.

<sup>336</sup> Von Brammer und Schmitt studierte Phänomene hat er mit einer neu entwickelten Aufnahmetechnik der Fa. Leica abgebildet. Einige dieser Aufnahmen finden sich im Schadenskatalog mit entsprechendem Verweis.

<sup>337</sup> KRÄMER 2012, S. 36-54 und KRÄMER 2013, S. 32-43, gilt für den gesamten Absatz.

„lasierender Übermalung im gegilbten Firniston“. Inzwischen waren manche Firnisse „teilweise zersetzt“ und sollten mit Pausen von „3 oder 5 Jahren“ wiederholt restauriert werden.

Brammers Exzerpt der Kasseler Dokumente zufolge berieten noch 1929 Max Doerner (1870-1939) und sein Schüler Kurt Wehlte (1897-1973) an bereits stark geschädigten Gemälden weiter in Pettenkofers Sinne:

„An dem Bild des Kahlkopfes von Rembrandt wurde eindeutig demonstriert, dass einem früheren Restaurator des 19. Jahrhunderts ganz handgroße Farbenkomplexe auf einer derart aufgelösten schwimmenden Unterschicht fortgerutscht sind. Als einzig gegebene Mittel, namentlich bei den wertvolleren Bildern, bezeichneten die Herren die Ueberpinselung mit eben streichbarem Kopaiva-Balsam (Parabalsam mit rect. Terpentinöl und Kopaivabalsamöl).“<sup>338</sup>

Dabei muss bedacht werden, dass in den 1920er-Jahren kein frischer Copaivabalsam zu beziehen war und man wahrscheinlich auf die pharmazeutischen Bestände gealterten, viskos gewordenen Balsams zurückgreifen musste.

Krämer führte weiter aus, dass im Handel auch im 20. Jh. noch „auf warmen Wege“ gelöste Produkte zum Firnissen üblich gewesen seien<sup>339</sup>. Er ergänzte, dass ein Gemälde mit „echtem englischen Kutschenlack“ gefirnisst worden sei, obwohl Doerner derartig „fetten, lösemittelhaltigen Kopallack“ als Gemäldefirnis für „ungeeignet“ hielt, weil schwer lösliche Überzüge „wie eine Haut“ aufreißen, wenn darunter weichere Lagen erweichen. Die Empfehlung Doerners beinhaltete hohe Anteile von Copaiva-Öl und Wiederholungen über mehrere Monate<sup>340</sup>. Korrekt fand Doerner die ölhaltigen Firnisse stabiler als

„die Weichharze und Balsame in der Rembrandtschen Farbe“ und erwog eine mechanische Firnisdünnung. Konkret die „Hl. Familie“ von Rembrandt sollte dazu mit „Parabalsam mit rect. Terpentinöl und Kopaivabalsamöl“ regeneriert werden.

Krämer bestätigte die Beobachtungen von Brammer, der Verfasserin, Claudia Kluger<sup>341</sup> und Susanne Stelzig<sup>342</sup>. Seine Beobachtungen fügen sich in die entwickelte Terminologie und Klassifikation (Kap. 4).

Krämer<sup>343</sup> führte weiter aus, dass an zwei Gemälden, BOL, *Dame\**, Inv.-Nr. 238 und REMBRANDT, *Unbekannter*, Inv.-Nr. 239, bereits vor und nach dem zweiten Weltkrieg die erste Hypothesen über Regenerierschäden festgestellt worden sind. 1936 konnte Wiegel zusehen, wie ein Schaden zunahm: „im Hintergrund [...] bildeten sich [...] borkige Stellen [...] die Granulation schreitet unmerklich fort und hat bereits

<sup>338</sup> BRAMMER 1987, S. 94; BRAMMER 1999, S. 174-182.

<sup>339</sup> KRÄMER 2012, S. 44, Anmerkung 81, gilt für den gesamten Absatz.

<sup>340</sup> KRÄMER 2012, S. 45.

<sup>341</sup> Privatrestauratorin in Kassel, die das Gemälde 1995-98 untersuchte.

<sup>342</sup> STELZIG 1997, S. 39.

<sup>343</sup> KRÄMER 2012, S. 46, gilt für den gesamten Absatz.

das Geschmeide erfasst.“ Vom gleichen Schaden wäre auch „Bildnis einer jungen Frau mit Nelke“ von F. Bol und Rembrandts „Stehender Herr in ganzer Figur“ betroffen. An einem weiteren Gemälde habe sich zunächst starker Glanz und daraus die Granulation entwickelt und sei zuletzt in einer „milchig verzehrenden Schicht“ ganzflächig aufgetreten. Die Restaurierungen der Nachkriegszeit hätten mehrfach Regenerierungen umfasst, an sieben Gemälden seien Firnisdünnungen dokumentiert. An einem anderen Gemälde (REMBRANDT, *Flusslandschaft mit Windmühle*) soll Copaivabalsam in der Lösemittelmischung enthalten gewesen sein. Krämer zufolge hat Restaurator Leiß im Mai 1848 „im Firniß eingebettete Ockerpartikel“ erkannt und diese, mit Verweis auf Doerner und Ruhemann, Hauser zugeschrieben, der auf diese Weise „Firnisse getönt“ haben soll. Leiß habe auch „erstmal an einem Kasseler Gemälde das Hervorquellen von Farbmaterial aus dem Craquelé der Malschicht“ registriert. Nach vergeblicher Regenerierung hätte er eine Firnisdünnung mit Terpentinöl, Copaivabalsam und Aceton „in verschiedenen Mischungen“ angewandt. Seine Schlussfirnisse seien zweilagig gewesen, Dammar auf Mastix, jeweils in Terpentinöl gelöst.

Aus der Restaurierungswerkstatt in Kassel kommt auch das Versuchsmaterial für die Experimente. Es handelt sich um einen Randstreifen von JORDAENS, *Bacchus*, Inv.-Nr. 109. Dieses Gemälde gehört zu der großen Gemäldegruppe, die im Zuge der Napoleonischen Kunstraubzüge von 1807 bis 1815 in Paris gewesen ist. Bénédicte Savoy hat ermittelt, dass etwa ein Viertel des gesamten Kunstraubes in Paris ausgestellt worden ist. Etwa ein Drittel der Tausenden von Gemälden sind zumindest in einer ersten provisorischen Beuteschau präsentiert worden.<sup>344</sup> Ungeachtet gegenteiliger Anweisung kamen „fast alle“ Werke geschädigt in Paris an<sup>345</sup> – entsprechende Eingriffe erfolgten vielfach. Émile-Mâle hat die teilweise vorbildlich dokumentierten Restauriernotizen ausgewertet.<sup>346</sup> Die Eingriffe reichten von der einfachen Reinigung bis hin zu den damals modernen Übertragungen. An dem Gemälde von Jordaens konstatierte man in Kassel um 1960 eine Formatveränderung, entfernte den Randstreifen und schrieb ihn dem Künstler selber zu.<sup>347</sup> Da in Paris ausdrücklich auch große Randanstückungen erfolgten und im Nahtumschlag stellenweise französische Zeitung eingearbeitet war, interpretierte

<sup>344</sup> SAVOY 2003, Bd. 1, Teil 3, S. 370.

<sup>345</sup> Ebd., Bd.1, Teil 3, S. 317-343; Übersetzung der Autorin: „unter den Tausenden sind etwa ein Drittel direkt nach der Ankunft in F. provisorisch ausgestellt worden, etwa 160 Bilder zurückgehalten, um sie definitiv in Napoleons Sälen auszustellen, Katalog der Ausstellung in der Gemäldegalerie (Ausgabe 1814) umfasst ca. 600 Gemälde („deutsche“, „holländische“ und „flämische“) neben 500 Werken aus Deutschland 1806, ein ¼ des Ganzen.“ S. 371 „von den 30 Rembrandts, oder sogen.“ (siehe Bd. II, S. 527-529, 531-537, 541-543).

<sup>346</sup> Émile-Mâle 1994, S. 114-116. Die Autorin erfasste hier die Eingriffe an belgischen Werken.

<sup>347</sup> Ebd., S. 41-44: „une grande ralonge“, also eine große Randanstückung.

Brammer die Randanstückung am Gemälde in Kassel als sekundär, als Maßnahme, die plausibel in Paris erfolgt sein kann.<sup>348</sup> In Paris führte man Übermalungen am Rande häufig aus: „mis au ton les bords“<sup>349</sup>. Genau so eine Übermalung am Randstreifen wurde bei der mikroskopischen Untersuchung bestätigt. Das Fragment ist demnach fast 200 Jahre natürlich gealterte Gemäldestruktur mit viellagiger Firnissschicht. Zudem erfuhr es als Sammlungsbestand all jene Restaurierungseingriffe, welche die sieben aus Kassel stammenden, untersuchten regenerierten Gemälde auszeichnet. Für die Versuche herausgeschnittene Teile werden künftig „Fragmente“ bezeichnet. Der Aufbau wird in den Experimenten besprochen.

Für die Werke aus Kassel kann davon ausgegangen werden, dass Copaivabalsam bei den historischen Regenerierungen verwendet worden ist, an zwei Gemälden ist er analytisch nachgewiesen worden: BOL, *Dame\**, Inv.-Nr. 238 und PIJNACKER, *Angelnder Hirte\**, Inv.-Nr. 340.

#### Gemäldegalerie in Berlin – SMPK (GG)

In Berlin waren die Gemälde mit historisch belegten Behandlungen nicht vollständig kongruent mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gemälden. Zum einen wiesen konkrete historische Angaben mehrfach auf Behandlung an Gemälden, die nicht mehr im Bestand sind (Kriegsverluste), zum anderen waren den Restauratoren in der Gemäldegalerie speziell Gemälde Rembrandts mit besonders starken Deformationen aufgefallen, die möglicherweise auf Regenerierungen beruhten. Vor der Recherche der Verfasserin fand Stehr bereits Hinweise auf Regenerierungen und stellte ihre Unterlagen zur Verfügung.

Die Behandlungen der elf Gemälde lässt sich vier Generationen von Restauratoren zuordnen, das Gemälde aus dem 16. Jh. bildet vom Alter und wegen vollständig fehlender Werkstattberichte eine Ausnahme.

zwei Regenerierungen von Xeller:

KONINGH, *Geistlicher*, Inv.-Nr. 819 (Lwd) – 1861

PIJNACKER, *Wasserfall*, Inv.-Nr. 897 (Lwd) – 1862

<sup>348</sup> Mitteilung Brammer.

<sup>349</sup> Émile-Mâle 1994, S. 48, 53, 98: „gereinigt, gefirnisst und im Ton der Umgebung angepasst“, Maßnahme an Rubens Triptychon „Wundersamer Fischzug“, Bericht 7.10.1798. Ausdrücklich erfolgte die Übermalung der Ränder auf einen frischen zweimaligen Firnis Auftrag, zwischen den Firnisaufträgen lag eine Zeitspanne von vier Wochen.

drei Regenerierungen von Wolfgang Boehm<sup>350</sup> (1828-1890):

REMBRANDT Schule, <i>Saskia</i> ,	Inv.-Nr. 812	– 1885
ROGHMAN, <i>Hirte</i> ,	Inv.-Nr. 807A	– 1881
VRIES, <i>Samtbarett</i> ,	Inv.-Nr. 803	– 1884

drei Einträge aus der Dienstzeit Baron Jacob von Danzas (1876-1943):

DYCK Nachfolger, <i>Rüstung</i> ,	Inv.-Nr. B18	– nach 1936
REMBRANDT, <i>Joseph</i> ,	Inv.-Nr. 828H	– 1931
OSTADE, <i>Wirtshaus</i> ,	Inv.-Nr. 855B	– undatiert

zwei Behandlungen aus den 1960er Jahren:

REMBRANDT Schule, <i>Hendrikje</i> ,	Inv.-Nr. 828B	– 1964
REMBRANDT, <i>Engel</i>	Inv.-Nr. 828	– 1970er

MAZZOLINO, <i>Jesus</i> ,	Inv.-Nr. 273	– ohne Angaben
---------------------------	--------------	----------------

Die erste Generation vertritt Restaurator Xeller, er notierte 1861 in seinem Jahresbericht<sup>351</sup> für 1860 zu KONINGH, *Geistlicher*, Inv.-Nr. 819 „tauben Firnis fixiert“ und im selben Bericht für PIJNACKER, *Wasserfall*, Inv.-Nr. 897 „matten Firnis fixiert“<sup>352</sup>. 1862 dokumentierte er „Laubwerk [...] hellblau geworden“ sowie für ein weiteres nicht untersuchtes Gemälde 1863 „in ähnlicher Weise wie das Pettenkofersche Regenerationsverfahren behandelt“<sup>353</sup>. Um zu entschlüsseln, wie Xeller regenerierte, war es erforderlich, den Kontext zu recherchieren. Xeller berief sich in seiner Praxis der Gemälderestaurierung, wie seine früheren Vorgesetzten Jacob Schlesinger<sup>354</sup> (1792-1855) und Christian Philipp Koester<sup>355</sup> (1784-1851), ausdrücklich und umfassend auf all jene Mittel und Praktiken, die Friedrich Lucanus

<sup>350</sup> Nach kommissarischer Tätigkeit 1833-37 von 1887 bis 1890 2. Restaurator und Inspektor der Gemäldegalerie. MANDT 1995, S. 229. Vgl. Jahresbericht von Boehm 1880-1887 ZA Berlin SMPK N.L. Meyer act 195 sowie act 194 u. a. Zeitungsausschnitte.

<sup>351</sup> „Berlin, den 4. Jan. 1861 Bericht über die im Jahre ausgeführten Restaurierungen, I. Abteilung [...] No. 819 Ferd. Bol d. Schreiber [heute identifiziert als Koninck, Geistlicher] die Blasen niedergelegt und gleichzeitig tauben Firnis fixiert[...] Xeller“ Zentralarchiv (ZA) Berlin, I/KFM 38 act 30/1861 ad No. 30 de 61. Volumen I umfasst die Jahresberichte 1865-1874.

<sup>352</sup> Rachel RYSCH Inv.-Nr. 999.

<sup>353</sup> DYCK, *Porträt des Prinzen Carignan*, Inv.-Nr. 782 Jahresbericht 1863, ZA Berlin, I/KFM 28, act 418, S. 1.

<sup>354</sup> Schlesinger studierte Malerei in Heidelberg und Mannheim. In München qualifizierte er sich an der Kunstakademie in Historienmalerei. 1822 erhielt er eine Anstellung als Professor und Generalrestaurator an den königlichen Museen zu Berlin. VALLENTIN 1908, S. 41.

<sup>355</sup> Nach SCHIESSL 2001 (Klappentext) war Köster „Autodidakt“, von 1800 bis 1805 in Mannheim, kopierte in München Lorrain und pflegte Kontakt mit dem Heidelberger Künstlerkreis der Romantiker. 1813 stellten ihn die Gebrüder Melchior und Sulpiz Boisserée als Restaurator an. „1824 folgte er dem nach Berlin berufenen Schlesinger und erhielt die Stellung eines Restaurators an der Königlichen Gemäldegalerie, für die er Werke der neu erworbenen Sammlung Edward Sollys restaurierte.“ 1827-30 publizierte er drei Hefte, „Ueber Restauration alter Oelgemälde“ und kehrte nach Heidelberg zurück. Vgl. STEHR 2001

angegeben hatte. Lucanus nannte Copaiva-Balsam bereits 1828, aber noch nicht zum Auffrischen.<sup>356</sup>

Der eingangs angesprochene Restaurator Xeller hatte im November 1963 das Gutachten gegen Pettenkofers Verfahren mit F. G. Waagen gezeichnet. Dessen Bruder, Carl Waagen, war ebenfalls an den damaligen Beratungen beteiligt. Nach seiner Ausbildung an der Kunstakademie in München hatte Carl Waagen zwei Jahre unter Schlesinger als Gemälderestaurator für die Königlichen Sammlungen in Berlin gearbeitet und war 1828 als freiberuflicher Maler nach München zurückgekehrt.<sup>357</sup> Auch Carl Waagen votierte gegen das Verfahren: Als Begründung schrieb er diskret und persönlich 1864, also verspätet, an den Berliner Generaldirektor. In diesem Brief bewertete er die Regenerierung von 50 Gemälden in München und legt dar, dass er selbst warmes Terpentinöl oder „etwas Copaiva=Balsam“ benutzt hatte, um trüben Firnis transparent zu machen und so „genau dieselbe andauernde Wirkung hervorgebracht [sah] wie mit dem Pettenkoferschen Regenerationsverfahren“ (Abb. 1\_7)<sup>358</sup>.

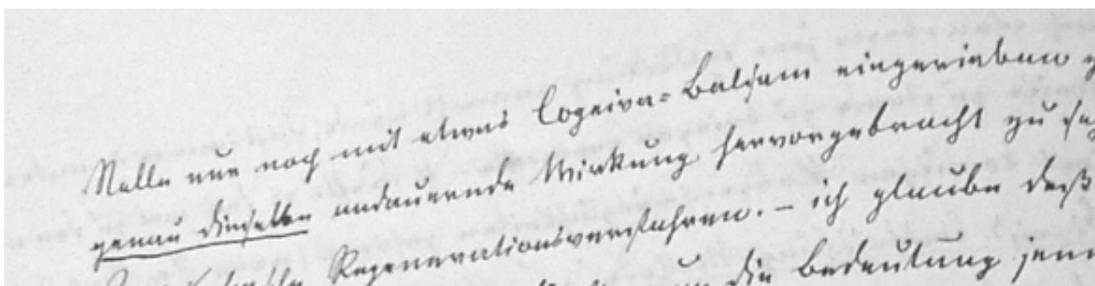


Abb.1\_7 „Stelle nun noch mit etwas Copaiva =Balsam eingerieben ganz genau dieselbe andauernde Wirkung hervorgebracht zu sehen wie mit dem Pettenkoferschen Regenerationsverfahren.“

[Bericht Carl Waagen an Olfers 1864, Ausschnitt Zeile 1 und 2 vergrößert  
ZA, I/KFM 38, Blatt 142-145r, act 1068 de 64, S. 7, 8 (Blatt 145 und 145r)]

<sup>356</sup> LUCANUS 1828, S. 11. Stehr recherchierte die Praxis von Schlesinger und Koester und folgerte, dass aufgrund sehr geringer Bezugsmengen in der Zeitspanne 1835–42 Copaivabalsam in jeglichem Einsatz kaum verwendet worden sein könne. STEHR 2001, S.78, FN 625, S. 81, FN 643; S.100, 102; Die für das Museum tätige Werkstattgemeinschaft 1824–1855 umfasste 13 Mitglieder, Xeller und sein Assistent Adolph Stübbe (? – 1878) arbeiteten bis in die 1870er Jahre im Museum, deren Praxis (und die der Nachfolger) kann davon abweichen. Wenn langwierige Wiederherstellung und korrekte Farbtöne erforderlich waren, empfahl Schlesinger die Copaivahaltigen Wachs-Balsam-Farben von Knirim. Ausschließlich in Copaivabalsam gebundenen verhielten sich diese Farben mit Ausnahme des Kremserweiß [wird gelb und trübe, Absetzen den Balsams bei dickem Auftrag verhindert 6,6.% Wachsanteil] „sämtlich gut“, er empfahl sie ausdrücklich für die Restauration. Wachsanteil erzeugte mattes Auftrocknen „man muss daher oft mit dem Bindemittel anfeuchten“ was kein Nachteil brächte. Dieses Vorgehen kann vereinzelt Auftreten dicker Copaivahaltiger Lagen in Firnissschichtenfolgen erklären. STEHR 2011, S. 167.

<sup>357</sup> LIER 1896, S. 410-414.

<sup>358</sup> Carl Waagen, Bruder des Sammlungsleiters Gustav Friedrich Waagen (1794–1868) an Olfers 4.9.1864 ZA, I/KFM 38, Blatt 142-145r, act 1068 de 64, S. 7, 8 (Blatt 145 und 145r).

Xeller war bereits in der ersten Jahrhunderthälfte im Museum angestellt. Da Carl Waagen, Schlesinger und Xeller in den Jahren 1820-34 eng kooperierende Kollegen gewesen waren, kann man folgern, dass Xeller diese Praxis kannte und ausführte. Demnach sind diese Restauratoren in Berlin unabhängig von Pettenkofer und offenbar früher als dieser auf die Idee gekommen, Copaivabalsam zum Auffrischen, also zum Regenerieren, zu verwenden. Entsprechend kann man sowohl davon ausgehen, dass Xeller beim *Fixieren* mit (verdünntem oder öereichem) Copaivabalsam arbeitete und dies seine Form von Auffrischung war, ohne das Material in den Jahresberichten zu notieren. Es liegt nahe, dass Copaivabalsam kontinuierlich, mindestens bis zu Xellers spätem Ausscheiden aus dem Dienst, weiter benutzt worden ist. Dieser Einsatz von Copaivabalsam „ante“ Pettenkofer war für die aktuelle Analyse der Gemälde in Berlin entscheidend – an einigen Gemälden blieben Nachweise des Copaivabalsams in oberen Firnislagen negativ, während er am selben Gemälde in unteren Lagen nachgewiesen werden konnte.

Die zweite Generation 1881 bis 1885 vertritt W. Boehm, er hat mehrere Gemälde „gereinigt und regeneriert“, darunter ROGHMAN, *Hirte*, Inv.-Nr. 807 A – 1881 „regeneriert“, aus dem Jahr 1949 deutet eine anonyme Notiz „schimmelig“ an, dass die Wirkung nachgelassen hatte oder ein mikrobieller Schaden neu hinzutrat. 1885 hat er zwei Gemälde „gepettenkofert“<sup>359</sup>, darunter REMBRANDT Schule, *Saskia*, Inv.-Nr. 812 – 1885 „pettenkofern“ und VRIES, *Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 – 1884 „regeneriert“, jeweils signiert mit: „W. Boehm“. Boehms Unterlagen ist der Ausschnitt eines Zeitungsartikels beigelegt, demzufolge in der viel frequentierten Sammlung Reinigungen häufig nötig waren und mit Gallseife durchgeführt wurden. Auf die öffentliche Kritik hin, dass dabei Seifenreste in den Vertiefungen verbleiben könnten, wandte der Verfasser des Artikels ein, die Gemälde seien ausreichend mit Wasser nachgereinigt worden.<sup>360</sup> Weitere Materialangaben zu den Maßnahmen W. Boehms konnten bis zum Abschluss der Recherche für die Dissertation nicht entschlüsselt werden, er hat in den 1880er Jahren das beliebte Kürzel ‚pettenkofern‘ benutzt.

In den Jahren 1921 bis 1943 vertritt von Danzas die dritte Generation, unter seiner Werkstattleitung gab es Karteikarten über die ergriffenen Maßnahmen zu jedem Gemälde. Zu einigen untersuchten Gemälden finden sich darin Angaben über

<sup>359</sup> ZA Berlin, N. L. Meyer, act 194, S. 15-18; verzeichnet und datiert sind: 1880 „Italienisches Gemälde Heil. 3 Könige regeneriert“ hat er bereits 1880 vermerkt für Cirenlou [meint Cimabue] Cat. 94“ und „gereinigt und regeneriert Große Landschaft von Pl. Roghman No 807 A“ sowie 1884 „gereinigt und regeneriert 2 Watteaus No. 468, 470, 474A, Procanini, Josephs Traum No. 355 gereinigt und regeneriert“, „Abraham de Vries Portrait N 803 gereinigt und Regeneriert“ sowie „N 408 HI. Magdalena von Cereza gereinigt. Regeneriert“.

<sup>360</sup> ZA Berlin, N. L. Meyer, act 195. Der Artikel ist als Fragment beigelegt und daher nicht identifiziert, erwähnt wird Nr. 2 Deutsches Montagsblatt vom 9.d.M. , „die Bilderstürmer der Berliner Gemäldegalerie“ und „Berliner Tagblatt“ 1.6.Nr. 124 sowie 9.6. Nr. 131.

weitere Regenerierungen. Einen Eintrag, REMBRANDT, *Joseph*, Inv.-Nr. 828 H – 1931 v. Danzas „regeneriert“ hat er signiert, einen anderen sein Assistent Johannes Hell<sup>361</sup> (1897-1974), von beiden wurden keine Materialangaben notiert. Der Eintrag zu OSTADE, *Wirtshaus*, Inv.-Nr. 855B ist undatiert und lautet vollständig:

„Befund: krepierter Firnis. Das Bild ist seinerzeit ungleich gereinigt worden: die Figuren der Mitte z. T. beinahe verrieben, die Ränder weisen noch alten grün opaken Firnis auf, der das Gebälk u a. nicht erkennen lässt. Leicht regeneriert, dann grauen Firnis rundum entfernt. Geringfügig Wachsf. Retusche, dünner Schlußfirniß: Mastix Terp. Wachs. Hell.“

„Grün opak“ muss eine Fluoreszenzerscheinung beschreiben, demzufolge wurde für die Untersuchung um 1930 bereits UV-Strahlung benutzt und die Regenerierung diente sowohl der Transparenz wie der Firnisreduzierung. In die Zeit des zweiten Weltkriegs datieren die anonymen Notizen über unspezifischen Schimmel zu DYCK Nachfolger, *Rüstung*, Inv.-Nr. B 18 – anonym, (nach 1936): „beginnender Schimmel“ und ROGHMAN, *Hirte*, Inv.-Nr. 807 A – (1949: „schimmelig“;) ihnen folgten wahrscheinlich Regenerierungen.

Der Name Böhm<sup>362</sup> ist 1964 erneut vermerkt, hierbei handelt es sich nicht mehr um W. Boehm, sondern einen anderen Restaurator, der zusammen mit Restaurator Pieh die vierte Generation vertritt. An dem Gemälde REMBRANDT *Schule* Inv.-Nr. 828B (*Hendrikje*) frottierte er den Firnis und trug vier Jahre darauf Firnis auf (1964 Böhm „frottiert“ sowie 1968 „Firnis“). Frottieren meint wie Polieren in erster Linie eine Verdichtung der Oberfläche durch kreisende Abreibungen mit einem Ballen – ob dabei ausschließlich trocken gearbeitet wurde oder zusätzlich ein Gleitmittel (Polieröl, Terpentinöl oder Copaivabalsam) verwendet wurde, ist nicht bekannt. Plausibel ist, dass in regenerierter Firnisschichtung mit erniedrigtem T<sub>g</sub> durch Reibungen Material abgetragen, Lagen überschoben und Schmutzpartikel eingewürgt werden können.

Exakt solche Phänomene weist das Gemälde MAZZOLINO, *Jesus*, Inv.-Nr. 273 auf.<sup>363</sup>

Die Regenerierung des Gemäldes REMBRANDT, *Engel*, Inv.-Nr. 828 mit dem Stichwort „Äthylglykol“ lässt sich in die 1970er Jahre datieren. Nach Berufserfahrung der Verfasserin wurde mit dieser Abkürzung häufig Ethylenglykolum(m)ethylether bezeichnet, besser bekannt unter dem Produktnamen *Cellosolve* (s. Tabelle der alternativ genutzten Lösemittel in Kap.2). Regenerierungen mit dem gleichen

<sup>361</sup> Siehe aus HILL STONER 2001, S. 109-114. Er wechselte vom Fach der Malerei (Lehrer Meisterklasse Zeichnen an der Staatlichen Kunstschule Berlin) und studierte Kunstgeschichte (Dissertation 1928). Danzas wurde 1930 nach dem Exil Ruhemanns befördert, Hell rückte auf Ruhemanns Position, folgte später aber von den Nationalsozialisten drangsaliiert ebenfalls nach London und praktizierte dort freischaffend.

<sup>362</sup> Mündliche Mitteilung Ute Stehr.

<sup>363</sup> Stehr wies auf besondere Verschmutzungen an frühitalienischen Gemälden hin; STEHR 2011, S. 97.

Lösemittel in den 1980er Jahren sind ebenfalls in den Karteikarten notiert. Diese weiteren Regenerierungen werden angeführt, weil sie die Anwendung näher beschreiben und so wenigstens annähernd die Werkstatttradition erläutern:

„1981 ...Firniss in großen Teile ‚kripiert‘ und verdeckt mit seinem weißlich-grauen Erscheinen einige Partien der Malerei. Eine alte Schmutzschicht auf der Oberfläche lässt den Firnis noch zusätzlich grau und undurchsichtig wirken. Abnahme des Schmutzes mit Picture Cleaner und Terpentin. Regenerierung des kripierten Firnisses mit einer Lösung aus Terpentin, Äthylglykol und Dammarfirnis. Diese Maßnahme erbrachte den gewünschten Teilerfolg. Der Firnis wurde erheblich transparenter, jedoch nicht durchgehend (das heißt bis auf die Farboberfläche) regeneriert. In Hinblick auf die nicht gut erhaltene Malerei wäre das ein Risiko gewesen. G. Pieh.“<sup>364</sup>

Entsprechende Einträge von Pieh lauten „‚Picture cleaner‘ mit einem Tröpfchen Ammoniak verstärkt) [...] bestrichen [...] mit einer schwachen Lösung von Terpentin, Äthylglykol und Firnis“<sup>365</sup> sowie

„Oberflächenreinigung mit ‚Picture cleaner‘, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, und Terpentin durchgeführt. Danach erhielt das Bild einen hauchdünnen Überzug aus stark verdünntem Dammar-Firnis mit geringer Äthylglykol-Beimischung. Der sehr verbräunte alte Firnis konnte durch diese Regenerierung etwas transparenter und die Farben klarer werden.“<sup>366</sup>

Demnach bestanden 1981 bereits erhebliche Malschichtdefekte sowie verschmutzte und homogene Intransparenzen. Der Picture-Cleaner ist ein Handelsprodukt der britischen Fa. Winsor & Newton. Es enthält u. a. einen hellen Füllstoff als Polierhilfe und Copaivabalsam (s. Exkurs in Kap.2). Aufgrund fehlender Mengenangaben ist unklar, ob die Ammoniakzugabe tatsächlich verstärkend oder nicht eher den Copaivabalsam verseifend wirkte. Je nach relativem Gehalt an ätherischem Öl und Ammoniaklösung hat diese Maßnahme verseift, gequollen, die Retention der Flüssigkeit verlängert bzw. der unverseifte Harzanteil eine spröde Filmauflage und der Füllstoffgehalt Trübung beigetragen. Ein reiner Dammarfirnis unmittelbar nach der Abreibung hätte wahrscheinlich bald Risse entwickelt. Daher ist eine geringe Zugabe eines langsam verdunstenden Lösemittels nachvollziehbar – trug aber sicher zur Retention bei und wirkte wahrscheinlich selber als Quellmittel. Es ist unklar, ob bei der kompletten Maßnahme die Firnisschicht geringer oder eher dicker wurde.

### Einzelne Gemälde aus verschiedenen Sammlungen in anderen Städten

Von den fünf zum Vergleich herangezogenen Werken gibt es zu den beiden Werken Rembrandts Angaben. Das überaus häufig restaurierten Gemälde „Anatomiestunde

<sup>364</sup> Eintrag auf der Karteikarte zu REMBRANDT, *Christus und die Samariterin am Brunnen*, Inv.-Nr. 811B.

<sup>365</sup> Karteikarte zu REMBRANDT, *Susanna und die beiden Alten*, Inv.-Nr. 828E.

<sup>366</sup> Karteikarte zu REMBRANDT, *Alter Mann*, Inv.-Nr. 2060.

des Dr. Tulp“ erfuhr im Zeitraum von 1700 bis 1857 neun Maßnahmen; Le Roy könnte 1859 den Copaivabalsam als normales Konservierungsmittel verwendet haben; 1877 hat Hopman jr. den Firnis wiederhergestellt, systematisch ist das eine Regenerierung, faktisch bezeichnet „herstellen van vernis“<sup>367</sup> aber nur das Ziel, nicht die Mittel; belegt ist die Regenerierung von C. F. L. de Wild 1906; wie er regenerierte und ob er Copaivabalsam an diesem Gemälde anwandte, ist bislang unklar – der negative Nachweis in den späten 1990er Jahren ist kein sicherer Ausschluss. 1908-1994 folgten noch vier Maßnahmen;

Das Selbstporträt REMBRANDT, *Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526, war 1905–1910 in Berlin, Kaiser-Friedrich-Museum – dort könnte es mit Copaivabalsam behandelt worden sein; 1928 in München in der Alten Pinakothek und erfuhr dort eine Regenerierung durch Restaurator Müller (vgl. Regenerierung des Gemäldes von Adam im Jahr 1930, daran positiver Nachweis von Copaivaharz).

Bei dem Gemälde aus Braunschweig, Herzog-Anton-Ullrich-Museum, von PIJNACKER, *Torbogen*, Inv.-Nr. 787 ist eine Regenerierung aus dem Kontext hoch wahrscheinlich; Wolfgang Böhm war 1887 auch im Herzog-Anton-Ulrich-Museum in Braunschweig<sup>368</sup> tätig, dort wurden keine Regenerierungen vermerkt. Böhms Jahresbericht von Okt.-Dez. 1884 in Berlin nennt „8. und 9ter Dezember in Hannover drei Gemälde gereinigt und regeneriert.“<sup>369</sup> Aussichtsreich wäre eine Prüfung der Jahresberichte 1887 im Zentralinstitut SMPK in Berlin.<sup>370</sup>

Ohne Beleg einer Regenerierung wurden zwei Gemälde aus Köln in die Untersuchung aufgenommen: NN, *Schreibender*, Inv.-Nr. GS009, derzeit verwahrt in der TH Köln (ehemals FH), zeigte morphologisch korrespondierende Deformationen. Das Gemälde SNYDERS, *Küche* stammt aus Privatbesitz, die Provenienz bleibt diskret, ältere Maßnahmen sind nicht bekannt. Er wurde aufgrund ungestört erhaltener Krepierungen in die Untersuchung aufgenommen.

## 1.5 Überlegungen zur Wechselwirkung der Regeneriersubstanzen mit der Gemäldestruktur

Von Pettenkofers Regeneriersubstanzen ist Copaivabalsam das unbekanntere und mutmaßlich relevantere Material. Das nächste Kapitel widmet sich diesem in materialkundlicher und analytischer Hinsicht und schließt alternative Lösemitteln ein, die in der Nachfolge Pettenkofer verwendet wurden. Daher war es folgerichtig,

<sup>367</sup> Hinweis Dr. Mireille te Marvelde, Fans Hals Museum, Haarlem.

<sup>368</sup> KRAUSE 1999, S. 25.

<sup>369</sup> ZA Berlin, Nachlass (N. L.) Meyer, act 194.

<sup>370</sup> Dies war im Rahmen der Dissertation nicht leistbar.

Überlegungen zu den einzelnen Regeneriersubstanzen, auch anderen Arten von Alkohol und deren Erprobung, dort abzuhandeln. Die Wiedergewinnung der Transparenz zielte in erster Linie auf die Firnissschichtung. Die nachfolgenden Überlegungen zur Abfolge der Lagen und die Zusammensetzung der Firnissschichtung beschließen dieses Kapitel.

Heute können komplexe Firnissschichtungen fast ausschließlich an regenerierten Gemälden studiert werden, weil man an diesen Gemälden über Generationen hinweg mit Bedacht riskante Firnisabnahmen vermied und an anderen Gemälden die meisten historischen Firnissschichtungen inzwischen weitestgehend entfernt hat. Daher kann der wissenschaftlich wünschenswerte Vergleich zu nicht regenerierter, gealterter Firnissschichtung nicht erfolgen.

Die Konstellation von historischer Firnissschichtung kann in dieser Dissertation nicht eingehend bearbeitet werden, Anmerkungen von Pettenkofer und Nebenbefunde bei der chemischen Analyse gaben Anlass, die wichtigsten materiellen Aspekte der Firnispraxis anzusprechen. Eine bis in das 20. Jh. praktizierte<sup>371</sup> Manipulation von Firnissen war das Polieren<sup>372</sup>. Mutmaßlich wurde Alkohol in der Dampfphase behindert durch Gehalte von Öl, Kopal, Eiweiß, Eigelb<sup>373</sup>, und Doublersubstanzen<sup>374</sup> und verstärkt durch vorgegebene Gehalte von Copaivabalsam und modifiziertem Kopal. Mehrlagige Restaurierfirnisse konnten zu einer Umkehr der gewohnten Abfolge der Löslichkeiten führen. Auch vor Pettenkofer wurde Copaivabalsam als Konservierungsmittel eingesetzt. Das nachfolgende prominente Fallbeispiel führt diese Überlegungen exemplarisch an.

### 1.5.1 Der Präzedenzfall „Sixtinische Madonna“ von Raphael

Bei seiner Rechtfertigung der Patenterweiterung für Copaivabalsam erwähnte Pettenkofer die Tränkung mit Copaivabalsam am Gemälde *Sixtinische Madonna* von Raphael und grenzte seinen Gebrauch des Copaivabalsams von jener Behandlung ab. Dieses Fallbeispiel wird besprochen, einerseits um Pettenkofers Argumentation zu prüfen, andererseits weil von diesem Gemälde die Restauriergeschichte

<sup>371</sup> Als Beispiel genannt werden die jährlichen Abreibungen mit einem Lederlappen an einzelnen Gemälden in der alten Pinakothek und die vielen Einträge „polished“ innerhalb der Gruppe der von Eastlake regenerierten Gemälde an der National Gallery. Persönliche Auskünfte an die Verfasserin. Unklar ist, ob und welche Zusätze dabei genutzt wurden.

<sup>372</sup> Kreisende Abreibungen, möglichst ohne Druck mit Lappen aus Textil/Leder, meist trocken, ggf. mit Wasser, Lösemitteln, möglicherweise mit feinstkörnigen Abrasiven. Vgl. HAUSER 1885, S. 24.

<sup>373</sup> als Verdicker von Lösemittelgemischen zur Abnahme von Eiweißfirnissen

<sup>374</sup> Kohlehydrate und Wachs-Harzgemenge vollständig verteilt in der Struktur

bekannt<sup>375</sup> und eine wesentliche Querschliffaufnahme veröffentlicht worden ist. Diese Aufnahme ist 1884 ausschließlich als Beleg für den maltechnischen Aufbau erschienen, und zeigt – erst im Kontext von Regenerier-Schäden erkennbar – mehrere typische Phänomene. Obwohl dieses prominente Gemälde für eine Untersuchung im Rahmen der Molart-Forschung / Dissertation nicht zur Verfügung stand, ist dieses Fallbeispiel ein geeigneter Einstieg und Vorreiter für die in dieser Dissertation untersuchten weiteren Gemälde und den Indiziennachweis.

Zunächst ist die historische Praxis in dieser Galerie zu beachten. Schölzel präziserte, das seit 1840 Copaivabalsam an mindestens sieben Gemälden zum Konsolidieren der Malschichten verwendet worden ist, ohne dass dies in Restaurieranweisungen der Zeit erwähnt worden ist.<sup>376</sup> Hinterher hat man die Gemälde warm gebügelt, die Erweichung der Farben hat man bemerkt und als Vorteil genutzt. Ab 1855 setzte in Dresden ein „wahrhafter Boom“ mit diesen Tränkungen ein, besonders an Leinwandgemälden, ab Oktober 1864 hat Restaurator Carl Martin Schirmer in Dresden „beinah jedes Gemälde [...] regeneriert“ – allerdings hat er unter diesem Begriff ausschließlich mit Pinsel und Hand flüssigen Weingeist aufgestrichen.<sup>377</sup> Schölzel referierte mit restaurierhistorischem Fokus. Er erwähnte, dass vielfach ausschließlich Mastixfirnisse und Harzlasuren (wie sie Palmaroli ausführte) vorlagen Schirmers Auffrischungen jedoch an Ölfirnissen scheiterten. Pettenkofers Patent war 1867 auf Copaivabalsam erweitert worden. Schirmer hatte sich 1868 kritisch über Pettenkofers Verfahren geäußert, er hielt es für gefährlich.<sup>378</sup> Dennoch hat er in den 1870ern weiterhin entweder „gereinigt und gefirnisst“ oder „regeneriert und gefirnißt“, Schirmer verstarb 1876.

Das Gemälde von Raffael war 1754 nach Dresden gekommen, erfuhr zwei Restaurierungen im 18.Jh. und eine Kleisterdoublierung, die Pietro Palmaroli (1788-1868) und sein Sohn 1826/27 ausführten.<sup>379</sup> Nach Schölzel wurde Reinigung und Firnisbearbeitung dabei nur teilweise realisiert. Jantsch 1939<sup>380</sup> und Weber 1984<sup>381</sup> arbeiteten den Fall auf. Ohne Bearbeiter und Zeitpunkt zu nennen, fasste Weber zusammen, dass an dem Gemälde „vier Festigungen der Malschicht von der Vorder-

<sup>375</sup> SCHÖLZEL 2012, 272, 300, 327-333.

<sup>376</sup> SCHÖLZEL 2012, S. 272-274, 295.

<sup>377</sup> Ebd., S.281.

<sup>378</sup> Restaurator Martin und Schirmer hielten in Dresden das Verfahren für „einseitig und gefährlich“, zitiert nach HOPPE-HARNONCOURT, nach Akteneinsicht HHStA, OkäA r. 44, Z. 1545/1868.

<sup>379</sup> [http://www.treccani.it/enciclopedia/pietro-palmaroli\\_\(Dizionario-Biografico\)](http://www.treccani.it/enciclopedia/pietro-palmaroli_(Dizionario-Biografico)) abgerufen am 10.8.2016.

<sup>380</sup> JANTSCH 1938, Heft 18, S. 164; „Tränkung“ an Gemälden meint in der Regel kein Eintauchen des Gemäldes, sondern einen Auftrag von Flüssigkeit mit dem Pinsel, bis keine weitere Flüssigkeit vom Material aufgenommen werden kann.

<sup>381</sup> WEBER 1984, S. 9-28.

und Rückseite her mit unterschiedlichem Material wie Leim, Kleister, Öl, Kopaivabalsam und Bienenwachs/Kolophonium“ durchgeführt worden waren.<sup>382</sup> Bereits 1856 hatte Schnorr von Carolsfeld (1794-1872) Lasuren angebracht und von der Tränkung der Sixtinischen Madonna in Dresden durch Schirmer berichtet, was als erstes und zugleich prominentes Fallbeispiel für einen konservierenden Einsatz dieses Balsams in Deutschland gilt. Das Gemälde wurde 1856 innerhalb von zwei Stunden von hinten mit Copaivabalsam durch beide Leinwände getränkt, sodass der Balsam an der Vorderseite „reichlich an der Oberfläche“ zu sehen war. Das Ergebnis wurde sowohl direkt danach und noch 1865 durch den Journalisten Ernst Förster ästhetisch als sehr positiv bewertet.<sup>383</sup>

Mehrere Anfragen vom Bayerischen Ministerium 1863/64, ob Sachsen Interesse hätte, sich an den Kosten für das Patent (damals ausschließlich Bedampfen) zu beteiligen, wurden in Dresden abgewiesen, man sah keinen Bedarf – zudem war das Verfahren teuer und im Detail unbekannt.<sup>384</sup> Dass man „nur von hinten“<sup>385</sup> Copaivabalsam einbrachte, wertete Pettenkofer 1870 als Unkenntnis der weiterreichenden Optionen – er konnte nicht wissen, dass in Dresden Copaivabalsam bereits in der Gemäldestruktur enthalten war.

Das Gemälde von Raffael wurde noch insgesamt drei Restaurierungen unterzogen: Im Januar 1885 nach Beratung von Hauser aus München, der Imprägnierung mit Copaivabalsam und besonders intensives Bedampfen am blauen Mantel anriet und einer einwöchigen Re-Restaurierung 1931, bei der Palmarolis Doublierung entfernt worden ist. Anschließend hat man die Vorderseite durch eine Papierlage gebügelt, um Wachs-Harz vollständig in die Gemäldestruktur zu diffundieren und das Papier danach abgezogen. Den danach verbliebenen „feinen grauen Schleier“ hat man erneut „regeneriert“, auf Retuschen und Firnisabnahme verzichtet. Der Dresdner Malerrestaurator Jantsch interpretierte 1938 den rückseitigen Auftrag Schirmers nicht als „Nähren“. Damit differenzierte Jantsch – wie Pettenkofer – zwischen den beiden unterschiedlichen Zielsetzungen einer Tränkung: um Feuchtigkeit abzuweisen und um den Farbton zu sättigen. 1984 berichtete Heinz Weber, Restaurator an der Gemäldegalerie in Dresden, über seine und vergangene Restaurierungen der *Sixtinischen Madonna*. Weber erkannte „verstreut über alle Bildpartien [...] zahlreiche gelbbraune, punktförmige Flecken“ und zog sie konkret als mögliche „Folgen der Kopaivatränkung von 1856 in Verbindung mit der [eilig durchgeführten] Wachs/

---

<sup>382</sup> Zusammenfassung von Weber. WEBER 1984, S. 9.

<sup>383</sup> Ebd., S.285,328.

<sup>384</sup> SCHÖLZEL 2012, S.

<sup>385</sup> PETTENKOFER 1870, S. 29.

Kolophoniumdublierung von 1931“ in Betracht.<sup>386</sup> Weber „regenerierte“ erneut. Zumindest bei dieser Maßnahme nutzte er – wie sein Vorgänger – flüssiges Lösemittel. Den Firnis behandelte er in drei Schritten: Nach einer feuchten Reinigung erfolgte eine „erste Regenerierung“, einige Tage darauf die zweite „wie die erste“. Seine Lösemittelmischung enthielt 10% Copaiva-Balsam.<sup>387</sup> Die Transparenz stellte sich befriedigend ein, es wurden aber problematische Partien erkennbar und führten zu einem Verzicht weiterer Eingriffe am Firnis.<sup>388</sup> Weber schloss eine maltechnische Untersuchung an. Einer der in seinem Artikel abgebildeten Querschliffe (Abb. 1\_3) zeigt eine Probe aus dem gelben Mantel des Papstes<sup>389</sup>, der 1924 Farbabhebungen und Ablätterungen gezeigt hatte.<sup>390</sup> Diese Farblage bezeichnete Weber als „Ocker mit Spuren Zinnober, Firnis (dick und verbräunt)“. Auf dieser Abbildung sind charakteristische Veränderungen der gelben Farblage zu erkennen (Abb. 1\_8).<sup>391</sup>

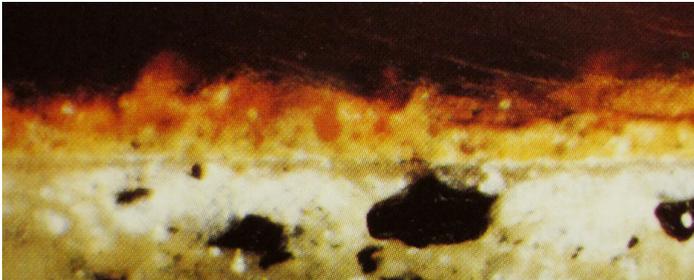


Abb. 1\_8 Querschliff aus dem Mantel des Papstes im Gemälde *Sixtinische Madonna* von Raphael mit erkennbarer Deformation der gelben Farblage. [Reproduktion aus WEBER 1984, S. 22]

Zum Firnis hin hat die Farblage keine klare Begrenzung, sondern einen zipfeligen Querschnitt mit feinfaserigen Übergängen sowie orangefarbene und helle Einschlüsse. Diese Gestaltmerkmale gleichen auffällig den im Bildatlas dargestellten Regenerierphänomenen.<sup>392</sup> Die Eheleute Schramm bestätigten den verquollen Zustand des Präparates, interpretierten ihn jedoch als nachträglichen Effekt des Einbettungsmittels, weshalb es sich nicht lohnen würde, ihn erneut zu begutachten.<sup>393</sup> Aus diesem Grund liegt keine direkte Aufnahme, sondern die vergrößerte, mit störendem Druckraster reproduzierte Publikation vor.

In den 1840er Jahren wurde an zahlreichen Gemälden in Dresden Copaivabalsam eingetragen und mit Hilfe von Wärme und leichtem Druck die Lagentrennungen behandelt. In den drei Jahrzehnten danach wurde wohl mit Bedacht ausschließlich

<sup>386</sup> „Wachs-Harz-Bügelmasse“ entlang der Randstreifen.

<sup>387</sup> Sieben Teile Terpentinöl und zwei Teile Alkohol und ein Teil „Kopaivabalsam“.

<sup>388</sup> Gemeint sind offenbar Retuschen, Lasuren mit Harzölfarben verdünnt mit Dammarlösung. Ein gesprühter Dammarfirnis schloss die ästhetischen Maßnahmen ab.

<sup>389</sup> Probe 814, Probe 10, Maßstab 100:1, S. 22.

<sup>390</sup> SCHÖLZEL 2012, S. 329.

<sup>391</sup> Die Hersteller des Präparats, die Eheleute Schramm, teilten mit, dass das Präparat noch im Labor der Hochschule sei, das Einbettungsmittel habe in der Zwischenzeit die Probensubstanz aufgelöst. Hinweis vom Ehepaar Schramm 1995, Hochschule der Bildenden Künste Dresden.

<sup>392</sup> Vgl. Definition, Darstellung und Erläuterung der Phänomene im Schadenskatalog: die Sonderformen der Undulation, Taschen und Injektion sowie Cirrus.

<sup>393</sup> Persönliche Mitteilung.

flüssiger, wasserhaltiger Alkohol (Spiritus) appliziert. Bei den größeren Eingriffen 1884, 1931 und 1883 wurde erneut Lösemittel, erwärmte Wachs-Harzgemenge und z. Tl. konkret Copaivabalsam angewendet. Es fällt auf, dass man seit 1856 bei allen drei großen Eingriffen umsichtig alte Firnissschichtung beließ. Da in zahlreichen Gemäldestrukturen in Dresden bereits Copaivabalsam enthalten und warm verteilt worden ist, muss man annehmen, dass die Glasterperatur dieser Gemälde bereits vor 1855 sank und ihre Reaktion auf flüssigen Alkohol anstieg, mit der Konsequenz, dass zumindest Teile der Gemäldestruktur stärker löslich wurden. Dies und überwiegend gegebene, gut alkohollösliche Mastixfirnisse würde erklären, warum ausschließlich flüssiger Alkohol an den meisten Gemälden für die Betrachtung hinreichend erfolgreich Trübungen behob. Weiterer Eintrag von Lösemitteln und Wärme erfolgte, aktuelle Untersuchungen der Firnismorphologie stehen aus.

### 1.5.2 Historische Bemerkungen über Regenerierdefekte

Einige Schadensphänomene sind bereits historisch bezeichnet worden. Der „Fall Danby 1864“<sup>394</sup> mit der signifikanten Runzel- und Rissbildung ist der bisher früheste Beleg eines konkreten Schadens durch Bedampfen in einem zeitgenössischen Gemälde. Die chronologisch nächstfolgende Beschreibung ist ebenfalls publiziert. Formuliert wurde zwar nur ein Risiko, die präzise Beschreibung deutet jedoch auf einen eingetretenen Schaden. In der Korrespondenz zwischen Pettenkofer und dem Übersetzer seiner Schrift, Graf Umberto Valentinis (1819–1901) steht:

„es tritt eine Vermengung von Farbe und darüberliegendem Firnis auf“<sup>395</sup> – diese Information kann Hauser sen. zugeschrieben werden.

Hauser jun. hat in Berlin beim Regenerieren ölhaltiger Firnisse Pocken auftreten sehen:

„Ölfirnisse regenerieren sich nicht, sondern bekommen eine rissige und runzelige undurchsichtige Oberfläche. [...] Liegt das Bild zu lange im Kasten so zieht sich der Firniß pockenartig zusammen.“<sup>396</sup>

<sup>394</sup> SCHMITT 1990 (a), S. 43.

<sup>395</sup> SCHMITT 2002, S. 359, (Übersetzung aus dem Italienischen durch die Verfasserin); diese Aussage von Valentinis in seinem Brief vom 10.7.1876 ist seine Richtigstellung der Aussage von Direktor Reber in München.

<sup>396</sup> MANDT 1995, S. 227; „man lässt am besten das Malheur wie es ist und passt das nächste Mal besser auf“. Abhilfe sei erst nach mehreren Tagen Trocknung möglich und „vielleicht durch trockenes Abreiben etwas helfen, auch noch durch Abtupfen der Flecken.“ Sein Vater empfahl bei Anlaufen und Blauwerden durch feuchte Zugluft „lässt sich dadurch leicht beseitigen, dass man mit einem trockenen weichen Tuch fest nach allen Seiten hin abreibt (förmlich abpoliert)“, s. HAUSER 1885, S.24.

Beim Bedampfen ölhaltiger Firnissschicht waren demnach Trübung im Ölfilm, **Risse, Runzeln und Intransparenz** zwangsläufige Regenerierdefekte und müssen von gleichnamigen maltechnischen Schäden differenziert werden.

Pockenbildung trat nur bei zu langer Einwirkung ein. Im Umkehrschluss müssten diese spezifischen Pocken immer mit den anderen drei Phänomenen auftreten (vgl. Bildatlas, Firnisdeformation, Sonderform Bowler). Pocken wiederum sind zu differenzieren von sandartigen Gestalten, die auf einer Übersikkativierung beruhen.<sup>397</sup>

Weitere Veränderungen haben Restauratoren in Kassel etwa 30 Jahre vor den Beobachtungen von Brammer und Haag notiert.<sup>398</sup> Die Beobachtung in München mit denen in Kassel ergeben die nachfolgenden sieben Phänomene:

1. Vermengung von Farb- und Firnislage (Korrespondenz Valentinis, s. o.)
2. Pocken, begleitet von Rissen, Runzeln und Intransparenz (s. o.)
3. Rutschen von Farbenkomplexen auf aufgelöster schwimmender Unterschicht<sup>399</sup>
4. Granulation<sup>400</sup>
5. Hervorquellung<sup>401</sup>
6. eingebettete nicht originale Ockerpartikel<sup>402</sup>
7. Aufreißen von Kopallack „wie eine Haut“<sup>403</sup>

Genau solche Phänomene finden sich, systematisch neu benannt und geordnet, in Kap.5 / Schadenskatalog Band 2 wieder. Festgehalten wird, dass solche Veränderungen das Repertoire von gängigen Deformationen (maltechnische Fehler, Schollenbildung und unspezifische Verputzungen) an Gemälden des 17. Jh.s deutlich überschreiten.

### 1.5.3 Modifiziertes Kopalharz in Firnissschichtung

Die Verwendung von Kopal ist in Kassel konkret als „Kutschenlack“<sup>404</sup> auf einem Gemälde belegt. Fossile Kopal wurden durch die Verkochung mit heißen Ölen unlöslich in Ethanol und ein potenzielles Hindernis für eine Bedampfung. Das Gegenteil, nämlich eine weichmachende Wirkung und in Konsequenz gesteigerte Wirkung einer nachfolgenden Regenerierung muss für die sogenannten kalt löslichen

<sup>397</sup> Vgl. SCHÜTZ 1990 m. w. N., BARTSCH 1991 m.w.N. und CARLYLE 2001 m.w.N.

<sup>398</sup> Vgl. Kap. 1, S. 62 und Aussagen von in Kassel tätigen Restauratoren, s. KRÄMER 2010, S. 87.

<sup>399</sup> Doerner und Wehlte s. BRAMMER 1987, S. 94; BRAMMER 1999, S. 174-182.

<sup>400</sup> Wiegel s. KRÄMER, 2010, S. 87.

<sup>401</sup> Leiß s. ebd.

<sup>402</sup> Ebd.

<sup>403</sup> Doerners Kommentar zu Gemälden in Kassel, wörtliches Zitat in Kap.1, S. 65.

<sup>404</sup> KRÄMER 2010.

Kopalfirnisse in Betracht gezogen werden, weshalb diese hier gesondert besprochen werden.

Kopal-Leinöl-Malmittel konnte anstelle von Terpentinöl bis zu 40% Lavendelöl enthalten.<sup>405</sup> Burtin wies 1808 darauf hin, dass in Kopalfirnissen Spik- und Lavendelöl übliche Verdünnungsmittel waren und diesen zur Steigerung der „Geschmeidigkeit“ neben Elemi, Gummigutt und Campher auch Copaivabalsam zugesetzt wurden.<sup>406</sup> In der sechsten Auflage seines Handbuchs vermerkte Vibert korrekt, dass kommerzielle Kopalfirnisse (Diterpen von Leguminosen) nach der Kondensation nur einen spröden Harzrückstand „wie Kolophonium“ hinterließen.<sup>407</sup> Um diesen Nachteil zu kompensieren, hatte der französische Chemiker Réaumur bereits im 18. Jh. eine kalte Löslichkeit der Kopalharze durch ätherische Öle und Alkohole herausgefunden. Das Gelingen war entscheidend vom Polymerisationsgrad des Kopals abhängig, der sowohl im Rohstoff sehr unterschiedlich vorlag wie durch Herstellungsprozesse entscheidend verändert wurde. Neil veröffentlichte 1833 detaillierte Rezepturen für zwei Gemäldefirnisse, die afrikanischen Gummikopal, Öl und Terpentin enthielten. Einer davon war sorgfältiger bereitet und enthielt „handgepflückte“, also vorwiegend rezente Harzstücke. Rezentfossile Kopale ließen sich zugunsten einer kalten Zubereitung mit Campherhaltigen ätherischen Ölen (Lavendel- und Rosmarinöl) oder direkt mit Campherzusatz fraktionieren, da Campher den Schmelzpunkt erniedrigt. Diese Auszüge wurden handelsüblichen Kopal- und Mastixfirnissen zugesetzt, die auch als Restaurierfirnisse angewandt wurden. Belegt ist, dass Campherhaltige ‚Opodeldokseife‘ und Harzzusätze in Retuschen von Schlesinger in Berlin verwendet worden sind.<sup>408</sup>

Feste Kopale ergaben auch in Ether gequollen oft gummiartige Klumpen, die ihre Form behielten.<sup>409</sup> Selbst in Aceton löst sich Kopal nur schmierig-klebrig an – man nutzt dies bis heute zur Unterscheidung von Bernstein/Amber, der darin keine Reaktion zeigt.

<sup>405</sup> S. Carlyle 2001, S.125-127 m.w.N., gilt für den gesamten Absatz.

<sup>406</sup> BURTIN 1808, S. 444.

<sup>407</sup> VIBERT 1891, S.145. Nach Lühr (2004, S.165-168) sind in Kopal und Bernstein fossile Dammarharzsäuren enthalten. Die Zusammensetzung ist altersabhängig. Vgl. WHITE/MILLS 1987, S. 86; Diterpenharzen liefern Koniferen und Leguminosen. *Pinaceae* (Bsp. Nadelholz-Balsame), *Cypresseae* (Bsp. Sandarac), und *Araucariceae* (Bsp: Kauri, und Manilakopal). Zu Leguminosen zählen *Hymenaea* (Bsp. Afrik. Kopal), *Copaiferae* (Bsp. Copaivae) und *Guiburtia*, *Tessmania*, *Daniella* (Bsp. afrikanische Kopale).

<sup>408</sup> SCHAA 2004, S.12 f. s. a. STEHR 2011, S. 99 FN 836 und S.117 unterschiedlich große Harzanteile vor allem in Abschlusslasuren.

<sup>409</sup> WHITE/MILLS 1988, S. 91; Sie beschrieben hiermit ein festes Harz der Familie Leguminosae, während sie die im 19. Jh. nach Großbritannien importierten Harze der alkohollöslichen Art *Agathis* den *Araucarideae* zuordnen und deren wichtigsten Vertreter als Kauri bezeichnen. Beide Familien liefern Diterpenharze.

Dieses Verhalten könnte ein wesentlicher Schlüssel zum Verständnis der ungewöhnlichen Strukturveränderungen in Firnisschichtung sein (s. Phänomene der 3. Gruppe im Schadenskatalog). Beide Öle enthalten zu 2-4% auch Sesquiterpene. Vereinzelt sind Lavendel- und/oder Rosmarinöl mit den Kopallösungen oder direkt in Gemäldestrukturen eingetragen worden. Campher konnte in den Experimenten nicht vergleichend untersucht werden. Zu klären bleibt, ob die minimale Konzentration an Sesquiterpenen und der relativ hohe Gehalt an Campher in Rosmarinöl bzw. vorhandenen Kopalfilmen eine erhebliche Vorschädigung mit sich bringt, sicher sind solche Kopalfilme deutlich leichter löslich.

#### 1.5.4 Diskussion weiterer Aspekte der komplexen Firnisschichtung

Für die Gestalt (Morphologie) der Veränderungen in der Firnisschicht können grundlegend und unabhängig vom verwendeten Mittel physikalische Prozesse unterschieden werden, Polituren als Verdichtung bzw. Verschiebung sowie das An- und Abschwollen durch Lösemiteleintrag und das anschließende Abtrocknen als gegenläufige Bewegung. Auch bei Firnisreduzierungen sind gealterte Fragmente (bis hin zu molekularer Dimension) umgelagert und überschoben worden. Auch diese Manipulation der gealterten Firnisschichten trat mit Unterbrechungen fortgesetzt ein, auch hier kamen neue Firnisaufträge zeitnah auf ggf. noch gequollene/erweichte Gemäldestruktur.

An einem von der Autorin untersuchten regenerierten Gemälde, DYCK Nachfolger, *Rüstung*, Inv.-Nr. B18 (GG), wurde Amber nachgewiesen. Gemeinhin wird der engl. Ausdruck im Deutschen mit Bernstein übersetzt – nach Carlyle wurde in einem der frühesten Rezepte des Franzosen Martin (Kompendium 1795) traditionelle Öl-Kopal-Mischung als Amber bezeichnet und „auch für Gemälde“ angeraten. Gemischt mit Amber schien Kopalzusatz in dunklen Farben „Risse zu verhindern“, wohingegen Kopal Firnis pur zum Springen neigte. Winckler erwähnte Amber 1850 als historische Firniskomponente.<sup>410</sup>

Ende des 19. Jh.s war das kommerzielle „V-Harz“ (V wie Vibert) weit verbreitet. White/Mills analysierten darin enthaltene  $\beta$ -Harzfraktion des Dammar mit etwas Mohnöl gelöst in Benzin, „white spirit“.<sup>411</sup> Maltechnische Problematik aufgrund von Mohnöl ist bekannt, Faltung, Rissbildung und/oder Synärese sind beschrieben

<sup>410</sup> Zitiert nach SCHAA 2004, S.11. Amber muss in einem Gemälde nicht explizit als Harz enthalten sein, fossile Vorkommen sind in deutschen Braunkohlelagerstätten bekannt, Amber kann alternativ aus (migrierter) brauner Farbe stammen.

<sup>411</sup> WHITE/ MILLS 1987, S.93.

worden, bei starkem Schwund ist auch ein Gleiten auf dem Untergrund beteiligt.<sup>412</sup> Betrachtet man die Nennungen von Ölen bei Pettenkofer, überwiegt Mohnöl deutlich gegenüber Leinöl.

Auf nicht durchgetrockneten Gemälden wurden für die Vernissage temporär Überzüge aus Eiweiß aufgetragen, mit und ohne Zucker mit Wasser und oder Alkohol angesetzt und wieder abgewaschen, ggf. auch beim Restaurieren.<sup>413</sup> Aus zwei Gründen kann ein solcher Film verblieben sein, das Ablösen wurde versäumt oder geschah zu spät, nachdem er bereits durch Belichten wasserunlöslich geworden war. Für unpolare Lösemittel stellt dies eine Barriere dar, für polaren Alkohol nicht.

So lange Maler restaurierten, ist mit den gängigen Materialien und Arbeitsweisen auch als Konservierungsmittel zu rechnen. Nach Carlyle war Kopalfirnis in Malfarben das zweithäufigste Malmittel im 19. Jh., da die Farben dann rasch trockneten und sie auch unverträgliche Pigmente gut isolierten. Bei der Retouche haben Maler Mitte des 19. Jh.s mit Bedacht mehrlagig gearbeitet. Auf verbliebene Weichharzfirnisse des 18. Jh.s trug man bewusst auch Firnisse auf, die sich „nicht mit [...den Lagen] darunter verbinden“<sup>414</sup>, weil sie darüber ästhetische Korrekturen erlaubten. In einem Arbeitsgang applizierte man Schichten aus Lagen von Weichharz über Kopalharz; vereinzelt kam Fischleim unter Harz oder die Kombination von Kopal und Schellack zum Einsatz, belegt ist dies für Schlesingers Praxis.<sup>415</sup> So kam es zu Inversionen der Löslichkeit in der Abfolge historisch addierter Materialsedimentationen, bei denen man gewohnt war, die untersten Lagen als die stabilsten vorzufinden. Mehrlagige Firnis-Aufträge wurden auch restaurierend an alten Gemälden durchgeführt.<sup>416</sup> Noch Ruhemann hat darauf hingewiesen, dass „in der Vergangenheit [...] die übliche Mischung“ von Weingeist und Terpentinöl nicht gut mischbar war und etwas Firnis in der Lösemittelmischung dazu diene, mit einer klaren Suspension arbeiten zu können.<sup>417</sup> Ruhemann berichtete in den 1960er Jahren, dass Wachslagen unter Kunstharzfirnissen verblieben, Wachs als Barriere bei der Regenerierung wirke, aber leicht mit Terpentinöl abgenommen werden könne. Bienenwachs habe die beste Schutzeigenschaft, die meisten Restauratoren hätten zweischichtige Firnisse

<sup>412</sup> Vgl. EIBNER 1928, S.41; EIBNER 1922, S.237 n.w.N.

<sup>413</sup> Carlyle 2001

<sup>414</sup> VIBERT 1891, S. 10.

<sup>415</sup> Ebd. “[L]e vernis à retoucher de Soehné. Il ne se mêle pas aux couleurs, et on ne s'en sert que pour retirer l' embu et repeindre par-dessus.“ Der Firnis von Soehné war eine Schellacklösung, vgl. STONER/RUSHFIELD, 2012, S. 654; vgl. BARTSCH 1991, S. 31.

<sup>416</sup> Vgl. Aussagen von Leiß nach Krämer, 2010, S.87. vgl. STEHR 2011, S. 118 Wiederholt „Französischer Retouchirfirniß“ von Sarre ab 1839.

<sup>417</sup> RUHEMANN 1968, S. 197 „methylated spirit and turpentine“, die Verfasserin interpretiert Weingeist und Terpentinöl. Bei einem hohen Wassergehalt im Weingeist kann die Mischung opaleszieren. Er interpretiert die weißlichen Rückstände nach Anwendung von Lösemittelmischungen als unvollständig gelöste alte Harzrückstände.

befürwortet, unten reines Harz, oben Wachsanteil, ggf. härtenden Zusatz von Cosmolloid (mikrokristallines Wachs) oder Carnauba (natürliches Hartwachs), ein Wachsanteil im Firnis reduziere zudem Effloreszenz/ „bloom“. <sup>418</sup> Ruhemann schätzte den Vorteil, dass Wachsfirnisse reversibel waren. In der Praxis sind vielfach nur die Wachskomponenten herausgelöst worden, sehr kleine Hohlräume verursachten Trübungen, die ggf. zu Regenerierungen Anlass gaben. Das Doubliermittel Wachs-Harz kann sich, abhängig von Zusammensetzung und Alterung einerseits und Polarität der Regeneriersubstanz andererseits, verstärkend oder behindernd auswirken. Ab den 1960er Jahren sind Kunstharze aufgetragen worden, die teilweise unlöslich wurden.

Um die Abnahme von Firnis und/oder Übermalung mit milderen Lösern zu ermöglichen, dienten etliche Zusätze für Lösemittel dazu, die Einwirkung zu verlängern (Pasten/Kompressen). Bis zum Beginn des 19. Jh.s nutzte man dafür ätherische Öle, fette Öle, Harzfirnis, Füllstoffe und Eigelb. <sup>419</sup> Neben Abrasion und Extraktion durch Lösemittel ist bei hoher Vergrößerung im Querschliff/Analysen mit Resten solcher Pasten/Partikel zu rechnen.

Zudem sind Heterogenitäten entstanden, in der Malschicht, hier Farb- und Firnislagen, herrschen vertikal (lagenweise) und horizontal (Punkt, Fläche) unterschiedliche Löslichkeiten durch Zusammensetzung und Alterung vor. Schwankende Schichtstärken und Filmunterbrechungen sind zu berücksichtigen, ggf. sind erstreckte Spalten mit unlöslichem Material verschlossen, eine Folge von einzelnen Kanälen kann offen bleiben. Andere Lagen können unlöslich, jedoch von Poren durchsetzt sein.

### 1.5.5 Einordnung von Pettenkofers Konzept in den Kenntnisstand um 1870

Um Pettenkofers Konzept einzuordnen, sind einige Anmerkungen zum Stand der Kenntnisse um 1870 sinnvoll. Das einzig verfügbare Lösemittel für getrocknete Ölfilme war damals Chloroform <sup>420</sup> (heute als Trichlormethan bezeichnet). Es wurde 1831 von Pettenkofers Lehrer, dem Chemiker Prof. Dr. Justus von Liebig, entdeckt und ersetzte das Narkotikum <sup>421</sup> Äther.

<sup>418</sup> RUHEMANN 1968, S. 319.

<sup>419</sup> Seit Lucanus (1828, S. 10) geschah dies durchaus wissentlich, zuvor und gelegentlich auch danach meinte man die Flüchtigkeit des Alkohol zu reduzieren, auf diese Weise an der Oberfläche zu konzentrieren und die Wirkung in unteren Lagen zu minimieren. Lucanus riet für diesen Zweck zu Mohnöl oder Copaivabalsam, weil diese Funktion beide Stoffe erfüllten. Pettenkofers Kritik daran ignoriert den hier gezielten Einsatz.

<sup>420</sup> CAS-Nr. 67-66-3, Synonym Trichlormethan, Siedepunkt 61°C, Dampfdruck bei 20°C 209 hPa; GESTIS Datenbank abgerufen 3.11.2016.

<sup>421</sup> BELTINGER 1987, S. 41.

In dieser Zeit war auch die Struktur der Terpene und entsprechend die Oxidation von Harzen nicht bekannt. 1870 kannte Pettenkofer Oxidation: „aus Versuchen von Schönbein [...], dass in der Luft verdunstendes Wasser den Sauerstoff zu polarisieren (ozonisieren) im Stande ist“.<sup>422</sup> Eine solche chemische Veränderung galt damals nicht für Harze: „Einige Versuche überzeugten mich sofort, dass das trübe Harz chemisch genau derselbe Körper ist.“<sup>423</sup> Pettenkofer musste folgern, dass bei der Trübung in Harzen eine rein physikalische Veränderung eintrete und Harzlösung und später Copaivabalsam und -öl als Universalmittel gerechtfertigt waren. Christian Friedrich Schönbein<sup>424</sup> (1799–1868) war seit 1835 Professor für Chemie und Physik an der Universität in Basel und folgte den Spekulationen der Romantischen Naturphilosophie. Er wandte sich gegen die Existenz dünner Oxidschichten – im Unterschied zu Radlkofer, der Irisieren bei Begutachtung der Trübungen als Indiz vermerkte.

Pettenkofer bezeichnete Milch noch als Dispersion, heute wird die feinste Verteilung von Öl in Wasser als Emulsion bezeichnet. Pettenkofers Verständnis von physikalischen Veränderungen ist dennoch weitgehend zutreffend – dies ist umso bemerkenswerter, als Johannes Diderik van der Waals (1837–1923) seine Erkenntnisse über die Nebenvalenzen erst nach 1870 veröffentlichte.<sup>425</sup> Heute weiß man, dass diese physikalisch wirkende Bindungen sind.

Bei Versuch III (Wasser wirkt auf Firnisse) wertete Pettenkofer den natürlicheren Sättigungspunkt als Sicherheitsmarge, dies führte zu seiner fatalen Schlussfolgerung, sein gesamtes Vorgehen sei unbedenklich. Pettenkofers Versuchsergebnis am Dummy lässt sich jedoch nicht übertragen auf das Verhalten eines Harzüberzugs auf einem porösen Gefüge, das mit vielen Alterungsprodukten zudem von sich aus affin oder löslich in Alkohol geworden ist und auf unkontrollierbaren Wegen in weiteren Lagen und Substanzen zusätzlich Alkohol aus der Dampfphase absorbieren kann.

Mit dem Versuch VI (Provokation von Rissen) muss man sich ebenfalls kritisch auseinandersetzen: Im Gutachten ließ Pettenkofer wissen: „Mir ist [...] es gelungen [...], bei Gelegenheit des Trübwerdens der Oberfläche auch Sprünge in der Farbenmasse hervorzurufen.“<sup>426</sup> Tatsächlich benutzte er als Ölfirnis ein reines

---

<sup>422</sup> PETTENKOFER 1870, S. 15, 16.

<sup>423</sup> Ebd.

<sup>424</sup> <http://www.deutsche-biographie.de/sfz78953.html>, aufgerufen am 6.3.16. 1839 entdeckte Schönbein ein neues Gas von eigenartigem Geruch, dem er den Namen „Ozon“ gab, ohne dessen chemische Zusammensetzung zu kennen. Schönbein behandelte diverse organische Substanzen mit Ozon und untersuchte dessen Oxidationswirkung. Er glaubte, Ozon sei aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt.

<sup>425</sup> WAALS 1873.

<sup>426</sup> SCHMITT 1990 (1), S. 64.

Malmittel (Siccatif de Courtrai), das für einen Firnis viel zu hohe Gehalte an Metallionen enthält. Zudem ließ er schweflige Gase einwirken. Auch wenn dies systematisch effizient war, zog er daraus zu weit reichende Schlussfolgerungen für die Konservierung. Ziel seines Versuchs war, die Firniszusammensetzung auf Ölgehalte zu prüfen. Schwefel war damals eine beliebte Nachweissubstanz: Dank mehrerer möglicher Wertigkeiten reagiert Schwefel mit Reaktionspartnern sichtbar unterschiedlich (Farbreaktion). Auf einfache Weise gewann man so Rückschlüsse über die Natur der Reaktionspartner. Öle konnten erst 1908 mit Anfärbetests nachgewiesen werden.<sup>427</sup> Pettenkofer versuchte offenbar, den indirekten Weg zu gehen und mit Schwefel die Metallsikkative im Öl nachzuweisen. Als er ansprach, dass mit „frischem Öl“<sup>428</sup> genährt worden sei, meinte er flüssiges Öl und unterschied es vom gealterten Bindemittel, es kann rohes und ebenso (kalt) sikkativiertes Öl meinen. Aufgrund solcher Versuche diagnostizierte er am Gemälde von BORCH, *Brief*, Inv.-Nr. 206<sup>429</sup>: „im Bettvorhang blieb eine bedeutende Trübung zurück, was nach dem Ergebnis einer chemischen Untersuchung von erhärtetem Öle herrührte.“<sup>430</sup> Erhärtetes Öl meint hier einen unpigmentierten, durchgetrockneten Überzug, den er Restauratoren zuschrieb.

Pettenkofers Versuche zeigen, dass er an Gemälden unterschiedlichen Alters experimentierte. Für ihn war es zulässig und wissenschaftlich, von Beobachtungen an „künstlich“ getrübt junger Gemäldestruktur auf „natürliche“ Trübungen an gut 200 Jahre alten Gemälden des 17. Jh.s zu schlussfolgern. Aus heutiger Sicht ist bedenklich, dass er das Alter der Gemälde nicht als wesentlichen Unterschied bedachte, und aus den Versuchen eine generelle Unbedenklichkeit folgerte. Vorbildlich war, dass er sich mit der Zusammensetzung der Ölfarben auseinandersetzte und chemische Versuche unternahm.

Die wichtigsten restaurierhistorischen Aspekte können knapp zusammengefasst werden. Pettenkofer hat sich als chemisch geschulter Mediziner anhand von Schäden an Bildern, ausbleibenden Effekten der ausschließlichen Bedampfung, Kritiken und seiner Prüfung mit praktischen Versuchen in kürzester Zeit in die fachfremde Materie Gemälderestaurierung eingearbeitet, offenbar kundig unterstützt von Ignatz Frey senior. Bereits im Gutachten Juni 1963 erfasste er systematisch die strukturelle Problematik von gealterter Firnissschichtung, es lagen sowohl Gemenge von verschiedenen löslichen Substanzen wie auch eine komplexe und ggf. partiell abweichende Abfolge von Lagen vor. Sowohl Trübung als auch deren Deformationen

<sup>427</sup> Erste Fettanfärbung mit Nilblausulfat durch SMITH 1908. SINAPIUS/ THIELE 1965, S. 553.

<sup>428</sup> PETTENKOFER 1870, S. 13, 21, 35.

<sup>429</sup> S. 7.1.1.

<sup>430</sup> PETTENKOFER 1870, S. 56.

hat er grundlegend in Versuchen nachvollzogen und dabei Risse und Runzeln erzeugt. Nach dem Bedampfen benötigten mehrere Gemälde einen Firnisaufrag. Nachdem er experimentell die Versprödung der Harze (künstlich gealterter Mastix ließ sich abkehren) erkannt hatte, ersetzte er die Firnisse durch Copaivabalsam. Da der Destillationsrückstand von Copaivabalsam auch spröde wurde, ging er letztlich dazu über, Copaivaöl ausschließlich anzuwenden – vorausgesetzt, genug Harzmasse zum Ummanteln des spröden Gemäldesubstanz war vorhanden.

Alte und junge Bilder reagierten auf die kombinierte Behandlung anders, alte verhielten sich „ruhiger und unveränderlicher“.<sup>431</sup> Die Oberfläche der Gemälde wurde bestimmt von komplexer Firnisschichtung, Zusammensetzung und Abfolge der Lagen. Daher waren Effekte unterschiedlich, abhängig von zurückliegenden Konservierungen, speziell Ölkomponenten. Pettenkofer hat selbst unter dem Begriff Regenerationsverfahren so viele Eingriffe subsumiert, dass eine systematische neue Benennung nötig war, insbesondere um ausgewählte Versionen in Experimenten nachzuvollziehen.

Herausragend<sup>432</sup> war seine Erkenntnis, dass die Sikkativierung/Pigmentierung einen wesentlichen Unterschied im Verhalten bewirkt und nicht nur beim Malen/Trocknen der Bindemittel, sondern auch bei Konservierung eine markante Änderung des Verhaltens und der Morphologie bewirkt (Rissbildung, Grad der Trübung/Brechungsindex, Löslichkeit und Regenerierbarkeit).

Hervorzuheben ist, dass Pettenkofer auch Trübungen behandelt hat, die explizit Farblagen betrafen – an diesen ist die alternierende Behandlung bis zu 30-mal wiederholt worden, der weitestgehende Erfolg war zwingend herzustellen. Dieses Extrembeispiel verdeutlicht, dass jegliche Art der Trübung getilgt werden musste – genau zu dem Zeitpunkt 1870, an dem man begann, zugunsten des Dokumentwertes der Gemälde auf Übermalungen zu verzichten. Bei der Auswertung der Zustände regenerierter Gemälde heute gilt folglich Überresten jeglicher Trübung, auch Entfärbungen, besondere Aufmerksamkeit – als mutmaßlich besonders intensiv behandelte Partie.

Stehr berichtet, dass der Copaivabalsam, der in Dresden so populär war, in den Restaurierungen am Museum in Berlin in dem von ihr bearbeiteten Zeitraum 1824–1842 kaum verwendet worden ist.<sup>433</sup> Umso überraschender ist die Information, dass Restauratoren in Berlin v o r Pettenkofer gezielt Trübungen mit Copaivabalsam behoben haben. Im nächsten Kapitel wird herausgearbeitet wird, dass diese

---

<sup>431</sup> Ebd., S. 45.

<sup>432</sup> Die Untersuchungen zum Spungbild von Dr. Theodor Frimmel, ebenfalls in der Grundausbildung Mediziner, erschienen erst 1894, vgl. FRIMMEL 1894, S. 79-107.

<sup>433</sup> STEHR 2011, S.100, 101.

restaurierhistorische Information beim analytischen Nachweis von Copaivaharz in Proben der Gemälde aus Berlin wesentlich wurde.

Für den experimentellen Nachvollzug sind die nötigen Informationen klar gestellt, Pettenkofers Vorgehen und die Mittel, die er nutzte, sind differenziert worden.

Die Beschreibungen der Gutachter über Trübungen waren so präzise, dass die Merkmale zur Bewertung einer künstlichen Krepierung als Kriterium genutzt werden können.

Für die Auswertung der mikroskopischen Untersuchungen im Bildatlas sind die historischen Hinweise auf historische Regeneriereffekte von zentraler Bedeutung und werden bei der Auswertung von Beobachtungen an Gemäldeschäden berücksichtigt.

## 2 Regeneriersubstanzen – Materialkunde von Copaivabalsam und Einblick in genutzte alternative Regeneriersubstanzen

Pettenkofers Regeneriermittel um 1860 werden erneut aufgegriffen, diesmal mit einem detaillierten Blick auf deren Eigenschaften. Über Weingeist und Copaivabalsam fließen recherchierte allgemeine Kenntnisse und Gebrauch im 19. Jh. und besonders Pettenkofers Angaben als Pharmazeut ein. Der Kenntnisstand aus historischer und aktueller Fachliteratur wird dargestellt, Eigenschaften und Zusammensetzung werden geprüft, chemisch analysiert und ihre Wirkung erörtert, dabei steht Copaivabalsam im Vordergrund. In Form eines Exkurses werden zusätzlich alternative Substanzen seiner Nachfolger bis in die 1960er-Jahre anhand der wichtigsten Stoffe in Gruppen berücksichtigt.

Weingeist war ein so gängiges Mittel, dass Pettenkofer keine weiteren Angaben dazu gemacht hat. Zu beachten sind jedoch abweichende Eigenschaften durch regionale und chronologische Varianten sowie Modifikationen mit anderen Alkoholen, besonders in der Nachfolge; diese Aspekte leiten den Exkurs ein.

Ausführliche Informationen zum Copaivabalsam sind ergänzend nötig, weil Pettenkofers Informationen den historischen Stand bei Weitem nicht vollständig abdecken – und möglich, weil neue Kenndaten erarbeitet wurden. Das Material wurde geprüft durch einfache Belichtungstests, Destillation, Ermittlung der chemischen Reaktion und eines Lösemittelparameters sowie einen eigens entwickelten chemischen Analysenprozess. Um Copaivabalsam in flüssigen Proben und in regenerierten Gemälden nachweisen zu können, hat Dr. Inez Van der Werf ein neues Verfahren entwickelt und im ersten Schritt an diversen Sorten Copaivabalsam eingesetzt, angefangen von historischen Archivbeständen über kommerzielle Handelsprodukte bis hin zu der Substanz, die für die Experimente in Serie 2 direkt importiert worden ist. Vorgestellt werden die im zweiten Schritt erzielten positiven Nachweise über Gehalte von Copaivaharz in entnommenen Proben von untersuchten Gemälden.

Aus restaurierhistorischer Perspektive gehört zur Materialkunde auch, die Wirkung der Substanzen aus damaliger und heutiger Sicht zu betrachten.

In der Nachfolge Pettenkofers fand eine Vielzahl von Mitteln Einsatz, um die Transparenz von Trübungen alternativ zu behandeln. Einige diese Mittel erfordern eine Erläuterung des historischen Kontextes. Somit verfolgt dieses Kapitel beide Pfade, die Analytik zur Materialprüfung und die Restauriergeschichte zur Verdeutlichung der Wandlungen, die der Begriff Regenerierung im Laufe eines Jahrhunderts erfuhr.

## 2.1 Materialkunde zu Copaivabalsam

Die hochinteressante Geschichte des Handels, pharmazeutischer, maltechnischer und schließlich auch konservatorischer Nutzung von Copaivabalsam kann in dieser Dissertation keinen Raum finden. Die folgenden Angaben bieten grundlegende Informationen zu Benennung, Gewinnung, Echtheit, Verfälschung, Verwechslungen sowie Gebrauch. Die biologische und geografische Einordnung wird ebenfalls kurz angesprochen, da die Bezeichnungen der Copaivabalsame auf die Handelsorte in Brasilien zurückgehen. Pettenkofer gab zwar die botanische Art *C. Langsdorfii*<sup>434</sup> [- L.] an, ließ aber weder die Quelle seiner Kenntnisse noch die Herkunft seiner Materialien wissen. Da Copaivabalsam ein gut beschriebenes und seit Jahrhunderten bekanntes Heilmittel<sup>435</sup> war, wird Pettenkofer als Pharmazeut und Inhaber der Königlichen Hofapotheke das weitere pharmazeutische Wissen selbstverständlich gewesen sein. Der Import nach Europa und in die Vereinigten Staaten um 1860 ist belegt<sup>436</sup>. Pettenkofers Beschreibung entsprach den Auskünften der Pharmakopöe 1847<sup>437</sup>, mehr noch ähnelt sie den Angaben in Meyers Konversationslexikon von 1851<sup>438</sup>. Für die historische und analytische Kenntnis ist es sehr sinnvoll, den Balsam sowie seine Harz- und Ölbestandteile getrennt zu betrachten.

### 2.1.1 Allgemeine Materialkenntnisse

Balsam ist bei Pflanzenprodukten ein feststehender Terminus für nicht wasserlösliche Baumausflüsse. Balsam leitet sich vom hebräisch / arabischen „balessan“<sup>439</sup> ab und verweist auf die traditionelle Herkunft der klassischen echten Opoponax-Balsame. Das Wort *copa-iva* setzt sich aus der portugiesisch-spanischen Bezeichnung *copa* (Baumkrone) und der einheimischen Bezeichnung *iba* (*iva*) für Pokal (hier kelchartige

<sup>434</sup> PETTENKOFER 1888, Nr. 40, S. 4. Van der Werf nahm an, dass er damit das verwendete Material angab – dies kann man zwar folgern, er sagte aber nur, dass diese Art am meisten gehandelt wurde.

<sup>435</sup> POMET 1694, Kap. 51, S. 280.

<sup>436</sup> NOBACK 1860, S. 625; neben Großbritannien, Portugal und Deutschland nannte er New York.

<sup>437</sup> Pharmakopöe für das Königreich Württemberg, Stuttgart 1847, S. 21; nach freundlicher Mitteilung 1998 von Prof. Dr. Jüttner, Institut für Geschichte der Medizin der freien Universität Berlin, Fachrichtung Pharmaziegeschichte, war das württembergische Apothekerbuch auch in Bayern vorbildlich, da die Angaben in der zeitgleichen bayerischen Pharmakopöe zu knapp waren.

<sup>438</sup> MEYERS 1848, Bd. 18 (1851), S. 1042; die Übereinstimmungen betreffen Herkunft, Löslichkeit, Opaleszieren und annähernd 50% Harzgehalt.

<sup>439</sup> Opoponax ist eine historische Bezeichnung des Gummiharzes von Bursaceen in Persien oder Umbelliferen in Südeuropa (Dieterich 1930, S. 427). Das Wort [alt-griech: opos = Gemüsesaft, panacea = alles heilend] ist biologisch nicht spezifisch und bezeichnet die harzhaltigen Pflanzensäfte, die als Heilmittel und Duftquelle verwendet worden sind. Website des Botanischen Gartens der Eberhard-Karls-Universität Tübingen <http://www.uni-tuebingen.de/einrichtungen/zentrale-einrichtungen/botanischer-garten.html> am 17.6.2012.

Höhlung im Stamm) zusammen<sup>440</sup>. Copaiva meint also ursprünglich botanisch unspezifisch einen Baum mit Laubkrone, dessen naturgegebene Hohlräume im Stamm Harzbalsam ausfließen lassen. Wie bei der Balsamgewinnung in Europa gewinnt man den Copaivabalsam durch Anschnitt des Stammes. Bei Copaivabäumen ist der Ertrag jedoch sehr viel ergiebiger, es fließen bis zu 40 Liter aus einem Baum<sup>441</sup>. 1863 wurde präzisiert: „ein kräftiger schöner Baum der Provinz Pará soll zuweilen binnen wenigen Stunden über zwölf Pfund liefern“<sup>442</sup>. Der Grund dafür ist, dass diese Bäume keine Exkretionssysteme haben und ihre Sekundärstoffe im Kernholz ablagern. Manche Sorten Copaivabalsam sind rötlich gefärbt, was von der Färbung des Holzstammes herrühren soll.

Das ätherische Öl ist im sogenannten ersten Ausfluss des Balsams zur Regenzeit reich enthalten, kann aber aus dem Balsam auch nachträglich durch Destillation getrennt gewonnen werden. Der sogenannte zweite Ausfluss ergibt den Balsam, er wird frisch als gelblich beschrieben und kann honigartige Konsistenz haben. Entgegen anders lautender Aussagen<sup>443</sup> ist zumindest echter Balsam aus der Provinz Pará relativ mild im Geruch und sein Öl fast farblos hell und klar. Auch dünne ausgetrocknete Filme zeichnen sich durch einen starken Glanz aus<sup>444</sup>.

Copaivabalsam wurde in Europa im 16. Jh. bekannt und ist bereits im 17. Jh. nach Europa eingeführt worden, zunächst vorwiegend für den medizinischen Gebrauch, aber auch in großer Menge als Lampenbrennstoff (pflanzlicher Petroleumersatz<sup>445</sup>). Seit 1710 war er vielfach verfälscht auf dem europäischen Markt<sup>446</sup> und wurde zum Künstlermaterial. Im 19. Jh. wuchs seine Bedeutung im Welthandel als Zusatzstoff in der Lackindustrie, er wurde in Farben und als Konservierungsmittel verwandt. Die Balsame aus Maracaibo und der Provinz Pará, die Pettenkofer beschrieb, sind die beiden üblichen pharmazeutischen Produkte:

- der dickflüssige Maracaibobalsam diente als Klebstoff für Pflaster (dabei störten Verfälschungen nicht)
- den dünnflüssigeren Parabalsam nutze man für Einreibungen und zur Einnahme.

---

<sup>440</sup> FINX 1668, Teil 1, S. 572-573; er erläutert als Erster die Etymologie des Begriffs. Für Brasilianer ist bis heute der Lippenschluss orthographisch unerheblich, im Deutschen hat sich die Schreibweise mit v eingebürgert, im Englischen die mit b. Mitteilung von Luiz Souza.

<sup>441</sup> LLOYD 1896, Reprint 1911, S. 11.

<sup>442</sup> SCHEDEL 1863, S. 48.

<sup>443</sup> SCHIESSL 1987/1.

<sup>444</sup> Aufstriche der Verfasserin.

<sup>445</sup> LLOYD 1896, Reprint 1911, S. 11 mit Hinweis auf den Brennwert.

<sup>446</sup> Vgl. NEBEL, 1710, S. 5-12.

Im Handel kursierten vielfach Verfälschungen. Die Qualitätsprüfung war das Thema der pharmazeutischen Literatur des 19. Jh.<sup>447</sup> Die Pflanzenkenntnis machte besonders durch die Mikroskope<sup>448</sup> erhebliche Fortschritte und erlaubte das Studium der optischen Drehung<sup>449</sup>. Der Botaniker Wiesner<sup>450</sup> (1838-1916) fand neben dieser Drehung für die Materialprüfung nur mikrochemische Tests<sup>451</sup> vielversprechend und prüfte unter anderem mit Steinöl<sup>452</sup>. Er gewann für seine Zeit herausragende Erkenntnisse und gründete das Pflanzenphysiologische Institut in Wien. 1869 wurde der Balsam in Wien nicht mit fetten Ölen, sondern mit Gurjunbalsam<sup>453</sup> oder Kolophonium verfälscht. 1900 kamen Mineralöle, Paraffin und Vaseline<sup>454</sup> als Streckmittel hinzu, von da an beklagte man die Klebrigkeit des Materials. Die Aussagekraft mikrochemischer Nachweise blieb beschränkt: man erfasste Kennzahlen und verglich akribisch, ohne jedoch je Gewissheit anhand eindeutiger Merkmale zu gewinnen<sup>455</sup>.

---

<sup>447</sup> Die Prüfmethode erweiterten sich um aufwändige chemische Reaktionen, Reihenuntersuchungen zur Festlegung von Kennzahlen und dank gut auflösender Mikroskope, THENIUS 1895, S. 34; URE 1824/25 zitiert nach FABIAN 1996, S. 28 (oft verfälscht, neuerdings mit Ricinus). Nach Schedel führte Ricinusverfälschung zu Klebrigkeit, SCHEDEL 1863, S. 48.

<sup>448</sup> 1847 ist das Mikroskop in der Pharmakologie eingesetzt worden, Meyers 1885-1892, Hauptstück, Bd 12, S. 986. Zuerst nutzte es der Chemiker Andreas Sigismund Marggraf (1709–1782) zur Untersuchung von Zuckerkrystallen (Zuckerrüben), LADENBURG/ENGEL (ADB), Bd. 16, 1990, S. 165-167.

<sup>449</sup> „Als optische Drehung wird die Eigenschaft bestimmter Substanzen, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, bezeichnet. [...] Die optische Drehung einer Flüssigkeit ist der Drehungswinkel  $\alpha$ , ausgedrückt in Grad ( $^{\circ}$ ) der Drehung der Polarisationssebene bei der Wellenlänge der D-Linie des Natriumlichtes ( $\lambda=589,3$  nm), gemessen bei 20 °C bei einer Schichtdicke von 1 Dezimeter. Für Lösungen ist die Herstellung in der Monographie vorgeschrieben.“ Europäisches Arzneibuch Nachtrag 2001 Eschborn, S. 9f. (Absatz 2.2.7) zitiert nach [http://www.uniheidelberg.de/institute/fak14/ipmb/phazc/Helm/Reloaded/Virtuelles20Praktikum/Polarimetrie\\_Referat/Polarimetrie/Analytik\\_Polarimetrie.html](http://www.uniheidelberg.de/institute/fak14/ipmb/phazc/Helm/Reloaded/Virtuelles20Praktikum/Polarimetrie_Referat/Polarimetrie/Analytik_Polarimetrie.html).

<sup>450</sup> Wiesner war von 1873 bis 1909 ordentlicher Professor für Anatomie und Physiologie der Pflanzen an der Universität Wien und lehrte gleichzeitig bis 1880 am Polytechnischen Institut Wien. <http://www.landtagnoe.at/service/politik/landtag/Abgeordnete/ZAbgW/Wiesner.pdf>, abgerufen am 11.4.2011.

<sup>451</sup> WIESNER 1867, S. 9.

<sup>452</sup> WIESNER 1869, S. 123. In Steinöl wäre der Harzanteil unlöslich. (Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame: ein Beitrag zur wissenschaftlichen Begründung der technischen Waarenkunde, Wien 1869) Vgl. Die Rohstoffe: <http://www.archive.org/details/dierohstoffedes02wies>.

<sup>453</sup> „Unechte“ minderwertige ostindische Copaifera-Art. URE 1844, S. 13.

<sup>454</sup> WIESNER 1900, S. 235. Diese Information erschien erst in der 2. Auflage.

<sup>455</sup> Die Säurezahl (SZ) bezeichnete die Menge an Kaliumhydroxid in mg, die notwendig ist, um die in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren zu neutralisieren, analog gab die Verseifungszahl (VZ) die notwendige Menge zum Neutralisieren der freien Säuren an und die Esterzahl (EZ) die notwendige Menge, um die Esterbindungen zu hydrolisieren.  $EZ = (VZ) - \text{Säurezahl (SZ)}$ . RÖMPP 1983, S. 1265–1270. – „Die Jodzahl ist ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Verbindungen. Es ist die Menge in Gramm Jod, die an 100 g Fett addiert werden kann. Je mehr olefinische Doppelbindungen es in einem Fett gibt, desto mehr Jod kann addiert werden und desto höher ist somit die Jodzahl.“ MATTISEK/STEINER/FISCHER 2010, S. 44.

Der allgemeine Sprachgebrauch hielt sich nie an die botanischen Bezeichnungen und war besonders durch unscharfe Übersetzungen verwirrend. Von mehreren historischen Verwechslungen wird hier nur die mit ostindischem Gurjunbalsam<sup>456</sup> angesprochen. Dieser sogenannte „unechte“ Copaivabalsam enthält größere Mengen des charakteristisch riechenden Caryophylleins<sup>457</sup> (Riechstoff der Nelken) und ist ein Triterpen<sup>458</sup>. Erst diese neuere Erkenntnis macht die im 19. Jh. beschriebene Löslichkeit in polaren Lösemitteln plausibel. Höhere Gehalte an Gurjunbalsam erklären den stechenden Geruch<sup>459</sup>. Die DAB<sup>460</sup>-Vorschrift des pharmazeutischen Handels schreibt für dieses selten nachgefragte Produkt nur die Wasserdampfdestillation vor und erlaubt damit eine veraltete, unzureichende Qualitätskontrolle. Die Verschnittmittel blieben nach wie vor billigere Balsame, überwiegend Terpentinöl und Kolophonium. Das Apothekerbuch von 1847 beschrieb eine „klare Harzseife“<sup>461</sup> aus Kalilauge und Copaivabalsam und das Absetzen von „weißen Flocken“<sup>462</sup>, wenn der Balsam mit einem fetten Öl verfälscht vorliege und nur in Weingeist gelöst werde.

Die Beschriftung *Copaiva* auf historischen Flaschen ist demnach keine zuverlässige Angabe, denn auch hier ist mit verschnittenem Material zu rechnen. Innerhalb der echten *Copaiva*-Arten ist allein der Gehalt an ätherischem Öl relevant. Er bestimmt die Fließfähigkeit und entscheidet über die maltechnische und konservatorische Nutzbarkeit.

### 2.1.2 Geographische und botanische Einordnung

Maracaibo ist eine große Hafenstadt in Venezuela. Da ein Gebirgszug das Land vom Amazonasbecken abgrenzt, wachsen hier, anders als im nahezu gleichmäßig feuchtwarmen Amazonasgebiet, kleinere Copaivabäume, deren Balsame einen geringeren Ölgehalt haben und höher viskos sind<sup>463</sup>. Pará ist ein brasilianischer Bundesstaat, an dessen Küste das Amazonasdelta liegt. Die Haupt- und Hafenstadt ist Belém. Der Oberlauf des Flusses Amazonas liegt im Landesinnern im heutigen Nachbarstaat Amazonas. Die Ernte der tropischen Balsame aus dem gesamten Gebiet

---

<sup>456</sup> TSCHIRCH 1910, 2. Abtlg. S. 983.

<sup>457</sup> EIBNER 1908 (TMfM) S. 220.

<sup>458</sup> De Silva, L. B., Rodrigo, S. und Wijesekera, R. O. B., Extractives of Ceylonese Dipterocarpaceae, J. Sci. Ind. Res. (India) 21B (1962), S. 403 zitiert nach WHITE/MILLS 1987, S. 93, 108.

<sup>459</sup> SCHIESSL 1987/1, S. 165.

<sup>460</sup> DAB = Deutsches Apotheker-Buch.

<sup>461</sup> Pharmacopoea für das Königreich Württemberg, Stuttgart 1847.

<sup>462</sup> Ebd.

<sup>463</sup> SCHEDEL 1863, S. 48.

erreichte seit dem 16. Jh. mit dem Stromlauf die Küstenhäfen, wurde vielfach umgefüllt und ab dem 17. Jh. als reguläre Handelsware nach Europa verschifft.

Botaniker haben früh pharmazeutisch wichtige, echte *Copaifera*-Arten nomenklaturgültig beschrieben<sup>464</sup>. Die Stammpflanzen für Copaivabalsame sind tropische Bäume, die botanisch eine eigene Art bilden, die *Copaiferae*. Die Bäume der Familie Fabaceae (früher Leguminosae), besonders die Unterfamilie Caesalpinioideae produzieren große Mengen an Harz. Die Botanik der Art (Genus) „*Copaifera*“ ist unüberschaubar reich, verschiedene Bäume dieser Art scheiden Copaivabalsame aus. Von den auf verschiedenen Kontinenten vertretenen Bäumen wachsen allein in Südamerika dreißig Unterarten (Subspecies) der *Copaifera*<sup>465</sup>. Van der Werf konnte in ihren Analysen von Copaivabalsamen aus Museumsbeständen und Künstlerbedarf die von ihr untersuchten Proben zwei botanischen Unterarten zuordnen: „*Copaifera langsdorfii* Desf.“<sup>466</sup> und „*Copaifera multijuga* Hayne“<sup>467</sup>.

### 2.1.3 Historische Kenntnis über den Harzanteil im Copaivabalsam

Nach dem Trocknen von Copaivabalsam verbleibt das Harz, Pettenkofer bezeichnete den Balsam daher als Firnis. Montabert<sup>468</sup>, Rottmann<sup>469</sup> und Fielding<sup>470</sup> beklagten schon vor 1840 das Verspröden von getrocknetem Copaivabalsam. Negativ veränderte Eigenschaften durch Alterung von Copaivabalsam wurden vor Erscheinen der Publikation *Über Ölfarbe* lexikalisch erfasst und waren damit öffentlich zugänglich:

<sup>464</sup> MARGGRAF/PISO 1648; die Benennungen lauteten u. a. „Copaiba Brasiliensibus mit Abbildung eines belaubten blühenden Zweiges“ in Buch III, Kap. XIV, S. 121.

<sup>465</sup> LUKAS, A. 1962, *Ancient Egyptian Materials and Industries*, 3. Aufl., London, S. 307-377. Die Artenkenntnis nahm im Laufe der Zeit erst langsam zu, im 17. Jh. kannte man acht Arten, 1929 kannte man 24 Arten [BROCKHAUS 1929].

<sup>466</sup> Der Namensgeber dieses Copaivabalsams, der deutsch-russische Generalkonsul von Langsdorf (1774-1852), war zeitweise in Rio de Janeiro stationiert, Langsdorffs Copaivabalsam stammte aus dem heutigen Bundesstaat São Paulo (südlich von Rio de Janeiro). ADB 1883, S. 698.

<sup>467</sup> Der Botaniker Hayne (1763–1832) begann als Apotheker in Berlin. Er wurde 1828 ordentlicher Professor für pharmazeutische Botanik. Er klassifizierte sieben Arten *Copaifera* genauer als zuvor. www.ipni.org (International Plant Names Index) Stichwort Hayne am 8.4.2011.

<sup>468</sup> MONTABERT 1829, Bd. 8, S. 603.

<sup>469</sup> Freundliche Mitteilung Renate Poggendorf; „Im Briefwechsel Rottmann-Seeger äußerte letzterer, dass ein Bindemittel aus 97% Copaivabalsam und 3% Wachs abblättert, in Mischung mit Öl aber stabiler“ sei. Copaivabalsam verwende er dennoch nicht mehr, da er zusätzlich „mit der Zeit immer härter“ würde und ein ausreichender Wachsanteil nicht „thunlich“ wäre. Aussage Carl Seegers laut Bott 1974 zitiert nach SCHIESSL 1987, S. 174.

<sup>470</sup> FIELDING 1839, S.57; er bestätigte, dass Copaivabalsam als schnell trocknender Firnis viel gebraucht werde, er zeige aber schon nach wenigen Jahren unzählige kleine kreisförmige Sprünge/„circular fissures“. Demnach machte Fielding seine Erfahrungen an Leinwandgemälden.

„Alter K.[opaivabalsam] enthält sehr viel von einem Harz, welches zu Balsam nur geringe Verwandtschaft besitzt und nicht krystallisiert. Der K. wird häufig verfälscht. [... mit] Terpentin [...] fette Öle [...] Ricinusöl [...] mit Wasser gekocht, hinterlässt der reine K. ein festes, leicht zerreibliches Harz, welches bei Oelgehalt schmierig bleibt. Rein trocknet er [...ohne] Oelrand [...] K. findet. [...] ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel [...] Der K. dient außerdem zur Bereitung von Firniß, durchsichtigem Papier ec[etera].“<sup>471</sup>

Mit großer Deutlichkeit wurde neben der zutreffenden Versprödung des reinen Harzanteils eine Schmierigkeit auf die Steckung mit fettem Öl zurückgeführt. Da der Balsam aber auch natürliches flüchtiges Öl enthält, kann bei flüchtiger Lektüre die negative Eigenschaft fälschlich diesem zugeordnet worden sein. Beide Argumente, die Verfälschung und ein so entstandenes Misstrauen gegenüber dem reinen Material, werden verständlich.

Pettenkofer, der im ersten Beruf Apotheker war, erwähnte die Sprödigkeit des Harzrückstandes (vgl. Versuch III), erstaunlicherweise jedoch nicht die hohen Risiken, unreines Material zu erhalten. Laut der pharmazeutischer Dissertation von Daniel Nebel 1710<sup>472</sup> gab es Verfälschungen mit allen möglichen Substanzen.

Prange nutzte Copaivabalsam seit 1811 – Montabert folgend gab er an:

„Man verkauft den Copaivabalsam in allen Apotheken oder bei guten Droguisten. Man muß den weißesten wählen, und der so wenig zähe ist, als man nur finden kann.“<sup>473</sup>

Daher stellt sich die interessante Frage, ob alle eine Erweichung monierende Kritik an Copaivabalsam nur auf unerkannten Streckmitteln beruhte. Diese Frage wird mit dem experimentellen Nachvollzug geklärt.

#### 2.1.4 Historische Kenntnis über Copaivaöl

Pettenkofer gab an, dass Copaivaöl vollständig verdunstet. Dies trifft jedoch nur für frisch destillierte Ware zu. Nebel beschrieb 1710 den ersten Ausfluss des Baumes als besonders klares Copaivaöl mit herb-bitterem Geschmack, der schwach dem Terpentin ähnelte<sup>474</sup>. Der britische Arzt Pereira bevorzugte 1843 zur Verwendung in der Medizin ausschließlich das rektifizierte Copaivaöl, dessen Herstellung er schilderte<sup>475</sup>. Meyers

<sup>471</sup> MEYERS 1861-1867 (2. Aufl.), Bd. 10 (1865), S. 234-235.

<sup>472</sup> NEBEL 1710, S. 5-12.

<sup>473</sup> PRANGE 1828, S. 65.

<sup>474</sup> NEBEL 1710, S. 6: „Ab initio Oleum Copaiva dicebatur oblimpiditatem.“

<sup>475</sup> PEREIRA 1843, S. 598-599. Oleum copaifera. Auf der nächsten Seite wird die Destillation wiederholt, also rektifiziert.

Konversationslexikon 1844 führte „Kopaivabalsamöl“<sup>476</sup> (franz. Essence de Copahu) zwar bereits separat auf, erwähnt jedoch ausdrücklich, dass man es sich (frisch aus dem Balsam) destillieren lassen musste. Dort erfuhr man sowohl von Verfälschungen mit Rizinusöl, als auch davon, dass „ein unverfälschter Parabalsam [...] auch bisweilen vorkommt [...] und] sehr dünnflüssig ist“<sup>477</sup>. Die Ausgabe 1860 kannte hellen durchsichtigen, gut flüssigen „Copaivabalsam“<sup>478</sup>, die zweite, vollständig erneuerte Auflage von 1861-67 widmete dem Parábalsam eine ganze Spalte:

„Ein unverfälschter Parábalsam, der auch bisweilen vorkommt, ist sehr dünnflüssig, löst sich in Alkohol nicht vollständig u. gibt mit Ammoniak und Kalilauge keine klare Flüssigkeit. Der K. enthält neben anderen noch nicht erforschten Körpern besonders K o p a i v a ö l u. K o p a i v a s ä u r e.

Ersteres [Kopaivabasamöl] gewinnt man durch Destillation und zwar zu 40 bis 80 Proc., es ist sauerstofffrei, dünnflüssig [...] kocht bei 245-260°C, riecht aromatisch, schmeckt scharf, es löst sich in 2,5 Theilen absolutem Alcohol und 25-30 Th. Alcohol von 0,85 specifischem Gewicht und mischt sich in allen Verhältnissen mit alkoholfreiem Äther und Schwefelkohlenstoff.

Es löst Schwefel, Phosphor und Jod, absorbiert Chlor. [...] Die Kopaivasäure [des Harzanteils] krystallisiert leicht, löst sich in Alkohol, Äther und Oelen [...] in neuerer Zeit wird vielfach das ätherische Oel verordnet.“<sup>479</sup>

Ausschließlich die Copaifera-Pflanzen des Amazonasgebietes zeichneten sich durch einen ungewöhnlich hohen Anteil an ätherischem Öl aus<sup>480</sup>. Dies war der Kenntnisstand vor dem Erscheinen von *Über Ölfarbe* 1870. Im Jahr 1888 führte Mercks Warenkunde Copaivaöl auf<sup>481</sup>. Bis dahin war das Destillat offenbar noch kein Handelsprodukt, sondern wurde nach Bedarf in der Apotheke frisch destilliert. Nach Wiesner<sup>482</sup> waren um 1900 vorwiegend die dünnflüssigen Sorten im Handel vertreten. Eibner argumentierte 1920, „Maracaibo-Öl ist besser für die Regenerierung geeignet,

<sup>476</sup> Meyers Konversationslexikon erschien als Originalausgabe 1839-1852 (Das große Conversations-Lexicon für die gebildeten Stände. In Verbindung mit Staatsmännern, Gelehrten, Künstlern und Technikern. Hildburghausen 1839-1852, 46 Bände). Der 4. Bd. 1844, 2. Abtlg., S. 313, erwähnte bereits die „klare Seife“, die man aus dem Balsam des Copaiva bereiten konnte. Dies bestätigte FORNI 1866, S. 227.

<sup>477</sup> Ebd.

<sup>478</sup> MEYERS 1857-1860. Bd. 2 (1857), S. 855-856, Balsame.

<sup>479</sup> MEYERS 1861-1867 (2. Aufl.), Bd. 10 (1865), S. 234-235: „gibt mit Schwefelsäure und Salpetersäure eine harzige Substanz und mit Chlorwasserstoffgas eine krystallisierbare und eine flüssige Verbindung ... wird durch die Digestion des K.s mit Ammoniak erhalten ... und wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt.“

<sup>480</sup> WIESNER 1869, S. 122.

<sup>481</sup> Mercks Warenlexikon, 3. Aufl. 1884, S. 285: „Das Kopaivaöl (oleum balsami Copaivae) wird häufig zur Verfälschung anderer ätherischer Öle verwendet. - Balsam und Säure sind zollfrei. Kopaivaöl gem. Tarif im Anh. Nr. 5 a.“ Unter diesen Zolltarif mit einem Betrag von 20 Mark fielen neben Äthern aller Art, ätherische Öle auch „Firnisse aller Art, mit Ausnahme von Ölfirnis, Maler-, Wasch- und Pastellfarben. Kriterium war die Löslichkeit in „starkem Alkohol“. Tarifnummern des Dt. Zolltarifs per Gesetz 1879 im Anhang, S. 676. 1897 führte das Meyersche Universal-Lexikon das Destillat als „farblos“. MEYERS 1897, 5. Aufl. Leipzig/Wien.

<sup>482</sup> WIESNER 1869, S. 84, 95, 121.

da es langsamer trocknet.<sup>483</sup>Zwischen den Weltkriegen herrschte der Terpentinölnotstand<sup>484</sup>. Der Importeur Van Italie & Newlands lieferte einen Balsam aus Surinam mit maximal 70% Öl. Schimmel & Co. bot einen Parábalsam an, der bis zu 90% Öl enthielt<sup>485</sup>. In seiner Zusammensetzung (Diterpenharz und flüchtiges Terpen) und Gewinnung (aus Baumausfluss) ähnelt der Copaivabalsam dem Terpentinbalsam. Wie Pettenkofer anführte, liegt der wesentliche Unterschied darin, dass Copaivabalsam bei gewöhnlicher Temperatur wenig flüchtig ist und sehr langsam trocknet. Dieser Unterschied wird im Kontext der Analyseergebnisse näher erläutert. Historisch bleibt zu beachten, dass im 19. Jh. außerhalb des Sommers die Raumtemperaturen eher bei 15°C oder darunter lagen, Copaivaöl also noch länger als bei heutigen Raumtemperaturen in der Gemäldestruktur verblieb.

## 2.2 Durchgeführte Materialprüfung von Copaivabalsam

Zum Ende des 20. Jh. hatte man über den Copaivabalsam nähere Kenntnis:

„Der Baumausfluss besteht vorwiegend aus hydro- und lipophilen Aromaten, einige Bäume (*Sophoreae*) liefern neben lipophilen Sesquiterpenen auch bis zu 1,7% ätherische Öle mit Sesquiterpenalkoholen (Nerolidol, Cadinol, Farnesol) als Hauptkomponenten.

Die Copaivabalsamöle entsprechen den Terpentinölen (Monoterpene) und die Copaivapflanze und Leguminosenkopale entsprechen den Colophonia- und Coniferenkopalen. Durch Verdampfen der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und mehr oder weniger weitgehende Polymerisation von bestimmten ungesättigten Diterpenen entstehen Harzklumpen, welche als Leguminosenkopale (rezente und „fossile“ ([durch Ausgraben gewonnen]) bekannt sind, und vor allem technische Bedeutung haben.<sup>486</sup>

1865 hat man an Sesquiterpenen eine Polymerisation festgestellt, damals aber den Diterpenkomponenten zugeschrieben und hatte erhebliche Schwierigkeiten, dieses Naturprodukt analytisch präziser zu fassen<sup>487</sup>. Der erste Schritt im Molart-Projekt zur Durchführung einer qualitativ differenzierten Analyse des Copaivabalsams galt der Suche nach reinen Sorten als Referenzmaterial. Diese fanden sich unter anderem in einer Materialprobe von 1880<sup>488</sup>. Aus der Sammlung der Verfasserin seit 1990 erwiesen sich zwei Handelssorten als hinreichend rein (abgekürzt Balsam 1 und Balsam 2). Beide Sorten und deren Analyseergebnisse werden vorgestellt und sind im experimentellen Nachvollzug für Serie 1 verwendet worden. Beide Sorten enthielten zu

<sup>483</sup> EIBNER 1920, S. 335.

<sup>484</sup> Vgl. Exkurs.

<sup>485</sup> EIBNER 1908, S. 193-195.

<sup>486</sup> HEGNAUER 1994, S. 308, 309.

<sup>487</sup> WHITE/MILLS 1988, S. 93.

<sup>488</sup> WERF/SCHMITT 2000, S. 6; Bestand Doerner Institut „Martiusapotheke“ via ICN Amsterdam (heute RCE).

wenig Copaivaöl, um sie destillieren und damit Experimente ausführen zu können. Prof. Luiz Souza an der Universität Belo Horizonte in Minas Gerais, Brasilien, stellte später reinen Copaivabalsam zur Verfügung (im folgenden Balsam S bezeichnet), aus dem Destillate gewonnen werden konnten. Dieser dritte Balsam und das daraus gewonnene laborreine Destillat (im folgenden SDE-Öl bezeichnet) wurden für Serie 2 der experimentellen Prüfung verwendet.

Im MOLART-Forschungsprojekt erarbeitete Inez Van der Werf ein spezielles Analyseverfahren, um beides zu erlauben, einerseits flüssige, hinreichend reine Copaivabalsame zu identifizieren und andererseits Copaivabalsam als Konservierungssubstanz in Gemälden detektieren zu können. Diese Ergebnisse dienten als Referenzmaterial und Auswahlkriterium für den experimentellen Nachvollzug. Voraussetzungen waren die Prüfung von Handelssorten, die kontrollierte Gewinnung des ätherischen Copaivaöls durch Destillation und ein optischer Vergleich der Komponenten (inklusive der Veränderung unter Belichtung). Hinsichtlich der chemischen Analyse und zur Einschätzung der Wirksamkeit folgen eine Klarstellung der Molekülstruktur von Harz- und Öl-Komponenten sowie die Ermittlung des Lösemittelparameters des SDE-Öls. Die positiven Nachweise des Harzanteils von Copaiva aus Gemäldeproben wurden erst durch die vorgenannten Schritte möglich, die Ergebnisse werden anschließend referiert sowie zusätzlich nachgewiesene Bestandteile kurz angesprochen.

Das Analyseverfahren selbst und die wichtigsten ersten Ergebnisse sind bereits eingehend beschrieben worden<sup>489</sup>. Das Verfahren musste einerseits ermöglichen, eine äußerst geringe Menge Copaivabalsam nachzuweisen, die bei einem Aufstrich Copaivabalsam eingetragen wird. Andererseits erforschte Van der Werf die Alterungsprodukte und modifizierte die Probenaufbereitung so, dass gealterte Harzkomponenten erhalten blieben und als spezifische Marker dienen können. Möglich wurde dies durch eine zusätzliche Zerlegung der Probensubstanz (Syllisierung) vor der Gaschromatografie / Massenspektrometrie (GC-MS), einem zweistufigen Aufheizen der Probe bei der Pyrolyse und dem direkten Anschluss an einen Massenspektrometer. Auf diese Weise ermittelte sie als Marker eine Reihe von Harzsäureestern (Benennung L und K jeweils mit Ziffer). Einige Kombinationen dieser Marker erwiesen sich darüber hinaus als charakteristisch für Handelsprodukte oder sogar botanische Arten. Zudem hat Van der Werf in flüssiger Probensubstanz auch die einzelnen Komponenten des Copaivaöls ermittelt (Benennung S mit Ziffer).

---

<sup>489</sup> WERF/SCHMITT 2000.

### 2.2.1 Auswertung der Balsam-Bestandteile und deren Eigenschaften

Beide natürlich enthaltenen Komponenten des Balsams, das nicht flüchtige Harz und das flüchtige Öl, werden getrennt vorgestellt. Eine historisch vermutete chemische Reaktion mit gealterter Ölsubstanz (Azelaensäure) betrifft den Harzanteil und wurde eigens geprüft. Der schwer flüchtige Anteil, das Copaivaöl, wird in mehrfacher Hinsicht erörtert. Aus zwei verwendeten Balsamen wurden durch die Analyseergebnisse zehn Molekülfractionen des ätherischen Öls bekannt. Zur Gewinnung einer für praktische Versuche ausreichenden Menge Copaivaöls erfolgte eine Destillation des dritten Balsams S in zwei Arten, um erstmals die historische mit der laborreinen Qualität zu vergleichen. Um sich die Wirkung des Copaivaöls zu verdeutlichen, werden nachfolgend von mehreren enthaltenen Ölkomponenten Siedepunkte und Molekülstruktur erörtert. Mithilfe weiterer Messungen ermittelte Stefan Zumbühl<sup>490</sup> den Lösemittelparameter der laborreinen Fraktion.

#### 2.2.1.1 Harzbestandteile in Balsamen aus Handel und Museen

Van der Werf hat 28 Proben von flüssigen Balsamen aus dem Handel und aus Museumsbeständen analysiert. Dabei ergaben sich zwei Gruppen mit ähnlicher Zusammensetzung, wobei jede Gruppe einer botanischen Unterart entsprach. Bis auf die genannten Balsame 1 und 2 waren alle flüssigen Handelsproben verschnitten / verdünnt. Diese zwei für die Experimente hinreichend reinen Balsame gehörten je einer botanischen Gruppe an,

so entsprach

- Balsam der Fa. Bizarri (künftig abgekürzt als Balsam 1) dem Typ A: *C. multijuga* Hayne
- Balsam der Fa. Schachinger (künftig abgekürzt als Balsam 2) dem Typ B: *C. langsdorfii* L.

Die wesentlichen Grundbausteine der untersuchten Balsame sind polyzyklische Diterpenharzsäuren der Labdane, Klerodane und Kaurane<sup>491</sup>, bei Copaivaöl Sesquiterpene – die Anfangsbuchstaben bilden zusammen mit einer laufenden Ziffer die künftig verwendeten Abkürzungen der nachgewiesenen Sesquiterpenarten.

Die Nachweisbarkeit von Copaivabalsam in Gemälden beschränkt sich auf den harzigen Anteil des Balsams (Diterpenkomponenten) bzw. dessen Alterungsprodukte. In Tabelle 2.2.1.1 werden die Marker / Ester der Harzsäuren angeführt, die im flüssigen Versuchsmaterial und in Gemälden nachgewiesen werden konnten.

Abb. 2\_2 und 2\_3 zeigen von den Balsamen 1 und 2 jeweils oben die ungealterten Markersubstanzen (a) und darunter die gealterten (b). Durch den Vergleich der Höhe

---

<sup>490</sup> Prof. an der Hochschule für Gestaltung in Bern, Schweiz.

<sup>491</sup> WERF/SCHMITT 2000, S. 10.

der Ausschläge (engl. peak) ist leicht ablesbar, welche Marker stabil blieben und welche reduziert oder getilgt wurden.

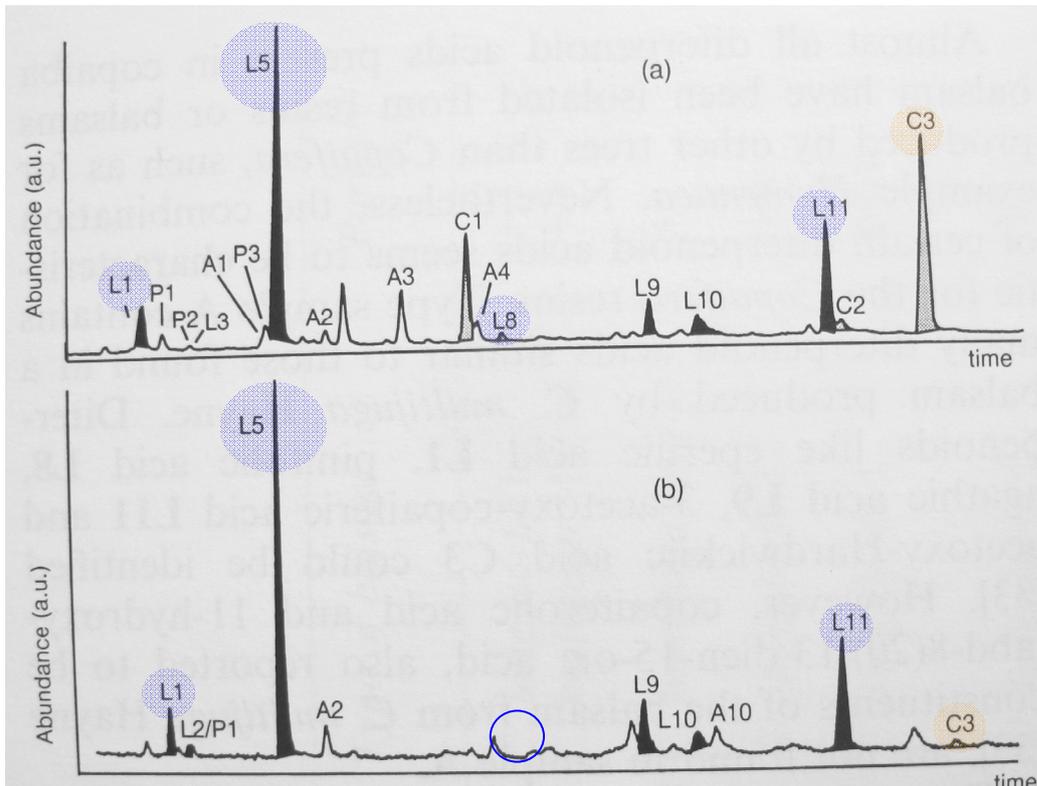


Abb. 2\_2 TIC-Chromatogramme der GCMS-Analysen [Van der WERF/SCHMITT 2000, S. 8] Diterpenfraktion vom Typ A, ungealtert (a) und nach drei Jahren natürlicher Alterung (b) ≈ Balsam 1, Fa. Bizarri

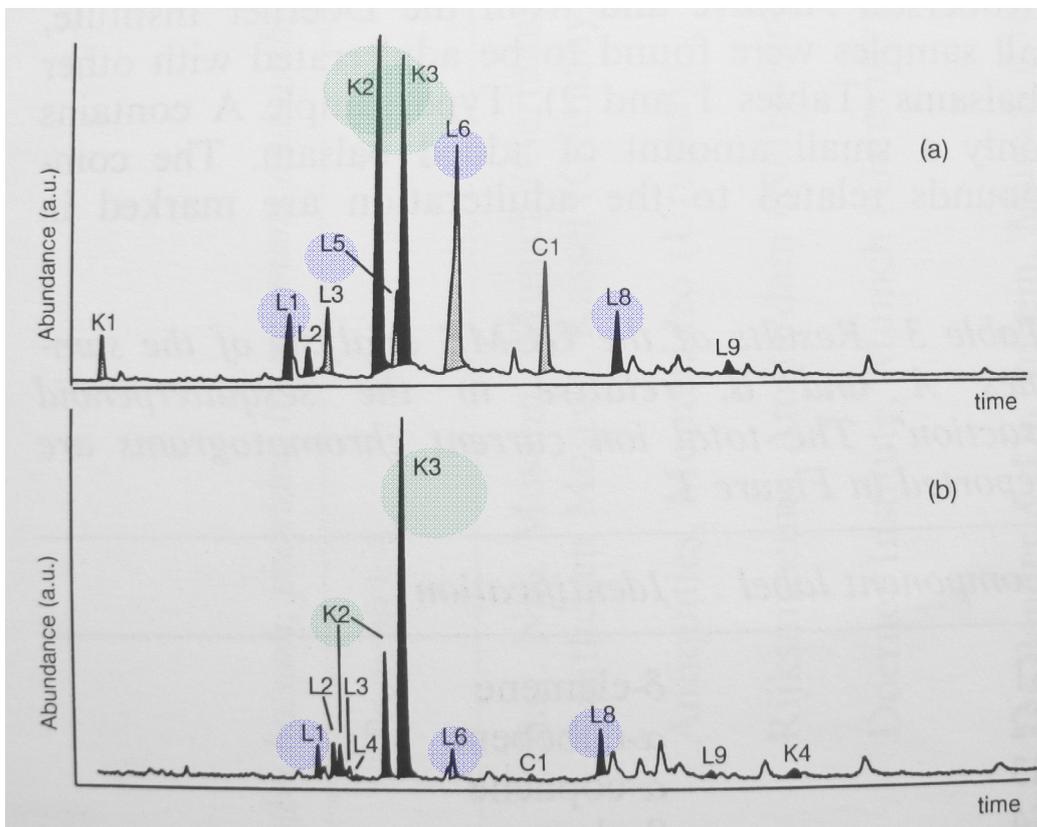


Abb. 2\_3 TIC-Chromatogramme der GCMS-Analysen [Van der WERF/SCHMITT 2000, S. 8]. Diterpenfraktion vom Typ B, ungealtert (a) und nach drei Jahren natürlicher Alterung (b); ≈ Balsam 2, Fa. Schachinger

In der Mehrzahl der Messungen zeigten sich folgende acht Marker als verlässliche Anzeichen von gealtertem Copaivabalsam / Harzanteil (Tabelle 2.2.2):

Tabelle 2.2.1.1 Stabile Molekülfraktionen von Copaivaharz (Ester der Copaivaharzsäuren) Angaben nach WERF/SCHMITT 2000, S. 9	
Marker	Bezeichnung
L1	Methylester der Eperuinsäure
L3	Methylester der Kativosäure
L4	Methylester der unidentifiziertes Labdan
L5	Methylester der Kopalsäure
L6	Methylester der Polyaltinsäure
L8	Dimethylester der Pinifolsäure
K2	Methylester der Kaur-16-en19-oin-säure
K3	Methylester der 16 $\beta$ - Kauran19-oin-säure
C1	Methylester der Hardwickisäure

Verteilung der Marker für Copaivaharz in den Balsamen 1 und 2

(vgl. Abb.2\_2 und 2\_3, K= Klerodan / engl. C = clerodane).

(Balsam 1, Fa. Bizarri)

Typ A: **C. multijuga Hayne** L1, L3, **L5**, L8, L9, L10, L11, C1, C2, **C3**

(Balsam 2, Fa. Schachinger)

Typ B: **C. langsdorfii L.** L1, L2, L3, **L5, L8**, L9, L10, L11, K1, **K2, K3**

### 2.2.1.2 Chemische Reaktion von Copaivabalsam

Frank Hooghland<sup>492</sup> ging der Hypothese nach, dass Copaivabalsam das Ölnetzwerk aktiv schädigen kann, eine Theorie, die auf Eibner zurückgeht<sup>493</sup>. Die Hypothese war, dass im Alterungsprozess die Harzsäuren auf die Abbauprodukte des Öls auflösend wirken. Als Endprodukt eines stark gealterten Öls kennen die Chemiker die Disäuren, insbesondere die Azelainsäure (abgekürzte Schreibweise 2C9). Sie ist in gealterter Malschicht so regelmäßig vorhanden, dass sie bei der chemischen Analyse als Marker für gealtertes Ölbindemittel dient. Hooghland hat daher Bleiseifen der Azelainsäure als Reaktionspartner von Copaivabalsam mikroskopisch mit UV und FTIR untersucht<sup>494</sup>. Diese ‚jungen‘ Bleiseifen wurden von Copaivabalsam nicht angegriffen. Die geplante Fortsetzung dieser Versuche unter Alkoholbedampfung steht noch aus. Dem liegt die Hypothese der Verfasserin zugrunde, dass längere Einwirkung von Alkoholdämpfen die Bleiseifen hydrolisiert und einen Austausch der Ionenbindungen ermöglicht. Denkbar ist auch, dass im Copaivaöl die Hydroxylgruppen der Sesquiterpenalkohole zum Effekt beitragen und diese natürlich oder gealtert in relevant größeren Gehalten vorkommen.

### 2.2.1.3 Destillation des Copaivabalsams von Prof. Souza

Der Copaivabalsam von Prof. Souza, künftig als *Souza-Balsam* bezeichnet, ist im Artikel WERF/SCHMITT 2000 nicht berücksichtigt, weil das Material erst nach Manuskriptabgabe eintraf. Nach Auskunft von Souza kommt dieser Balsam aus dem Norden Brasiliens, nur dieser enthielt ausreichend Öl für eine Destillation. Bei der Ankunft in Deutschland war er rotbräunlich, im Aufstrich hell, dünnflüssig bis ölig und roch holzartig; nach 28 Std. war er noch flüssig. Dr. Uwe Hener<sup>495</sup> destillierte aus dem Souza-Balsam zwei Qualitäten, eine mit Wasserdampf nach dem Deutschen Apothekerbuch, eine andere mit Spezialverfahren (Vorgehen siehe Anhang 7.2.3) und ermittelte einen Ölgehalt von 25%. Pettenkofer stand die Wasserdampfdestillation zur Verfügung, ein so erzieltes Destillat entspricht annähernd der historischen Qualität und wird künftig als DAB-Auszug bezeichnet<sup>496</sup>. Dieser roch angenehm schwach nach

---

<sup>492</sup> Chemiker im Molart-Projekt.

<sup>493</sup> JANTSCH 1939 (Nr. 21), S. 163-166, 171-173.

<sup>494</sup> "No changes were observed (visible, UV and FTIR) at the lead soap / copaiva interface of the x-sections. Suggesting that the lead soaps are not affected by the copaivabalsam." Schriftliche Nachricht von Frank Hooghland vom 13.6.2006, Mitglied der Forschungsgruppe AMOLF am FOM-Institut, Amsterdam.

<sup>495</sup> Uwe Hener ist wissenschaftlicher Assistent am Institut für Lebensmittelchemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main.

<sup>496</sup> DAB = Deutsches Apothekerbuch.

Zitrone und war transparent wie Wasser. Seine leicht gelbliche Färbung bestätigt die Beschreibung „flachsblond“ von Nebel aus dem Jahr 1710. Der Destillationsrückstand war aufgrund des höheren Harzgehaltes viskoser als der Balsam. Das SDE-Öl hat Hener nach simultaner Destillationsextraktion (SDE Standard) hergestellt und dient hier der Namensgebung<sup>497</sup>. Dieses war farblos klar und erinnerte im Geruch an Petrolether. Im Dunkeln bei 9°C aufbewahrt blieb es 10 Jahre lang wasserklar. Die Einschränkung auf das SDE-Destillat war mit Rücksicht auf die analytische Auswertbarkeit zwingend, erlaubt jedoch nicht, die Wirkung eines Wasserdampfdestillates kennenzulernen, wie es Pettenkofer verwendet hat.

#### 2.2.1.4 Belichtung von Souza-Balsam und seinen Fraktionen

Abb. 2\_4 zeigt das Aussehen von Souza-Balsam und seinen Fraktionen.

**Souza- Balsam**



**Souza- Balsam, Destillationsrückstand**



**Souza- Balsamöl, DAB – Auszug**



**Souza- Balsamöl, SDE- Auszug**



im Durchlicht 5 Tropfen im Glas

im Durchlicht in Pipette

im Durchlicht 5 Tropfen im Glas

Abb. 2\_4

Abbildung der Souza-Balsam und seinen Fraktionen nach der Destillation im Jahr 2000, jeweils im Durchlicht besehen: in Pipette links 5 Tropfen im Glas rechts daneben

<sup>497</sup> Versuche mit dem Wasserdampfdestillat und verschiedenen Ölkonzentrationen im Balsam stehen noch aus.

Es überrascht, dass nachweislich reiner und relativ frischer Balsam eine so rötliche Farbe hat. Diese natürliche Färbung beruht auf einem roten Farbstoff des Holzes. Die Färbung im harzigen Rückstand erscheint nicht rötlich, sondern eher gelb, ggf. wird bei der Destillation der Holzfarbstoff abgebaut. Entsprechend zeigen beide Destillate eine nur gelbliche Färbung, bei den Destillaten, DAB-Auszug und SDE-Öl ist sie minimal.

Im Hinblick auf die historische Kritik, dass Copaivabalsam übermäßig gelbe und nachdunkle, wurden der Balsam und seine Fraktionen sowohl frisch als auch nach neunmonatiger Belichtung fotografisch dokumentiert. Für diesen Vergleich wurde das flüssige Material verwendet, das seit der Destillation elf Jahre gekühlt im Dunkeln gelagert<sup>498</sup> hatte: Die Mulde eines Objektträgers wurde jeweils mit drei Tropfen Material gefüllt (dicker Film) und ein weiterer Tropfen separat oberhalb auf den Objektträger aufgesetzt (dünner Film). In dieser Art wurde je ein Satz Objektträger angefertigt:

Der Satz belichtete Proben wurde neun Monate dem natürlichen Tageslicht ausgesetzt<sup>499</sup>. Da die Substanzen vor der Belichtung dieselben feinen Farbtonunterschiede wie direkt nach der Destillation zeigten (vgl. Abb.2\_4), wurden die lichtgeschützten Substanzen zum Vergleich erst nach der Belichtungsdauer aufgetropft und gleichzeitig mit den belichteten Objektträgern aufgenommen (Abb. 2\_5).



Abb. 2\_5 Flüssige Komponenten von Copaivabalsam ohne und mit Belichtung, die gefüllte Mulde im Objektträger (dicke Lage) liegt jeweils rechts.  
 obere Zeile: Substanz, neun Monate lang unbelichtet, Januar 2012  
 untere Zeile: Substanz, neun Monate lang belichtet, Januar 2012

Die Veränderungen durch neun Monate Belichtung zeigten sich wie folgt:

Die Proben blieben paarweise ähnlich.

Der Rückstand und Balsam verbräunten und blieben transparent, sie wurden in neun Monaten augenfällig dunkler, sogar der dünne Film.

Beide Destillate wurden gelb (und trübten teilweise ein). Das SDE-Destillat war zuvor in beiden Stärken farblos; an beiden belichteten Destillaten steigerte sich der Grad der

<sup>498</sup> Braune Flaschen und Objektträger mit Aluminiumfolie ummantelt, im Kühlschrank bei 8°C.

<sup>499</sup> Ende März 2011 bis Anfang Januar 2012 hinter Fensterglas im direkten Sonnenlicht Südseite.

Färbung entsprechend der Auftragsstärke. Überraschenderweise waren beide Destillate nicht vollständig flüchtig: Unabhängig von Filmdicken und Art / Reinheit der Destillate trat Filmbildung und teilweise Trübung auf: am belichteten DAB-Destillat trübte sich der dünne Film stärker als der dicke und damit entgegen der Stärke<sup>500</sup>.

Als wesentlichen Fortschritt gegenüber 1865 fand Van der Werf unter den nachgewiesenen Bestandteilen zwei Sesquiterpene, die zur Polymerisation neigen und wertete diese als in Ethanol unlöslich<sup>501</sup>.

- Trans-Caryophyllen (Marker **S6**) und einige
- Cadinene (Marker **S9, S12**) enthalten Doppelbindungen in den Molekülabschnitten außerhalb ihrer Ringbindungen.

Bei all jenen historischen Behandlungen, bei denen lang gelagerte Copaivabalsame bzw. -Öle verwendet worden sind, trat möglicherweise eine solche Filmbildung auf und dann unbemerkt nach Anwendung / Belichtung. Eine Unlöslichkeit solcher dünnen Filme in Ethanol ist ein neuer Aspekt, der in der Diagnose regenerierter Gemälde zu berücksichtigen ist. Gleiches gilt bei der Auswertung der Experimente für Proben mit Balsam 2 (Lagerbestand) und Balsam1 nach fünfjähriger natürlicher Alterung.

#### 2.2.1.5 *Copaivaöl – Sesquiterpengehalte in Balsam 1 und 2 und ihre Struktur*

Wie bereits erwähnt lassen sich Komponenten von frisch destilliertem Copaivaöl, die von historischen Maßnahmen (Regenerieren, Malmittel) herrühren, in Gemälden wegen ihrer Flüchtigkeit nicht mehr nachweisen, in flüssigen Produkten aus Handel und Museen können sie nachweisbar erhalten sein.

Zur Bewertung von Pettenkofers Kenntnisstand ist es hilfreich, die sukzessiven Erkenntnisse über Terpene zu rekapitulieren. Wallach erklärte als Erster zutreffend die Terpenstrukturen. So setzt sich das Molekül des Terpentins aus zwei Isoprenbausteinen zusammen (Gerüst aus fünf C-Atomen). Da es einen Ring bildet, klassifiziert man es als Monoterpen, dieses Merkmal kennzeichnet Terpentinsöl. Ein Terpen hat ein Grundgerüst aus zwei Isoprenen, also zehn C-Atomen. Die Zählung nach Terpenen ist historisch und datiert vor der Kenntnis der Isoprene. In Terpenen sind die Isoprene anders mit dem nächsten auf unterschiedliche Weise verbunden. Dies bestimmt die Verzweigungsmöglichkeiten, Ringbildung und Eigenschaften. Sesquiterpene kommen mit einem oder mehreren Ringen vor und werden

---

<sup>500</sup> Da beide Destillate im Laufe der Lagerung versehentlich mit einer Folie in Berührung gerieten (gestörte Oberfläche), konnte die Trübung nicht näher ausgewertet oder analysiert werden.

<sup>501</sup> Van der Werf, interner Bericht vom 22.3.1996, S. 6.

entsprechend zu den Monoterpenen oder den polyzyklischen Terpenen gezählt. Bei der chemischen Analyse der Copaivabalsame fand man bereits 1868 Sesquiterpene. Jedoch kannte man zu der Zeit nur die Summenformel ( $C_{20}H_{32}$ ). Heute kennt man das Grundgerüst aus 15 C-Atomen, also  $1\frac{1}{2}$  Terpenen.

Van der Werf<sup>502</sup> hat die analysierten Sesquiterpene als S1 bis S10 angeführt. Je nach charakteristischem Muster (gemeinsamem Auftreten) von prominenten Fraktionen ließen sich biologische Typen zuordnen, ungesättigte Komponenten jeweils hervorgehoben (s. Abb. 2\_6 und 2\_7):

(Balsam 1, Fa. Bizarri) Typ A: ***C. multijuga Hayne*** S3, 6, 7, 8, 11 + 12

(Balsam 2, Fa. Schachinger) Typ B: ***C. langsdorfii L.*** S4, 7 + 11

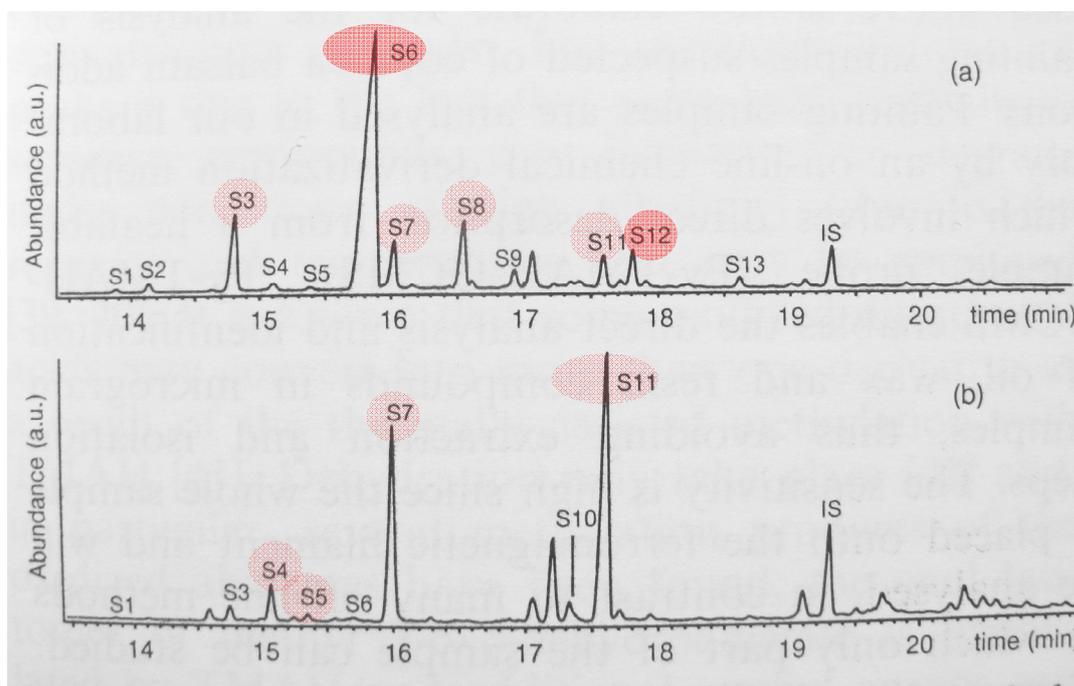


Abb. 2\_6 TIC-Chromatogramme der GCMS-Analysen [REPRO aus Van der WERF/SCHMITT 2000, S. 7] Sesquiterpenfraktion der Probe A (a)  $\approx$  Balsam 1 und Probe B (b)  $\approx$  Balsam 2.

<sup>502</sup> WERF/SCHMITT 2000, S. 7.

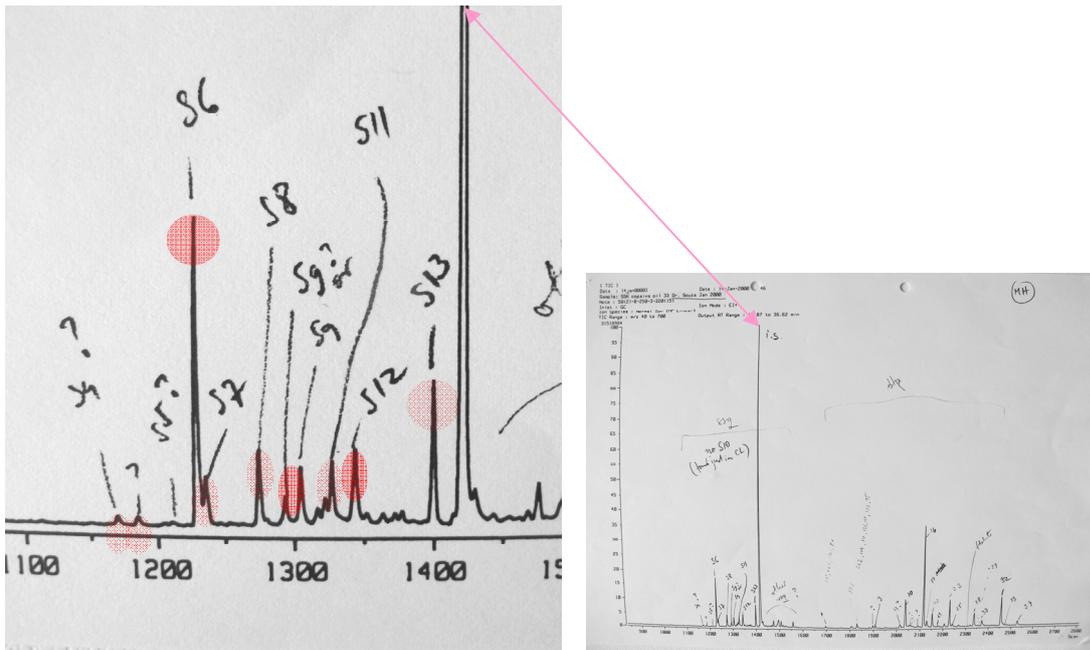


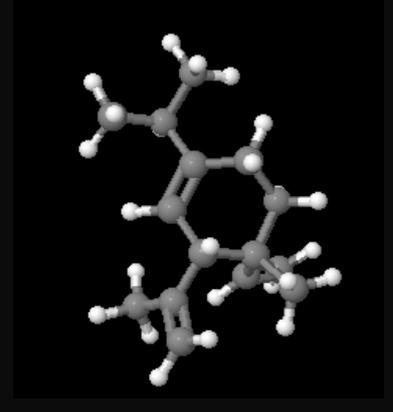
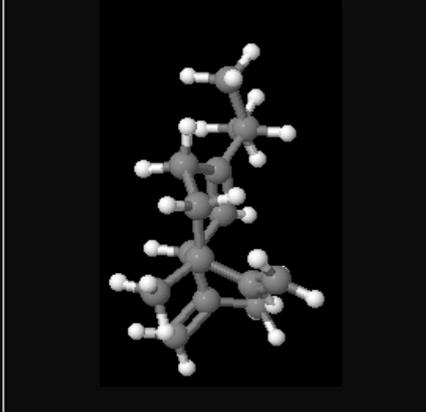
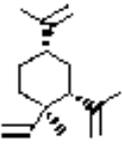
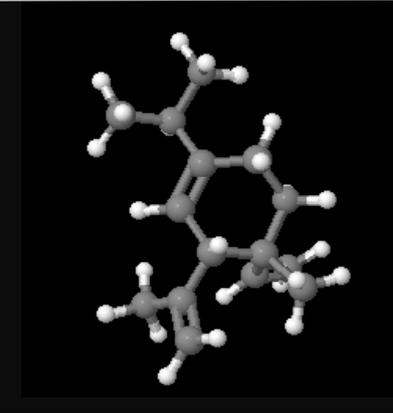
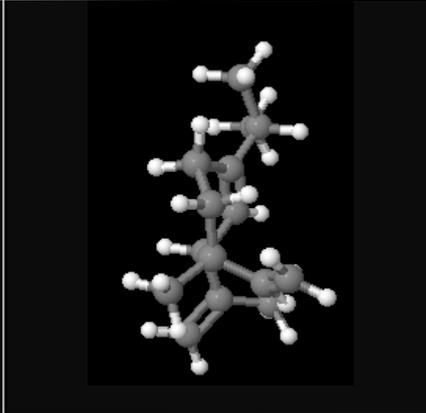
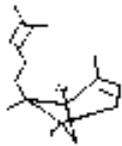
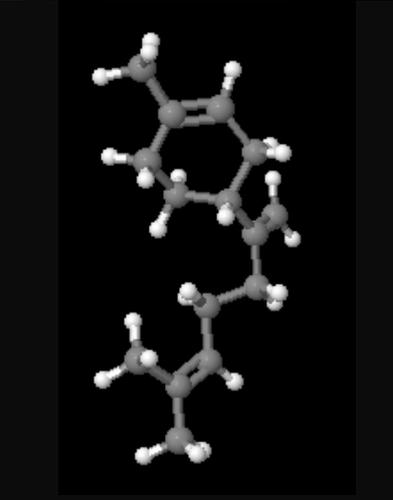
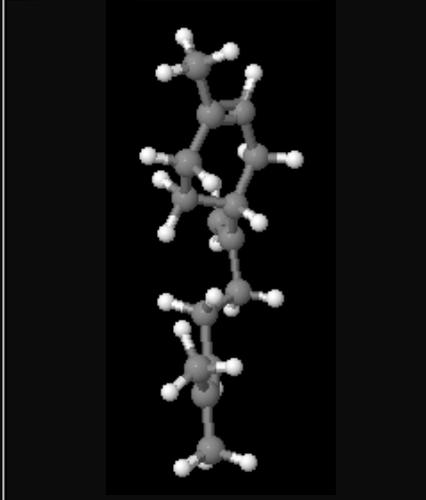
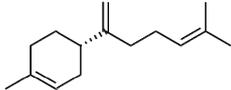
Abb. 2\_7 TIC-Chromatogramm der GCMS-Analysen vom SDE-Destillat Souza-Balsam [FOM-Institut].

Links: Detail vergrößert, die Oberkante der rötlichen Markierungen zeigt die Höhe der Ausschläge an<sup>503</sup>.

Im SDE-Öl wurden S4, S5 und S9 mit fraglichen, sehr geringen Ausschlägen gefunden, S7, S8, S11, S12, S13 als deutliche Ausschläge sowie dominant **S6** (s. Abb.2\_7). Dies korrespondiert mit der Mitteilung von Hener, dass im SDE-Öl zu 70 % Caryophyllen enthalten ist. Es sind jene fünf Marker, die Typ A entsprechen. Das deutet auf die botanische Art *C. Multijuga Hayne*, gleicht dem Versuchsmaterial Balsam1 der Fa. Bizarri und bestätigt dessen Zuordnung als aktuelles Handelsprodukt. Demnach enthalten Balsam 1 und das SDE-Öl polymerisierende Fraktionen.

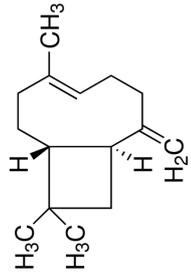
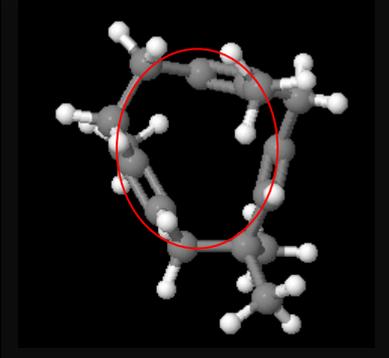
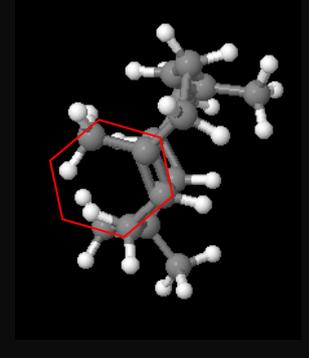
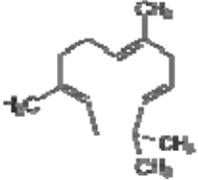
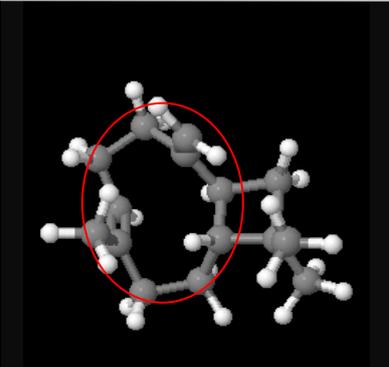
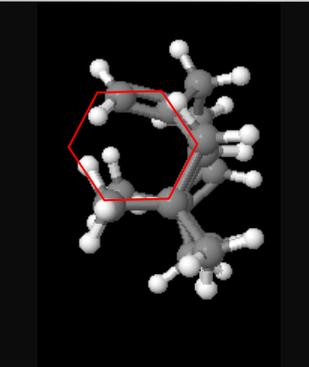
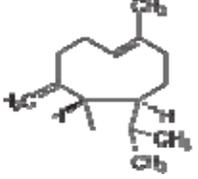
<sup>503</sup> Der starke Ausschlag (1400-1450cm<sup>-1</sup>) stammt vom internen Standard.

Die im reinen Balsam 2 enthaltenen Sesquiterpene S4, 7 und 11 werden mit dreidimensionalen Strukturmodellen vorgestellt (Tabelle 2.2.2.5a).

Tabelle 2.2.2.5a		
Dreidimensionale Modelle der Molekülstruktur von stabilen Sesquiterpenen in Balsam 2		
Ansicht a	Ansicht b (90° gedreht)	Name / Eigenschaften
		<b>S4 β-Element</b>  monozyklisch löslich in Alkohol
		<b>S7 α-Bergamoten</b>  monozyklisch löslich in Alkohol
		<b>S11 β-Bisabolen</b>  monozyklisch in Zitrone und Oregano löslich in Alkohol

Alle drei Sesquiterpene sind monozyklisch, die Seitenkette am β-Bisabolen ist gestreckt. In Ansicht b (90° in der senkrechten Achse gedreht) sind alle drei auffällig flach angeordnet.

Im Balsam 1 und im Balsam S herrschen **S6**, also polymerisierbares Trans-Caryophyllen vor. Dieses ist bicyklisch, ein Ring ist deutlich größer als der andere. Zu dieser Struktur gab es keine gleichwertige dreidimensionale Abbildung. Tabelle 2.2.2.5b zeigt daher die Isomere von Trans-Caryophyllen in  $\alpha$  und  $\beta$ -Konstellationen.

Tabelle 2.2.2.5b		Dreidimensionale Modelle der Molekülstruktur von stabilen Sesquiterpenen
Ansicht a	Ansicht b (90° gedreht)	Name / Eigenschaften
		(-)-trans-Caryophyllene bicyclisch <sup>504</sup> 
		$\alpha$ -Caryophyllen (Humulen)  Monozyklisch; in Gewürznelken und Basilikum-Arten enthalten; löslich in Alkohol
		Anstelle S6 Trans-Caryophyllen ersatzweise: $\beta$ -Caryophyllen  Bicyclisch; in Basilikum, Rosmarin, Zimt, Oregano, Kümmel und Pfeffer enthalten; Löslich in Alkohol und Propylenglykol

Das Sesquiterpen  $\alpha$ -Caryophyllen (Humulen) hat, wie die Sesquiterpene S4, S7 und S11 von 100% reinem Balsam 2, einen Ring und zählt daher wie diese zu den Monoterpenen. Bei Humulen ist dieser Ring sehr groß – drei cis-Konfigurationen bilden ihn. Das Isomer  $\beta$ -Caryophyllen ist wie S6 bicyklisch, entsprechend ist der Ring, wie bei S6, aus zwei cis-Konfigurationen doppelt so groß im Vergleich zu den Monozyklen des Balsams 2.

<sup>504</sup> Siedepunkt 262-264°C und Strukturbild bei Sigma-Aldrich, abgerufen am 27.4.2011

Zudem sind in Ansicht b alle Verzweigungen der Isomeren des Caryophylleins fast deckungsgleich angeordnet, sodass sich eine Art hülsenartig erstreckte Klammer zeigt. In diesen beiden Merkmalen unterscheidet sich das Caryophyllein deutlich von den übrigen Sesquiterpenen des Copaivabalsams. Solche Strukturmerkmale spielen möglicherweise für die Wirkung des Copaivaöls eine entscheidende Rolle.

Nachdem die Sesquiterpene in den Versuchsmaterialien Balsam 1 und Balsam 2 bekannt sind, können die Siedebereiche im rechnerischen Mittel genauer angegeben und mit Terpentinöl verglichen werden. (Siehe Anhang 7.2.2, Tabelle 7.2.2a Sesquiterpene, Tabelle 7.2.2b Terpentinöl. Die herangezogenen Daten stammen aus einer Quelle<sup>505</sup>.) Für die Naturprodukte schwankender Zusammensetzung sind dies nur grobe Anhaltspunkte, als Größenordnung sind sie anschaulich.

Der relative Unterschied im Siedepunkt von beiden Balsamen wird hier als Differenz  $\Delta$  zu Terpentinöl veranschaulicht, sie ist

Balsam 1 (Fa. Bizarri, 75% rein, 222,5°C) mit  $\Delta$  56,5 stark -

Balsam 2 (Fa. Schachinger, 100% rein, 194,5°C) mit  $\Delta$  28 vergleichsweise gering.

Ursache kann das Verschnittmittel in Balsam 2 sein, wenn es ähnlich wie Terpentinöl siedet.

Im Dampfdruck unterscheiden sich die beiden Balsame nicht, er liegt einheitlich bei ca. 0,025mm/Hg, bei Terpentinöl mit ca. 3mm/Hg. Diese Differenz zum Terpentinöl ist extrem, die Balsame verdampfen um den Faktor 120 langsamer. Aus diesem Grund werden beide Inhaltsstoffe der Copaivaöle in der Kosmetikindustrie genutzt, Zusätze davon halten flüchtige Duftstoffe länger auf der Haut.

### 2.2.1.6 Copaivaöl – Lösemittelparameter

Stefan Zumbühl hat vom Wasserdampfdestillat und vom SDE-Öl Lösemittel-Parameter ermittelt. Seine schriftliche Mitteilung liegt dem Anhang bei<sup>506</sup>. Beide Destillate zeigten Werte wie Benzine. Die Lösungsfähigkeit der Destillate entspricht etwa dem von Shellsol T, also einem reinen Aliphaten<sup>507</sup>. Der SSP-Wert des SDE-Destillates beträgt 0.527, der vom DAB-Destillat 0,552<sup>508</sup>. Der Siedebereich von Copaivaöl (255-265°C<sup>509</sup>)

<sup>505</sup> <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1027221.html> abgerufen 12.11.15.

<sup>506</sup> Die grundlegenden Verfahrenstechniken beschrieb er in ZUMBÜHL 2011, Teil V.

<sup>507</sup> Schriftliche Mitteilung von Zumbühl; der Et(30) Wert nach Reichardt liegt  $< 32 \text{ kcal mol}^{-1}$ , d.h. er war aufgrund der geringen Polarität nicht zu ermitteln. Zum Vergleich werden die Werte von n-Hexan bei  $31 \text{ kcal mol}^{-1}$  und der von Toluol bei  $33.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  angegeben.

<sup>508</sup> SSP-Werte werden nach Catalan mit dem LSER-System (Linear Solvation Energy Relationship) ermittelt. Zum Vergleich wird der Wert von n-Hexan angegeben: SSP [-] 0.519. vgl. ZUMBÜHL 2011, S. 207.

liegt, wie erwähnt, sehr viel höher als der für Shellsol T (um 180-190°C<sup>510</sup>). Zumbühl erklärte das mit der verhältnismäßig großen Masse der Sesquiterpene, die sie starr mache und ihre Fähigkeit zu intermolekularen Wechselwirkungen einschränke. Copaivaöl ist seines Erachtens weniger Lösemittel und entspricht eher dem Funktionsprinzip der Weichmachungsmittel. Diese Aussagen gelten bisher für laborreines, frisch destilliertes Copaivaöl. Da bereits um 1900 Copaivaöl gehandelt, also fabrikmäßig abgefüllt wurde, ist von da an damit zu rechnen, dass auch Copaivaöle unerkant verfälscht / gestreckt wurden, was die Löseeigenschaften auf komplexe Weise verändert haben wird.

Nachdem die Methodik und Ergebnis der Analyse von Balsamen dargelegt sind, interessieren nun die Nachweise dieses Konservierungstoffes in Gemäldeproben, die mit dem neuen Verfahren von Van der Werf erfolgreich waren.

### **2.2.2 Auswertung von Gemäldeproben**

Positive Nachweise in Gemäldeproben betrafen die alterungsstabile Harzkomponente. Das Kürzel für die stabilen Markersubstanzen setzt sich zusammen aus im dem Anfangsbuchstaben der jeweiligen Diterpenstruktur, K für Kauran, C für Klerodan (engl. Clerodane), und L für Labdan und der laufenden Ziffer. Die Probenahme erfolgte zunächst ausschließlich als Schabprobe der obersten Firnissschichten. Diese Analysen erbrachten als auffälliges Nebenergebnis zusätzlich enthaltene Komponenten (Gehalt an Öl- und Abietinsäuren). In einem zweiten Zugriff wurden auch Proben aus tieferen Firnislagen entnommen.

---

<sup>509</sup> DIETERICH 1930, S. 58, 60.

<sup>510</sup> PIETSCH 1998, S. 79.

### 2.2.2.1 Auftreten von Markern in Gemäldeproben in Relation zu historischen Notizen

An insgesamt 23 Gemälden, bei denen aufgrund der Schäden eine Regenerierungsbehandlung vermutet werden konnte, wurden Proben entnommen, um Copaivabalsam als Konservierungssubstanz nachzuweisen. Zum Zeitpunkt der Auswahl war nur für drei dieser Gemälde ein Copaivagehalt durch Archivalien belegt. Von der Gemäldegruppe stammen sieben aus der Bayerischen Staatsgemäldesammlung München und fünf aus Kassel, und zwar jene, die bereits 1988 untersucht worden waren. Zusätzlich wurden neun Gemälde aus Berlin und eines aus dem Bayerischen Nationalmuseum München einbezogen. Für ein weiteres Gemälde aus Braunschweig lag eine ältere Analyse vor.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse geordnet nach positiven (Tab. 2.2.2.1a) und negativen Nachweisen (Tab. 2.2.3.1b) von Copaivabalsam.

Tabelle 2.2.2.1a Acht analysierte Gemälde mit negativem Nachweis von Copaivaharz			
Museums-Kürzel	Künstler	Inv.-Nr.	Datum und historische Notiz zur Behandlung / Regenerierung (1)
AP	HOLLÄNDER	1211	1864 Pettenkofer „braucht noch Copaiva“, d. h. posterior Einsatz von Copaiva geplant
	SCHLICHTEN	2160	1863 regenerierte Pettenkofer „teilweise“ und 1864 Frey erneut
WH	REMBRANDT	236	1929 Luthmer regeneriert auf Empfehlung von Doerner/Wehlte
GG	DYCK Nachfolger	B18	Nach 1936 NN „beginnender Schimmel“ festgestellt, Indiz für Trübung als Anlass zu Regenerierung
	MAZZOLINO	273	- keine Angabe -
	REMBRANDT	828H	- keine Angabe -
	REMBRANDT Schule	812	- keine Angabe -
	ROGHMAN	807A	s. Anhang

Legende: AP = Alte Pinakothek, München; WH = Schloss Wilhelmshöhe, Kassel; GG= Gemäldegalerie, Berlin;

1) Nähere Angaben zu den Gemälden und ihrer Behandlung s. Anhang 7.1.1 Katalog untersuchter Gemälde.

Tabelle 2.2.2.1b Gemälde mit Regenerierinformation mit Angabe der Marker für Copaivaharz In 13 Gemälden und dem Fragment, gruppiert nach Sammlungen				
Museums- Kürzel (1)	Künstler	Inv.-Nr.	Datum und historische Notiz zur Behandlung / Regenerierung (2)	Gehalt an Copaivaharz (2) Angabe der Marker (Labor)
AP	ADAM	WAF11	Regenerierung durch NN o. J. (ante 1870) und 1930 „regeneriert“ Müller“	L1, L5 L8 (AK)
	BORCH	206	1863 regenerierte Pettenkofer, Frey setzte danach Copaivabalsam mit „mehr Erfolg“ ein. Dies präzisiert Pettenkofer 1870 (rückblickend): „sehr oft“ mit Copaivabalsam behandelt	K2, K3, L5, L8, (AK)
	NECKER	1557	1864 regenerierte Frey	L1, L5 L8 (AK)
	WOUWERMAN	1034	- keine Angabe -	L8 (AK)
	WOUWERMAN	1035	1865 regenerierte Frey	K3 (AK)
WH	(Fragment)	Feld 14	- keine Angabe -	K2, K3, L3,L6, L8, C1 (IvdW)
	BOL	238	1924-29 regenerierte Luthmer auf Empfehlung von Doerner/Wehlte	K2, K3, L8, (IvdW)
	PIJNACKER	340	- keine Angabe -	K2, K3, L5 (HvK)
	REMBRANDT	234	1924-29 regenerierte Luthmer auf Empfehlung von Doerner/Wehlte	positiv laut Dr. Koller 1992 negativ laut GL 1999
GG	KONINGH	819	1861 Xeller „fixiert“, kann als Regenerierung interpretiert werden	K2, K3, L4 (HvK)
	REMBRANDT	828	1970er Regenerierung mit „Äthylglykol“	(HvK 2007: „possible“)
	REMBRANDT Schule	828B	1964 Böhm „frottiert“ das Gemälde und trägt 1968 neu Firnis auf	positiv(laut Dr. Koller 1992, negativ laut AK 2003)
	VRIES	803	1884 Böhm sen. regeneriert	K2, K3 (HvK)
HAU	PIJNACKER	787	Keine Angabe aus dem recherchierten Zeitraum, da das Gemälde erst 1962 angekauft wurde	mit 4% enthalten (Rathgen-Labor, Berlin)

Legende:

- (1) AP = Alte Pinakothek, München; WH = Schloss Wilhelmshöhe, Kassel; GG= Gemäldegalerie, Berlin; HAU = Herzog-Anton-Ullrich-Museum, Braunschweig;
- (2) Nähere Angaben zu Jahreszahlen, Personen und Schlagwörtern s. Anhang 7.1.1 Katalog untersuchter Gemälde
- (3) HvK = H. van Keulen, Analysen 2007 RCE Amsterdam; IvdW = I. Van der Werf, GL = G. Languri Analysen 1999 sowie AK = A. Kerkhoff Analysen 2003, sämtlich Mitarbeiter am FOM-Institut, Amsterdam – s. Anhang 7.3 Analyseergebnisse;

Die erste Serie dieser Analysen an Proben von Gemälden führte 2003 Annebeth Kerkhoff<sup>511</sup> am FOM-Institut aus. Sie hatte sehr kleine Proben (1-3 Schuppen) ausschließlich der obersten Firnislagen zur Verfügung.

<sup>511</sup> FOM-Institut Amsterdam, unterstützt von G. Languri.

An fünf Gemälden war der Nachweis negativ: an PIJNACKER, *Angelnder*, Inv.-Nr. 340 (WH), und den vier Gemälden aus Berlin: KONINGH, *Geistlicher*, Inv.-Nr. 819 (GG), VRIES, *Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG), REMBRANDT, *Jacob*, Inv.-Nr. 828 (GG) und ROGHMAN, *Gebirge*, Inv.-Nr. 807A (GG). Diese Gemälde wiesen deutliche bis extreme Schädigungen auf. Dennoch waren nach einer ersten Probennahme die Nachweise von Copaivabalsam durchweg negativ. Dasselbe galt für PIJNACKER, *Angelnder*, Inv.-Nr. 340 (WH) in Kassel. Speziell an dem Gemälde REMBRANDT, *Jacob*, Inv.-Nr. 828 (GG), konnte eine Schädigung auch durch Ethylenglykol-mono(m)ethylether hervorgerufen worden sein. Zeitgleich erschloss sich aus den Archivalien, dass Xeller sehr wahrscheinlich unter dem Begriff „fixieren“ vor Pettenkofers Erfindung bereits mit warmem Terpentinöl oder Copaivabalsam benutzt hat, ohne ihn zu dokumentieren. Dies bedeutet, dass ein Gehalt an Copaivabalsam an diesen Gemälden nicht in den obersten Firnislagen, sondern tiefer, in den mittleren oder unteren Firnislagen zu suchen war. Entsprechend unglaublich erschien der negative Nachweis und gab Anlass, in einem zweiten Zugriff Probenahme und Analysen an diesen Gemälden zu wiederholen<sup>512</sup>. Sie erbrachten 2007 bei der Analyse durch Henk van Keulen<sup>513</sup> an den fünf Gemälden vier positive Nachweise sowie einen möglichen Befund.

An zwei Gemälden untersuchten Koller vom Doerner Institut München in Kooperation mit Raymond White und John S. Mills am Labor der National Gallery London Schabproben auf Copaivabalsam und fanden einen Gehalt (REMBRANDT, *Federschneider*, Inv.-Nr. 234 (WH) und REMBRANDT Schule, *Hendrikje*, Inv.-Nr. 828B (GG)).

Nur für drei der analysierten Gemälde (WOUWERMAN, *Schimmel*, Inv.-Nr. 1034 (AP), BORCH, *Brief*, Inv.-Nr. 206 (AP) in München und BOL, *Dame*, Inv.-Nr. 238 (WH) in Kassel) hatte ein historischer Hinweis auf die Anwendung des Copaivabalsams vorgelegen. Mit dem neuen Verfahren von Van der Werf wurden insgesamt an 13 von 20 Gemälden positive Nachweise für Copaivabalsam erbracht, mithin ein starkes positives Ergebnis von 65% der Analysen. Das spricht dafür, dass zum einen überraschend viele Gemälde undokumentiert mit Copaivabalsam kontaminiert sind und zeigt zum anderen, dass augenfällige Schäden an regenerierten Gemälden tatsächlich in der Mehrzahl mit diesem Materialeintrag zusammenhängen.

Die analytischen Nachweise von Copaiva-Komponenten wurden mit den historischen Regeneriernotizen abgeglichen, eine klare Datierung oder Zuordnung ist bislang zwar nicht möglich. Insgesamt trat Marker L8 häufiger in Gemälden aus München und die

---

<sup>512</sup> Eine Größe von 3x10 mm Fläche bei der Schabprobe gewährleistet dabei eine ausreichende Probemenge.

<sup>513</sup> Am RCE Amsterdam.

Kombination der Marker K2 und K3 häufiger in Kassel (datiert) und Berlin (überwiegend undokumentiert) auf.

Vier Gemälde

REMBRANDT, *Jacob*, Inv.-Nr. 828 (GG),

KONINGH, *Geistlicher*, Inv.-Nr. 819 (GG),

VRIES, *Mann*, Inv.-Nr. 803 (GG) , alle drei aus Berlin sowie

PIJNACKER, *Angelnder*, Inv.-Nr. 340 (WH) aus Kassel

wurden, wie erwähnt, im Jahr 2007 erneut beprobt und zwar innerhalb der Firnissschichtung gezielt tiefer, um sicher auch untere Firnislagen zu erfassen, und in der größeren Fläche von jeweils 3x10mm. Bei dem von Xeller fixierten Gemälde KONINGH, *Geistlicher*, Inv.-Nr. 819 (GG) trat eine Besonderheit bei der Beprobung auf: beim Vorreinigen der Firnisoberfläche mit Aceton im Wattestäbchen explodierten kleine braune Perlen aus den Firnisprüngen, sie enthielten Copaivabalsam. Dieses Gemälde ist das einzige, an dem zusätzlich die Komponente L4 nachgewiesen ist und das einzige in dieser Gruppe, das von Xeller „fixiert“ worden ist. Der Marker L4 könnte somit ein Indiz für den Balsam von Xeller sein. An diesem Bild kann entweder eine Lasur mit Copaivabalsam gebunden vorliegen oder ein tief eingedrungener Copaivabalsam wurde mit Retuschen abgedeckt. Nach der Zuordnung von Van der Werf handelt es sich um Balsam des Typs A. Das spricht für Eindringen in tiefere Lagen und eher nicht für ein Bindemittel einer Lasur aus der ersten Jahrhunderthälfte. An REMBRANDT *Jacob*, Inv.-Nr. 828 (GG) ist ein Gehalt möglich, an den übrigen vier Gemälden sicher nachgewiesen, an drei davon dieselbe Kombination von K2 und K3 Markern. Die positiven Nachweise in den Analysen von Koller 1992 und Henk van Keulen 2007 weisen nach, dass Copaivabalsam in tieferen Firnislagen vorliegt. Bisher ist jedoch nicht sicher zu klären, von wann diese Einträge stammen, weil sie auch bei jüngeren Behandlungen tief eingedrungen sein können. Einerseits muss folglich ein nachgewiesener Copaivabalsam nicht sicher von einer Regenerierung stammen. Wie der umfassende historische Gebrauch verdeutlichte, kann er in Gemälden aus dem 17. Jh. auch als Firniskomponente, Rückstand einer Putzmittelmischung, Bindemittel einer Lasur und / oder im 20. Jh. mit dem Pflegemittel Picture-Cleaner eingebracht worden sein.

Der Vollständigkeit halber wird erwähnt, dass man 1889 Tubenfarben erstmals einen Anteil Copaivabalsam beigefügte<sup>514</sup>. An einem Gemälde von Van Gogh (1853–1890)<sup>515</sup> gelang im 20. Jh. erstmals der analytische Nachweis von Copaivabalsam als Malmittel<sup>516</sup>. Hiermit besteht eine nachgewiesene deutliche Übereinstimmung im Grad der Schädigung und nachgewiesenem Gehalt an Copaivabalsam. Unabhängig vom Zweck und Zeitpunkt des Eintrags bleibt wesentlich, dass an Bildern mit Copaivakontamination bei einer Regenerierung ausschließlich mit Alkohol beide Substanzen zusammen wirkten und somit als verstärkter Regenerierungseffekt zu werten sind. Die Arten der Schädigung werden klassifiziert und im Bildatlas differenziert dargestellt. Die Möglichkeit, Copaivabalsam überhaupt von anderen Konservierungsmaterialien unterscheiden zu können, ist eine außerordentliche Neuigkeit und eine wichtige Option für künftige Untersuchungen. Bei manchen bisher negativen Nachweisen für Copaivabalsam stellt sich die Frage, ob nicht eventuell doch ein Gehalt in tieferen Firnislagen vorliegt und daher neu geprüft werden sollte.

#### 2.2.2.2 *Gehalte von Ölsäuren und Abietinsäuren in Firnissschichtung*

Pettenkofer führte Ölgehalte in Gemäldefirnissen ausschließlich auf das Nähren zurück, also den Eintrag von Konservierungsmittel, dazu zählen auch ölhaltige Restaurierfirnisse. In Anbetracht der aktuellen Kenntnisse über Metallseifen oder die hier fokussierten Regenerierschäden, sind als Quelle jedoch ebenso Wanderungen originaler Ölbestandteile zu bedenken. Insofern ist es sehr interessant, dass die Analysen von 23 Gemälden bei 18 Proben aus drei Museen und dem Fragment unerwartet zusätzliche Komponenten in der Firnissschichtung zeigten, im Wesentlichen Ölanteile (Anhang 7.3.1). Am einzelnen Gemälde trat dieser Gehalt in einer Konzentration auf, der für Bindemittel der Farben charakteristisch ist. Da er zudem an so zahlreichen Exemplaren der untersuchten Auswahl auftrat, erscheint der Ölgehalt in der Firnissschichtung für den Zustand der regenerierten Gemälde aus allen drei Museen als wesentliches Kennzeichen. Damit ist er auch bedeutend für die Interpretation der Gestalt der beobachteten Strukturveränderungen und die Möglichkeiten der künftigen Bearbeitung.

Eine solcher erhebliche Menge von Ölanteilen in der Firnissschichtung fanden sich am Fragment Feld B24 und Feld B14 (tr = treated) sowie in folgenden Gemälden:

---

<sup>514</sup> MIERZINSKY 1889, S. 991.

<sup>515</sup> Van Gogh wollte damit verhindern, dass seine dunklen Farben einsinken. Brief von Kersemakers an A. Plasschaert 1912, Archiv des Van Gogh Museums in Amsterdam, Inv.-Nr. b 3038/1983 zitiert nach WERF 2000, S. 15.

<sup>516</sup> HUMMELEN/PERES 1993, S. 49-69; vgl. den ersten Nachweis an der National Gallery London, WHITE 1986, S. 58-71.

aus Kassel

REMBRANDT, *Unbekannter*, Inv.-Nr. 234 (WH)  
 BOL, *Prinzessin*, Inv.-Nr. 238 (WH)

aus München

ADAM, *Feldmarschall*, Inv.-Nr. WAF 11 (AP)  
 HOLLÄNDER, *Bauern*, Inv.-Nr. 1211 (AP)  
 NECKER, *Blumen*, Inv.-Nr. 1557 (AP)  
 SCHLICHTEN, *Lautespielerin*, Inv.-Nr. 2160 (AP)  
 WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 (AP)

aus Berlin

DYCK Nachfolger, *Rüstung*, Inv.-Nr. B18 (GG)  
 MAZZOLINO, *Jesus*, Inv.-Nr. 273 (GG)  
 VRIES, *Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG)

Eine ausführliche Auswertung und Diskussion dieser Nebenergebnisse ist im Anhang nachzulesen, hier werden nur die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst. Für den Gehalt von Ölkomponenten ermittelten die Chemiker mithilfe einer komplexen Berechnung den IDOX-Wert, der als Kennwert der graduellen Alterung von Abietinharz benutzt wurde.<sup>517</sup> Auf diese Weise wurden die Ölarten und deren Oxidationsgrade interpretiert. Nach heutiger Erkenntnis ist eine solche direkte Zuordnung des P/S-Ratio zur Ölart in pigmentierten Proben nicht verlässlich, weil Pigmentierung und Alterungseffekte das Mengenverhältnis beeinflussen. Da es sich um Proben aus der Firnissschicht handelt, die nur Spuren von Pigment enthalten, bleiben drei Aussagen bestehen. In der Firnissschicht ist Öl enthalten: in großer Menge im Versuchsmaterial: Fragment aus Kassel, an drei Gemälden der Pinakothek und drei Gemälden aus der Gemäldegalerie Berlin. Demnach kommt ein hoher Ölgehalt in Firnissschichten von Gemälden aus allen drei Sammlungen vor. Die Werte unterscheiden sich in Gruppen. Ein P/S-Ratio für Mohnöl kommt nur in einem Gemälde vor<sup>518</sup>. Auch Proben desselben Gemäldes enthalten Anteile in unterschiedlichen Verhältnissen (Ölarten, Alterungsgrad).

Anhand von vier Oxidationsgraden der Fettsäuren haben die Chemiker das Alter und damit das mögliche Datum des Eintrags diskutiert. Die Oxidation der Fettsäureanteile (C9di/C18) deutete folgende Zuordnungen an:

- eine geringe Oxidation historischer Übermalung oder Öleinreibung, die von dicken gegilbten Firnislagen darüber lichtgeschützt blieben,
- eine mittlere Oxidation in einem alten Mastix-Ölfirnis,

<sup>517</sup> Anhang 7.3.1 erläutert die Analysewerte, als Übersicht sind sie jeweils im letzten Block Analyseergebnisse enthalten im Katalog untersuchter Gemälde, s. Anhang 7.1.1.

<sup>518</sup> Vgl. Kap.1.5.4, S. 80, Pettenkofer nannte Mohnöl als sogenannte Nahrung.

- eine starke Oxidation von überwiegend hohen Ölanteilen (alle drei Ölartern) im Firnis (ohne erkennbare Abhängigkeit von zusätzlichen Komponenten wie Mastix, Copaivaharz oder Diterpenalterung).
- Die extreme Oxidation lässt sich hohen Ölanteilen von Lein- und Nussöl zuordnen, am Fragment Leinöl bei gleichzeitigem Gehalt von Copaivaharz (alter Lagerbestand Balsam 2) und am Gemälde VRIES, *Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG), in dem Imprimitur an die Oberfläche migrierte.

Fraglich war, ob der Ölanteil in den Firnisschichten aus Konservierungseingriffen stammen oder als Indiz für Migration von originalen Bindemittelanteilen gewertet werden muss. Bei drei Proben<sup>519</sup> deutet die hohe Alterung der Fettsäureanteile auf Bindemittel/Lasur. Die Kombination der Indizien *vorpolymerisiert* und *Nussöl* sowie der Zustand an diesen speziellen Entnahmestellen (stark deformierte originale Lagen) sprechen für erhebliche Migration. In der Gruppe aus drei Gemäldestrukturen mit vorpolymerisiertem Öl im Firnis (Ratio all DiA:C9diA) treten ausschließlich Referenz-Phänomene auf und zwar 15 an drei Gemäldestrukturen. Dies ist eine auffällige Korrelation (Tabelle 7.3.1.3e in Anhang 7.3.1.3)

Zusätzlich zu Ölkomponenten fanden sich auch Abietinharzsäuren. Dank des spezifischen Nachweisverfahrens konnte dieses Diterpenharz von dem speziellen Diterpenharz aus Copaiva unterschieden werden. Abietinharz kann auf einer Zugabe von Venetianer Terpentin beruhen und wäre dann entweder als migrierter originaler Hilfsstoff in der Farbenbereitung wie als Restaurierfirnis zu berücksichtigen. Diterpenharze waren gängige Konservierungsmittel und können – nicht zuletzt – von einem unerkannten Streckmittel bzw. durch Verfälschung von jeglichem zur Konservierung verwendeten Harz, auch aus dem zum Regenerieren verwendeten Copaivabalsam, stammen.

Der Nachweis von Copaivaharz als Konservierungssubstanz ist in der Mehrzahl der untersuchten regenerierten Gemälde positiv gelungen. Für alle drei Museen zeigten sich gleichzeitig hohe Ölanteile im Firnis. Pettenkofer hat sie bereits erkannt, sie machten von Anfang an den Einsatz von Copaivabalsam notwendig. Entsprechend wird bei den folgenden Überlegungen sowohl die Wirksamkeit von Pettenkofers Regeneriersubstanzen wie die spezielle Morphologie der Firnisschichtung, insbesondere Restaurierfirnisse, berücksichtigt.

---

<sup>519</sup> Zwei Fragment-Felder mit Nachweis von Leinöl, MAZZOLINO, *Jesus*, Inv.-Nr. 273, Probe 1, VRIES, *Samtbarett*, Inv.-Nr. 803, Probe 4 beide Ölartern.

### 2.3 Überlegungen zur Wirkung von Pettenkofers Regeneriersubstanzen

In den Experimenten konnten nicht alle historischen Faktoren berücksichtigt werden, die zum Zustand der Gemälde ante und post Pettenkofer beitrugen. Diese können für die Interpretation der beobachteten Schäden dennoch relevant sein. Innerhalb dieses Kapitels mit restaurierhistorischem Fokus und in Vorbereitung der Experimente werden drei wichtige Aspekte erwogen: Bei der Betrachtung der Substanzen selbst geht es zuerst darum, die Wirkung von Weingeist in der Dampfphase, mehr noch, das Zusammenwirken mit Copaivabalsam auf der Gemäldeoberfläche abzuschätzen. Als Wechselwirkung mit der Gemäldestruktur stellt sich zweitens die Frage, inwiefern Regenerierfirnisse eine besondere Zusammensetzung und Morphologie der Malschicht bewirkten. Zum Dritten müssen die wichtigsten alternativen Regeneriersubstanzen bedacht werden. Dabei handelt es sich vorwiegend um weitere Lösemittel, sie werden in chronologischer Folge erinnert und teilweise erläutert. Dies erfolgt als separater Exkurs, der mit technischen Daten in Tabellenform das Kapitel beschließt.

Für die Wirksamkeit von Pettenkofers Regeneriersubstanzen bedeuten die unsicheren historischen Materialqualitäten von Weingeist und Copaivabalsam erste Unsicherheiten. Bei Copaivabalsam waren es Verfälschungen und Streckmittel, die unerkennbar hingenommen werden mussten. Zusätzlich zur bisherigen Materialkunde werden nachfolgend die Viskosität des Balsams und der zu erwartende Effekt des Copaivaöls vorgestellt und diskutiert.

Für Weingeist galten innerhalb Deutschlands und in den benachbarten Nationen verschiedene Richtlinien über den Alkoholgehalt und die Benennung von Handelsprodukten. Es wurde also bei Verwendung von Weingeist nicht zwangsläufig mit 80 %iger Konzentration gearbeitet. Diese historischen Unterschiede werden mit besonderem Augenmerk auf dem Wassergehalt im Exkurs erläutert.

In zwei Abschnitten wird die Besonderheit des Wassergehaltes im Weingeist angesprochen und eine Versuchsreihe von Petra Demuth vorgestellt, die mehrere Alkoholarten beim Regenerieren verglich.

#### 2.3.1 Weingeist in der Dampfphase

Nicht mehr vertraut ist heutigen Restauratoren der Wassergehalt im Weingeist. Pettenkofers Angabe des 80%igen Alkohols wurde als Volumenprozent interpretiert, was den damaligen bis heute üblichen Angaben entspricht<sup>520</sup>. Nicht beachtet wurde die unterschiedliche Raumtemperatur<sup>521</sup>, die damals zugrunde lag.

---

<sup>520</sup> Freundliche Mitteilung Fa. Roth, Karlsruhe.

<sup>521</sup> Laut Pettenkofer 14 Grad Réaumur = 17,3 C, Standard heute 20°C.

Die Wirkung von Lösemitteln in der Dampfphase ist stark von der Raumtemperatur abhängig, da diese sowohl die Dichte der Flüssigkeit als auch die Aufnahmekapazität der Luft bestimmt. Mit Wasser ist Ethanol in jedem Verhältnis mischbar und bildet ein azeotropes Gemisch. Der Siedepunkt einer azeotropen Mischung weicht von dem der einzelnen Lösemittel ab, zum Bsp. Wasser (Sdp. 100°C), Ethanol (Sdp. 78,3°C) und das Azeotrop (Sdp. 78,15°C). Dabei ist das Azeotrop zu 5% (Gew.) aus Wasser und 95% (Gew.) zusammengesetzt.<sup>522</sup> Ab 78,15°C entweichen beide Stoffe gleichzeitig, mit Destillation ausschließlich lässt sich der restliche Wassergehalt nicht abtrennen. Allgemein gab Horie zu bedenken, dass ein Verhalten von azeotropen Lösemittelgemischen nicht vorhersehbar sei<sup>523</sup>. Die Ursache liegt darin, dass bei Zimmertemperatur bis zum Erreichen der azeotropen Mischung im Gasvolumen zunächst ausschließlich die flüchtigere Komponente entweicht und sich das Mischungsverhältnis der Flüssigkeit dabei ständig ändert. Für Weingeist bei Zimmertemperatur heißt das: Es entweicht nur Ethanol, solange bis in der Gasphase 95% (Gew.) Ethanol erreicht sind, ab dann verdampfen Wasser und Ethanol gleichzeitig. Ab welchem Zeitpunkt diese Konzentration bei Pettenkofers Verfahren erreicht ist, ist nicht berechenbar, weil es von zu vielen Faktoren abhängt (Größe der Kiste, Menge des Weingeistes, Temperatur von Objekt und Raum etc.). Wenn sich im Kasten ein Azeotrop in der Gasphase bildet, ist anzunehmen, dass das Azeotrop (95% Gew.) und nicht der Wassergehalt des Weingeistes das Verhältnis in der Gasphase regiert. Der Lösemittelleffekt von Weingeist in der Dampfphase war demnach nicht vorhersehbar und musste anhand definierter Versuchsbedingungen experimentell erprobt werden.

### 2.3.2 Versuchsreihe von Petra Demuth mit Alkoholen in der Dampfphase

Petra Demuth hat mit Harzpulvern von Mastix und Dammar Bedampfungsversuche mit Ethanol unternommen und einen Kasten als Apparat verwendet<sup>524</sup>. An Dammarpulver beobachtete sie, dass sich nach 20 Min. Bedampfung das Harz noch in der Quellphase befand, an der Oberfläche rau und körnig blieb und in Spalten nur wenig tief eingedrungen war.

„Bevor sich aber die [für eine Transparenz] notwendige Konzentration in der Oberflächen nahen Zone [der Beschichtung] aufgebaut hat, stellt sich auch einen

---

<sup>522</sup> [http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/hvolpp/images/pc2\\_ss05/Azeotrope\\_nichtideale\\_Mischungen.pdf](http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/hvolpp/images/pc2_ss05/Azeotrope_nichtideale_Mischungen.pdf) abgerufen 10.10.16, S. 5.

<sup>523</sup> HORIE 2010, S. 75.

<sup>524</sup> DEMUTH 2000, S. 98. Aus ihren Versuchen wird diese Anordnung herausgegriffen. Als Untergrund für die Harzpulverlagen dienten Glas und poröses Vlies sowie Spaltversuche. Bei letzteren lag Harzpulver zwischen zwei Objektträgern, die senkrecht gehalten im Kasten bedampft wurden. Als Kasten diente jeweils ein Exsikkator.

größere Konzentration in den inneren Zonen der Probekörper ein. Die Quellfronten reichen dabei bereits tief.“ Übertragen auf eine Gemäldestruktur schlussfolgerte sie, dass diese Volumenerweiterung schon Farblagen erreichen könne, bevor an der Firnisoberfläche Transparenz eintritt und „ungewollt [...] mit der großen Gefahr von u. a. Bindemittel- und Pigmentwanderung [...] verbunden“ sei<sup>525</sup>.

In einer weiteren Versuchsreihe hat sie an Harzpulver die aufgenommene Menge Lösemittel gewogen<sup>526</sup>. Bis Min.10 war die Menge bis auf eine Ausnahme einheitlich, unabhängig von Körnung und Dicke des Harzpulvers. Dickes grobes Mastixpulver nahm nach 5 Min. mehr Ethanol auf. Ab 10 Min. erwies sich die Menge proportional zur Dauer, ab 20 Min. auch proportional zur Harzmenge. Bis zur Min. 30, also verzögert, stieg die Menge in den Dammarproben an. In weiteren 30 Min. stieg die Menge nur noch unerheblich (Zuwachs von 2-6%Gew.). Im Vergleich der Sorptionsverläufe zeigten ausschließlich dünne feinkörnige Beschichtungen starke Aufnahme von Ethanol in den ersten 5 Min., alle übrigen, also dicke und grobe Pulver reicherten sich später, ab Min. 20 an. Die Transparenz trat an Mastixproben ab 10 Min. zunehmend ein, bei Dammarproben 5 Min. später (s. Abb. 2.1), jeweils unabhängig von Dicke und Körnung der Harzpulver.

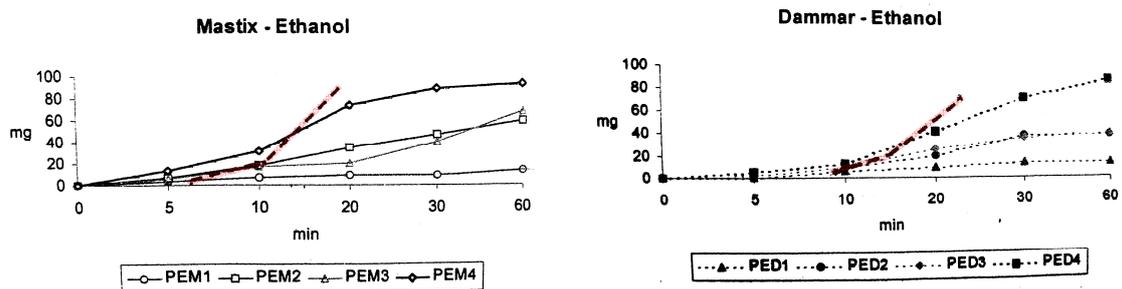


Abb. 2\_1 Transparenzbildung durch Sorption von Bedampfung mit Ethanol in Mastixpulver (links) und Dammarpulver (rechts). PEM = Mastixpulver mit Ethanol bedampft, PED = Dammarpulver mit Ethanol bedampft, jeweils dünne Lage 1 fein-, 2 grobkörnig und jeweils dicke Lage 3 fein- und 4 grobkörnig, - - - Transparenz [DEMUTH 2000, S. 130, Abb. 73 reproduziert]

Demuth betonte, dass auch „stundenlange Bedampfung nicht zum Erliegen kommt [...] alle Sorptionskurven [...] noch sehr schwachen Kurvenanstieg“<sup>527</sup> zeigten, demnach also keine Sättigung eintrat. Bei beiden Harzpulvern lag die durchschnittliche Aufnahme nach 30 Min. allgemein bei ca. 5% Gew.

<sup>525</sup> DEMUTH 2000, S. 99-120.

<sup>526</sup> Ebd., S. 106. Harzpulver unterschiedlich grob gekörnt auf Deckgläschen, jeweils in dicker und dünner Lage in horizontaler Anordnung.

<sup>527</sup> DEMUTH 2000, S. 117.

### 2.3.3 Diskussion der Wirkung der Regeneriersubstanzen

In der anfänglich von Pettenkofer verwendeten blechverkleideten Kiste waren sehr große Mengen flüssigen Alkohols nötig. Der günstigere Preis des unrektifizierten Rohspiritus wird entscheidend gewesen sein, den wasserhaltigen Alkohol zu verwenden. Unklar ist, ob der Wassergehalt einen Einfluss auf die Luftfeuchtigkeit im Kasten hat oder die Wechselwirkung mit Ethanol bzw. Gemäldeoberfläche dominiert. Die grundlegende Frage ist, ob und wie rasch die Anteile Ethanol bzw. Wasser von der krepiereten Oberfläche aufgenommen werden. Dazu ist der Prozess des Eindringens und nach der Behandlung des Abtrocknens sowie die Löslichkeit zu betrachten. Nach Michalski treten bei Lösemittelkontakt Adsorption, nachfolgend Penetration, Diffusion (Quellung) und schließlich Lösung ein, wobei der gequollenen Zone eine Quellfront und der gelösten Zone eine Lösungsfront vorausgeht<sup>528</sup>. Bei der Adsorption werden die Grenzflächen von adsorbierendem und adsorbiertem Stoff aufgehoben, in unserem Fall löst Ethanol den Firnis, typischerweise wird dieser Prozess von einer Volumenzunahme begleitet<sup>529</sup>. Aus der Wasserdampfdiffusion an Mauerwerk ist bekannt, dass jeder dieser Schritte Energie verbraucht, der Prozess sich also mit jedem Übergang in ein anderes Material verlangsamt bzw. zum Erliegen kommen kann, bevor alle Hohlräume erreicht sind. Je nach Größe der Hohlräume an der krepiereten Oberfläche und Temperatur kommt es zu Sättigungsdruck (Maximum der Aufnahmekapazität gasförmigen Ethanols). Wie im ersten Kapitel angesprochen, wertete Pettenkofer diese Gesetzmäßigkeit 1870 fälschlich als Sicherheitsmarge aus. Diesen Aspekt hat Demuth aufgegriffen und widerlegt. In kleinen Hohlräumen kann es zu Kapillarkondensation kommen und einen Transport bis in kleinste Poren bewirken. Beim Auftrag von Copaivabalsam sind dessen Stärke und sein Gehalt an ätherischem Öl von Einfluss. Durch Alter und Streckmittel können abweichende Substanzen, Polaritäten, Löslichkeiten hinzukommen.

Betrachtet man weiter systematisch die Einwirkung von Weingeist in der Dampfphase ohne und mit Balsamauftrag, sind nicht nur die Lösemittelparameter der zwei bzw. drei Flüssigkeiten Wasser, Ethanol und ggf. Copaivabalsamöl, sondern auch die Lösungsparameter von Balsam und der Firnisschicht wirksam sowie die Bindungskräfte aller Partner untereinander zu beachten.

Der durch Wassergehalt sehr polare Weingeist und das unpolare Copaivaöl (hier repräsentiert durch SDE-Öl) sind ein extrem gegensätzliches Gemenge und erinnern an historische Gemenge. Über Jahrhunderte sind an Gemälden sogenannte Putzwasser eingesetzt worden, also Mischungen aus mindestens drei Lösemitteln: Ethanol mit Wassergehalt in unterschiedlicher Menge und Terpentinöl. Zumindest

---

<sup>528</sup> MICHALSKI 1990, S. 86-87.

<sup>529</sup> HILBERT 1996, S. 143-145.

rechnerisch<sup>530</sup> sind durch geringe Änderungen der Anteile dieser drei Lösemittel die Teas-Parameter<sup>531</sup> all jener Lösemittel erreichbar, die in der Nachfolge von Pettenkofer als Regeneriersubstanzen oder in Rezepturen für *Reforming* verwendet wurden (s. Exkurs). Da die Lösemittelparameter nach Teas heute als unzulänglich gelten, liegen für Lösemittelmischungen inzwischen Revisionen vor<sup>532</sup>. Zumbühl hat gemessen, dass bestimmte Verhältnisse in binären Lösemittelmischungen deutlich höhere Erweichungsgrade (an jungen Farbaufträgen) bewirken, insbesondere Mischungen zu gleichen Teilen von Lösemitteln stark ungleicher Polarität (Bsp. Toluol / Ethanol)<sup>533</sup>. Grundlegend sind für Pettenkofers Regeneriersubstanzen die gleichen Chancen und Risiken anzunehmen, hinzu kommt der Filmbildner Balsam. Für Mischungen von mehr als zwei Flüssigkeiten und erst recht für Lösemittel in der Dampfphase liegen nach wie vor keine erarbeiteten Parameter vor. Auch in dieser Hinsicht bleibt die Wirkung experimentell zu ermitteln.

Ein historisch bedachter Aspekt im Prozess war die Viskosität des Copaivabalsams. Unter der Variante § 2.2.2 *Balsam posterior* gab Pettenkofer an: „an schwer zu sättigenden Stellen verwendet man auch Maracaibo [...]“<sup>534</sup>. Maracaibobalsam enthielt laut Pettenkofer 50% Gehalt von Copaivaöl. Das spricht dafür, dass ein viskoser Balsam persistente Krepierungen besser regenerierte. Pettenkofer sprach zwei Wege an, um den Copaivabalsam in hoher Viskosität zu erhalten:

- entweder durch die Wahl der Handelssorte oder
- indem man „durch längeres Stehen an der Luft, oder schneller durch Kochen mit Wasser [...] Para[-Balsam] in Maracaibo[-Balsam] verwandelt.“<sup>535</sup>

Mit dem Eindicken im Wasserbad erreichte Pettenkofer zwar rasch einen dickeren Film beim Auftrag und trug eine relativ höhere Menge Copaivaöl ein, ungewollt ging damit eine gesteigerte Alterung des Harzanteils einher. Anzunehmen ist, dass ein hochviskoser Balsamauftrag

- zu den Diterpenharzen (Terpentinbalsam, Sandarak, Kopale) affiner als zu Triterpenharzen (Dammar, Mastix) ist,
- Weingeistdämpfe länger absorbiert.

Offensichtlich brachte die Anwendung von viskosem Maracaibobalsam auch einen Nachteil mit sich, denn Pettenkofer kommentierte: „[...] sollte er sich nach längerer Zeit

<sup>530</sup> Parameter nach Teas sind mit dem jeweiligen Prozentgehalt einzurechnen.

<sup>531</sup> PIETSCH 1998.

<sup>532</sup> OPEÑA/JÄGERS 2013, S. 165.

<sup>533</sup> ZUMBÜHL 2011, S. 46.

<sup>534</sup> Diese Antwort gab Pettenkofer 1863 auf die Frage des britischen Malers Hoyoll in London, der half, den Kontakt zur National Gallery zu vermitteln (Pettenkoferiana II).

<sup>535</sup> Pettenkofer 1870, S. 27.

noch klebrig anfühlen, so kann man einen leichten Firnis (Mastix- oder Dammar in Terpentinöl aufgelöst) darüber geben.<sup>536</sup> Dies wurde auch so ausgeführt (s. § 2.1).

Das Überziehen klebriger, noch nicht durchgetrockneter Farbfilme mit schnell physikalisch trocknenden Überzügen ist ein Kardinalfehler in der Anstrichtechnik, es entstehen Filmunterbrechungen. Anzunehmen ist, dass bei dieser originalen Variante von Pettenkofers Regenerationsverfahren ein potentieller Filmdefekt entstand, der als Regenerierschaden gewertet werden muss, und nicht als maltechnischer Fehler missgedeutet werden sollte. Denkbar ist auch, dass anstelle der Farblagen eine ölhaltige Firnisschichtung (mit Zwischenlagen aus lasierenden Übermalungen) neue Filmunterbrechungen ausbildete. In den Experimenten wurde viskoser Auftrag mit den Balsamen 1 und 2 realisiert.

Copaivabalsam war zeitweise im Handel nicht frisch erhältlich, Lagerbestände können zum Einsatz gekommen sein. Der flüssige Anteil in den Balsamen ist ein Gemenge aus von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen, das nach Art und Erntezeit variiert und teilweise bei Lagerung polymerisieren kann. Denkbar ist, dass dabei dünnste Filme in die Firnisschichtung eingetragen worden sind, deren Löslichkeit bisher ungeklärt ist.

In vielen Beschreibungen des echten Copaivabalsams wird betont, dass er sich in allen Verhältnissen nur in „absolutem“, also mindestens 95%igem Alkohol vollständig löst. Nach SCHEDEL 1863<sup>537</sup> löste Weingeist zu 90% echten Copaivabalsam „leicht und ganz auf“, nach Meyers Konversationslexikon von 1851<sup>538</sup> konnte 80%iger Weingeist „nur 1/10 oder 1/9 seines Gewichtes“ auflösen. Nicht geprüft wurde, unterhalb welcher Konzentration Weingeist sich mit Copaivabalsam nicht mehr mischt und die Regeneriersubstanz selbst Filmstörungen mit sich bringt. Dies dürfte ebenfalls vom Gehalt an unpolarem ätherischem Öl und dem Alter der dabei polarer werdenden Harzkomponente abhängig sein und erfordert zur Ermittlung größere Versuchsreihen.

Mit Blick auf die Durchführung schließlich interessierte die Verträglichkeit der unterschiedlich polaren Flüssigkeiten beim alternierenden Behandeln (§ 2.2). So ist bei einem anterioren Balsamauftrag (§ 2.2.1) fraglich, ob aufgrund der Unpolarität des enthaltenen Copaivaöls wasserhaltiger Weingeist in der Dampfphase, also ein extrem polares Lösemittel, verzögert oder überhaupt absorbiert wird. Aus diesem systematischen Grund wurde in Serie 2 der Experimente die Kombination von Copaivaöl und Bedampfung als zusätzlich Variante realisiert, auch wenn Pettenkofer diese gleichzeitige Kombination nicht angewandt hatte. Bei einem posterioren Balsamauftrag (§ 2.2.2) verlängert der Harzanteil im Balsam wahrscheinlich die

---

<sup>536</sup> Ebd.

<sup>537</sup> SCHEDEL 1863, S. 48.

<sup>538</sup> MEYERS 1839, Bd. 18 (1851), S. 1042.

Retention des Weingeistes. Fraglich ist, ob diese durch Copaivaöl noch signifikant gesteigert wird und so eine riskante „Lösung in tieferen Lagen“<sup>539</sup> verstärkt.

Für eine präventive Imprägnierung (§ 3.1) empfahl Pettenkofer Copaivaöl als nachträglichen, separaten und zu wiederholenden Auftrag. Damit behandelte Gemälde würden der Feuchtigkeit mehr Widerstand entgegensetzen. Aus diesem Grund wurden alternativ imprägnierte Proben bei den Experimenten zeitweise erhöhter Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, abweichend von seiner Version systematisch einfacher nach Imprägnierung mit Copaivaöl.

Diesen zahlreichen Aspekten versuchten Nachfolger Pettenkofers mit einer lokal begrenzten Behandlung gerecht zu werden, sowohl Balsamaufträge wie Bedampfung konnten partiell angepasst und wiederholt werden. In Bedampfungen erfahrener Restauratoren ist bekannt, dass darüber hinaus kleinste Veränderung der Bedingungen die Dauer und das Ergebnis einer Bedampfung beeinflussen; genauso wie ein geringer Luftzug im Atelier, Wärme einer auf die Schachtel gelegten Hand, zu lange oder undicht aufgelegte Schachteln machen sich bemerkbar.

Mit der detaillierten Recherche über historische Materialkunde, durchgeführter chemischer Analyse und systematischen Überlegungen zu Wirkung bzw. Wechselwirkungen wurden die notwendigen Voraussetzungen für den experimentellen Nachvollzug erfüllt. Mit Blick auf die Experimente bleibt, die wichtigsten Ergebnisse aus diesem Kapitel festzuhalten: die Balsame 1 und 2 sowie Souzaabalsam konnten auf der Basis der Analysen für die Versuchsreihen ausgewählt werden. Die Destillation von Copaivaöl aus Souzaabalsam erschloss die Möglichkeit, das Destillat separat im Nachvollzug zu prüfen. Bisher kennt man keine chemische Reaktion von Copaivabalsam und der Hauptkomponente gealterter Ölfarben (Azelain). Das Öl des Copaivabalsams hat geringe Lösekraft und ist als Weichmacher einzuschätzen. Anhand der charakteristischen Marker ließ sich Copaivabalsam als Konservierungssubstanz in der Mehrzahl der ausgewählten regenerierten Gemälde nachweisen. Aus dem ersten Kapitel wird erinnert, dass „Regenerierung“ ein Sammelbegriff ist, gemeinsam ist diesen Maßnahmen nur das Ziel, eine verlorene Transparenz herzustellen. Weder die Art der Trübung noch die Mittel noch die Behandlung sind festgeschrieben. Der nachfolgende Exkurs macht dies deutlich: Rezeptur und Art der Applikation bleiben offen, eingesetzt wurden Flüssigkeiten, Lösemittel in der Dampfphase oder in Mischungen, ggf. kombiniert mit Feststoffen, Filmbilder und / oder aufgelegte Vliese.

---

<sup>539</sup> Siehe 2.4 Exkurs.

Bedampfung war eine neue Art der Applikation, zu erwarten war entsprechend abweichende Volumenänderung. Die Experimente sollten zeigen, inwieweit ohne Manipulation relevante Unterschiede erkennbar sind und wie sich diese durch Copaivakomponenten zusätzlich verändern. Auch im Fall von gleicher Gestalt wären Änderungen von Belang, da sie sekundär erzeugt sind, daher wären in beiden Fällen neue Bezeichnungen zu treffen, ähnlich wie sie bei Frühschwund-Riss und Riss bereits bestehen.

## **2.4 Exkurs – Alternative Regeneriersubstanzen**

Pettenkofer hat 80%iges Ethanol verwendet, daher werden davon abweichende Konzentrationen von Ethanol und andere Arten Alkohol zu den Alternativen gezählt. Im ersten Abschnitt werden historische Qualitäten erinnert und eine Studie von Petra Demuth vorgestellt, welche die Wirkung von verschiedenen Alkoholen in der Dampfphase verglich. Der zweite Abschnitt ist den wichtigsten alternativen Regeneriersubstanzen in der Nachfolge Pettenkofers gewidmet.

### **2.4.1 Alkohol**

Bis heute sind für den Alkoholgehalt Prozentangaben nach Gewicht oder Volumen möglich. Da Weindestillate bis hin zu Vergällungsmitteln für Spiritus nicht mehr geläufig sind, werden die historischen Qualitäten und besonders regionale Unterschiede dargelegt.

#### *2.4.1.1 Historische Qualitäten und Alterung von Alkohol*

Lucanus gab 1828 Weingeist mit 75-80% Richter<sup>540</sup> an, d. h. Gewichtsprozent. Hertel übersetzte 1853 das Handbuch von Déon und forderte Weingeist in unterschiedlichen Konzentrationen „für Putzwasser 90% Tralles“ (%Vol.), für rektifizierten Weingeist 60-70%, Sprit 70-75 und Brennsprit 75-80 „Massenteile“, für andere Zwecke 90% Richter<sup>541</sup> (% Gew.; zur Umrechnung von %Vol. zu %Gew. s. nachfolgende Tabelle).

1870 nannte Pettenkofer 80%igen Weingeist<sup>542</sup>, ohne die Definition zu präzisieren. In der experimentellen Prüfung (Kap. 3) wurde Pettenkofers Angabe als % Vol. interpretiert, was der heutigen handelsüblichen Deklaration entspricht.

---

<sup>540</sup> LUCANUS 1828, S. 10.

<sup>541</sup> HERTEL 1853, S. 81, 88.

<sup>542</sup> PETTENKOFER, 1870, S. 24.

Bei der Regenerierung wurden unterschiedliche Konzentrationen von Ethanol benutzt. Graf Umberto Valentinis (1818-1901) berichtete 1891, dass junge Privatrestauratoren mit 40 %igem Alkohol regenerierten, was also einer Konzentration von Branntwein entspricht. Er beurteilte das als zu gering, um effektiv regenerieren zu können. Verglichen mit Pettenkofers 80%iger Konzentration hielt er 95% für „schneller“ wirksam<sup>543</sup>. Chemiker Hugo Schiff (1834–1915) stimmte der Verwendung von 95% igem Alkohol zu und argumentierte ausdrücklich der Reinheit halber<sup>544</sup>.

Bis in das 20. Jh. hat man in Arzneibüchern unter dem Begriff Weingeist verschiedene Konzentrationen mit speziellen Namen differenziert, die brit. Pharmacopoea unterschied beispielsweise vier Konzentrationen 20, 45, 60 und 57% Vol., die deutsche forderte für verdünnten Weingeist 68-69% Vol.<sup>545</sup>

70%iger Spiritus ist, zumindest in Tischlerhandwerk, bis in die 1960er Jahre zum „pettenkofern“ genutzt worden, in der Gemälderestaurierung ausschließlich Isopropanol<sup>546</sup>. An der FH Köln testeten Rebber<sup>547</sup> und Demuth<sup>548</sup> verschiedene Alkohole zur Regenerierung, u. a. tert-Butanol, und führten gewisse Vor- und Nachteile auf dessen Struktur zurück. Demuth erprobte in diesem Zusammenhang die Ultraschallverneblung.

---

<sup>543</sup> „preferire l'alcole al grado [...] 95% [...], e ciò per la più pronta efficacia“ VALENTINIS 1891, S. 37.

<sup>544</sup> BENSI, S. 40 in: PERUSINI 2002.

<sup>545</sup> HAGERS 1938, Bd.1, S. 286.

<sup>546</sup> Angaben auf Nachfrage der Verfasserin 1980 in Tischler-Betrieben in Frankfurt und 1988-1990 Restaurierungsateliers in Frankfurt, Darmstadt, Düsseldorf, Kassel, Köln, Würzburg, Stuttgart und München.

<sup>547</sup> REBBER 1997.

<sup>548</sup> DEMUTH 1992.

## - Historische Qualitäten von Alkohol

In Deutschland regelte ein erstes reichsweit geltendes Branntweinsteuergesetz<sup>549</sup> vom 24. 6. 1887 den Alkoholgehalt und erlaubte präzise vergleichbare Produktqualität: Das Gesetz gab einheitliche Messdaten für Temperatur und Konzentration vor, die bislang auch nach Richter oder Tralles gemessenen Prozente und nach Réaumur gemessene Temperaturen wurden nun nach prozentualem Gewicht (kg) bei Grad Celsius (°C) festgeschrieben.

Tabelle 1.3.1.1a Umrechnung von % Vol. Tralles in % Gew. Richter <sup>550</sup>											
% Vol.	0	10	12,5	20	30	40	42	50	60	65	70
% Gew.	0	8	10	16	24,5	33,5	35	42,5	52	57	62,5

% Vol.	70	72,5	74	75	80	85	85,5	89,5	90	100
% Gew.	62,5	65	67	68	73,5	79,5	80	85	88,5	100

Heute wird der Alkoholgehalt nach der aktuell gültigen Brandweinsteuerverordnung (§ 3 BrStV<sup>551</sup>) geregelt und erlaubt ausdrücklich Angaben nach Volumen- oder Gewichtsanteilen. Nach Absatz 1 werden Alkohol-Wasser-Mischungen als Volumenkonzentration des Ethanols bei 20°Celsius angegeben. Nach Absatz 2b) ist es für „extrakthaltige Erzeugnisse, die außer Ethanol und Wasser keine weiteren flüchtigen Stoffe enthalten“, erlaubt, den Alkoholgehalt auch als Massengehalt des Ethanols anzugeben, „wenn eine Abmessung nur nach dem Gewicht möglich ist.“ Der Chemikaliengroßhandel gibt üblicherweise % Vol. bei 20 C an<sup>552</sup>.

## - Fraktionen bei Destillation und Rektifikation

Bei der Destillation wird das Kondensat erhitzter alkoholischer Lösung aufgefangen. Aus der Maische, den gegorenen Lösungen von Stärke oder zuckerhaltigen Früchten bzw. Getreide, gewinnt man direkt den sogenannten *Rohbrand* oder *Rohsprit*, der

<sup>549</sup> MEYERS 1885-1890/1892, 4. Aufl., S. 161-167 Branntwein, S. 370 Alkohol und Alkoholometer, S. 721-723 Destillation; „Die [...] neuen [...] eingeführten Thermo-Alkoholometer [haben eine] alkoholometrische Skala nach Gewichtsprozenten, ihre thermometrische nach [...] Celsius [...] Die Alkoholometer von Tralles und Richter sind die gebräuchlichsten. Beide sind Prozentalkoholometer, d. h. sie geben durch die Zahl, bis zu welcher sie einsinken, an, wie viel Prozent an absolutem Alkohol in je 100 Th. enthalten sind.“

<sup>550</sup> BUCHHEISTER 1893, S. 571-575.

<sup>551</sup> Verordnung zur Durchführung des Branntweinmonopolgesetzes (Branntweinsteuer-verordnung - BrStV) Ausfertigungsdatum: 05.10.2009  
[https://www.gesetze-im-internet.de/brstv\\_2010.html](https://www.gesetze-im-internet.de/brstv_2010.html)

<sup>552</sup> Schriftliche Mitteilung Fa. Roth, Karlsruhe 30.11.2016.

etwa 80% Ethanol enthält. Bei Verwendung von Kolonnendestillation verdichtete man den größten Teil der Fuselöle in den vorderen Abteilungen, den sog. Dephlegmatoren<sup>553</sup>. Das Endprodukt war verhältnismäßig rein und als technischer Alkohol nutzbar.

Die industrielle Rektifikation, eine erneute Destillation, liefert drei nach Siedepunkt unterschiedene Fraktionen<sup>554</sup>:

Der *Vorlauf* liefert dank der hintereinander gestaffelten Apparatur beim ersten Abtrieb 90-93 % Alkoholgehalt und enthält niedriger siedende Komponenten, hauptsächlich Acetaldehyd (Sdp. 21°C), leicht flüchtiges Aceton, Propanol oder Ethylacetat und Methanol (Sdp. 65°C, enzymatische Bildung aus Pektin). Ein Filtrieren über glühender Kohle beseitigt diese Verunreinigungen (s. Weingeist).

Der *Haupt-* oder *Mittellauf* liefert bei 78,15°C ein azeotropes Gemisch aus 95,57 % Alkohol und 4,43% Wasser. Diese Fraktionen differenzierte man je nach Reinheit als Primasprit, Feinsprit und die beste Fraktion Weinsprit, sie enthalten Aromen und sind für Trinkzwecke geeignet.

Der *Nachlauf* bei höherer Temperatur liefert hochsiedende Fuselöle. Sie enthalten geringere Alkoholgehalte (hauptsächlich Amylalkohol, Isoamylalkohol, Butanol, Isobutylalkohol, Pentanol oder Hexanol) und schwimmen auf dem Wasser.

#### - Branntwein

Bei Branntwein sind die Ausgangsstoffe (Weinbrand, Korn) namengebend. In kleinen Brennereien gewann man mit direkter Feuerung *Lutter* als erstes, ungereinigtes Destillat mit bis zu 25% Alkoholgehalt und daraus im zweiten Brand höherprozentigen Brandwein (bis 50%).

#### - Weingeist<sup>555</sup>

Der neuen einheitlichen Steuer- und Sprachregelung von 1887 in Deutschland zufolge galt für *Rohspiritus* eine enge Marge von 80-82% Alkoholgehalt, *Weingeist* musste 80-95 % enthalten. Um den Restgehalt von mindestens 5% Wasser zu vertreiben, behandelte man mit geschmolzenem, also wasserfreiem Chlorcalcium oder mit Ätzkalk und zog bei der Destillation nur 4/5-tel ab. So erhielt man *absoluten Weingeist* (99% Ethanol), eine

„klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von reinem, weingeistigem Geruch und einem spez. Gew. von 0,793 bei 15°C, er siedet bei 78°C. [...] Mit stark oxydierenden, chemischen Agentien erhält man Sprite, welche die Fuselöle noch grösstentheils, wenn auch in veränderter, gebundener Form, als Ester enthalten.“<sup>556</sup>

<sup>553</sup> Dephlegmatoren führen frisch zuströmende Dämpfe zurück, so dass die immer wieder aufgekocht werden.

<sup>554</sup> BUCHHEISTER 1893, Bd. 25, 1. Teil, S. 721-723.

<sup>555</sup> MEYERS 1885-1892, 4. Aufl., Bd. 15., S. 166, 167.

<sup>556</sup> Ebd.

Eine vollständige Entfuselung erforderte eine zusätzliche Reinigung mit frisch geglühter Kohle.

#### - Alterung von Ethanol

Ethanol ist thermodynamisch instabil und kann daher bei Anwesenheit von Luftsauerstoff bereits bei Raumtemperatur über Acetaldehyd bis hin zur Essigsäure oxidiert werden<sup>557</sup>.

#### - Vergällung von Ethanol<sup>558</sup>

Für technische Zwecke ist der Gebrauch von Alkohol steuerfrei, muss dann aber ungenießbar gemacht werden (Vergällung). Bis 1973 nutzte man Pyridine, heute wird technisch genutztem Ethanol zusätzlich zu MEK<sup>559</sup> noch das extrem bittere Denatoniumbenzoat (1 Gramm/100 Liter) beigemischt. Die Vergällungsmittel haben meist ähnliche Siedepunkte wie Ethanol, so dass sie sich durch Destillieren nur schwierig entfernen lassen. Manche Vergällungsmittel, wie Diethylphtalat, werden auch als Weichmacher<sup>560</sup> genutzt. Vergällungsmittel können Farben und Lacke, die an sich resistent gegen Ethanol sind, erweichen oder angreifen. Das bis in die 1970er-Jahre übliche Vergällungsmittel Pyridin wird unter 2.4.7 besprochen.

### 2.4.2 Naphta, Woodoil, Steinöl, Ether, Benzol

Die britische Patentbeschreibung von Pettenkofers Verfahren aus dem Jahr 1864 nannte an Stelle von Alkohol:

„ [...] in the same manner other substances can be used instead of alcohol, for instance, wood naphta, ether, sulphuric and other ethers, turpentine, petroleum, and the various attars, and in special cases higher or lower temperature is to be employed, [...] the principle of self-action by absorption of vapour, [is] the subject of this new and important discovery and of the present Patent.“<sup>561</sup>

„wie Holznaphta, Ether, Schwefel- und andere Ether, Terpentin, Petroleum und verschiedene Mittel, und in speziellen Fällen ist höhere oder niedrigere Temperatur zu verwenden, [...] das Prinzip der Selbsttätigkeit durch die Absorption der Dämpfe [ist] Gegenstand dieser neuen und wichtigen Entdeckung und des vorliegenden Patent.“

<sup>557</sup> GESTIS Datenbank abgerufen 20.10.2016.

<sup>558</sup> GESTIS Datenbank abgerufen 20.10.2016.

<sup>559</sup> Methylethylketon/2-Butanon; alternativ auch Petrolether, Cyclohexan, Phthalsäure-diethylester, Diethylphtalat.

<sup>560</sup> KITTEL 2007, S. 139 und 214.

<sup>561</sup> Das Dokument ist im British Museum London als gedrucktes fünfseitiges Transkript erhalten: „A. D. 1863, oct. 20<sup>th</sup> No. 2568, Letters Patent [...] sealed the 12<sup>th</sup> April 1864, and dated the 20<sup>th</sup> October 1863“ und folgendermaßen gezeichnet: „Max Pettenkofer ... signed, sealed and declared before me [...] Munich, April 9, 1864, P. Le Poer Trench, 3rd secretary to H. M.'s Legation. – Printed by George Edward Eyre and William Spottiswooge, Printers to the Queen's most Excellent Majesty, 1864.“ Übersetzung durch die Verfasserin.

Die Korrespondenz zwischen Pettenkofer und seinem britischen Agenten Hoyoll in London behandelt Aspekte der britischen Patentschrift, wer sie letztlich formulierte ist bisher nicht klar. Hierzu fällt eine Übereinstimmung auf, zwischen diesen Lösungsmitteln, Pettenkofers Materialangaben zu Copaivabalsam und denen in Meyers Lexikon 1865.

Interessanterweise sprach Eastlake in seinem Rechenschaftsbericht 1865 nicht alle Lösemittel aus dem Patent an, die Ether nannte er nicht, er ergänzte dafür Benzol. Die Gruppe der Schwefelverbindungen (nächster Abschnitt) und Glykolether wird später besprochen (s. Reforming). „Benzine“ (dt. Benzol) kam in Großbritannien deutlich früher auf den Markt als in Deutschland, wo es erst nach 1900 in den Handel kam<sup>562</sup>.

Eastlake erläuterte seine in der Praxis gewonnenen Erfahrungen<sup>563</sup>:

„The patentee [...] further observes that other substances can be used instead of alcohol; such as wood-naphta, turpentine, petroleum, benzene, &c [...] Of the two kinds of apparatus described, the first only (somewhat more conveniently contrived) [...] has been adopted.

The original communication having been restricted to alcohol, the effects of which were found to be satisfactory, no substitute for that agent has been tried. [...]

The average [...] time which suffices the due refreshing of the varnish varies, [...] from two to three hours. The vapour acts more readily on a sufficient body than on a thin coat of varnish. [...]

There are varnishes which, from their hardness or from other causes, do not easily yield to the action [...] The expected result was arrived at after due time in numerous [...] cases [...]

The effect being entirely produced by the action of the vapour. [...After evaporation] leaving the surfaces hard as before, or, being more compact, probably harder [...] by simplicity and safety of its operation will be found an important means of improving the appearance of pictures, and contributing to their condition.”

„In gleicher Weise“ und „anstelle von Alkohol“ bedeutet streng genommen, dass die alternativen Lösemittel auch in der Dampfphase bei Zimmertemperatur angewandt werden sollten. Zunächst interessiert, ob die im britischen Patent genannten alternativen Lösemittel bei Zimmertemperatur flüchtig sind. Dabei tritt das Problem auf, dass die Begriffe „wood-naphta“ und „petroleum“ keine eindeutigen Materialbeschreibungen sind, sie hatten zeitgebunden und regional andere Bedeutung. Wood-naphta kann Kienöl oder Methanol meinen, Petroleum kann das native oder das destillierte Erdölprodukt meinen. Methanol, Ether und Benzol verdunsten bei Zimmertemperatur. Die Siedepunkte von Kienöl und Petroleum liegen höher und

<sup>562</sup> BELTINGER 1987, S. 30.

<sup>563</sup> Charles Lock Eastlake, Jahresbericht 17.1.1865 an die „Lords Commissioners“ der Königlichen Schatzkammer, transkribiert als S.138-140, Archiv der National Gallery of London. Mitteilung Lucy Whitaker 1988. Auf S. 139 verweist Eastlake auf das Patent No. 2, 568, veröffentlicht 1864 (Great Seal Patent Office).

schwanken je nach Fraktion bei der Destillation. Die Entsprechung dieser Begriffe in deutscher Sprache und Anwendung in der Folgezeit sind nicht eindeutig und müssen klargestellt werden. Naphta ist ursprünglich ein nativer flüchtiger Anteil (Rohbenzin) des Erdöls aus der Baku-Region in Aserbaidschan und dem Iran<sup>564</sup>. Historische Synonyme dafür sind in Deutschland Steinöl, im 17. Jh. in Italien „olio di sasso“. Bekannt sind natürliche Vorkommen in Galizien<sup>565</sup> und in Italien. „Steinöl [ist] von angenehmen Geruch und durchsichtiger, herrlich bläulich fluoreszierender Farbe. [Es verdunstet] ab 150°C weit vollständiger als Terpentin und Lavendelöl“<sup>566</sup>. Ähnlich urteilte Eastlake – nach eingehender Lektüre zahlreicher alter Quellschriften, unter anderem dem Manuskript von De Mayerne, bewertete er 1847 das native Erdölprodukt „naphta“ als hochwertig<sup>567</sup>. „Petroleum“ in der von ihm geprüften Patentschrift interpretierte er wahrscheinlich als Steinöl und stimmte so – anders als bei den Ethern – dem Gebrauch als Regeneriersubstanz zu. Andere Anwender der britischen Patentschrift konnten genau in dieser Epoche als Petroleum jedoch minderwertige Lösemittel erhalten und verwendet haben. Seit Auffinden der Mine in Pennsylvania 1860 wurden weltweit amerikanische fraktionierte Destillate gehandelt, engl. mineral oil, im Deutschen bis heute ebenfalls als Petroleum bezeichnet. Naphta behielt seine Bedeutung für cycloalkanreiches Erdöl genauso wie für bestimmte Fraktionen bei der Erdöldestillation und ist die wichtigste Rohstoffquelle der Petrolindustrie<sup>568</sup>. Fraktionierte Destillate kommen aus verschiedenen Quellen: Erdöl, Steinkohlenteer (coal tar) und Ölschiefer (shale naphta)<sup>569</sup>. In der zweiten Hälfte des 19. Jh. begannen Maler und Restauratoren, Erdölprodukte dem Terpentinöl vorzuziehen, ohne sicher zwischen nativem und destilliertem Petroleum unterscheiden zu können. Als Beispiel für die damals beschränkten Möglichkeiten, die Stoffe zu unterscheiden, wird ein Versuch von Hess<sup>570</sup> angeführt. Er verglich 1836 einfach und mehrfach destillierte und mit Kalilauge und Schwefelsäure „völlig“ gereinigte „natürliche Naphta“, ein Steinöl aus Baku<sup>571</sup>, und „künstliche Naphta,“ ein Destillat aus Birkenteer. Er fand für beide

<sup>564</sup> <https://www.britannica.com/science/naphtha> aufgerufen 10.10.2016.

<sup>565</sup> BELTINGER 1978, S. 26-28. Ebd. seit 1791 Erdöldestillation.

<sup>566</sup> LUDWIG 1893, S. 103-105.

<sup>567</sup> Dieses Fazit ergibt sich aus verschiedenen Passagen von EASTLAKE 1847 in der deutschen Übersetzung von HESSE 1907, Seiten 137, 162, 170f. (Anm. 3), 271, 281 sowie Bezügen auf DREME 1821, S. 56 und Rezept 328 Ms S. 151, zitiert nach BERGER 1901, S. 332. In Deutschland nicht geläufig ist die Bearbeitung des Manuskriptes durch RINALDI 1995. Die hierzulande geläufige Ausgabe von BERGER 1901 wurde von BISCHOFF 2003 systematisch revidiert (vgl. De Mayerne, Theodore Turquet: Pictoria, Sculptoria et quae subalternarum artium Manuskript 1620-1646 MS Sloane 2052, British Museum, London).

<sup>568</sup> RÖMPP 1996-99.

<sup>569</sup> <https://www.britannica.com/science/naphtha> abgerufen 10.10.2016.

<sup>570</sup> HESS (Vorname unbekannt „in Petersburg“) Ueber die Naphta, No.5 am 20. Jan 1816 in: Pharmaceutisches Centralblatt für 1836, 7. Jg., Bd.1, Leipzig (Verlag von Leopold Voss), S. 66-68.

<sup>571</sup> Hauptstadt von Aserbaidschan.

übereinstimmend Siedepunkte zwischen 95°C und 110°C. Ausschließlich mehrfach destilliertes gereinigtes Steinöl begann bei 80°C zu sieden und „kochte“ bei 130°C. Hess konnte am künstlichen Naphta nur einen brenzligen Geruch ausmachen, der sich vom blumigen Geruch des nativen Steinöls unterschied<sup>572</sup>. Diese relativ niedrigen Siedepunkte treffen nur für hochgereinigte Naphta zu. Der Destillationsrückstand von Laubhölzern enthält keine Terpene. Aus diesem Grund waren die überwiegend aus Birken im Osten gewonnen Holzöle geschätzt<sup>573</sup> (s. o. Versuch Hess in Petersburg). Aus Birkenrinden gewann man traditionell durch Destillation unter Luftabschluss das Birkenöl „*oleum betula, Betulae pix*“ und nutzte es als Harzlösungsmittel<sup>574</sup>. Nach neueren Studien enthält es aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, unter anderem Guajacol, Kresol, Brenzcatechin und Phenol.

Steinkohlenteer<sup>575</sup> enthält Lösemittel, die bei ca. 200°C sieden (1% Inden, 0,4 % Phenol, die Aromaten 0,2% Xylol, 0,3% Toluol, 0,4% Benzol sowie Spuren von Pyridin 0,01%). Aus Steinkohlenteer wurde kurz nach 1860 fabrikmäßig Leuchtöl<sup>576</sup> gewonnen (Siedebereich 150-280 C), es löst Teer und fette Öle mit Ausnahme des Rizinusöls. Dabei ist zu beachten, dass man mithilfe bestimmter Lösemittel aus Steinkohlenteer unterschiedlich viskose Teerharze und Teeröle trennen kann. Schwarze hochmolekulare H-Harze, auch Rußharze genannt, sind unlöslich in Anthracenöl und Pyridin; dunkelbraune mittelmolekulare M-Harze, auch Quell- oder Gelharze genannt, sind in den vorgenannten Lösemitteln löslich, nicht aber in Toluol; von gleicher Viskosität sind orangerote bis bräunlichgelbe m-Öle, die sich in Methanol lösen, in verdünntem Methanol jedoch nicht. Dünflüssig sind die hellbraunen N-Harze, die sich in Toluol, nicht in Methanol lösen, und die hellgelben n-Öle, die sich auch in verdünntem Methanol lösen<sup>577</sup>. Als Lösemittel aus Steinkohlenteer kam eine schwerer flüchtige Fraktion auf den Markt (Siedebereich 130-200°C), die zunächst selten verwendet wurde, gegen Ende des 19. Jh. dann vermehrt in der Lackindustrie Einsatz fand. So gewonnenes Petroleum konnte je nach Reinheit / Preis Teerrückstände

---

<sup>572</sup> HESS 1836, S. 67, gilt für den gesamten Absatz.

<sup>573</sup> GROBER 20015, S. 46-49.

<sup>574</sup> Ben-Erik van Wyk: Handbuch der Arzneipflanzen, Stuttgart 2004, zitiert nach [www.awl.ch/heilpflanzen/betula\\_pendula/index.htm](http://www.awl.ch/heilpflanzen/betula_pendula/index.htm); aufgerufen 26.6.2010 unter *oleum betulae*.

<sup>575</sup> GROBER 2005, S. 29.

<sup>576</sup> BELTINGER 1987, S. 27-31, gilt für den gesamten Absatz.

<sup>577</sup> GROBER 2005, S. 38 mit Verweis auf GEORGY 1963, S. 103. Ab 1800 begann die Produktion von Asphalturrogaten in Großbritannien. U. a. nannte Sully (1843–1850) ein Asphaltrezept (ebd., S. 147 zitiert nach CARLYLE 2001, S. 406). Grober unternahm Versuche zu Prüfung der These, dass Teere als Streckmittel für Asphalt dienten. Ebd. S. 134-139; liegen Teeraufstriche unter Ölfarben, wachsen sie durch sie hindurch, Belichtung bewirkt Runzelbildung und Ausbleichen, Dunkelheit Gilbung. Der Grad unterscheidet sich nach Dicke und Rezeptur.

enthalten, die das Lösemittel / die Gemälde verbräunten und klebrig trocknen ließen. Diese schwerflüchtigen Anteile erkannten Malerrestauratoren ab 1896.

Da die zur Fraktionierung genannten Lösemittel auch Restauriersubstanzen waren und Teerprodukte speziell für dunkle Firnisse eingesetzt wurden<sup>578</sup>, ist anzunehmen, dass Entmischung und Gelierung in Gemäldestrukturen auf solchen unbeabsichtigten Materialkontakten beruhen können. Um mittel- und schwer siedende Kohlenwasserstoffe effektiv zu verdampfen, war beim Regenerieren die erwähnte Wärmeanwendung erforderlich. Unklar ist, ob man dann mit dem Kasten oder einer beheizbaren Lösemittelkanne vorging und wie die Wirkung kontrolliert wurde. Hauser jun. zeichnete 1901 seine beheizbare Lösemittelkanne<sup>579</sup>; ein gewöhnlicher Weingeist-Aeolipyllo wurde schon 1863 gebaut<sup>580</sup> und vom Konkurrenten Pettenkofers, Maler Bernhard Fries<sup>581</sup>, eingesetzt.

Die nähere Bezeichnung „wood-naphta“ in der britischen Patentbeschreibung legt fest, dass dieser weitere Stoff ein aus Holz gewonnenes Destillat war. Bei der trockenen Holzdestillation (unter Luftabschluss) fallen mehrere Produkte an, Holzgas, Holzessig, Kienöl und Teerpech. Es stellt sich also die Frage, was Holznaphta war.

Meyers verwies für Holznaphta auf drei ganz verschiedene Stoffe<sup>582</sup>:

- „Der rohe Holzgeist enthält einen, dem gewöhnlichen Alkohol sehr ähnlichen Körper (Holzgeist, Methylalkohol), welcher als Ersatzmittel des Spiritus und in der Teerfarbenindustrie verwertet werden kann.“ In Spiritusfabriken gewonnen konnte er nahezu rein sein, Sdp. 66°C; „Man benutzt ihn namentlich in England (wegen der dortigen hohen Branntweinsteuer) als Brennmaterial, zu Firnissen, Polituren etc.“<sup>583</sup> Damals galten Holzgeist und Methylalkohol als Synonyme. Holzgeist gewinnt man durch erneute Destillation bei 100-120°C aus Rohholzessig und Abtrennen der freien Essigsäure mit Kalkmilch. Heute weiß man, dass er neben Methanol auch Aceton und Methylacetat enthält<sup>584</sup>.

<sup>578</sup> GROBER 2005, S. 139.

<sup>579</sup> MANDT 1995, S. 227, Abb. 7.

<sup>580</sup> BayHStA MK 14259 vom 15.3.1863; Kgl. Baurath Neureuther notiert Gemälde in der Pinakothek, die in schlechtem Zustand sind. Die Patentbewilligung erfolgte am 21.6.1863, nachdem mehrere Wissenschaftler Fries' Verfahren nachgebaut, erprobt und verurteilt hatten. Hier kamen heiße Alkoholdämpfe zum Einsatz, deren Wirkung bewertete man als gefährlich. Prof. Neureuther und Prof. Mauriti brachten Fries zu Pettenkofer ins Hygienische Institut, Mechaniker Stollnreuther baute dort den Apparat für Fries, einen gewöhnlichen Weingeist-Aeolipyllo.

<sup>581</sup> SCHMITT 1990 (1), S. 39.

<sup>582</sup> MEYERS, 1885-92, 4. Aufl., Bd. 8, S. 681.

<sup>583</sup> Ebd., Bd.11, S. 546, Holzgeist Bd.8, S. 679; Holzäther hingegen war ein gasförmiges Kühlmittel Methyloxid C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.

<sup>584</sup> GROBER 2005, S. 206.

- Gurjun-Balsam, ein minderwertiger westindischer Balsam von *Dipterocarpus*-Arten (s. 2.2.2).
- Chinesisches Holzöl (engl. auch wood oil, tung oil *Aleuritis cordata*)<sup>585</sup>. Dieses Öl enthält dreifach ungesättigte Fettsäure und trocknet schnell. An einer Tungöl-haltigen Imprägnierung wurde Erweichung des Holzes und Auswandern von Komponenten an die Oberfläche beobachtet. An einer solchen Migration konnten Isomere der Eleostearinsäure nachgewiesen werden, die sehr wahrscheinlich für das Alterungsprodukt von Tungöl charakteristisch sind<sup>586</sup>.

Aus harzreichem Kiefernholz gewann man Kienöl:

„*Kienöl*, durch trockne Destillation von Kienholz ... und wiederholte Rektifikation der zuerst übergegangenen weißen und gelblichen Produkte erhaltenes Öl, ist im wesentlichen mit Terpentingöl identisch, enthält aber brenzlige Produkte und wird daher an der Luft gelb.“<sup>587</sup>

Nicht oder nur unvollständig rektifiziertes Kienöl ist, wie man heute weiß, aufgrund seines Gehaltes an Harzsäuren und Methanol (Aceton / Methylacetat) polar, für den Rückstand gilt dies bis zu 40%<sup>588</sup>. Kienöl steht somit je nach Reinheit als Wirkstoff bei der Regenerierung zwischen den polaren Alkoholen und dem unpolaren Copaivabalsamöl. Das kann Kienöl als Regeneriersubstanz attraktiv gemacht haben. Diese ölige Fraktion wurde im Deutschen auch Holzöl genannt<sup>589</sup>. Die heutige Übersetzung für Kienöl ins Englische ist pine-oil<sup>590</sup>. Der engl. Begriff wood-oil wiederum meint Gurjun-Balsam<sup>591</sup>. Wenn man Verwechslungen mit Gurjun-Balsam und chinesischem Holzöl ausschließen kann, meint „wood-naphta“ entweder methanolreichen Holzgeist, den man in Großbritannien als Spiritusersatz nutzte, oder auch Kienöl.

Wie die Übersetzungen und Erläuterungen deutlich machen, waren die Begriffe mehrdeutig und wiesen auf ganz unterschiedliche Stoffe, die alle als

<sup>585</sup> LAURIE, 1967, S.134; vgl. EIBNER 1922, S.271, „wood-oil „als synonym für asiatisches Holzöl.

<sup>586</sup> SCHÖNEMANN/FRENZEL/UNGER/KENNDLER 2006, S. 99.

<sup>587</sup> MEYERS 1885-1892, 4. Aufl., Bd.9, S. 719. „Es wird in Rußland, Polen und deutschen Waldgegenden dargestellt und dient zur Herstellung von Eisenlack, bunten Ölfarben, Schmiermitteln etc.“ An dieser Stelle wird auch erklärt, dass „Brenz“- die damalige Bezeichnung für Produkte war, die man mit sauerstoffarmer Verschmelzung herstellte und die nicht wie beim Verbrennen oxidierten.

<sup>588</sup> Abgeleitet von der Aussage, dass weiche Nadelholzteepeche bis zu 40% Harzsäuren enthalten und alle Holzteepeche in Alkohol zum größten Teil löslich sind. GROBER 2005, S. 52, 206, 207 mit Bezug auf MARCUSSON 1931, S. 71.

<sup>589</sup> GROBER 2005, S. 207.

<sup>590</sup> Übersetzung nach WILDHAGEN/HÉRAUCOURT 1967, S. 667; chemically pine oil consists mainly of alpha-Terpineol or cyclic terpene alcohols (Merck Index, 11.ed., 7416, p. 1182).

<sup>591</sup> WIESNER 1900, 2. Aufl., Bd. 1, S. 236.

Konservierungsmittel vertraut waren.<sup>592</sup> Ging ein Restaurator nach der britischen Patentschrift vor, wird er unter dem Titel desselben Verfahrens je Bezugsquelle, persönlicher Materialkenntnis und -vorliebe oder aus Unkenntnis völlig unterschiedliche Substanzen eingesetzt haben. Dies muss (und kann) bei der Diagnose / Analyse berücksichtigt werden. In den Lösemitteln aus Nadelholzdestillation können als Rückstände hoch oxidierte und dehydrierte Diterpene enthalten sein.<sup>593</sup>

Zu Beginn des 20. Jh. konnte Petroleum durch Hydrierung (Einbau von H-Atomen anstelle der Doppelbindungen) auch aus verschiedenen Kohlearten destilliert werden, was wesentlich billiger war. In dieser Zeit wurde das in Großbritannien und Belgien produzierte *white spirit* und *patent turpentine* auch in Deutschland angeboten:

„Als Folge der Terpentinölknappheit kamen [...] [in Deutschland um 1900] zahlreiche weitere leichtflüchtige Mineralölprodukte auf den Markt, die das [native] Petroleum aus den Restaurierungswerkstätten weitgehend verdrängten“<sup>594</sup>.

- Sangajol<sup>595</sup>;
- Testbenzine (Flammpunkt über 21°C, Siedegrenzen 120-155 C);
- V. M. & P.- Naphta, 100-150°C (Flammpunkt 23-33°C, Sdp. 240-260 C).

Diese hinterließen keine harzigen Rückstände wie das Terpentinöl, was ab den 1950er Jahren geschätzt wurde. Ein besonderer Terpentinersatz war *Terpentinspiritus*, ein Gemenge aus Campferöl und Benzin.<sup>596</sup>

Campfer wirkt stark Schmelzpunkt erniedrigend<sup>597</sup>.

In Deutschland klassifiziert man heute Naphta / Rohbenzin in sogenanntes Leicht- (Siedepunkt bis 100°C) und Schwerbenzin (Kerosin 130-300°C)<sup>598</sup> (s. Lösemitteltabellen 2.4.10).

Die neuen Kohlenwasserstoff-Lösemittel und Harze wurden bis Ende der 1960er-Jahre auch als „Regenerierfirnisse“ eingesetzt und um ältere Übermalungen leichter löslich

<sup>592</sup> Westindischer Gurjunbalsam war billiger als brasilianischer Copaivabalsam und diente als Streckmittel für diesen. Die „Harzlösung Sommerfeld“ war in den 1930er-Jahren Konservierungsmittel für Holzobjekte und enthielt das chinesische Holzöl. WEIDNER/EICHNER/UNGER 1999, S. 453-459.

<sup>593</sup> GROBER 2005, S. 50.

<sup>594</sup> BELTINGER 1987, S. 27-31.

<sup>595</sup> Nach BELTINGER, ebd., kam dieser Terpentinölersatz 1907 auf den Markt, (130-180 °C, Flammpunkt 23-33°C) und enthielt 60 % zyklische Kohlenwasserstoffe. Nach Auskunft eines Laboranten der SHELL-Raffinerie 1990 war Shellsol E dieselbe Fraktion, jedoch ohne Parfüm.

<sup>596</sup> S. BELTINGER 1987, S. 27-31.

<sup>597</sup> Molare Schmelzpunkterniedrigung (Gefrierpunkterniedrigung) bezeichnet das Phänomen, dass der Schmelzpunkt in Lösungen niedriger liegt als in reinen Flüssigkeiten. Campfer hat einen Schmelzpunkt von 179 °C, die Gefrierpunkterniedrigung liegt bei 39,7 K kg/mol. (K = Kelvin). chemie.de, aufgerufen am 11.10.2016.

<sup>598</sup> DIN 51630.

zu machen. Exemplarisch berichtet Kemp eine Rezeptur: „1 Teil Mastix, 3-5 Teile Terpentin, 3% Cyclohexanonharz, 3% Wachsterpentin (100g auf 1l Terpentin, 2% Leinöl).“ Ernst Willemsen habe an der praktizierten Firnismischung kritisiert, dass die Malschicht unter solchem Firnis weich blieb<sup>599</sup>.

### 2.4.3 Flambieren, Chloroform, schwefliger Äther und Schwefelkohlenstoff

In der zweiten Ausgabe des Handbuches von Secco Suardo von 1894<sup>600</sup>, posthum von seinen Söhnen herausgegeben, findet sich Flambieren als „Metodo Guizzardi“. Nach vorheriger Festigung und Waschung sollte die Entzündung von Alkoholaufstrichen dazu dienen, harte Firniskrusten zu erweichen<sup>601</sup>. Gelöscht wurde im Moment des Aufkochens der Kruste mit einem gespannten Tuch, das in warmes Wasser getränkt parat gehalten wurde. Es sei ein schreckliches Mittel, nur bei ultimativer Notwendigkeit einzusetzen. Im zweiten Teil desselben Handbuches gaben die Brüder Secco Suardo jr. eigene Hinweise auf eine Modifizierung des „Pettenkofer-Systems“ (ital.: „modo di attuare il sistema Pettenkofer“).<sup>602</sup> Sie sahen eine Analogie von Alkoholdämpfen und ätherischen Ölen, Benzol, Petroleum und Terpentinölen (ital.: „l'aqua ragia“) und fügten – mit Verweis auf Eastlake – hinzu, dass Dämpfe der schwefligen Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff noch stärker wirkten.<sup>603</sup>

Schweflige Äther wurden als alternatives Lösemittel in der britischen Patentschrift<sup>604</sup> genannt, Pettenkofer nutzte schweflige Verbindungen in seinen Versuchen<sup>605</sup> – möglicherweise gab es daher irrtümliche Interpretation dieser Reagenzien als Regeneriersubstanz.

Chloroform (CHCl<sub>3</sub>), heute als Trichlormethan<sup>606</sup> bezeichnet, wurde 1831 unter Beteiligung von Pettenkofers Lehrer Liebig hergestellt, der ihn noch „Chlorkohlenstoff“

<sup>599</sup> Freundlicher Hinweis der Restauratorin Ingrid Kemp, Bonn, im Jahr 2000, gilt für den gesamten Abschnitt. Sie verwies auf die Praxis der Klasse für Konservierung und Technologie in der Wiener Akademie der Bildenden Künste Wien unter Prof. Eigenberger. Die Bezeichnung „Terpentin“ ist als Terpentinöl zu verstehen.

<sup>600</sup> SECCO SUARDO 1894, vgl. kommentierte Übersetzung von Bettina Achsel, Das Manuale von Giovanni Secco Suardo von 1866/1894, Göttingen 1999.

<sup>601</sup> Ebd., Teil 2, Kap. 1 Reinigung der Gemälde, S. 61-62 („ammollir col fuoco le croste e le vernici dure [...] applica il fuoco all'alcool [...] vedrai che la crosta sta in ebollizione. Questo e il momento decisivo. Stendi dunque il panno bagnato [...] immerse nell'acqua calda [...] sopra il dipinto senza perdere un momento, il quale estinguerà d'un tratto l'incendio.“)

<sup>602</sup> Ebd., Teil 2, Kapitel 2, Über Firnisse, S. 108.

<sup>603</sup> Ebd., S. 101.

<sup>604</sup> Vgl. 2.4.2, S. 126, sulphuric ether.

<sup>605</sup> PETTENKOFER 1870, S. 17: Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium, Ammoniak, mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser und S. 66: Schwefelsäure und Chlorcalcium (vgl. Kapitel 1, S. 22, Versuch VI (Erzeugen von Rissen und Trübung in „Ölfirnis“).

<sup>606</sup> Bezeichnung nach UIPAC, CAS-Nr. 67-66-3, Sdp. 61 °C, Dampfdruck 209 hPa (20°C) und 321 hPa (30°C), Dipolmoment nach LIDE 2010: 1,04, D (3,510<sup>-30</sup>C·m).

nannte. Sein Siedepunkt liegt bei 61 °C. Mit Wasser (3% Gehalt reduzieren auf 56°C) und Ethanol (7% Gehalt reduzieren auf 59°C) bildet es azeotrope Mischungen, nicht jedoch mit n-Propanol, Schwefelkohlenstoff, Diethylether und Pyridin<sup>607</sup>.

Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>), heute Kohlendisulfid<sup>608</sup>, ist löslich in Ethanol, Diethylether und Trichlormethan. Als gutes Lösemittel für Kautschuk war es bei der Vulkanisation wichtig, es löst sehr gut Gummi, Fette und Harze; der sogenannte Schwefelether, eine Lösung von Kohlendisulfid in Ether, löste besonders Kopale<sup>609</sup>.

Beide Lösemittel sind aus heutiger Sicht viel zu aggressiv und gesundheitsschädigend.

#### 2.4.4 Vaseline, Phöbus A und B sowie Campferdämpfe

Der Kunsthistoriker Dr. Franz Büttner-Pfänner zu Thal<sup>610</sup> (1859–1919) übernahm Pettenkofers Lehrtätigkeit in München, Pettenkofer bezeichnete ihn als seinen Schüler<sup>611</sup>. Innerhalb der Rezeption des Verfahrens kommt Büttner-Pfänner zu Thals Anweisungen daher eine hohe Bedeutung zu. Pettenkofers Verfahren führte er unter Wiederherstellung und lobte es als herausragende Erfindung. Büttner-Pfänner zu Thals Modifikationen und Überzeugungen werden nachfolgend gebündelt dargestellt, sie stammen aus vier längeren Passagen in seinem Handbuch 1897.<sup>612</sup>

Die Bedampfung nutzte er in zwei Arten, zum einen mit „Spiritusdunst“ als Vorbehandlung zur Firnisabnahme, zum anderen mit weiteren Lösemitteln. Bei beiden Vorgehensweisen imprägnierte er zuvor und danach mit einer neuen Substanz. Die Versprödung des Harzanteils von Copaiva war vor 1900 offenkundig ein erwiesener Faktor. Konsequenterweise suchte Büttner-Pfänner zu Thal nach einer alternativen Substanz und fand sie in Vaseline (bzw. Vaselineöl). Eine Mischung aus „Copaivabalsam, einigen ätherischen Zusätzen durch Dampfbad [...] verschmolzen“ brachte er unter dem Produktnamen „Phöbus A“ von der Fa. Schmicke & Co. in den Verkauf. 1895 hatte ihm Pettenkofer attestiert, dass „Vaselineöl ein völlig unschädlicher Zusatz“ sei. Büttner untermauerte dies mit dem Argument „Ölfarbe sättigt sich am Fett (nicht am Öl)“ und empfahl den präventiven Einsatz:

„Auch für moderne Gemälde ist eine öftere Abreibung sehr von Nutzen, um sie vor Rissen zu bewahren. [...] Man soll die Bilder alle 3-5 Jahre mit einem

<sup>607</sup> SMALLWOOD 1996, S. 142-143.

<sup>608</sup> Bezeichnung nach UIPAC, CAS-Nr. 75-15-0, Sdp. 46 C, Dampfdruck 395hPa (20°C) und 560hPa (30 C).

<sup>609</sup> DREME 1821, S. 113.

<sup>610</sup> Professor an der Kunstakademie in München <http://d-nb.info/gnd/117172421>, abgerufen 10.10.2016.

<sup>611</sup> Persönliche Widmung von Pettenkofer „mein Schüler“ im Exemplar des Doerner Institutes, München.

<sup>612</sup> BÜTTNER-PFÄNNER ZU THAL 1897.

schwach getränkten Läppchen abreiben [...] dadurch wird die Farbe stets geschmeidig erhalten.“

Phöbus und Vaseline waren ihm gleichberechtigte Alternativen, jeglicher Überzug ein Lack. „Blau angelaufen [wertete er als] Niederschlag, [den man] mit ein Tag altem Weissbrod [abreiben oder] mit in Phöbus leicht getränkten Läppchen [beseitigen könne]<sup>613</sup>. „Phoebus B“ enthielt zusätzlich Gummi Elemi und Zitronenöl<sup>614</sup>.

Hellen Para-Balsam erwähnte er ausschließlich für ein Retuscherezept (acht Teile Terpentin, abgelüftet, und zwei Teile Para-Balsam), aufzutragen acht Tage nach der Bedampfung<sup>615</sup>.

Für eine Bedampfung experimentierte er mit alternativen Lösemitteln in der Dampfphase, Chloroform ausschließlich oder Mischungen aus

- sechs Teile Terpentin, zwei Teile Campher und zwei Teile Chloroform, die er über Nacht einwirken ließ
- Campherdämpfe (drei Teile Terpentin und ein Teil Campher) würden „die Farbe dehnen“
- Alkohol und Ätherdünste führten „plötzlich“ dazu, dass sich „die ganze Lackschicht wie eine Haut vom Bilde herabziehen ließ und das Bild in vollster Frische vor mir lag. [Sie erwies sich als] Harzschicht [auf der] mehrere Oellackschichten sassen.“

Mit Campherdämpfen könne man geschrumpfte Gemäldestruktur so stark erweichen, dass „der Maler damit neu malen kann.“<sup>616</sup> Für den Effekt genutzter Lavendel- und Rosmarinöle können aktuelle Daten über die ätherischen Öle des Lavendels<sup>617</sup> (mit geringem Camphergehalt um 1%) und des Rosmarins<sup>618</sup> (mit hohem Camphergehalt von 15%) Anhaltspunkte liefern. Der geringe natürliche Camphergehalt im Lavendelöl erklärt, warum damit aus Kopalen nur ein dickes Gelee entstand, bei Mischung mit Öl setzte sich eine gummiartige Masse am Boden des Gefäßes ab.<sup>619</sup> Essenz des Rosmarins hingegen löste Kopal schneller an, besonders wenn man ein wenig Weingeist zufügte.<sup>620</sup> Gelbildung und Schmierigkeit aufgrund von Lavendelöl können einen Vorschaden für eine Regenerierung darstellen. Man muss davon ausgehen, dass Weingeist eine mit Rosmarinöl vorbehandelte Struktur schneller und stärker löst.

<sup>613</sup> Ebd., S. 15, 16, gilt für den gesamten Abschnitt.

<sup>614</sup> BASCH BORDONE 1921, S. 48.

<sup>615</sup> BÜTTNER-PFÄNNER ZU THAL 1897, S. 42-45.

<sup>616</sup> Ebd., S. 42-45, gilt für den gesamten Abschnitt.

<sup>617</sup> Laborberichte O. Lautenschläger, Fa. Roth im Mai 2010 an die Autorin: „Französisches traditionellen Lavendelöl“ enthält etwa 1% Campher.

<sup>618</sup> Ebd., spanisches Rosmarinöl enthält unter anderem 15% Campher, 8,6% Camphen, 2,1%  $\beta$ -Caryophyllen und 2%  $\alpha$ -Terpineol. Das marokkanische Rosmarinöl enthält unter anderem: 14% Campher, weder Camphen noch  $\alpha$ -Terpineol und 4%  $\beta$ -Caryophyllen, also viel mehr Caryophyllen als spanisches.

<sup>619</sup> Carlyle 2001, S. 244-246.

<sup>620</sup> MERIMÉE 1839, S. 83; er nutzte Rosmarinöl für eine Stammlösung des Kopals.

Zusätzlich zum Camphergehalt enthalten Lavendel- und Rosmarinöle 2-4%  $\beta$ -Caryophyllen, also ein Sesquiterpen, das auch im Copaivaöl vorkommt. Dieses Terpen kommt in mehreren Pflanzen vor, der Geruch / Geschmacksstoff ist unspezifisch.

Obwohl die Bedampfung mit Chloroform zerstören könne, vermeinte er Bilder retten zu können, wenn man sie nach dieser Bedampfung unberührt trocknen ließe<sup>621</sup>.

Die Einwirkung dieser alternativen Lösemittel in der Dampfphase schwankten von „15 min. bis 6 Std. oder mehr“<sup>622</sup>. Diese drastischen Schilderungen führte Pfänner-Büttner zu Thal als Versuche an, wie man schwer lösliche Ölüberzüge und Übermalungen entfernen oder starke Rissbildung tilgen könnte.

Die Anregung von Welsch<sup>623</sup>, bei einigen Arten der Firnisabnahme zwischendrin oder abschließend mit Wasser zu spülen, kombinierte er mit Pettenkofers bis zur Pulverisierung mit Wasser getrübbten Mastixfilm, behandelte im Unterschied dazu jedoch nun eine Firnisschicht, die noch Lösemittel retendierte: „der erweichte Lack krepirt sofort“ und entwickelte daraus den Anspruch:

„ein Mittel gefunden zu haben, dass es nicht mehr Gefühlssache sein lässt, sondern in einem einfachen physikalischen Prozess gipfelt ‚im Krepieren lassen des Firnisses‘.“

Sein Vorgehen in vier Schritten ließe sich „in der Praxis [...] bewerkstelligen“:

- [1.] Einreibung mit Phöbus oder Vaseline,
- [2.] bei Harzen kurze, bei Ölfirnissen längere Bedampfung,
- [3.] „behutsamer“ Auftrag von Wasser mit Pinsel oder Schwamm. Danach trübe sich der Firnis kreideartig und ließe sich
- [4.] abkehren oder – falls der Firnis am Schwamm klebt – berührungsfrei „mit lauwarmen Wasser abgießen“.<sup>624</sup> Die Abfolge ließe sich wiederholen, jedes Mal würde nur eine Lage Firnis abgetragen. Man könne die letzte Lage erhalten, die Prozedur sei „so unschädlich“, weil „Oelfarbe erst nach Stunden, ja Tagen weich wird“. Firnisse würden „früher flüssig“ als Farbe, bei Ölfirnissen auf Ölfarben habe man noch „einen Spielraum durch das unterschiedliche Alter beider ölhaltiger Systeme“.<sup>625</sup> Er warnte vor alkohollöslichen, besonders französischen Firnissen, weil der Schellack „mit in die Farbe eindringt“. Da moderne Maler „(Makart) [...] Lack direkt in die Farbe mischen“, sei an jungen Ölfarben Vorsicht geboten; wären Harzlacke in die Farbe gemischt, sei „Hopfen und Malz verloren“.<sup>626</sup>

<sup>621</sup> BÜTTNER-PFÄNNER ZU THAL 1897, S. 37, 38.

<sup>622</sup> Ebd., S. 31.

<sup>623</sup> Ebd., S. 27, 28, den Hinweis auf Welsch fand er bei „Lucanus, S. 76“.

<sup>624</sup> Ebd., S. 28, gilt für den gesamten Absatz.

<sup>625</sup> Ebd., S. 29-31.

<sup>626</sup> Ebd., S. 16.

Die mechanische Firnisreduzierung mithilfe des „Krepieren-lassens“ findet sich noch 1945 bei Kudrjawzew.<sup>627</sup>

Der auffälligste Gegensatz zu Pettenkofer besteht darin, dass zu Thal 34 Jahre nach Pettenkofers Erfindung überzeugt war, vor dem eigentlichen Verfahren müsse der wertlose „alte Lack“ entfernt werden. Systematisch betrachtet ist die Idee, mit einem passenden Lösemittel gezielt die gealterten, polar gewordenen Teile der Firnissschicht reduzieren zu können, durchaus beachtlich, mit dem geschilderten Vorgehen aber sicher weder ohne Rückstand noch ohne Risiko erreicht worden. Campfer wirkt stark Schmelzpunkt erniedrigend, Büttner sprach völlig zutreffend als Effekt eine (Über-)Dehnung der Farben an. Vaseline und Vaselineöl sind gereinigte Erdöldestillate, langkettige unverzweigte und verzweigte Kohlenwasserstoffe, früher als Paraffine, heute als Alkane bezeichnet. Der Siedepunkt der flüssigen Paraffine liegt noch über dem des Copaivabalsams.<sup>628</sup> Anders als Copaivabalsam hinterlässt die Lösung von Vaseline in kaltem Alkohol

„beim Verdampfen eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Substanz. Heißer Alkohol löst das V.[aselin] vollständig, beim Erkalten aber scheidet es sich wieder flockig aus.“<sup>629</sup>

Das Phänomen Koagulation / Flockung lässt sich an regenerierten Gemälden beobachten. Es zeichnet sich ab, dass es sehr schwierig wird, bei vorgefundenen Phänomenen Effekte der Regeneriermittel von Pettenkofer und von seinen Nachfolgern zu differenzieren.

Beachtlich bleibt, dass zu Thal meinte, als Sicherheitsmarge die unterschiedliche Reaktionszeit der Schichten von Firnis und Farbe nutzen zu können. Dieses Argument wurde in jüngster Zeit erneut vertreten, um den Risiken der Lösemittlextraktion zu erwidern.

---

<sup>627</sup> KURDJAWZEW 1945.

<sup>628</sup> CAS-8012-95-1. Die Viskosität steigt mit der Kettenlänge, mit ca. 25 C-Atomen sind die Alkane flüssig und haben eine Viskosität von 25-80 mPa·s, mit ca. 75 C-Atomen spricht man von Mikrowachsen, flüssige Paraffine haben eine Siedetemperatur bei über 250°C.

<sup>629</sup> Meyers Konversationslexikon, Leipzig und Wien, 4. Auflage, 1885-1892, Bd.16, S. 54. Kalter Alkohol von 98 Proz. löst 2, 2 Proz.

### 2.4.5 Ammoniak-Lösung, -Seife

Ein Rezept für Gemäldereinigung berichtet bereits „ante Pettenkofer“ eindeutig von Copaivabalsamseife mit Ammoniaklösung<sup>630</sup>, Balsam wurde in der Pharmazie schon um 1800 verseift<sup>631</sup>. Pettenkofer stellte 1887 in seinem Vortrag über Copaivaseife diese Anwendung jedoch als seinen Einfall dar.<sup>632</sup>

Prof. Werner Bachmann übermittelte Rezepturen<sup>633</sup>, nach denen man am Doerner Institut regeneriert hat, sie enthielten als Basis dieselben Substanzen:

„Regenerieren:

Sehr hartnäckige, krepierete Firnisstellen nach Spirituseinwirkung mit Schelllack einfrottieren. Gleichen Dienst soll Leinöl oder Salmiak mit Kopaiva tun;

„zwei Rezepte zur Beseitigung tiefgreifender Krepierungen (Bayerische Staatsgemäldesammlungen 1959):

1. Bestreichen der zu bearbeitenden Stelle mit konzentriertem Dammarfirnis (1:1). In den noch nassen Firnis wird ein Stück mit Terpentin benetztes Seidenpapier gelegt und darüber eine dünne Wattelage ausgebreitet. Mittels eines Pinsels befeuchtet man die Watte mit Salmiakgeist. Nach einigen Minuten werden die Watte und das Seidenpapier entfernt und die Stelle wird erneut mit konzentriertem Dammarfirnis eingestrichen. – Gelegentlich muss der Vorgang wiederholt werden. Da Wärme den Prozess unterstützt, ist es günstig, die Arbeit im Sonnenlicht durchzuführen.
2. Die zu regenerierende Stelle wird mit Dammarfirnis (1:1) bestrichen. Vier bis sechs Schichten Makulaturpapier werden mit Salmiakgeist getränkt und auf den noch feuchten Dammarfirnis gelegt. Das Papier darf nur so viel Salmiakgeist aufnehmen, als es fassen kann, ein Überschuss ist abzusaugen. (Wird das getränkte Papier lediglich auf einen Terpentinfilm oder direkt auf die zu regenerierende Stelle gelegt, bleibt der Erfolg aus.) Die Größe der Papierkompressen sollte 3x3cm nicht überschreiten, sie muss zudem in unregelmäßige Form gerissen sein, um klare Begrenzungen regenerierter Stellen zu vermeiden. Nach 10 Sek. wird das Papier abgehoben. Die behandelte Partie hebt sich zunächst hell, manchmal fast weiß ab. Ist aber der Dammar (1:1) vorsichtig aufgetragen, wird die Partie langsam dunkel und durchsichtig. Etwas Wärme beschleunigt und intensiviert die Wirkung.

Dies sind die Vorläufer der Harzseifen im 20. Jh. Bei der Verseifung mit Ammoniak wurde von Pettenkofer positiv angeführt, dass das Ammoniakgas flüchtig sei. Allerdings untersuchte er ausschließlich Seifenrückstände in der Glasschale auf Ammoniak<sup>634</sup>. Die Praxis mit ammoniakhaltigen Wachsseifen zeigt, dass aufgrund der Flüchtigkeit und ohne Puffermaterialien kein stabiler pH-Wert in der Zubereitung und

<sup>630</sup> WELSCH 1834, S. 38, „ein ganz gelindes Putzwasser [...] 1 Loth Terpentinöl, 3 Loth Copaivabalsam und ¼ Loth Salmiakgeist wohl zusammen“ gemischt.

<sup>631</sup> „eine Mischung aus „Peruvianischem Balsam“ und Weingeist zum Auffrischen alter Gemälde“, GÜTLE 1804 (ohne nähere Angaben zitiert nach BARTSCH 1991, S. 61); MACQUER 1782, Teil 1, S. 278.

<sup>632</sup> PETTENKOFER 1888, S. 4, 7.

<sup>633</sup> Schriftliche Mitteilung der Rezepte von Bachmann an die Autorin 1988.

<sup>634</sup> PETTENKOFER 1888, 4, 7.

noch weniger bei der Anwendung auf der Gemäldeoberfläche erreicht werden kann. Je nach Rezeptur und Mischungsgrad kann das Gemenge in frischem Zustand stark alkalisch sein und die originale Gemäldestruktur graduell verseifen. Im anderen Extrem ist die Alkalität nicht ausreichend, um Wachs / Balsam vollständig zu verseifen, diese wirken dann dauerhaft und unerkannt als Lösemittelkompressen. Zudem ist eine Nachreinigung mit Wasser oder Lösemitteln erforderlich, und es können bei Verwendung von hartem Wasser unlösliche Kalkseifen zurückbleiben.

#### 2.4.6 Tetralin und Dekalin sowie Rizinusöl als Zusatz im Firnis

Diese Substanzen wurden als Lösemittel bzw. Firniszusatz in der Restaurierungswerkstatt in Kassel um 1940<sup>635</sup> verwendet und werden ausnahmsweise hier mit aufgenommen. Der langkettige Kohlenwasserstoff Dekalin ist als Lösemittel seit dem ersten Weltkrieg fabrikmäßig hergestellt worden.

„Naphthalin' ( $C_{10}H_8$ ) wird durch Hydrierung zu Tetralin ( $C_{10}H_{12}$ ) bzw. Dekalin ( $C_{10}H_{16}$ ). Tetralin hat ‚Benzol-Charakter‘, es löst Wachse, Fette, Kautschuk und Lynoxin. Dekalin ist vollständig hydrolisiert ‚Benzin-Charakter‘ und hat einen campherartigen Geruch. Doerner nahm 1922 beide Lösemittel in sein Handbuch auf und empfahl Dekalin noch 1955.“<sup>636</sup>

Rizinusöl war in der Anstrichtechnik als Hilfsstoff in Alkydharzlacken geläufig. Bindemittel<sup>637</sup> mit Gehalt an Rizinusöl „trocknen etwas langsamer als Leinöhlhaltige, zeigen aber geringere Vergilbungsneigung und höhere Wasserbeständigkeit“. Ein Zusatz zum Firnis gehörte ebenfalls zu den Empfehlungen Doerners.

„Seine Eigenschaft, sich in jedem Verhältnis mit Alkohol zu mischen, macht es zu einem wertvollen Bestandteil [...] speziell der Spiritusfirnisse, denen es die Sprödigkeit nimmt. Mehr wie 5 % darf man aber nicht zusetzen, sonst ist die Schicht schlecht zu übermalen und schmiert.“<sup>638</sup>

Rizinusöl ist polar<sup>639</sup>, kann sich also in alkoholgelöstem Mastixfirnis lösen. Wenn man, wie in Kassel, jedoch zögerte, die alten Firnissschichten mit Alkohol ab- oder anzulösen, musste man ein besonderes unpolares Lösemittel finden, denn Petroleum löst Rizinusöl nicht. So ist es möglich, dass Dekalin in der Restaurierungswerkstatt in

<sup>635</sup> Freundliche Mitteilung Hans Brammer.

<sup>636</sup> BELTINGER 1978, S. 38.

<sup>637</sup> BRASHOLZ 1987, Band 1, S. 227.

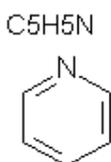
<sup>638</sup> DOERNER 1921, S. 90 und findet sich, explizit als Weichmacher, noch 1989 (17.ed.), zitiert nach KITTEL 2007, S. 256.

<sup>639</sup> Rizinusöl in RÖMPP Online abgerufen 10.11.2016; bei der Herstellung von dehydratisiertem Rizinusöl (Rizinenöl oder Synourinöl) wird den Fettsäuren eine weitere Doppelbindung hinzugefügt. Der erhöhte Gehalt an Doppelbindungen überführt Rizinusöl von einem nicht-trocknenden in ein oxidativ trocknendes Öl. Bei der Herstellung findet bereits Polymerisation statt und erzeugt die resultierende Viskosität. „Das Produkt ist dem Leinöl ähnlich und kann als qualitativ hochwertiges Bindemittel für verschiedene Lacke und Farben, Firnis, Linoleum und Druckfarben eingesetzt werden.“

Kassel benötigt wurde, um unpolare rizinushaltige Mastixlösungen herzustellen und mit der Zeit angesammelte, besonders dicke Firnisschichten zu manipulieren.

Doerner hatte zusammen mit Wehlte 1929 den konservatorischen Gebrauch von Copaivabalsam in Kassel angeraten und gleichzeitig empfohlen, „eine kleine Menge Calciumoxid“ als hydrophoben Zusatz im Mastixfirnis zu verwenden.<sup>640</sup> Die hydrophobe Wirkung wurde nicht geprüft. Aus den Arzneibüchern ist als Prüfmethode bekannt (s. Kapitel 2), dass Copaivabalsam mit Magnesium eine (trübe) feste Masse bildet. Magnesium und Kalzium sind beide Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe im Periodensystem). Daher wäre zu prüfen, ob Kalziumoxid und / oder durch Zersetzung / Lösemittlextraktion frei zugängliche Kalzium- / Magnesiumverbindungen in Malschicht dieselbe Wirkung hat und bei der Regenerierung Copaivabalsam in ausreichender Menge für diese Reaktion zur Verfügung steht.

#### 2.4.7 Pyridin



Belegt ist die Verwendung von Pyridin<sup>641</sup> als Regeneriersubstanz in Italien. Es gehört in die Stoffklasse der Stickstoffheterocyclen, im Benzolring sitzt ein Stickstoffatom. Das Lösemittel ist giftig, mit Wasser mischbar, hygroskopisch und leicht flüchtig. Pyridin diente auch als Vergällungsmittel in Spiritus. Die Effekte dieser Lösemittel sind im Rahmen der Dissertation nicht geprüft worden. Sie aufzulisten war nötig, um sich mögliche zusätzliche Schäden durch damit provozierte lange Retention, zusätzliche Erwärmung, einem Abdecken mit Kunstharzfirnis in gequollenem Zustand, mögliche chemische Reaktion durch Stickstoff-, Chlor- oder Schwefelsäure Verbindungen wenigstens theoretisch klar zu machen.

#### 2.4.8 *Picture-cleaner* der Fa. Winsor& Newton

Nach Korrespondenz mit dem Hersteller „enthält der *Picture Cleaner Para-Balsam* eines britischen Anbieters, es könne sich daher um die Copaivasorte handeln, die auch Pettenkofer verwendet hat“.<sup>642</sup> In den Werkstattbeständen der Gemäldegalerie Dahlem fand sich eine ältere Flasche und vielfach Hinweise auf den Gebrauch.

<sup>640</sup> Max Doerners fünfseitiges Protokoll als Anhang des Briefes von Luthmer, Staatliche Kunstsammlungen Hessisches Landesmuseum, Gemäldegalerie J. Nr. 121/29 an den Oberpräsidenten der Provinz Hessen – Nassau in Kassel am 21.3.1929. Akteneinsicht der Verfasserin.

<sup>641</sup> Pyridin CAS-Nr. 110-86-1, Siedepunkt 115°C, Dampfdruck bei 20°C 20,5 hPa, pH-Wert 8,5 (bei 20°C und 16g/l; die Zersetzungsprodukte sind Nitrose Gase, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid).

<sup>642</sup> Freundliche Auskunft des leitenden Chemikers Alun Foster per Brief am 21.12.1998.

### 2.4.9 Reforming mit Glykolethern oder DMF

Von Brealey (1925–2002) stammt eine Rezeptur von 1950, die als Standardlösung dazu diente, Polyvinylacetat-Firnisse als Spray aufzutragen. Sie enthält neben Ethanol 6% Cellosolveacetat<sup>643</sup> (oder Cellosolve<sup>644</sup>) und 0,8% Diacetonalkohol<sup>645</sup> (s. Lösemitteltabelle 1.2.10). Er experimentierte 1949 mit dem Sprayauftrag ausschließlich von Lösemittel und regte Stephen Rees Jones zu einer 10-jährigen Entwicklung des Reformingprinzips an, das Rees Jones 1963 publiziert hatte<sup>646</sup>. Die Mischung wurde bis zu 4 Sek. lang aufgesprüht, wirkte eine Stunde bis zu einer Woche ein, danach sollte man den Überzug / die Übermalung abrollen, in der Regel gehe es mit dem „viel schwächeren“ Lösemittel Toluol. Als Sicherheit galt dabei, dass die starken Lösemittel „ganz, oder fast vollständig“ verdunsten konnten, bevor ein mechanisches Beanspruchen begonnen wurde. Karen Raft<sup>647</sup> erprobte das System von Jones und Bradley von 1961 bis 1971. Sie nutzte mit positiven Ergebnissen die Mischung von 66% Ethanol mit Diacetonalkohol und Ethylcellosolve zu je 17%.

Ruhemann<sup>648</sup> führte 1968 unter „moderne Reinigungsmethoden“ an, dass die Methode des Reforming ihren Namen erhielt, um sich vom Regenerieren Pettenkofers zu unterscheiden. Er erinnerte daran, dass beide Verfahren auf demselben Prinzip beruhten, schon mit Pettenkofers Verfahren habe man Übermalungen zunächst erweicht, um sie dann abzunehmen, der Copaivabalsam gilbe jedoch zu stark.

Ruhemann plädierte für Reforming. Es sei eine Katastrophe in ungeübten Händen, aber die sicherste aller Reinigungsmethoden. Ruhemann kannte die wissenschaftlichen Tests an Dummies über Lösemittelextraktion<sup>649</sup>, bewertete sie aber als „weitreichend akademisch“. Er führte dennoch an, dass

„all die aufgetragenen Lösemittel eine Anzahl sekundäre Molekülbindungen brechen und es länger als sechs Monate braucht, damit die originale Anzahl Bindungen im gealterten Film sich wieder herstellen kann.“<sup>650</sup>

Die Glykolether, die damals in Reforming-Rezepturen dienten, sind heute moderne polymere Weichmacher (600-8000 g/mol) und gelten als gut geeignet in lösemittelhaltigen Lacken. Sie setzen sich zusammen aus einer

<sup>643</sup> 2-Ethoxy-ethanol, CAS-Nr. 100-80-5.

<sup>644</sup> 2-Ethoxy-ethylacetat, CAS-Nr. 111-15-9.

<sup>645</sup> BRADLEY, M. C. junior, *The treatment of Pictures*, Cambridge U.S.A., 1950, zitiert nach PLENDERLEITH, H.J. und WERNER A.E.A. *The Conservation of antiquities and Works of Art*, London 1971 (Reprint 1988).

<sup>646</sup> REES JONES 1963, S. 49-57.

<sup>647</sup> RAFT 1971, S. 1-4.

<sup>648</sup> RUHEMANN 1968, Appendix D, S. 197, 204.

<sup>649</sup> Die Literatur zu Lösemittelextraktionen wurde von SUTHERLAND 2001 hervorragend aufgearbeitet.

<sup>650</sup> RUHEMANN 1968, S. 205.

- Diolkomponente: 1, 2 Ethandiol (Ethylenglykol); 1, 3 und 1, 2-Propandiol; 1,4 Butandiol; 1,6 Hexandiol und einer
- Säurekomponente: Azelainsäure (1,9 Nonan-dicabonsäure)<sup>651</sup>.

Da Azelainsäure das Hauptalterungsprodukt von historischen Ölfarben ist, kann man auf einen lang anhaltenden Weichmachereffekt der genannten Lösemittel bei Regenerierung / Reforming schließen. Den Gebrauch von Dimethylformamid (DMF) als Regeneriersubstanz publizierten Herbert Lank und Viola Pemberton-Pigeott 1976<sup>652</sup>. Karen Groen wies 1988 als Schädigung eine Entmischung des Emulsionsbindemittels in der Farbe nach, wobei ihre Dummies gezielt einem barocken Malschichtaufbau entsprachen. Gisela Helmkamp führte zur Zeit der Untersuchungen der Verfasserin an der Gemäldegalerie in Berlin Anwendungen mit Dimethylformamid aus<sup>653</sup>.

#### **2.4.10** Lösemitteltabellen

##### **2.1.10a**

##### **2.1.10b**

##### **2.1.10c**

– folgen auf den nächsten drei Seiten–

---

<sup>651</sup> KITTEL 2007, S. 234.

<sup>652</sup> SCHMITT 1990 (1), S. 49 mit Verweis auf LANK/PEMBERTON-PIGEOTT 1976, S. 106 und GROEN 1988, S. 48-63.

<sup>653</sup> Persönliches Gespräch mit Helmkamp.

## 2.1.10a

	Lösemittel Nr. nach Zumbühl	Gruppe Zumbühl	Dipol $\mu$ ab 2 stark ab 3 sehr stark	Ladung verschiebbar $\epsilon$ Dielei-konstante ab 30 sehr stark	Polarisierbar $\text{pol } \alpha$ sehr wichtig	Teas	VZ unter 10 leicht, bis 35-50 mittel	Diffusion in junge Ölarbe	Retention stark = 12 h, schwach ½ h starke Penetration bei niedr. Viskos + hohe Obflsp.	Retention nach Masselebr- Kleiner
Alkohole	Wasser (Nr. 50)	Z V	schwach 1.9	s. s stark 78.4 (P10.2)	sehr schwach 1.5	18-28-54			mittel	II
	t-Butanol (Nr. 32)	Z V	schwach 1.7	schwach 12.5	mittel 8.8		11		mittel	
	1-Pentanol (Nr. 40)	Z V	schwach 1.7	schwach 13.9	stark 10.6	46-13-41	60		stark	II
	2-Butanol (Nr. 38)	Z V	schwach 1.7	schwach 16.6	mittel 8.8		20	langsam	mittel	
	1-Butanol (Nr. 41)	Z V	schwach 1.8	schwach 17.5	mittel 8.8	43-15-42	33	langsam	mittel	II
	2-Propanol (Nr. 39)	Z V	schwach 1.7	stark 19.9	mittel 7.0	41-18-41	11	langsam	mittel	II
	1-Propanol	Z V	sehr stark 3.1	stark 20.5	mittel 7.0	40-16-44	17	mittel	mittel	II
	Ethanol (Nr.44)	Z V	schwach 1.7	stark 24.6	schwach 5.1	36-18-46	8.3	schnell	mittel	II
	Aceton (Nr.28 )	Z IV	stark 2.7	Stark 20.6 P 5.1	schwach 6.4	47-32-21	2.1		mittel	II
	Ethylacetat (Nr.14)	Z IV	schwach	schwach 6.0	mittel 8.8	51-18-31	2.8		mittel	II
Ketone und Ester	Methyl-Ethyl-Keton (Nr.26)	Z IV	stark 2.8	schwach 18.1	mittel 8.2	53-26-21	6.3	schnell	mittel	II
	Diacetonalkohol					45-24-31	147	langsam	I	
	Cyclohexanon (Nr. 20)	Z IV	sehr stark 3.1	schwach 15.5	stark 11.1	55-28-17	schwerflüchtig 40	Mittel	mittel	II
	Butylacetat (Nr.16)	Z II	schwach	schwach 5.0	s stark 12.4		12		II	II
	Isobutylmethylketon (Nr.6)- 4-methyl-pentan-2-on	Z II	stark 2.7	schwach 13.1	s stark 11.9	58-22-20	6.7		II	II
	Chloroform (Nr. 17)	Z II	schwach	schwach 4.9	mittel 8.5	67-12-21	2.5		schwach	III
	Toluol (Nr.4)	Z II	schwach	schwach 2.4	s stark 12.3	80-7-13	6.1	schnell		III
	o-Xylol (Nr.6)	Z II	schwach	schwach 2.6	s stark 14.2	83-5-12	13.5	schnell		III
	n-Hexan (Nr.1)	Z I	schwach	schwach 1.9	s stark 11.9			mittel		
	Isocctan					100-0-0	2.3	langsam		IV
Terpen	Diethylether (Nr. 5)	Z V	schwach	schwach 4.2	mittel 8.9	67-23-10	1		schwach	IV
	Terpentinöl					77-18-5	170	langsam	s stark	I
KW	Tetralin (T.öl.-Ersatz)					83-4-13	190			
	Kresol						1770	Mittel	mittel	
Glykol- Ether	Methyl-Cellosolve	Z V				39-22-39	34	mittel	stark, lang, sehr tief	I
	Ethyl-Cellosolve (Nr. 43)	Z V	stark 2.1	stark 29.6	stark 9.5	42-20-38	43		sehr stark	I
	DOWANOL PM									
	DOWANOL DE -Carbitol-					48-23-29	1200			I
Amid	Ethyl-Cellosolve-Acetat					51-15-34	s schwer 52	langsam		I
	n-, n-DMF (nr.31)	Z III	sehr stark 3.8	s stark 36.7	mittel 7.8	41-32-27	120		stark	I

## 2.1.10b

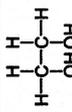
Quellen: Römpf 1992, verwendet für die Serie der Glykolether DOWANOL® der Fa. DOW Chemical Company, U.S.A.

- [http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=3776&loc=ec\\_rcs](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=3776&loc=ec_rcs) am 8.4.2013 verwendet für Molekülstruktur
- <http://gestis.itrust.de> IFA
- P = Pletsch 1998
- K = Kitzel 2007
- Z= Zumbühl 2010, Gruppenzugehörigkeit I-V vgl. Zumbühl 2013, S. 387-399
- SW = [www.siegwerk-ink-packaging.com](http://www.siegwerk-ink-packaging.com) am 9.4.2013

Gruppe V nach Zumbühl = stark protisch,  $\alpha$ -Werte größer als 0.4

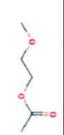
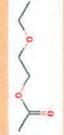
Gruppe II nach Zumbühl = aliphatische, gute disperse  $\pi^*$ -Werte größer 0.5 und stark polarisierbare pol  $\alpha$ -Werte größer 11

Gruppe I nach Zumbühl = aliphatische, schwach dispersiv mit geringer Kavitationsenergie (auch Glykolether)

Trivial- u. Handelsname	Struktur	Bezeichnung	* verbessert Verarbeitbarkeit, Verlauf und Glanz und verhindert das Weißlaufen (VGW)
Ether	 CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Diethylether Ethyl-1,2-diol, Ethylenglykol C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<i>μ</i> polar (ab 2 stark, ab 3 sehr stark) <i>ε</i> dielektrisch (ab 20 stark, ab 30 sehr stark) pol $\alpha$ = polarisierbar (ab 7 mittel, ab 9 stark, ab 12 sehr stark) * Source: Selbst erstellte Grafik, Author: Cvf-ps wikipedia 9.4.2013
Glykol		Propyl-en-glykol C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH 2-(iso)Propoxy-ethanol; 1,2-propanediol Ethylenglykol- monomethyl-ether	RÖMPP 1973, S. 814;
PG		Ethyl-en-glycol-(mono)-methyl-ether (verkürzt: Methyl-en-glykol) Methylcellosolve CH <sub>3</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH 2-Methoxy-ethanol Ethylenglykol- monomethyl-ether	K: verdunstet/ löst langsamer als Ethylglykol (EG), weniger toxisch
MG (EGME) Methyl- CELLOSOLVE*		Ethyl-en-glycol-(mono)-ethyl-ether (verkürzt: Ethylglykol) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH 2-Ethoxy-ethanol	P: toxisch, Abbeizer, sehr tief eindringend, lange starke Retention, Hansen 20,9, Teas 39-22-39 Alternative nach Teas: Ethanol 1:1 Aceton; K: tertogen, mischt sich nicht mit KW; löst Rizinusöl, aber keine anderen Fette. (VGW) CAS 110-80-5 Teas 39-22-39 (Torraca 1975, S. 57)
EG(EGEE) Ethyl- CELLOSOLVE		Ethyl-en-glycol-(di-methyl)-ether (verkürzt: Di-methyl-glykol) CH <sub>3</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CH <sub>3</sub> 1,2-Dimethoxyethan	P: toxisch, Abbeizer, sehr tief eindringend, Hansen 20,3, Teas 42-20-38 (Torraca 1975, S. 57) K: tertogen; löst nat. Bindemittel, nicht Dammar; Ruhemann, S. 196: strong solvents, particulary wax, oils Zumbühl 2010, S. 134: Lösemittel 43, Gruppe V (stark protisch) <i>μ</i> 2,1 <i>ε</i> 29,6 pol $\alpha$ 9,5 <i>E</i> <sub>1</sub> (30) <i>ev</i> 49,5
Di-methyl- CELLOSOLVE		Zumbühl 2010, S. 134: Lösemittel 15, Gruppe I (geringe Kavitation) <i>μ</i> 1,7 <i>ε</i> 7,2 pol $\alpha$ 9,6 <i>E</i> <sub>1</sub> (30) <i>ev</i> 39	

\*Das Wort „Cellosolve“ wurde 1924 als US-amerikanische Marke von Carobid & Carbon Chemicals Corp (lycoll Union Carbide) für „Solvents for Gums, Resins, Cellulose Esters, and the Like“ (Lösungsmittel für Gummis, Harze, Celluloseester und dergleichen) „registriert“. Union Carbide also registered „Cellosolve“ as a trademark for „ETHYL SILICATES FOR USE AS BINDERS IN INVESTMENT CASTINGS AND IN ZINC-RICH PRIMERS“ (Reg. Number 10:19768, September 9, 1975) Wikipedia am 9.4.2013

## 2.1.10c

Trivial- u. Handelsname	Struktur	Bezeichnung	
<b>DOWANOL PM</b> (Dow)		<b>Propyl-en-glykol(mono)Methyl-ether</b> 1-methoxy-2-hydroxypropan, Methoxy-propanol $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$	* verbessert Verstreichbarkeit, Verlauf und Glanz und verhindert das Weißlaufen (VGWV) μ polar (ab 2 stark, ab 3 sehr stark) ε dielektrisch (ab 20 stark, ab 30 sehr stark) pol α = polarisierbar (ab 7 mittel, ab 9 stark, ab 12 sehr stark) auch SOLVENON PM (BASF Datenblatt 2008: ε 12; μ 1,67; Hansen 15,6 – 6,3 – 11,06 (dt,22,4) K: verzögert die Trocknung, aber weniger als Ethylglykol: <b>Gefahr der Lösemittelretention und des Blockens* (VGWV)*</b>
Solvenon PnB		Propyl-en-glykol-mono-buty-ether 1-Butoxy-2-propanol	(BASF) Stark lipophil, Wirkungsvolles <b>Koaleszenzmittel</b> bei Dispersionsfarben,
Diglykol		Di-ethyl-en-glykol, 2,2'-Oxydiethanol bzw. $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-O})_2$ **Diglykol steht für $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$	ROMPP 1973, S. 814: Weichmacher .... Feuchthaltemittel für ... Leim, Gelatine, Lösemittel für Harze, ... (engl. diethylene glykol)
MDG (Dow) DOWANOL DM		Di-ethyl-en-glycol(mono)-Methylether 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (Verkürzt: Methyl-Diglykol) H-Bond Donor: 1, H-Bond Acceptor: 3	K: amphiphil, löst Kolophonium, Leinöl, Terpene, nicht Wachs, Dammar u. Blüten; Bestandteil von Kugelschreibertinte; verhindert Blasen in Brennlacken auf Metall; (VGWV)
EDG (Dow) DOWANOL DE		Di-ethyl-en-glykol monoEthyler 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, (Verkürzt: Ethyl-Diglykol, Carbitol (Pleisch) H-Bond Donor: 1, H-Bond Acceptor: 3	K: amphiphil, löst sowohl Kolophonium, Aldehyd- und Acrylharze, bei Wachsen, Harzen und Fetten <b>fördert es die Verseifung.</b> (VGWV) Teas 48-23-29 (Torraca 1975, S. 57)
DOWANOL DB (Dow)		Di-ethyl-en-glycol-mono-Butylether 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (verkürzt: Butyl-Diglykol) Butylcellosolve H-Bond Donor: 1, H-Bond Acceptor: 3	K, S:186: temporärer Weichmacher, löst gut unpolare Harze;
CARBITOL- Acetat	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{COCH}_3$	Di-ethyl-en-glycol- monoethyl-ether-Acetat	Teas 51-15-34 (Torraca 1975, S. 57)
EGMEA Methyl-CELLOSOLVE-Ac		Ethyl-en-Glycol-methylether-Acetat 2-Methoxy-acetat	zweidimensional
EGEEA Ethyl-CELLOSOLVE-Ac		Ethyl-en-Glycol-ethyl-ether-Acetat 2-Ethoxy-acetat ACHTUNG: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-COCH}_3$ (verkürzt: Ethylenglykolacetat)	dreidimensional schwer flüchtig, abbeizend, tief eindringend Hansen 17,8, Teas 51-15-34 toxisch Alternative nach Teas: n-Butanol:1 Butylacetat Ruhemann, S. 196: strong solvents, particularly wax, oils
PEGMEA DOWANOL-PMAC		Propyl-en-glycol- methylether-Acetat ACHTUNG: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-O-COCH}_3$ 2Propanol(1-methoxy)-acetat, PEGMEA	O-O-Ac amphiphil, toxisch „günstig“ „Die verbleibende OH-Gruppe wird von einer Acetylgruppe besetzt, was die Polarität u. Viskosität reduziert Hansen 16,1 – 6.1 – 6.6 DOW engl; 15,6 – 7,2 – 13,6 DOW dt.

### 3 Experimentelle Prüfung von Pettenkofers Verfahren

Die Auswertung der bis 1990 beobachteten Veränderungen an gealterten regenerierten Gemälden erforderte die grundlegende Überprüfung von Ursache und Wirkung von Pettenkofers Regenerations-Verfahren. Zusätzlich konnten praktizierende Restauratoren zahlreiche im Handel erhältliche Sorten von Copaivabalsam weder unterscheiden noch ihre Verfälschungen erkennen. Wie im Exkurs dargelegt, sind in die Gemälde weitere Regeneriersubstanzen und Konservierungsmittel eingetragen worden. Jegliche Kritik am Regenerieren, aber auch konkret an Pettenkofers Verfahren, wies diese sachlichen Unschärfen auf und entkräftete sie zugleich. Es blieb die Frage, ob und inwieweit die Substanzen, die Pettenkofer einsetzte, erkennbar zum heutigen Zustand beigetragen haben, ob und unter welchen Bedingungen spezifische Regenerierschäden entstehen.

Historisch angemessene Versuchsreihen sind geeignet, zu veranschaulichen, zu dokumentieren und zu prüfen, ob und wie Pettenkofers Verfahren wirkte und wirkt und ob es spezifische Schäden hervorruft. Aus Pettenkofers eigenen Versionen des Verfahrens wurden daher systematisch ausgewählte Verfahrensweisen experimentell nachvollzogen und als Varianten bezeichnet.<sup>654</sup> Der schon von Zeitgenossen bemängelte schädliche Nebeneffekt, der Verlust der Festigkeit, wurde mit zwei Verfahren und unterschiedlichen Bedingungen gemessen.

Das Ziel der experimentellen Prüfung war primär, mit der Anwendung an Probekörpern Referenzmaterial zu erstellen, das bei der chemischen Analyse und der Diagnose regenerierter Gemälde zum Vergleich dienen kann. Dafür mussten die Probekörper einerseits den untersuchten regenerierten Gemälden weitgehend entsprechen, andererseits gut definiert sein. Hans Brammer stellte natürlich gealterte Gemäldestruktur zur Verfügung; dies wird künftig *Fragment*<sup>655</sup> bezeichnet. Es ist ausreichend alt und trägt eine dicke mehrlagige Firnissschichtung. Der große Vorteil, natürlich gealterte Gemäldestruktur verwenden zu können, geht einher mit dem Nachteil, dass von jeder Behandlungsart zwar mehrere Felder vorbereitet wurden, aber nur je eines mit demselben Verfahren geprüft werden konnte. Insbesondere die Messungen lassen daher die in der Wissenschaft geforderte Absicherung an mindestens drei Proben vermissen. In Anbetracht der Komplexität sind die gewonnenen Aussagen aber als Tendenz deutlich und erscheinen für die Diagnose

---

<sup>654</sup> In der Nachfolge gab es Veränderungen des Verfahrens, die nachweislich Dritte eingeführt haben. Zur Unterscheidung werden diese als Modifikation bezeichnet.

<sup>655</sup> Eingeführte Begriffe werden in diesem Abschnitt einmal kursiv hervorgehoben und danach regulär im Text verwendet.

regenerierter Gemälde sachdienlich, daher werden sie dem Fachkollegium zur Diskussion vorgelegt. Das Fragment musste zuvor einer künstlichen Krepierung unterzogen werden, im Folgenden verkürzt als *Krepierung* bezeichnet. Für die Regeneriersubstanzen wurde Weingeist zu gewünschten Konzentrationen mit Wasser gemischt. Copaivabalsam mit einem ausreichenden Gehalt an Copaivaöl war weder in Apotheken noch im Farbenhandel erhältlich. Wie im zweiten Kapitel dargelegt, sind bei der ersten Serie von Experimenten die dort vorgestellten Balsame aus alten Lagerbeständen verwendet worden (Balsam 1 zu 75% rein und Balsam 2 zu 100% rein), die viskos bzw. zäh waren. Aus dieser Konsistenz ergaben sich einige Verfahrensabweichungen. Für die zweite Serie von Experimenten und deren Messungen stand reiner flüssiger Souza-Balsam und das daraus gewonnene SDE-Destillat zur Verfügung.

Dieses Kapitel gliedert sich in neun Abschnitte, die hier kurz erläutert werden. Das Fragment wird in seinem Aufbau vorgestellt (3.1) und seine kontrollierte Krepierung beschrieben (3.2). Dabei sind erste wichtige Phänomene aufgetreten, die erläutert werden. Im selben Abschnitt werden die Behandlung der Probenkörper, die Kartierung und Verwendung in den beiden Serien dargelegt. Der dritte vorbereitende Schritt umfasst die Ermittlung einer geeigneten Dauer der Behandlung und dem Vergleich von Weingeist mit dem heute vertrauteren Alkohol 2-Propanol (3.3).

Der Nachvollzug ist in zwei getrennten Serien durchgeführt worden, Serie 1 (3.4) diente dazu, die optischen Veränderungen fotografisch in Aufsicht und Querschliffen zu dokumentieren und erzeugte Phänomene als Referenzen festzuhalten und sie bei der Messung und – vor allem – bei der Diagnose regenerierter Gemälde einzusetzen. Serie 2 umfasst eine Erweiterung des Probenmaterials um gleichartige und weitere Testfelder, um deren Verhalten messtechnisch zu untersuchen (3.5). Dabei sind zwei unterschiedliche Messungen angewandt worden, eine Thermomechanische Messung der Testfelder nach der jeweiligen Behandlung zur Erfassung der Glastemperatur (3.6 TMA) und eine dynamisch-thermometrische Messung der jeweiligen Testfelder während der Bedampfung (3.7 DMA). Im Text werden die Messverfahren jeweils kurz benannt, exemplarisch Diagramme dargestellt und die Messergebnisse aufgeführt. Sämtliche Informationen zu Messtechnik, Versuchsanordnung, Benennung, Kartierung und Übersichten mit allen Symbolen finden sich zusammen mit weiteren Diagrammen, detaillierten Auswertungen und den ursprünglichen Datenformaten im Anhang (s. Anhang 7.4). Abschließend werden die Ergebnisse bewertet (3.8).

### 3.1 Charakterisierung der verwendeten Gemäldestruktur: Fragment

Die verwendete Gemäldestruktur wird künftig als Fragment bezeichnet und muss als Probenkörper definiert werden. In drei vorbereitenden Schritten werden die Eigenarten und das Verhalten vorgestellt.

#### 3.1.1 Herkunft des Fragmentes

Das Versuchsmaterial Fragment stammt von einem Randstreifen an einem Gemälde in Kassel (heute MHL), Jacob Jordaens (1593-1678), *Der Triumph des Bacchus*, Inv.-Nr. 109. Solche Randstreifen waren im 19. Jh. zugunsten einer höfisch anmutenden Präsentation in Kassel in Gestalt von Rokoko-Silhouetten angefügt worden. Mit der Erweiterung war dieses Bild mit dem Konvolut der napoleonischen Raubzüge in Paris, dort mit der No. 272 geführt. In den 1970er Jahren hat man die Erweiterung entfernt, um das Gemälde in sein ursprüngliches Format zurückzuführen und das Fragment aufbewahrt. Es erfuhr damit all jene Restaurierungseingriffe, welche die sieben aus Kassel stammenden untersuchten regenerierten Gemälde innerhalb der Feldstudie auszeichnet. Mikroskopische Untersuchungen am Fragment belegen, dass einige Stellen übermalt worden sind und diese Lage zwischen Firnissen vorliegt. Diese wesentliche pigmentierte Lage wird in den Querschliffen als P3 bezeichnet und datiert höchstwahrscheinlich in die Bearbeitungsphase in Paris.<sup>656</sup> Damit ist nicht nur das Versuchsmaterial etwa 300 Jahre alt, auch diese Lage ist 200 Jahre natürlich gealtert und konserviert.

#### 3.1.2 Aufbau des Fragmentes

Aufbewahrte Stücke des Gewebes mit Mal- und Firnissschicht addieren sich zu 2,6 m Länge und variieren in der Breite von 15 bis 20 cm.

Als Malschichtung wird in dieser Dissertation die Einheit von Grundierung, Farbe und Firnissschichten inklusive deren ggf. gestörter Lagerung verstanden.<sup>657</sup> Dabei werden die einzelnen Lagen, soweit erkennbar, der Grundierschicht, der Farbschicht und der Firnissschicht zugeordnet.

Auf Leinwand-bindigem dicht gewebtem Gewebe lag eine ockerfarbene Grundierung, darüber einer monochrome grüne Farblage und eine dicke glänzende Firnissschicht,

---

<sup>656</sup> ÈMILE-MÂLE 1994, S.48, 53, 98; in Paris führte man häufig Übermalungen am Rande aus: „mis au ton les bords“.

<sup>657</sup> Diese Einheit wird auch als Bildschicht bezeichnet, dieser Terminus hat sich noch nicht vollständig durchgesetzt.

die im Auflicht hellgrün fluoresziert. Deren Aufbau wird im nächsten Abschnitt differenziert.

Als auffälliges Merkmal zeigte die Oberfläche kleinteilige Erhebungen, künftig als Papeln<sup>658</sup> bezeichnet, wie Sand- oder Grießkörner. Im Querschliff zeigten sich die Papeln als in der ockerfarbenen Grundierung liegend. Einzelne prominente Exemplare waren so dick wie der Querschnitt eines Leinwandfadens, ca. 200 µm, die Mehrzahl deutlich kleiner (vgl. Skizze Abb.3\_5). Alle Lagen darüber haben sie in dünner Lage überwölbt und so die Papeln abgebildet.

Für die verschiedenen anstehenden Behandlungen wurden aus dem Fragment vier Abschnitte A - D geschnitten und diese zur Gewinnung der Testfelder weiter zerteilt. (Einzelheiten s. Anhang 7.2.1)

Die folgenden Abbildungen (Abb.3\_1 und 3\_2) zeigen das Fragment normal belassen in Aufsicht von vorne, links mit schwachem Streiflicht, rechts zusätzlich mit Lichtreflexen. Die Lichtreflexe zeigen die Papeln und beispielhaft Übermalung, hier liegt sie durch Reflexlicht gut erkennbar, in Fehlstellen (↓).

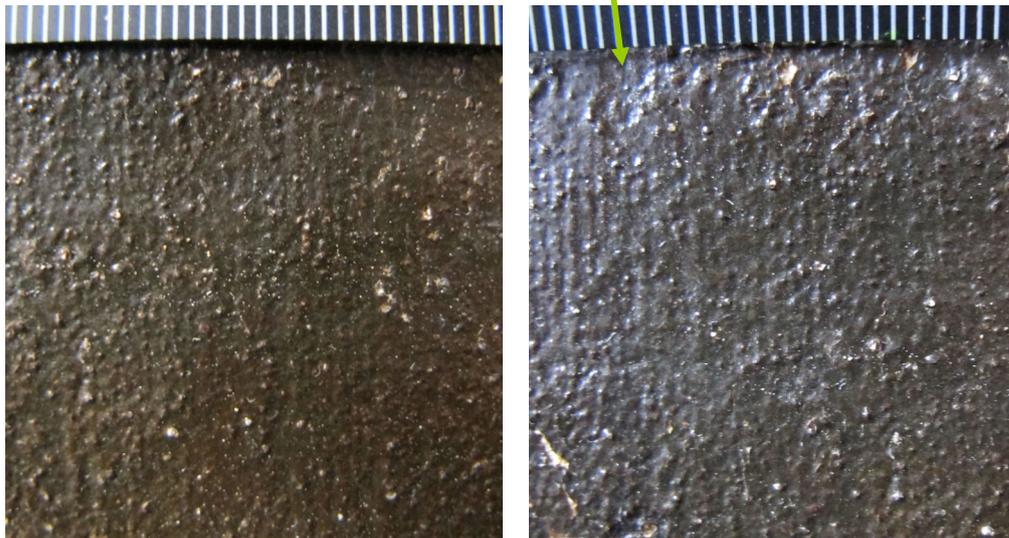


Abb. 3\_1 und 3\_2 Fragment in Aufsicht vor Behandlung, Fehlstelle übermalt (↓)

In Abb. 3\_1, 3\_2 und 3\_4 fotografierte Skalen geben Millimeter an.

<sup>658</sup> Der Begriff ist aus der Anatomie geläufig und betrifft kleine knötchenartige Verdickungen, die vollständig unter der Oberfläche liegen.

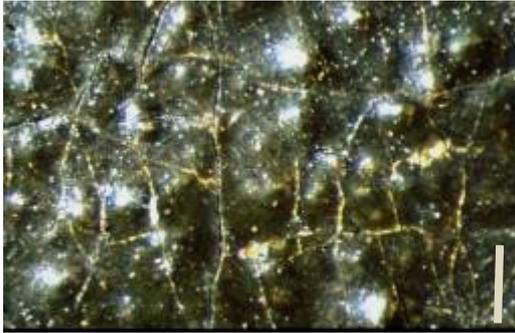


Abb. 3\_3 wie vor, Vergrößerung (Aufsicht)

Der Balken entspricht 1 mm, Glanz und Farbton variiert stark je nach Beleuchtung.



Abb.3\_4 Rückseite mit Nahtumschlag

Abbildungen (3\_3 und 3\_4) zeigen Nahaufnahmen, links die von Papeln durchsetzte Oberfläche, rechts die Rückseite mit Nahtumschlag und aufgetrennten Enden des Nähfadens. Die orangebräunlichen Flecken sind Färbungen von durchgedrungener Grundierung.

### 3.1.2.1 Zuordnung der Lagen

Der Aufbau des Fragmentes wird in Skizzen, Tabellen und Querschliffen vorgestellt.

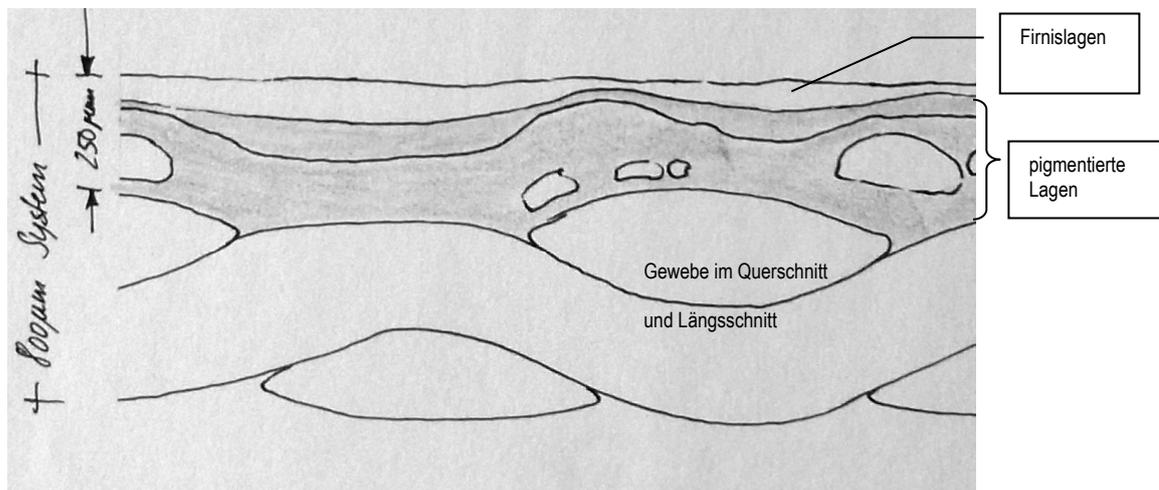


Abb. 3\_5 Skizze des Aufbaus

Die Skizze (Abb. 3\_5) gibt einen ersten Eindruck von den Größenordnungen: Die Schichtung aus Grundierung, Farb- und Firnislagen umfasst 250 µm Stärke. Erst bei eingehenden mikroskopischen Untersuchungen mehrerer Querschliffe von verschiedenen Testfeldern ließ sich die Abfolge von Farb- und Firnislagen in ihrer lokalen Unterschiedlichkeit erschließen.

Tabelle 3.1.2.1a Aufbau des Fragmentes			
Stärke der Lagen			Zuordnung
800 µm	250 µm	60 µm	Schmutz
			fünfter (Kunstharz?-)Firnisschicht, sehr dünn
			vierter Firnis
			dritter und sehr dicker Firnis
		60 µm	zweiter dicker Firnis / tlw. grün pigmentiert
		Schmutzlage, partiell	
	ca. 75- 130 µm	erste dicke Firnislage (transparente Partikel?)	
		P erste grüne Farblage (originale Farbe)	
		G Grundierung, ockerfarben	
	ca. 550 µm	T textiler Bildträger	

Tabelle (3.1.2.1a) verdeutlicht die Größenordnung der Schichten und differenziert die Abfolge der Lagen. Eine partiell vorhandene untere Schmutzlage verdeutlichte, dass eine Schicht aus ockerfarbener Grundierung, grüner Farbe und Firnis aus dem Rokoko stammt und für das Fragment als „original“ gewertet werden kann. Das Vorhandensein der Papeln variierte die Stärke erheblich, wobei die Papeln stets innerhalb der Grundierung lagen und die nachfolgenden originalen Lagen darüber ausgedünnt, aber immer geschlossen, also ohne Unterbrechung vorlagen.

Eine der oberen Firnislagen war durchgängig dick und diente mit diesem Merkmal zur Orientierung, nachfolgende Firnislagen können als jüngere Zutaten bewertet werden. Die Zwischenzone ließ sich erst bei fortgesetzter Untersuchung differenzieren.

Abb. 3\_6 und Tabelle 3.1.2.1b auf der folgenden Seite zeigen die maximal angetroffene Anzahl und Stärke der Lagen.

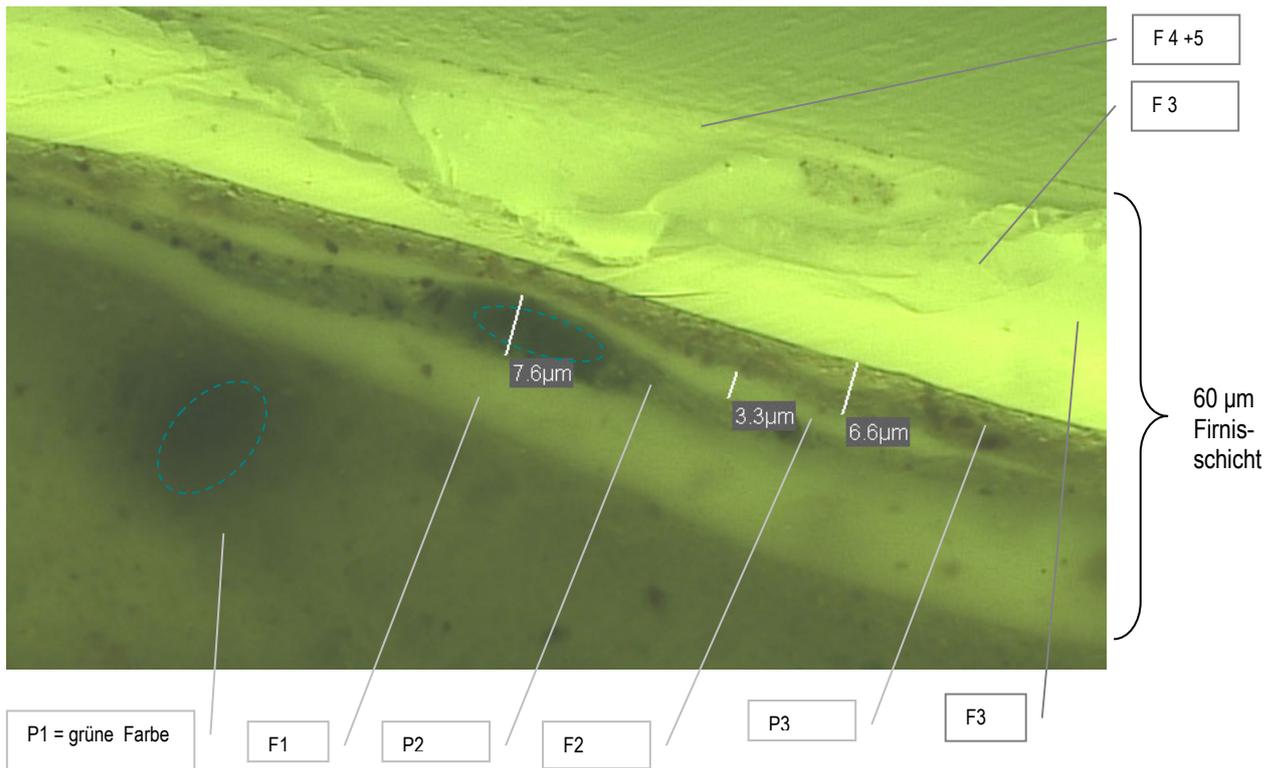


Abb. 3\_6 Aus Feld A9 ein Querschliff A9.3, UV-Fluoreszenz-Aufnahme

Tabelle 3.1.1.1b Firnis-schicht am Fragment (vgl. Abb. 3_6)		
Code	Stärke der Lage	Zuordnung
F5	nicht messbar	fünfter (Kunstharz?-)Firnis (sehr dünn)
F4	6,5 µm	vierter Firnis
F3	27,8 µm	dritter und sehr dicker Firnis
P3	6,6 µm	dritte grün-braune Lage (partiell ≈ Übermalung)
F2	3,3 µm	zweiter Firnis (nicht vollflächig)
P2	7,6 µm	zweite grüne Lage (nur an wenigen Stellen)
F1	18,7 µm	erste dicke Firnislage (transparente Partikel?)
P1		erste grüne Lage (originale Farbe)

Die Zwischenzone besteht aus alternierenden Lagen mit und ohne grünes Pigment. P1 und P2 enthalten blaugrüne unscharf konturierte Körper, offenbar akkumulierte Pigmentpartikel. In Abb. 3\_6 sind sie vage zu erkennen und mit (O) gekennzeichnet. P2 und F2 keilen am rechten Rand der Probe aus (werden verschwindend dünn). Eine dritte grüne Lage (P3) ist gleich stark wie P2, enthält aber ausschließlich feinkörniges Grün in grün-braunem Farbton. Der folgende Firnis (F3) ist ausgesprochen dick (ca. 30 µm), darüber folgen F4 und F5 sowie eine abschließende Schmutzlage.

Die Lagen P2 und F2 fehlen in den meisten Testfeldern, weshalb die Zugehörigkeit von P2 und F2 unsicher bleibt. Es kann sich um eine originale Lasur auf Zwischenfirnis handeln oder eine spätere teilflächige Überarbeitung.

P3 liegt in einigen Versuchsfeldern als kompakte Lage vor. Da das Gemälde, von dem die Randbereiche stammen, in Paris war und dort als Pflegemaßnahme Überarbeitungen am Rand dokumentiert sind, kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit P3/ F3 als lokale Konservierung werten. P3 wird künftig als Übermalung bezeichnet.

### 3.1.2.2 *Spektroskopisch erfasste Bestandteile*

Die Ergebnisse nach FTIR-Kartierung<sup>659</sup> waren: Die ockerfarbene Grundierung enthält Calcium, wahrscheinlich Kreide in Öl gebunden. Die Grundierung ist leimgebunden, reich an Silicium (Feldspat oder anhaftendes Schleifmittel?), nicht jedoch die großen weißen Körner in der Grundierung. Diese wertete man als wahrscheinliche Metallseifenagglomerate. Die Übermalung enthält Silicium- und Carbonatverbindungen; die oberen Firnisse enthalten Harz (F3, F4), der oberste wahrscheinlich Kunstharz (F5)<sup>660</sup>, in der Firnisschichtung wurden keine Metallseifen nachgewiesen. An den Proben wurde Kupfer bestätigt, Bleigehalt blieb fraglich. Demnach sind die blau-grünen Partikel in der originalen grünen Farbe Kupferverbindung, die weißen Körner in der Grundierung Metallseifenagglomerate nicht identifizierter Metallart. Die Papeln lagen vor den Experimenten vor.

## 3.2 **Kontrollierte Krepierung**

Den Begriff „Krepierung“ kannte Pettenkofer noch nicht. Er bezeichnete den Schaden in seinem Gutachten als „molekulare Trennung der Kohäsion“ im Firnis bzw. zwischen Firnis und Malschicht.<sup>661</sup> In Anlehnung an das Undurchsichtig werden von geborstenem Glas hat sich der Begriff „krepirt“ eingebürgert.<sup>662</sup> Da in diesen Versuchen deutlich eine Auftrennung von Lagen und Trübung durch eingetretene Luft in Mikrosprünge vorliegt, wird der Begriff Krepierung weiter hilfsweise verwendet.

Die kontrollierte Krepierung sollte in erster Linie den morphologischen Merkmalen entsprechen, die Pettenkofer und Radlkofer 1863 in Schleißheim angetroffen hatten, „förmlich wie Eiskrusten“. Erste wichtige morphologische Merkmale traten dabei auf; das Ergebnis wird mit Abbildungen belegt und bewertet.

In Entsprechung zu Pettenkofers Vorgehen hat die Verfasserin die Trübung mit Dampf von warmem Wasser und Abkühlen in mehrfachen Wechseln mit Trockenphasen in

---

<sup>659</sup> Daten der chemischen Untersuchung s. Anhang 7.2.

<sup>660</sup> Mündliche Mitteilung Inez van der Werf nach Untersuchung mit DTMS.

<sup>661</sup> PETTENKOFER 1870, S. 19.

<sup>662</sup> SCHMITT 1990 (1).

wärmeren Räumen erzeugt. Am Fragment galt das Ziel, eine natürliche Trübung zu simulieren. Entsprechend wurde kein Dampf von kochend heißem Wasser verwendet und beim Abkühlen eine für Frühlingsnächte typische kalte Temperatur. Ignatz Frey sen. hatte die Trübung mit Eisbildung verglichen. Pettenkofer beschrieb, dass beim Kriechen Luft in die Gemäldestruktur eindrang. Dies hat er als rein physikalisch-optische Veränderung eingeordnet. Drei Aspekte hob er hervor:<sup>663</sup>

- die besondere Anfälligkeit hygroskopischer Stoffe,
- dass Luft in Sprünge bzw. Poren eindringen konnte und
- getrübt Gemälde dadurch 100 Jahre alt wirkten.

Hygroskopisch meint nicht nur eine Affinität zu Wasser, sondern speziell die hygroskopisch induzierte Volumenänderung solcher Substanzen. Pore ist ein unspezifischer Begriff, der kleine, in der Regel rundliche Hohlräume beschreibt. Kriechung als geraffte Alterung aufzufassen ist eine interessante These – es stellt sich die Frage, ob bei Kriechung durch Angriff von Wasserdampf im Temperaturgefälle tatsächlich gleiche Zersetzungsprozesse in kürzerer Zeit eintreten wie bei natürlicher Alterung in jahreszeitlichen und Tag/Nacht-Zyklen oder ob andere Prozesse ablaufen, die noch nicht umfassend erkannt sind.

### 3.2.1 Vorgehen

Die dicke Firnissschichtung am Fragment ließ sich nicht hinreichend mit einigen Nass-Trocken-Wechseln eintrüben. Von dem 300 Jahre alten Fragment wurde Abschnitt A mit der Malschicht über aufsteigenden Wasserdampf aus einem Teekessel gehalten, in 50 cm Entfernung, sodass 30°C am Fragment nicht überschritten wurde, und das Fragment dann auf 8°C im Kühlschrank abgekühlt (Differenz von  $\Delta^{664}$  22°C); das 8°C kalte Fragment wurde anschließend in einem 20°C warmen Raum getrocknet. Dieser Zyklus wurde mehrfach wiederholt.

Nach dem 9. Zyklus erfolgte die Abkühlung bei -8°C im Frostfach (Differenz  $\Delta$  30°C). Wiederholungen folgten bis zum 12. Wechsel. Bewusst sind dabei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt gewählt worden, um eine Kondensation zu simulieren, also einen Niederschlag von Wassertropfen auf der Gemäldeoberfläche. Nach dem 10. Zyklus folgten wiederholte Aufenthalte im Frostfach bei -8°C für bis zu 2 Stunden und Lagerung an der Außenluft über Nacht, bei ca. 18°C. Die Frosttemperaturen während der 9. bis 12. Abkühlung hatten die Oberfläche der Firnisse nicht gleichmäßig getrübt, aber das vorhandene Sprungbild **keilförmig geweitet**.

---

<sup>663</sup> PETTENKOFER 1870, S. 32, 33 und PETTENKOFER 1888, S. 3.

<sup>664</sup> Großbuchstabe griech. Delta  $\Delta$  steht für Differenz im Betrag.

Nach fünf weiteren Zyklen war eine hinreichende Trübung erreicht, ein gleichförmiges feines Sprungbild war opak weiß geworden. Nur bei Abkühlung im Eisfach in inverser Lagerung konnte eine **horizontale Klüftung** der Firnisschichtung erzielt werden.

Pettenkofer hat mit Wasserdampf ausschließlich zeitgenössische Gemälde substanz krepieren lassen. Um die Morphologie der Trübungen an den Gemälden des 17. Jhs. zu simulieren, war es nötig, einen geringeren Unterschied der Wassertemperatur und einen größeren Unterschied in der Raumtemperatur als in Pettenkofers Versuch zu nutzen.

### 3.2.2 Ergebnis – Charakterisierung der erzielten Krepierung

Die erzielte Krepierung wird in Aufsicht und Querschliff vorgestellt und diskutiert.

#### 3.2.2.1 Aufsicht

Die benachbarten Abschnitte A und B zeigte eine etwas ungleichmäßige Krepierung (Abb.3\_7).

Abb. 3\_8 zeigt die verwendeten Abschnitte A und B dem Ausschneiden der Felder.

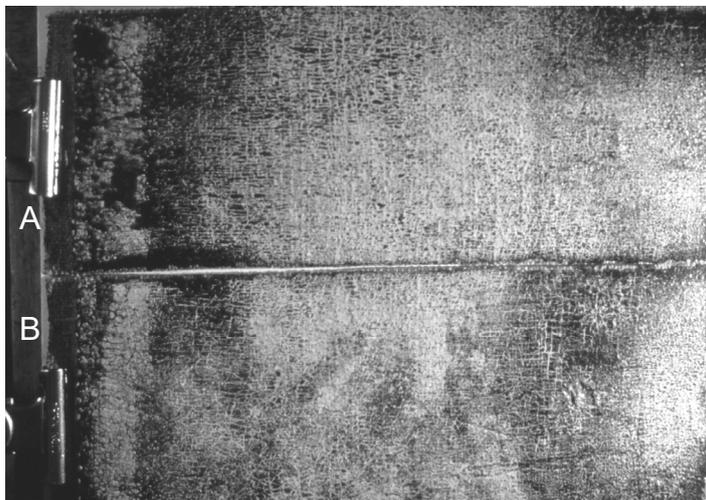


Abb. 3\_7 Abschnitte A und B in krepierem Zustand



Abb. 3\_8 nach Ausschnitt der Felder

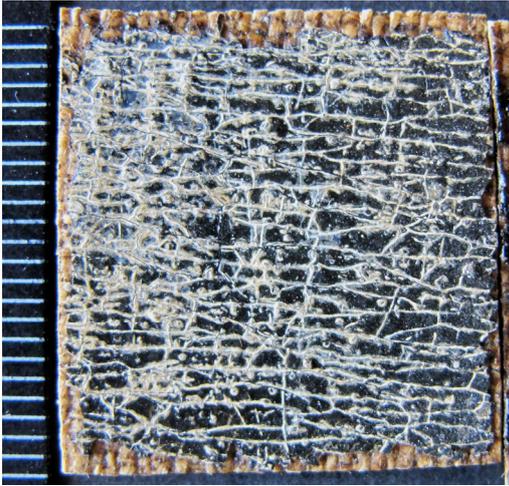


Abb. 3\_9 Feld A8 kontrolliert krepier  
mit Millimeterskala



Abb. 3\_10 Feld B24 kontrolliert krepier

Die Trübungen waren zwar unterschiedlich verteilt, gleichartig in beiden Abschnitten folgten sie den Sprüngen und zeigten partiell horizontal getrennte Lagen und Aufhellung der Papeln. Stellenweise erinnerte die künstliche Krepierung am Fragment an Eiskrusten, genau genommen an wieder überfrorene aufgetaute Lagen (Abb. 3\_11). Einige dieser Stellen zeigten gleichzeitig eine weiß-gelbliche Verfärbung, sie beruhte auf der Gilbung der Firnis-schichtung und erinnert an getrockneten Hautleim (Abb. 3\_12). Damit waren drei erforderliche historische Merkmale gegeben.

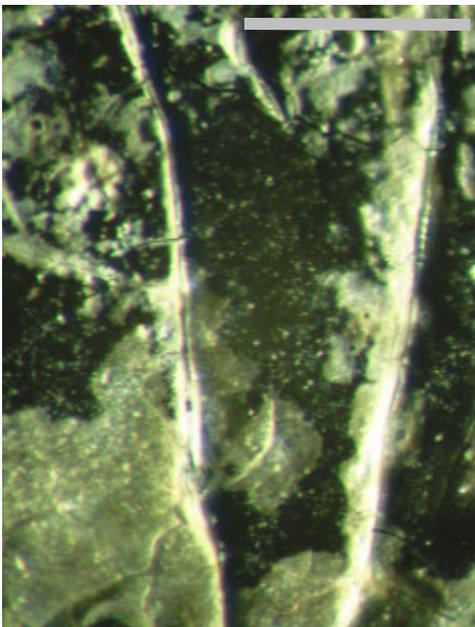


Abb. 3\_11 Balken entspricht 2 mm,

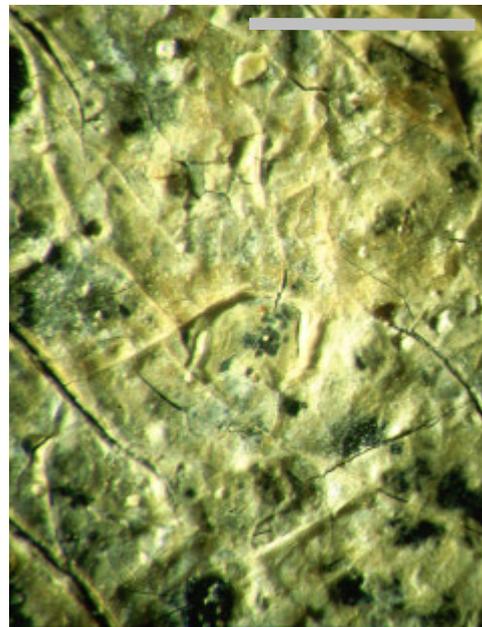


Abb. 3\_12 Balken entspricht 2 mm

Überraschenderweise entstanden bei dieser Krepierung nicht nur der erwünschte Transparenzverlust und Mikrosprünge, sondern auch wesentliche Veränderungen der Struktur. Daher werden diese Effekte ausführlich dargelegt und diskutiert. In Abb. 3\_12 zeigte der krepierete Firnis deutlich steile Grate an den Kanten der Sprünge,

in Abb. 3\_13 zeigten sich Sprünge zu v-förmig erweiterten Spalten geweitet.

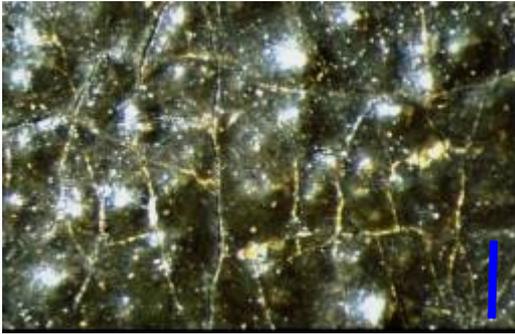


Abb. 3\_13 Abschnitt A vor Krepierung  
grüne Malschicht des Fragments vorher -  
Der Balken entspricht in beiden Abbildungen 1 mm.

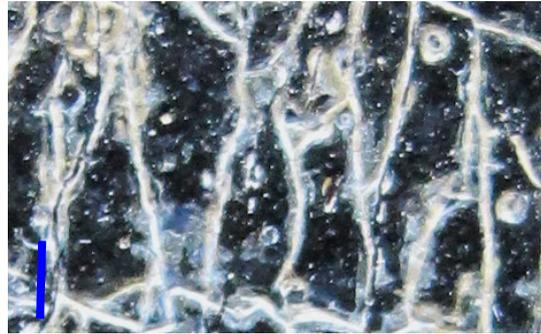


Abb. 3\_14 Abschnitt A nach Krepierung  
und in künstlich krepierem Zustand

An den tiefsten Sprüngen war der Firnis am stärksten weiß eingetrübt.

Als weiteres, sehr überraschendes Phänomen zeigte die Malschicht nun vielfach ovale oder kreisrunde Kraterlöcher.

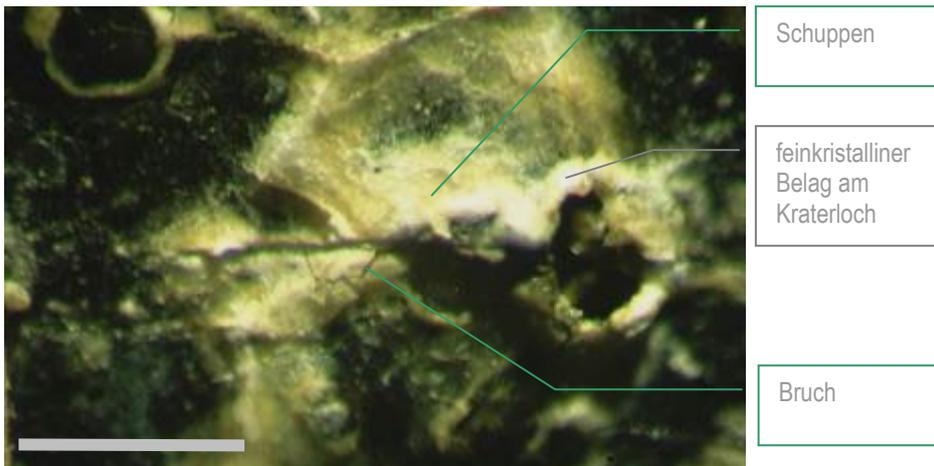


Abb. 3\_15 Abschnitt A präpariert, der Balken entspricht 2 mm



Abb. 3\_16  
Abschnitt A nach der Präparation  
(Fokus auf Kraterrand rechts,  
Balken entspricht 2 mm)

Abb.3\_16 zeigt deutlich schuppigen Belag (vgl. Radlkofer 1.1) und darunter feinkristallinen Belag – demnach fällt je nach Zusammensetzung und Lage der Firnissschicht die Gestalt der Krepierung anders aus. Zusätzlich gibt es zwei Kraterlöcher, links oben eines mit homogen weißem feinkristallinen Belag und rechts ein steil aufgestülpter geborstener Kraterrand, an dem teilweise ein Belag wie extrem feiner Pulverschnee aufliegt und bis unter die schuppige Auflage hinunterreicht. Der Vergleich mit Schnee wiederum entspricht den historischen Beschreibungen ‚ante‘ Pettenkofer (s.1.1). Auch wenn diese zusätzlichen Strukturänderungen noch nicht erklärt werden können, ist es wichtig, sie als Kennzeichen der Krepierung festzuhalten:

- erhöhte Schichtstärke der Firnislagen an vielen Sprungkanten
- steil aufgerichtete **Grate** an geradlinigen Sprungkanten
- häufig tiefe und v- förmig geweitete Spalten (**Keilspalten**) im Firnis
- **Kraterränder** mit fein kristallinen Säumen, **aufgestülpt** über der Oberfläche

### 3.2.2.2 Querschnitt

Abb. 3\_18 zeigt einen Querschliff vom Fragment Feld A8 in krepierem Zustand.

Die Firnissschichten wirken hier durchgängig opak weiß.

Die großen weißen Körner (○) in der Grundierung sind stark zersplittert, die Lagen darüber weitgehend intakt.

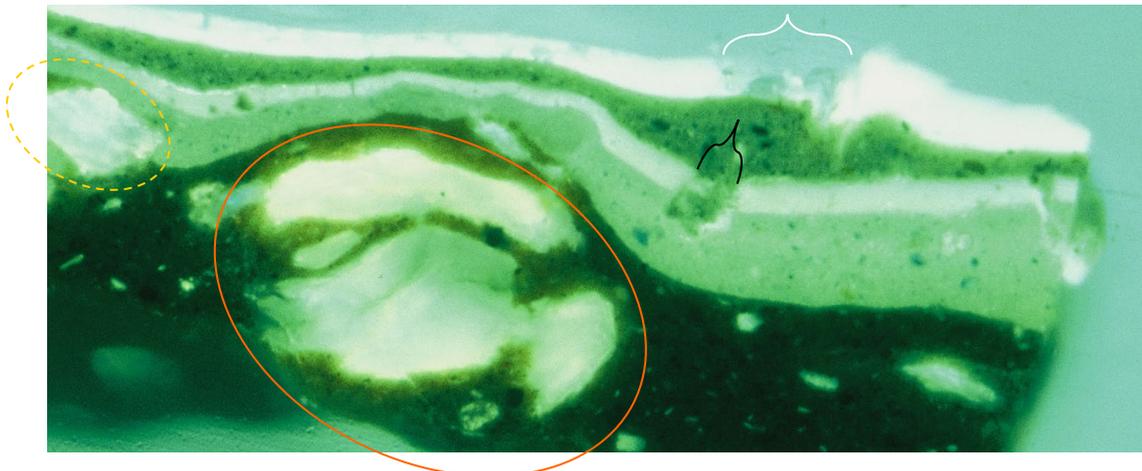


Abb. 3\_17 Querschliff von Feld A8 in krepierem Zustand (UV-Anregung)

In der rechten Hälfte der Abb. 3\_17 ist die obere 60 µm dicke Firnissschicht komplett herausgebrochen (Kraterloch ). Die Übermalung wirkt an dieser Stelle verdickt. Darunter ist eine tiefe schmale Fehlstelle in originaler Farbe und Firnis ist mit P2 oder P3 gefüllt . Am linken Rand der Abbildung liegt in der originalen Farblage ein kleiner eckiger Körper in der grünen Farbe, er fluoresziert gleißend hell und zeigt eine

gebänderte Struktur (○). Angenommen wird, dass solche kleinen gebänderten Strukturen aus der Farblage explodierten, sie werden künftig **Faszien** bezeichnet und so von den großen **Körnern** in der Grundierung unterschieden.

### 3.2.3 Diskussion der Veränderung durch kontrollierte Krepierung

Offenbar ruft Frostsprennung Klüftung bis an die Oberfläche hervor. Das erklärt noch nicht die Kraterlöcher in der Firnissschichtung. Für dieses Phänomen wird – im Vorgriff auf die Regeneriererergebnisse – ein Querschliff eines regenerierten Feldes A 9.3 (Abb. 3\_18) gezeigt, der ein kugeliges Agglomerat unter der Übermalung zeigt. Die Kugel liegt auf einer erhaltenen ersten Firnislage, die genau darunter einen winzigen spröden Bruch aufweist, also keine Deformation durch Migration aus der Grundierung. Solche kleinen unter der Übermalung liegende kleineren „Kugeln“ waren im Vorzustand in Aufsicht nicht augenfällig.

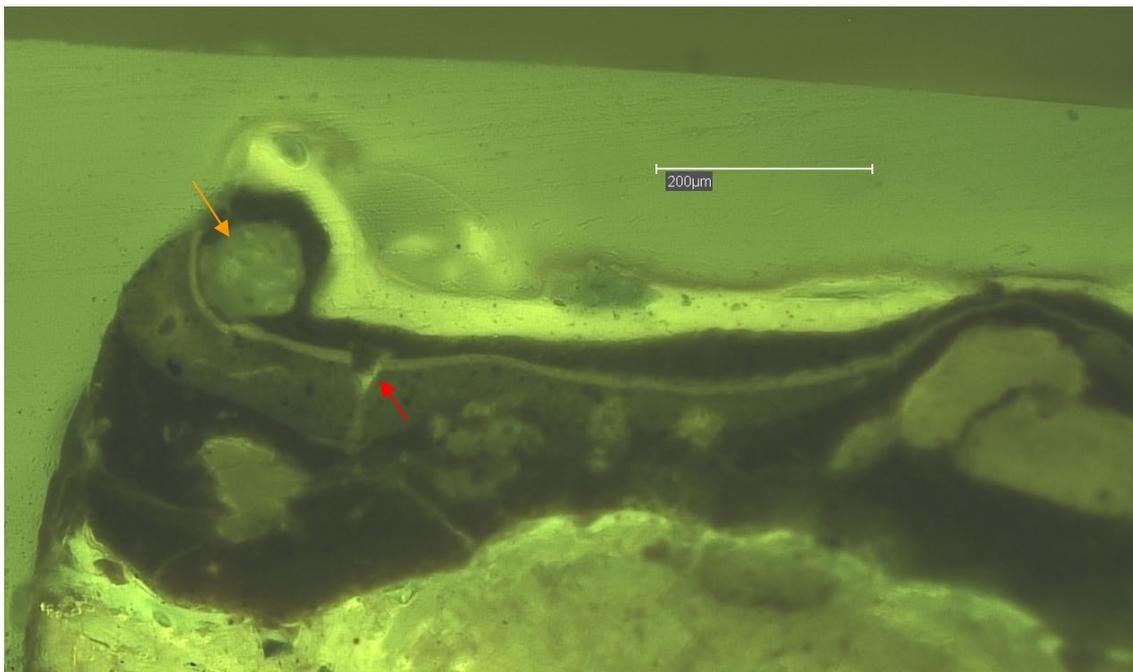


Abb. 3\_18 Querschliff von Feld A 9.3 (alternierend regeneriert mit Balsam1); UV-Anregung

Dieser Zustand ist nach der alternierenden Regenerierung aufgenommen, daher ist nicht sicher, ob sich die Kugel bei dieser Behandlung erst gebildet hat oder ob sie bereits vorlag und sich sehr viel früher bildete. Nach der Regenerierung deckt die Übermalung beides ab, Kugel (↓) und eine benachbarten Fehlstelle (↓).

Bei Frosttemperaturen sind Faszien herausgeschleudert und große weiße Körner (Metallseifenagglomerate?) in der Grundierung zersplittert worden. Unklar ist bisher, ob ausschließlich Faszien explodierten. Wenn dies der Fall ist, spricht es dafür, dass

die Faszien hygroskopisch sind (silikatische Zusammensetzung?) und daher ihr Volumen beim Wechsel von Feuchtigkeit/Temperatur extrem ändern.

Bei länger einwirkender UV-Strahlung über 20 Minuten hat die Autorin an Querschliffpräparaten die spontane Neubildung von geraden, diagonal geneigten Sprüngen mit eng parallel liegenden Wänden (künftig Kluft bezeichnet) durch Firnis- und Malschichtungen beobachtet. Dies bestätigt Beobachtungen von Michels.<sup>665</sup> Ein genau solcher Schaden dominiert in den natürlich gealterten Krepierungen. Michels wies bereits darauf hin, dass „die Bindungsenergien verschiedener C-Bindungen im Energiebereich liegen, der von UV-Strahlung hervorgerufen wird (367-460 kJ/Mol)“.<sup>666</sup> Gealterte Lagen, die ausreichend gegilbt sind, enthalten Chromophoren, die Strahlung der Frequenz 367-460 kJ/ Mol absorbieren. Sie reagieren chemisch und verlieren dabei Bindungen. Demnach ist Lichtenergie eine wichtige Ursache für das feinteilige Verspröden, das ebenfalls zu Trübung führt. Nach Herrschaft<sup>667</sup> dominieren in realen, „natürlichen“ Krepierungen Mikrospünge. Bei natürlicher Krepierung müssen somit Effekte von Licht **und** Wechseln von Feuchtigkeit/Temperatur als Ursache bedacht werden. Der übliche Ablauf der Jahreszeiten im Münchner Raum schließt Frosttemperaturen im Frühjahr ein. Man kann in Schleißheim über Nacht eine Art Frostsprengung in den Malschichtsprüngen annehmen. Hierbei übt die extreme Volumenänderung des gefrorenen Wassers enormen Druck auf die Umgebung aus. Temperaturabhängig unterliegt Wasser extrem unterschiedlichem, sogenanntem Partialdruck.<sup>668</sup>

„Bei 0°C bestehen die Wasser-Cluster durchschnittlich aus 450 Wassermolekülen, wobei ca. 25% des Wassers geordnet vorliegt. [...] Auch im Wasserdampf bestehen noch diese Molekülverbände, jedoch [...] kleiner und kurzlebiger [...]. Bei organischen Polymeren wechselwirken Wassermoleküle mit Amin-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Amid-, Ester- und Ethergruppen. Eine intensive Wechselwirkung besteht auch zu den meisten Metallen und Metalloxiden.“<sup>669</sup>

Zu bedenken bleibt, dass in den betroffenen Galerien über lange Zeiträume erhebliche Bauschäden bestanden, für Schleißheim, Kassel und Braunschweig ist dies belegt, die kriegsbedingten Auslagerungen und nicht verwendbare Heizungen bedeuteten anhaltenden Angriff von Kälte. An einem Gemälde von Vermeer sind

<sup>665</sup> MICHELS 1995, S. 75. Feine Risse im Dammar-Aufstrich nach 100 Stunden im Xenontester.

<sup>666</sup> MICHELS 1995, S. 45.

<sup>667</sup> HERRSCHAFT 2012.

<sup>668</sup> Bei 5°C sind es 8,6 mbar, bei 20°C sind es dreimal so viel (23,1 mbar), bei 40°C ist er noch einmal um das Doppelte gestiegen (73,8 mbar), bei 100°C, also im heißen Wasserdampf, beträgt er ein Vielfaches (1000 mbar); zitiert nach MICHELS 1995, S. 72.

<sup>669</sup> WÜLFERT 1993a, DICKERSON/GRAY/HAIGHT 1978, sowie KLOPFER 1974 zitiert nach MICHELS 1995, S. 51.

Einschlüsse als Faszien identifiziert worden, ein Zusammenhang mit der Auslagerung in einem Salzbergwerk wurde erwähnt, der Einfluss von Kälte nicht angesprochen.<sup>670</sup>

Die kontrollierten Krepierungen am Fragment sind bewusst ohne Nähe zur heißen Wasserdampfquelle, mit Minusgraden und Kondensation erzeugt worden. Die ungewöhnlich dicken Firnisschichtungen reagierten auch mit laminarer Schichtentrennung. Im Schadenskatalog wird dieses Merkmal an künstlicher und natürlicher Krepierung in mehreren Vergrößerungsstufen verglichen (s. Bd.2, 5.3.3.1). An gealterter natürlicher Krepierung scheint der feinteilige Belag („Schnee“) abgefallen, eine feinteilige schotterartige Versprödung hinterlassend. An vielen Bereichen des Fragmentes krepierete nur etwa die halbe Stärke der oberen Firnisschichtung, insgesamt eine relativ geringe Stärke von etwa 30 µm getrübten Firnisschichtungen – wie es auch Groen<sup>671</sup> fand, jedoch in ihrem Nachvollzug von Lösemittelextraktionen. Bei gleichzeitiger identischer Krepierung trübten manche Partien des Fragmentes rascher als andere ein.<sup>672</sup> Bei der Auswahl der Felder wurde auf Gleichartigkeit auch in dieser Hinsicht geachtet.

Große Körner (Metallseifen-Agglomerate?) in der Grundierung, Kupferbestandteile in der grünen Farbe P1, P2, kleine kugelige Agglomerate unter der Übermalung und Faszien in der Übermalung sind Kennzeichen des Versuchsmaterials. Die historisch belegten Merkmale einer resistenten Trübung konnten hinreichend erfolgreich erzeugt werden. Als Ergebnis wird hier festgehalten, dass bei der künstlichen Krepierung von natürlich gealterter Gemäldestruktur bereits eine komplexe Schädigung eintrat, mehrere Deformationen in Firnis- und Farbschichtung entstanden und wesentliche Vorschäden sind. Luftblasen, scharfkantige Grate und V-förmig geweitete, keilartige Spalten erkennt man auch in regenerierten Gemälden. Die vorläufige Hypothese ist, dass dies relativ stabile Merkmale einer Krepierung sind, die bei der Regenerierung erhalten bleiben können.

### **3.3 Aufteilung, Behandlung und Verwendung der Probenkörper**

Das Fragment wurde mit Gewebe und belassenen Firnislagen in vier gleichartige Abschnitte von je 6 x 12 cm Fläche zerschnitten (aufgeteilt als A bis D), die Abschnitte C und D blieben im Vorzustand, die Abschnitte A und B wurden künstlich krepieret. Es

---

<sup>670</sup> vgl. OBERTHALER/HAAG/PÉNOT 2010.

<sup>671</sup> GROEN 1988.

<sup>672</sup> Gemäldefragment von Herrschaft lief nach 1 x 20 Sek. über Wasserdampf bereits weiß an, nach Kudrjawzews Bericht über den Rohrbruch in der Tretjakow-Galerie sind die Bilder dort rasch krepieret. Vgl. HERRSCHAFT 2012, S. 40.

gibt folglich zwei Feldarten, die belassene Feldart (D-Felder) wird künftig als „normal“, die kontrolliert kreierte Feldart (A- und B-Felder) als „kreiert“ bezeichnet.

Alle vier Abschnitte wurden in Felder zerschnitten, dabei ist ein Feld ein Probekörper. Bei der systematischen schrittweisen Verwendung wurden jeweils einige Felder als Referenzmaterial zurückgehalten.

#### Kartierung der Felder und Codierung

Die Herkunft des einzelnen Testfeldes aus Abschnitt A und B war zur Lokalisierung der Position der Übermalung hilfreich. Da beide Abschnitte gleichartig kreierte waren, wird der Buchstabe im Text zur Vereinfachung weggelassen. Bis auf ein normal belassenes Feld 01 sind alle Felder für Serie 1 kreierte worden, Felder 8 und 24 blieben zur Nachprüfbarkeit dieses Zustandes nach der Kreierung unbehandelt.

Die Behandlungen sind in Tabelle 3.2.4a abzulesen.

Feld-Nr.	Regeneriersubstanzen: Weingeist zu 90% mit Angabe der Dauer der Einwirkung sowie Balsam 1 und Balsam 2*		
A01	normal belassen		
A8	kreiert belassen		
B24			
A00	2-n-Propanol (30 Min.)		
A10	Weingeist 90% (60 Min.)		
A7	Weingeist 90% (3 Min.)		
A1	./.	Balsam 1 (2x) - anterior	+ Weingeist 90% (15 Min.)
A3	./.	Balsam 1 (2x) - anterior	+ Weingeist 90% (15 Min.)
A5	./.	Balsam 1 (2x) - anterior	+ Weingeist 90% (3 Min.)
B15	./.	Balsam 1 (2x) - anterior	+ Weingeist 90% (15 Min.)
B17	./.	Balsam 1 (2x) - anterior	+ Weingeist 90% (15 Min.)
B19	./.	Balsam 1 (2x) - anterior	+ Weingeist 90% (15 Min.)
B21	./.	Balsam 1 (2x) - anterior	+ Weingeist 90% (15 Min.)
A9	Weingeist 90% (30 Min.)	Balsam 1 (2x)	+ Weingeist 90% (3 Min.) – alternierend
A11	Weingeist 90% (30 Min.)	Balsam 1 (2x)	+ Weingeist 90% (3 Min.) – alternierend
A13	Weingeist 90% (30 Min.)	Balsam 1 (2x)	+ Weingeist 90% (3 Min.) – alternierend
A2	./.	+ Balsam 2 - anterior	+ Weingeist 90% (26 Min.)
A4	./.	+ Balsam 2 - anterior	+ Weingeist 90% (26 Min.)
A6	./.	+ Balsam 2 - anterior	+ Weingeist 90% (26 Min.)
B16	./.	+ Balsam 2 - anterior	+ Weingeist 90% (26 Min.)
B18	./.	+ Balsam 2 - anterior	+ Weingeist 90% (26 Min..)
B20	./.	+ Balsam 2 - anterior	+ Weingeist 90% (26 Min.)
A12	Weingeist 90% (30 Min.)	+ Balsam 2	+ Weingeist 90% (26 Min.)- alternierend
B14	Weingeist 90% (30 Min.)	+ Balsam 2	+ Weingeist 90% (26 Min.) - alternierend

Legende: \*Balsam 1 ist der Code für „Bizarri-Balsam“ (Typ A), Balsam 2 ist der Code für „Schachinger-Balsam“ (Typ B)

Zwei Felder dienten bei der Ermittlung der Dauer und dem Vergleich der Alkoholarten: Feld 00 erhielt 2-n-Propanol und Feld 10 90%igen Ethanol. Weitere Einzelheiten werden später erläutert.

Die Lage der Felder in den Abschnitten A und B zeigt die folgende Tabelle 3.2.4b.

↓ Nahtumschlag

A				A1	A2	A3		A00
		A8	A4	A5	A6	A7*		
			A9	A10	A11	A12	A13	
B			B14	B15	B16			
			B17	B18	B19			B24*
				B20	B21	B22		

}

Abschnitt A

}

Abschnitt B

Tabelle 3.3b Kartierung der Felder in den kreierte Abschnitten A und B

Der grüne Pinseltupfer gibt schematisch die Position der Übermalung P 3 wieder, gelbe Felder erhielten Balsam 1, orange Felder Balsam 2, graue Felder dienen den im Text genannten Zwecken. Feld B24\* wurde exemplarisch mit FTIR untersucht.

### Deckel zum Bedampfen

Als Boden des flachen Deckels diente eine entspiegelte Glasscheibe.<sup>673</sup> Die Seiten des Deckels waren 25 mm hoch und bestanden aus Zellulose-Leichtkarton (3 mm) aus dem Grafikbedarf. An den Außenflächen der Seiten isolierten Klebstreifen mit Aluband dampfdicht.<sup>674</sup> Damit die Sicht unbehindert blieb, dienten an den Innenseiten angeklebte Moltonstreifen als Reservoir für Alkohol<sup>675</sup>. Zur Reduzierung störender Lichtreflexe bei den Aufnahmen ist ein schwarzes Moltongewebe verwendet worden. Das umschlossene Raumvolumen betrug 10 x 15 x 2,5 cm, also 45 cm<sup>3</sup>.

### Dokumentation

Beobachtung und Protokoll dieser Regenerierung erfolgten kontinuierlich. Die optischen Veränderungen während der Bedampfung wurden schrittweise fotodokumentiert unter Normallicht (VIS). Die Querschnitte wurden jeweils mit normalem Licht (VIS) und bei ultravioletter Strahlung (UV) fotografiert, einen besonderen Vorteil bot die gleichzeitige Nutzung beider Strahlenquellen.<sup>676</sup>

<sup>673</sup> „Mirogard Magic“ der Fa. Schott.

<sup>674</sup> Klebestreifen, Fa. TESA.

<sup>675</sup> Ein dickes Baumwollgewebe aus dem Textilhandel, Klebstoff Ponal, Fa. Henkel.

<sup>676</sup> Idee Hans Brammer, Kassel.

### 3.4 Ermittlung geeigneter Parameter – Bedampfung mit 2-n-Propanol und Weingeist (90% Ethanol)

60 µm starke Firnissschichtungen sind selten erhalten. Die berufspraktische Erfahrung der Verfasserin beschränkte sich auf die Bedampfung mit 2-n-Propanol an dünnen Firnislagen, die längstens nach 3 Min.. transparent wurden. Um das Verhalten bei Regenerierung am Fragment grundlegend kennenzulernen und parallel an eigenen Erfahrungen abzugleichen, erfolgte ein Vorversuch an zwei Feldern:

- am kreperten Feld A00 erfolgte die Bedampfung mit 2-n-Propanol
- am kreperten Feld A10 erfolgte die Bedampfung mit Weingeist (90%).

#### 3.4.1 Vorgehen

Etwa 1 ml Alkohol ist je Bedampfungszyklus mit Injektionsspritzen gleichmäßig auf die Moltonstreifen verteilt worden. Die Felder lagen auf einer entspiegelten Glasplatte, unter der ein schwarzes Papier lag. Der Kasten wurde bei Zimmertemperatur über die Proben gestülpt und wie in der Praxis üblich bis zur Durchsichtigkeit der Firnissschicht belassen. Zwischen den beiden Zyklen wurden die Moltonstreifen trocken geföhnt und konnten über Nacht ausdunsten.

#### 3.4.2 Ergebnisse

Die Effekte der beiden Lösemittel werden getrennt vorgestellt.

##### 3.4.2.1 *Verlauf der Bedampfung mit 2-n-Propanol*

Der erste Effekt trat sofort ein, der Glanz nahm zu, die Risse schmälerten sich. So weit entsprach der Prozess der Erwartung. Die weitere Entwicklung entsprach nicht mehr der gewohnten Seherfahrung. Am Fragment formten sich an der Oberfläche Tropfen.<sup>677</sup> Eine weiße Trübung färbte sich nach drei Minuten gelb, schmälerte sich nach acht Minuten und war nach 13 Minuten noch nicht vollständig verschwunden. Nach 15 Minuten fing die Firnissschichtung an, entlang den Sprungkanten flüssig zu werden. Nach 25 Min.. kondensierte 2-n-Propanol an der waagrechten Glasdecke des Kastens, tropfte aber nicht ab. Die restlose Regenerierung trat erst nach 30 Min.. ein. Gleichzeitig bildete sich ein Tropfen gelösten Firnisses an der Oberfläche und breitete sich wie ein Pilzhut schirmartig auf ihr aus.

---

<sup>677</sup> Krämer zeigte eine hervorragende Abbildung eines solchen frühen Stadiums einer Alkoholbedampfung. KRÄMER 2009, S. 29, 30.

Effekt unter 2-n-Propanol:

- Der Prozess dauerte überraschend lang (30 Minuten)
- Es bildete sich auf der Oberfläche ein Tropfen, flüssige Substanz stieg auf und konnte sich schirmartig, wie ein Pilzhut, ausbreiten.

#### 3.4.2.2 Verlauf der Bedampfung mit Weingeist (90%igem Ethanol)

Feld A10 wurde während der Bedampfung fotodokumentiert, exemplarisch werden Stadien gezeigt (Abb. 3\_19, 3\_20). Erste Effekte traten auch hier schon nach kurzer Zeit auf. Nach 3 Min.. zeigte sich der Beginn der Lösung durch erste Lichtreflexe in den Sprüngen an. Nach 7 Min. traten erste **Luftblasen** auf.

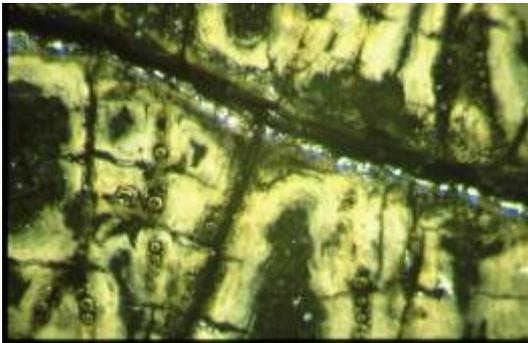


Abb.3\_19

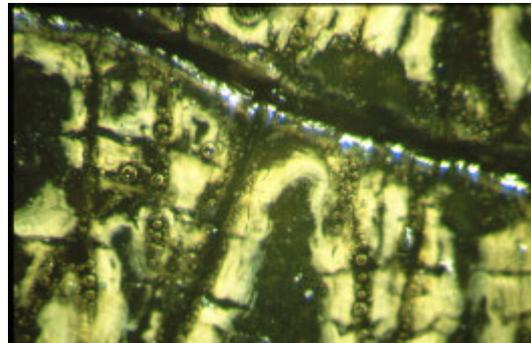
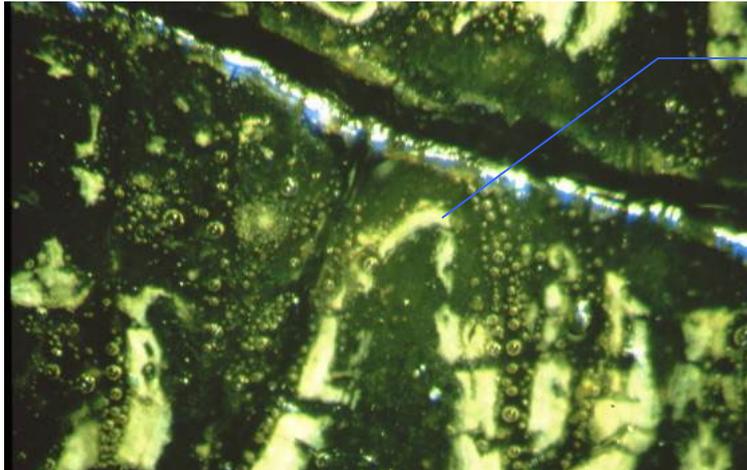


Abb.3\_20

Testfeld A10 – nach 17 und 20 Minuten unwesentlich verändert

Bei zunehmender Dauer klärten sich zunächst die Sprünge, die krepierete lufthaltige Zone wurde vor allem von den Sprungkanten aus angefüllt, die transparente Lösungsfront wanderte dann entlang der horizontalen Schichtentrennung in Richtung Zentrum der Firnis-/Malschichtscholle (intersektionale Ausbreitung). Nach 33 Min.. waren die meisten Trübungen beseitigt, auch hier kondensierten Alkoholtropfen am Glasdeckel. Nach 37 Min.. wirkten die Kanten der Firnisssprünge noch scharf abgegrenzt, danach quollen sie zusammen. Nach 38 Min.. bildeten sich rasch viele kleine Luftblasen, die kontinuierlich in gleichförmigen Spuren zur Oberfläche aufstiegen. Die Luft wurde aus den Mikrorissen vertrieben. Ab einer gewissen Feinheit des getrübbten restlichen Schwemmsaums vollzog sich der Prozess immer langsamer. Ein Charakteristikum des trüben Schwemmsaums ist, dass er von der Schollenkante her mit fortschreitender Regenerierung immer schmaler wird. In Abb. 3\_23 hält er einen Abstand zu den Schollenkanten, die Breite des Abstands ist proportional zur Größe des begleitenden Sprungs. Der markierte Saum war von drei Seiten erreichbar, ist daher schmal und der Abstand zur Kante groß.



Schwemmsaum

Abb. 3\_21  
Luft eingeschlossen als  
Reihung von Luftblasen  
und randbegleitender  
trüber Schwemmsaum

Nach 45 Minuten war der Firnis so weit verflüssigt, dass er eine Fehlstelle ausfüllen konnte. Letzte Trübungen verschwanden zwischen der 50. und der 60. Min.ute, der Kasten wurde abgenommen. Die vollständig verflüssigte glänzende Oberfläche wandelte sich in der anschließenden Trocknungsphase rasch in eine seidenmatte Oberfläche und erzeugte im Vergleich zum Zustand vor der Regenerierung eine überzeugende Farbsättigung und Transparenz. Der rasch trocknende Harzfilm an der Oberfläche schloss Luftblasen ein. Alterssprünge in der Farbschicht zeigten sich noch, jene im Firnis waren unsichtbar.

Unter 90%igem Weingeist traten folgende Effekte ein:

- das restlose Regenerieren mit 90%igem Weingeist dauerte eine ganze Stunde, somit doppelt so lange wie mit 2-n-Propanol.
- Feinporige lufthaltige Schwemmsäume wurden nur sehr langsam regeneriert. Sie lagen von den bereits verflüssigten Sprungkanten entfernt im Innern der Schollen und begleiten die Schollenkanten in Distanz proportional zur Sprungtiefe.
- Nach 7 Minuten zeigten sich zunehmend Luftblasen. Sie stiegen erst spät auf, zusammen mit der langsamen Regenerieren / dem Verschwinden der trüben Schwemmsäume.

### 3.4.3 Auswertung der Bedampfung mit beiden Alkoholarten

Die unterschiedliche Dauer an diesen einzeln bedampften Feldern ergab sich aus dem Erreichen der Transparenz. Die unterschiedlichen Effekte warfen Fragen auf, welche Rolle die Alkoholarten, die Schichtstärke der Firnisschichtung und der 10%ige Wasseranteil im Weingeist spielten und warum die Luftblasen nur unter 90%igem Weingeist auftraten. Kondensation trat bei beiden Alkoholarten auf, der schirmartige Pilzhut aus Flüssigkeit nur bei 2-n-Propanol.

Zur Erläuterung des Regenerierprozesses war es hilfreich, die Seminararbeit von Petra Demuth hinzuzuziehen, die mit anderer Zielsetzung eigene Versuchsreihen über Regenerierung unternommen hatte.<sup>678</sup> Demuth exzerpierte die wenigen Studien über das Verdunstungsverhalten von Lösemitteln in Naturharzfilmen von Lorenz, Horie, Masschelein-Kleiner und Feller.<sup>679</sup> Demnach verdunstet in der ersten Phase (Ablüften) der Großteil des Lösemittels. Die zweite Phase, also die Diffusion des restlichen Lösemittels (Permeation) durch den trocknenden Harzfilm, dauert erheblich länger. Diese Gesetzmäßigkeit beobachtete auch Herrschaft in ihren Experimenten und fand sie in der Fachliteratur bestätigt.<sup>680</sup> Nach lacktechnischer Praxis sorgt eine lange Retention für eine gute Filmbildung.<sup>681</sup> Pettenkofer könnte, mit dem Ziel einer guten (und stabilen) Filmbildung, bewusst Weingeist zu 80% als ein langsamer wirkendes Lösemittel eingesetzt haben. Der niedrigere Preis war bei den extrem großen Mengen flüssigen Alkohols, die 1865 benötigt wurden, ein starkes Argument.

Zur vollkommenen Lösung der Harzmoleküle muss sich das Lösemittel nahezu molekular verteilen.<sup>682</sup> Hierzu sind ausreichend hoher Dampfdruck und die passende Lösekraft erforderlich. Die Molekülgröße und -struktur der Lösemittel beeinflussen grundlegend die Geschwindigkeit der Diffusion, kleine Moleküle diffundieren schneller.<sup>683</sup> Ethanol hat in der homologen Reihe der Alkohole die kürzeste Kohlenwasserstoffkette. Trotz seines größeren Moleküls regenerierte 2-n-Propanol schneller als das azeotrope Gemisch aus kleinen Molekülen. Hier entsprach der Verlauf am Fragment nicht dem theoretischen Modell. Der Dampfdruck von Ethanol ist höher als der von 2-n-Propanol, der von Wasser sehr viel niedriger.<sup>684</sup> Im azeotropen Gemisch (96% Wassergehalt) liegt der Siedepunkt geringfügig höher (78,2°C statt 78°C)<sup>685</sup>, der Dampfdruck jedoch höher und damit wird der Unterschied zum 2-Propanol noch gesteigert. Der 10%ige Wasseranteil verstärkt die Polarität des Gemisches im Vergleich zu reinem Ethanol und 2-Propanol. Nach Einfluss der Feuchtigkeit beim Kriechen war anzunehmen, dass das Fragment polarer wurde und daher Weingeist ein affineres Lösemittel als 2-n-Propanol sei. Nachdem 2-n-Propanol schneller wirkte und vor dem Erreichen der Klarheit ein punktuell Hochpressen von

---

<sup>678</sup> DEMUTH 2000.

<sup>679</sup> LORENZ 1998, S. 46; HORIE 1995, S. 70; MASSCHELEIN-KLEINER 1986, S. 136; FELLER 1958, S. 168 und 1985, S. 137, sämtlich zitiert nach Demuth 2000, S. 153.

<sup>680</sup> Regalrez-Filme waren auch nach sechs Monaten noch nicht trocken. HERRSCHAFT 2012. OPEÑA/JÄGERS 2010 S. 69-71.

<sup>681</sup> DEMUTH 2000, S. 78.

<sup>682</sup> LORENZ 1998, S. 69.

<sup>683</sup> HANSEN 1968, S. 42 zitiert nach REBBER 1997, S. 33.

<sup>684</sup> Ethanol 58 hPa; 2-n-Propanol 42,6 hPa, Wasser 23,4 hPa, GESTIS Datenbank <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll>, abgerufen am 15.11.2018.

<sup>685</sup> Ethanol allein 78,4°C, Wasser 100°C, das Azeotrop ca. 96: 5%Gew. = 78,2°C und 101,3 kPa. Nach D. Stoye, Ullmanns Enzyklopädie 1993a, Vol. A24, S. 470.

Flüssigkeit an die Oberfläche (schirmartiger Pilzhut) erzeugt, stellt sich die Frage, ob eine unpolare Lage in der Firnissschichtung den Weingeist behinderte und in 2-n-Propanol gut gelöst diese Protrusion erzeugt hat. In ihrer Versuchsreihe verglich Demuth Dämpfe von Ethanol, 2-n-Propanol und tert-Butanol in Dammar- und Mastixpulverbeschichtungen unterschiedlicher Dicke.

„Obwohl die getesteten Alkohole zu den schnell flüchtigen Lösungsmitteln zählen, weisen sie eine deutliche Lösungsmittelretention in den Harzbeschichtungen auf.“<sup>686</sup>

Nach Horie kann mit einem guten Löser ein stabileres Ergebnis erzielt werden.<sup>687</sup> Gute Löslichkeit geht ebenfalls proportional einher mit verlängerter Retention.<sup>688</sup> In den Versuchen von Demuth und von der Verfasserin scheint die verlängerte Retention auf der schnellen Filmbildung an der Oberfläche zu beruhen. An Polymerfilmen wurde beobachtet, dass lang retendierte Lösemittel den Film erst in weitgehend erhärtetem Zustand verlassen und deswegen in solchen Filmen von Anfang an Poren und Hohlräume zurückbleiben.<sup>689</sup> Horie bestätigte, dass ein so später und langsamer Volumenverlust die Filmeigenschaften stören kann,<sup>690</sup> möglicherweise ist ein solcher Film anfälliger für erneute Krepierungen.

Eine weitere Ursache für lange Retention und Blasen kann die Dicke der versprödeten Schicht sein. Demuth beobachtete, dass dicke, aus Harzmehl erzeugte Dammarbeschichtungen unter einem Ethanol-Isooctan-Gemisch noch zwei Wochen lang weich und klebrig blieben und sich zahlreiche Blasen bildeten. Sie scheinen sich in beiden Experimenten der Verfasserin und von Demuth aus luftgefülltem Harz-Schotter zu rekrutieren. Demuth beobachtete weiter, dass der Gasdruck in den Luftblasen die Firnisoberfläche aufblähte.<sup>691</sup> Eingeschlossene solitäre Luftblasen sind Merkmale, die deutlich auf eine Regenerierung hinweisen können (s. Kap.5, Bsp. 5.3.2.1). Verformte Oberflächen/Schollenkanten sind schon als Effekt der Krepierung vermerkt worden, bei der Regenerierung gewinnen sie offenbar weiter an Volumen und wirken aufgebläht.

Punktuelle Hervorquellungen sind eines der charakteristischen Regenerier-Phänomene und werden im Schadenskatalog vorgestellt (s. Kap. 5, Pilz, Bsp. 5.1.3). Somit sind die Entstehungsbedingungen für dieses Phänomen bereits geklärt: Ein

---

<sup>686</sup> DEMUTH 2000, S. 154.

<sup>687</sup> HORIE 1995, S. 46; er führt nicht die Retention, sondern eine gute Löslichkeit als Ursache für feste, stabile Filme an.

<sup>688</sup> LORENZ 1998, S. 45, 46; BENNETT 1963, S. 40, 41; STOYE 1993, S. 293, 294 zitiert nach DEMUTH 2000, S. 154.

<sup>689</sup> BENNETT 1963, S. 42 zitiert nach DEMUTH 2000, S. 157.

<sup>690</sup> HORIE 1995, S. 70.

<sup>691</sup> DEMUTH 2000, S. 78, Abb. 41, 42.

Hochpressen von flüssigem Firnis über die Oberfläche muss in dieser letzten Phase vor Erreichen der Klarheit eingetreten sein und setzt einen guten Löser sowie Poren bzw. Gänge in der Firnisschicht voraus.

Interessant bleibt das Phänomen der trüben Schwemmsäume. Sie können als Rest einer Krepierung erhalten bleiben. Schwemmsäume von verflüssigter Farbe sind eines der charakteristischen Regenerier-Phänomene, zählen zu den komplexen Schadensbildern und werden im Schadenskatalog vorgestellt (s. Kap.5, Bsp. 5.2.7.2).

Energetisch wird der Regenerierungsprozess vom Druckgefälle zwischen dem Alkohol in der Gasphase und dem Alkohol in der Gemäldestruktur bestimmt. Beim langen Verbleib der schmalen trüben Schwemmsäume war das Druckgefälle offensichtlich schon sehr niedrig. Wird die Einwirkung von Alkoholdampf vorzeitig beendet, kann die lufthaltige Zone offenbar als randbegleitender feinporiger Schwemmsaum erhalten bleiben.

### **3.5 Serie 1 – Optische Veränderungen während der Behandlung**

Die Behandlungen in Serie 1 dienten in erster Line dem Kennenlernen der optischen Veränderungen und dann den Referenz- und Analysezwecken. Die Ergebnisse werden in Aufsichten und Querschliffen dargestellt.

#### **3.5.1 Vorgehen und Feldarten**

Bei Serie 1 wurde mit 90%igem Weingeist und mit den beiden, im vorigen Kapitel vorgestellten, Copaivabalsamen aus dem Handel gearbeitet:

- der zu 75% reine Balsam 1 war streichbar, sirupartig und gelb wie Honig.
- der zu 100% reine Balsam 2 war nicht streichbar, hochviskos und dunkelbraun.

Es galt prinzipiell zu prüfen, ob ein wechselndes Einwirken von Bedampfung und Copaivabalsam unterschiedliche Effekte augenfällig sichtbar machen kann und eine Pigmentmigration provoziert.

Daher wurden an den Feldern aus den gleichartig kreperten Abschnitten A und B drei Varianten simuliert:

- Bedampfung mit Weingeist ausschließlich
- Balsam 1 oder Balsam 2 anterior
- alternierende Behandlung mit Weingeist vor u. nach Auftrag von Balsam 1 oder Balsam 2

Zur Kontrolle verblieben, wie erwähnt, folgende Felder:

- 7 (Bedampfung mit Weingeist 90%) 3 Min.
- 8 und 24 (krepirt belassen)
- 22 (Balsam 2 ausschließlich)

### **3.5.2 Behandlung der Felder und Dauer der Einwirkung**

Wie erwähnt führte die hohe Konsistenz zu Abweichungen vom geplanten Vorgehen, die in Tabelle 3.2.4a bereits berücksichtigt sind. Dies wird in einzelnen Schritten dargestellt.

#### *3.5.2.1 Bedampfen mit Weingeist 90%*

Die 90%ige Konzentration des Weingeistes ist in Serie 1 beibehalten worden.

Die erste Bedampfung der Felder erfolgte wie im Vorversuch und wurde einheitlich über 30 Minuten durchgeführt. Bei kombinierten Behandlungen wurde die zweite Bedampfung in Gruppen unterschiedlich lang durchgeführt.

#### *3.5.2.2 Auftrag von Balsam 1 und 2*

Copaivabalsam war zur Tilgung der Krepierungen im Versuchsmaterial Fragment nicht zwingend erforderlich. Er ist aus rein systematischen Gründen aufgetragen worden. Beide Balsame waren bei der Verwendung schon so hochviskos, dass sie keine regenerierende Wirkung hatten. Da Terpentinöl zur Verdünnung ausgeschlossen wurde, fiel die Entscheidung, die Verflüssigung durch eine Bedampfung zu erreichen, daher entfielen in Serie 1 die geplanten Varianten Balsamauftrag ausschließlich und Balsamauftrag posterior. Die hohe Schichtstärke von Aufträgen mit steifem Balsam 2 wurde erreicht, indem der zähflüssige Balsam 1 jeweils zweimal aufgetragen und so ein geschlossener Film bei beiden Balsamen erreicht wurde. Ungerade zählende Felder 1, 3, 5, 9, 11, 13, 15, 17, 19 und 21 erhielten Balsam 1 (75% rein), gerade zählende Felder 2, 4, 6, 8, 16, 18, 20 und 22 erhielten Balsam 2 (100% rein). Aus beiden Gruppen ist ein Teil der Felder alternierend behandelt worden, mit Balsam 1 die Felder 9, 11 und 13, mit Balsam 2 die Felder 12 und 14 (vgl. Tabelle 3.2.4a).

Bei kombinierten Behandlungen wurde die Bedampfung in Gruppen unterschiedlich lange durchgeführt. Die beschichteten Felder 5, 9, 11 und 13 sind zusammen mit dem unbeschichteten Feld A7 kurz (3 Min.) bedampft worden. Ungerade zählende Felder,

die anterior Balsam 1 erhielten, sind 15 Minuten bedampft worden. Da zu diesem Zeitpunkt an Feld 9 ein neues Phänomen auftrat, ist die Bedampfung für die ganze Gruppe abgebrochen worden. Gerade zählende Felder erhielten anterior Balsam 2, der sich bei der anschließenden Bedampfung erst nach 26 Minuten verflüssigte.

### 3.5.2.3 *Anteriores Behandeln und Verhalten dieser Felder*

Ungerade, mit Balsam 1 beschichtete Felder reagierten bei ihrer Bedampfung einheitlich nach einer Viertelstunde. Die Firnisssprünge der Felder 17 und 19 blieben nach der viertelstündigen Alkoholbedampfung scharfkantig, Feld 15 saugte unter Alkoholdampf den Balsam 1 besonders intensiv ein.

Felder mit Balsam 2 anterior (A2, A4 und A6) bildeten zunächst einen dicken Film und schienen den Alkoholdampf **zu behindern**. Nach einer knappen halben Stunde begann Feld 18 transparent zu werden, die Bedampfung wurde an dieser Gruppe gleichzeitig beendet. Bedingt durch die rotbraune Eigenfarbe des verwendeten Balsam 2 verfärbten sich alle diese Felder dunkel. 1,5 Jahre nach dem Bedampfen zeigten die Felder A2, A4 und A6, B16 und B20 noch immer krepierete Stellen. Sie trugen an der Oberfläche weiterhin den rotbraunen Film aus Balsam 2, er war noch immer klebrig.

### 3.5.2.4 *Alternierendes Behandeln und Verhalten dieser Felder*

Die Felder A9 - A13 und B14 sind planmäßig im ersten Schritt dem Weingeist ausgesetzt worden. Nach 30 Min.. wurde der Deckel aufgehoben und jeweils die konzipierten Balsame appliziert. An den Feldern A9, A11 und A13 trat die Verflüssigung von Balsam 1 bereits beim Auftrag mit dem Pinsel ein, die noch mit Alkohol gesättigte Struktur absorbierte diesen Balsam spontan, aber nicht immer vollständig.

Bei der zweiten Bedampfung erforderte der viskose Balsam 1 nur noch 3 Min.. bis zum Erreichen der Transparenz. Diese Felder zeigten nach 1,5 Jahren eine seidenmatte Oberfläche, also einen schwachen Rückgang im Glanz.

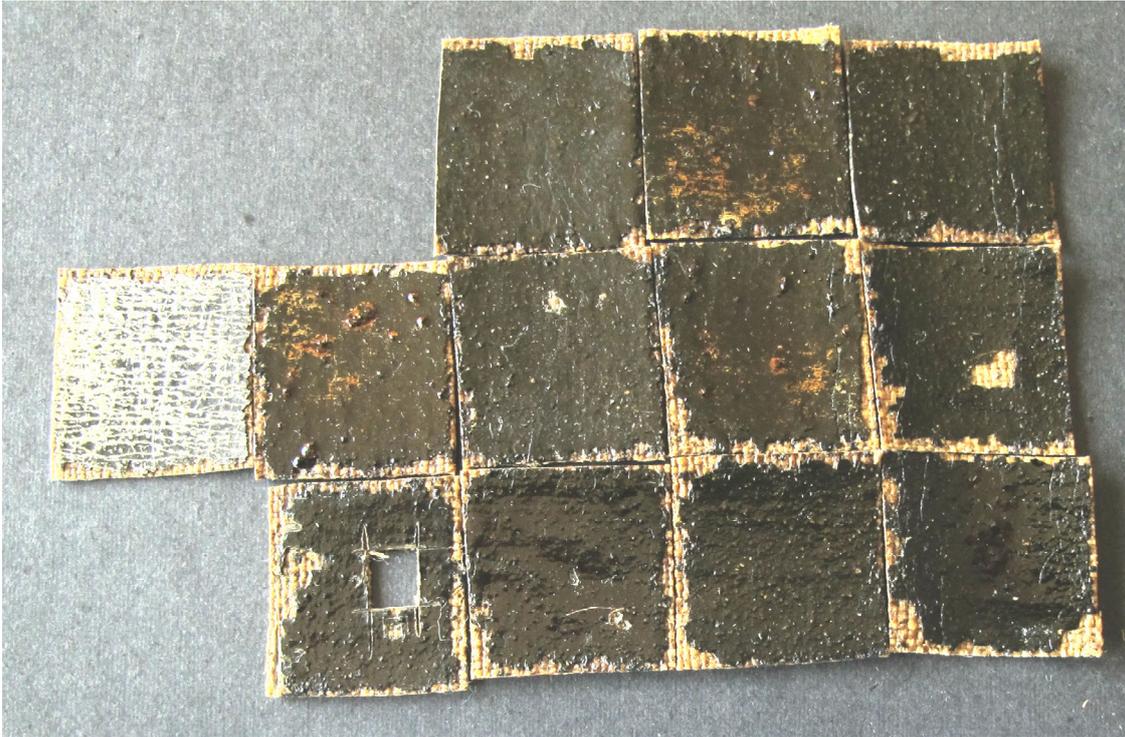


Abb. 3\_22 Zustand von kontrolliert kreperten Feldern aus Abschnitt A nach 19 Jahren mit schematische Kartierung und Feldnummern; gelbe Felder erhielten Balsam 1, orange Felder Balsam 2, krep. = kontrolliert krepert belassen, Bed. = Bedampfen ausschließlich;

		A1	A2	A3
A8 krep.	A4	A5	A6	A7* Bed.
	A9	A10	A11	A12

Nach 19 Jahren zeigten die Felder A2, A4, A6 immer noch helle Flecken erhaltender Trübungen unter dem rötlichen Balsam 2 und hohen Glanz, die ungeraden Felder mit Balsam 1 waren weiterhin seidenmatt (Abb. 3\_22). Feld A9 zeigt den Ausschnitt, hier wurde eine Intarsie entnommen zur Präparation als Querschliff.<sup>692</sup>

### 3.5.3 Ergebnisse der alternieren Behandlung – fünf Phänomene

Bei der alternierenden Behandlung in Serie 1 sind die ersten charakteristischen Schadensphänomene aufgetreten, sie werden in Aufsicht und Querschnitten abgebildet und besprochen. Dabei werden einige neue Begriffe zur Beschreibung der Phänomene benutzt, zur Kennzeichnung werden sie in Anführungszeichen gesetzt.

<sup>692</sup> Abbildungen weiterer Felder finden sich im Anhang 7.2.

Eine Herleitung und Ergänzung dieser neuen Fachbegriffe erfolgt an geeigneter Stelle.<sup>693</sup>

In den Abbildungen finden sich Markierungen, im Text verweisen farbige Symbole in Klammern darauf (Bsp. Ring = O, Rahmen = □, Pfeil = →).

### 3.5.3.1 Aufsichten

Nach alternierender Regenerierung (mit Balsam 1) über drei Minuten war die Firnischichtung vollständig aufgelöst<sup>694</sup> und trat am Feld 9 trat augenfällig und sprunghaft eine Pigmentzusammenballung in Form einer „Wolke“ auf. Sie bildete sich in Bruchteilen einer Sekunde. Die Bedampfung dieser Gruppe Felder wurde sofort unterbrochen. Die „Wolke“ erstreckte sich entlang eines Malschichtsprunges, in der Abbildung fast senkrecht verlaufend und mit Pfeil markiert (↑).

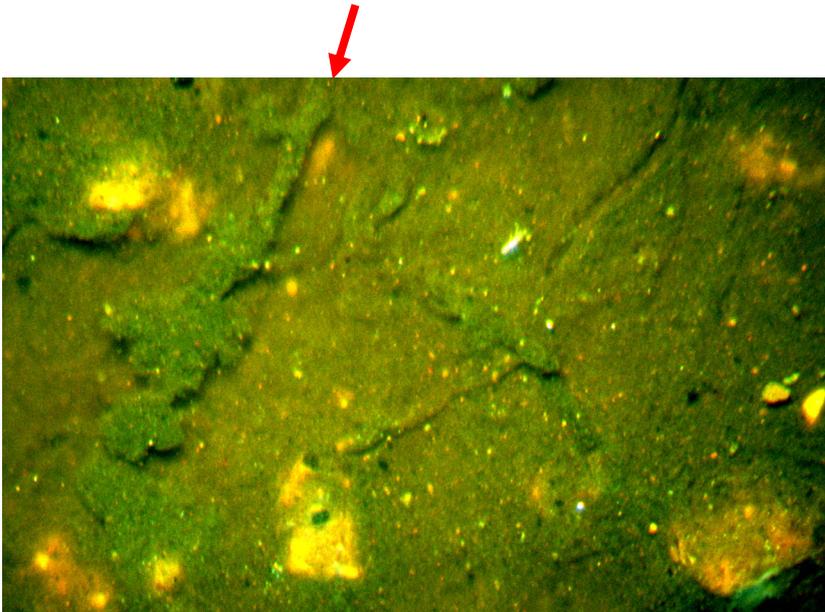


Abb. 3\_23

Testfeld 9 in Aufsicht.  
Große Pigmentwolken  
sowie helle Körper nach  
alternierender  
Behandlung<sup>695</sup>

<sup>693</sup> Im Zusammenhang mit weiteren neuen Fachbegriffen, s. Kap.4., S. 225,226; vgl. Anwendung in Kapitel 5.

<sup>694</sup> Vgl. **Feld A9**, Bd. 2, 5.3.2.1 Firnisauflösung mit Luftblasen;

<sup>695</sup> Auf eine Erörterung der nun sichtbaren hellen Körper (Körner, Tupfen) wird an dieser Stelle verzichtet; vgl. Tupfen Kap. 5.2.5 bezieht sich auf Abbildung 3\_23, 3\_24;

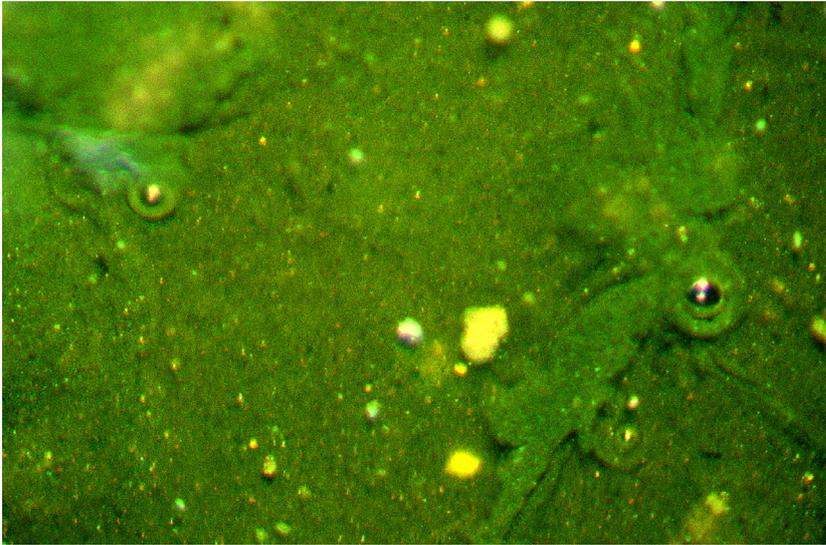


Abb. 3\_24

Testfeld B14 in Aufsicht.  
Ähnliche Partikelwolke  
mit großen Luftblasen und  
weißen Tupfen (unter  
gelben, vollständig  
gelöstem Firnis)

An beiden benachbarten Feldern A9 (Balsam 1) und an Feld B14 (Balsam 2) traten sehr ähnliche Partikelwolken auf, im Feld 14 mit großen solitären Luftblasen. Pigmentwolken traten unabhängig von der Balsamart auf, jedoch nur an zwei von 24 Feldern. Die Kartierung und eine erneute eingehende mikroskopische Untersuchung halfen, das lokal begrenzte Auftreten der Pigmentwolken zu klären (s. Wiederholung von Tabelle 3.2.4b). Nur auf den direkt benachbarten Feldern A9 und B14 lag die zwischen den Firnissen eingeschlossene Übermalung P3, diese unterlag augenfällig der Auflösung.

A			A1	A2	A3		A00
		A8	A4	A5	A6	A7*	
			A9	A10	A11	A12	A13
B			B14*	B15	B16		
			B17	B18	B19		B24*
			B20	B21	B22		

Wiederholung von Tabelle 3.3b; graue Felder blieben krepirt und dienten zur Kontrolle;

Die grüne Übermalung P3 ist in der Kartierung (Tabelle 3.3b) schematisch grün skizziert. Sie lag als seitlich ausgestrichener Abdruck eines steifen Borstenpinsels vor, konzentriert auf den Feldern A9 und B14, an den benachbarten Feldern nur streifig. Erst nach 1,5 Jahren konstatierte die Autorin an den Feldern A10 - A13, also ebenfalls unabhängig vom Balsam, eine schwach diffuse Farbschichtoberfläche, die Durchsichtigkeit der Firnisschichtung hatte sich in diesem Zeitraum leicht verschleiert.

Das erhebliche Alter der Übermalung von ca. 200 Jahren erlaubte, die Partikelwolken als Auflösung historischer Malschicht zu bewerten. Von den alternierend behandelten Feldern A9, B14 sowie A7 (ausschließlich Weingeist) und 24 (krepiert belassene Kontrolle) sind Querschleifpräparate angefertigt worden, die im Schadenskatalog zum Vergleich dienen und daher dort als Referenzmaterial aufgegriffen werden (VIS, UV). Die leicht diffuse Malschicht und die eingeschränkte Transparenz der Felder A10-13 können ebenfalls mit dem Umfeld der Übermalung erklärt werden. Wahrscheinlich ist der Pinsel in diese Richtung ausgestrichen worden. Feld B15 saugte unter Alkoholdampf Balsam 1 besonders intensiv ein, auch dieses Feld lag in der Nachbarschaft der Übermalung. Die Übermalung deckte tiefe Fehlstellen in der Malschicht ab. Zu vermuten ist, dass solche Schrammen in Feld B15 unübermalt sind und anders als in den schwach überarbeiteten Feldern A10-13 eine Penetration der Regeneriersubstanzen unterstützten. Das deutlich langsamere Eindringen des Balsams 2 beruht auf der hohen Schichtstärke (hohe Viskosität).

### 3.5.3.2 3D-Laser-Mikroskopaufnahmen

Frau Schrot (Fa. Leica, Bensheim) räumte der Autorin die Möglichkeit ein, mit dem Lasermikroskop die Pigmentmigration von Feld A9 in multifokaler 3D-Lasertechnik zu fotografieren. Für die vielfach gestörten regenerierten Malschichten eröffnet diese Technik die Option, ohne weiteren Substanzverlust rein virtuelle Bilder der Querschnitts-Ansicht zu erhalten. Gerade weil die Pigmentpartikel als trübes Medium in den transparenten Firnisschichten sitzen, lassen sie sich hervorragend mit dem konfokalen Laserstrahl sichtbar machen. Mit 3D-Brille sähe man jene kompakte grüne Partikelwolke aus Feld A9 in Aufsicht besonders plastisch, leider ließ sich dieser Effekt der Diaaufnahme nicht digitalisieren. In Hinblick auf den Vorteil der zerstörungsfreien Diagnose mit dieser Technik werden dennoch zwei Aufnahmen gezeigt.

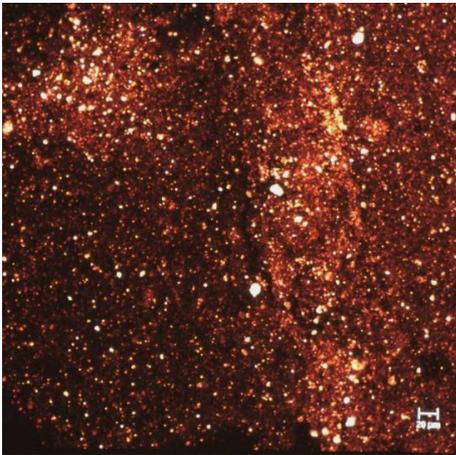


Abb. 3\_25  
Scan der multifokalen 3D- Laser-Mikroskop-Aufnahme  
(Schrot, Fa. Leica), Aufsicht

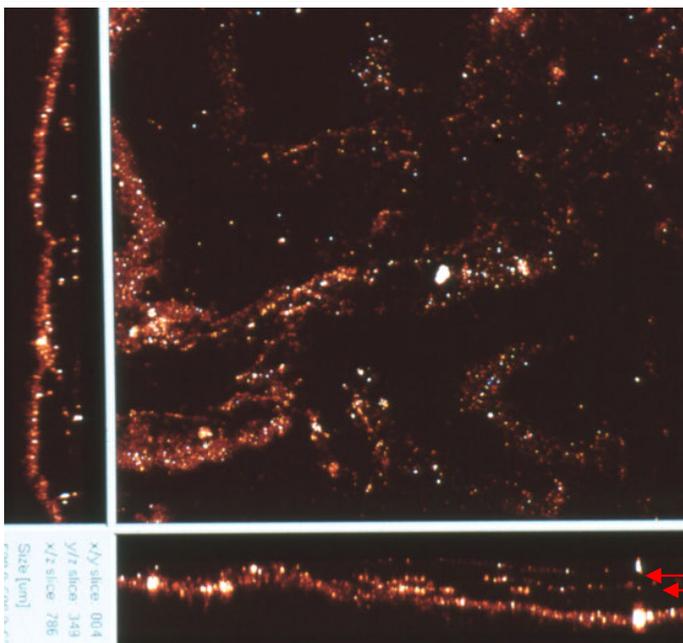


Abb. 3\_26  
Scan der multifokalen 3D-  
Laser-Mikroskop-Aufnahme  
(Schrot, Fa. Leica),  
Hier sind die virtuellen Querschnitt  
mit abgebildet.

Die Pigmentwolke aus Feld A9  
erscheint als faseriger Cirrus.  
Im linken Feld steht der Querschnitt von  
links gesehen, unten liegt der virtuelle  
Querschnitt von unten aus gesehen.  
Die roten Pfeile (←) weisen auf zwei  
abgehobene Pigmentspuren,  
der blaue Pfeil (←) weist auf die  
Malschicht darunter.

### 3.5.3.3 Ansichten im Querschnitt

Alle Felder bestehen aus zerschnittener Gemäldestruktur. Der gesamte Bereich mit dem Regenerierphänomen „Wolke“ konnte daher mit Bildträger ausgeschnitten und als Querschliff präpariert werden.<sup>696</sup> Die Gesamtstärke der Malschicht mit Gewebe und Firnisschichtung beträgt im Mittel 0,8 mm, also 800 µm. Die Malschicht, bestehend aus dicker Grundierung, Farb- und Firnisschichtungen macht davon ca. 250 µm aus.

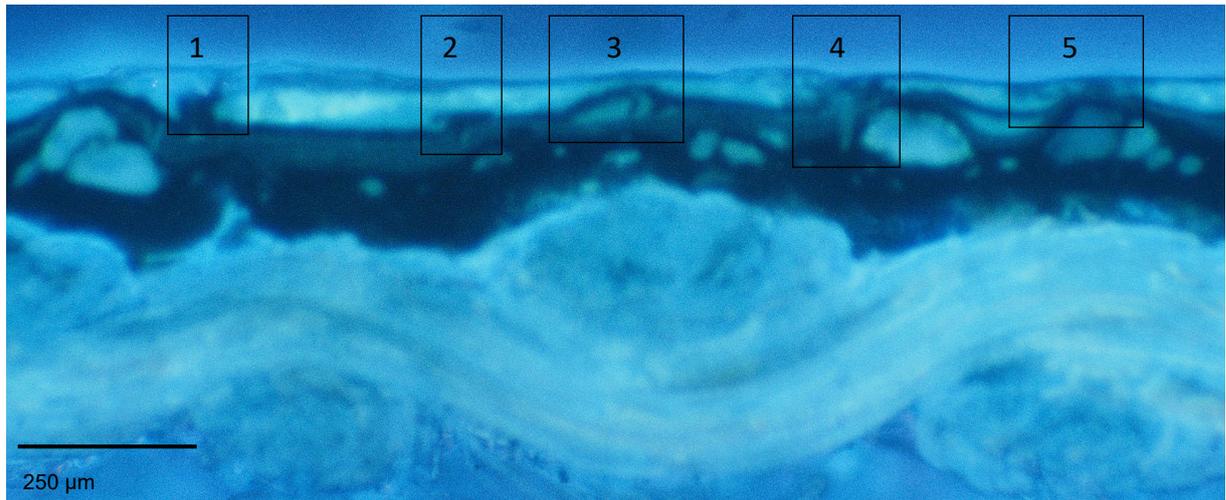
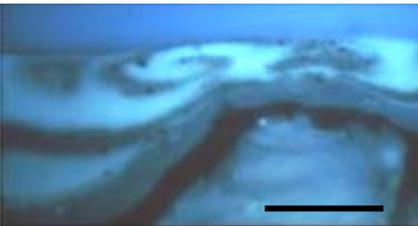


Abb. 3\_27 Querschliff von Feld A9, Malschicht inklusive Gewebe (Blauanregung)  
Lage der Phänomene in der Firnisschicht

In der unmittelbaren Umgebung der einen Partikelwolke zeigte der Querschliff fünf verschiedene Phänomene. Die Aufnahme Abb. 3\_27 ist zwar unscharf, aber der einzige Beleg für das Auftreten all dieser fünf Phänomene in dichter Folge nebeneinander – bessere Detailaufnahmen der einzelnen Phänomene folgen auf der nächsten Seite.

<sup>696</sup> Einbettung in Technovit 2000, Aushärtung unter UV Anregung.

Tabelle 3.5.3.3 Phänomene, die nach alternierender Behandlung an Feld A9 auftraten	
Abbildung	Phänomen
	<p>1. Phänomen <b>Cumulus</b> (cumulus lat. Haufen) Typus -nimbus (nimbatus lat. vernebelt) kompakt bis zu halber Höhe erstreckt</p>
	<p>Typus -incus (lat. Amboss) vertikal erstreckt, oben breiter</p>
	<p>2. Phänomen <b>Pilz</b> Balken zeigt 120 µm</p>
	<p>3. Phänomen <b>Brodeltopf</b> Balken zeigt 200 µm</p>
	<p>4. Phänomen <b>Cirrus</b> (lat. für Haarlocke, Franse) Typus -spissatus (lat. dicht)</p>
	<p>5. Phänomen <b>Turbation</b> Balken zeigt 65 µm</p>

Die in Tabelle 3.5.3.3 gezeigten Phänomene wurden als Effekte der alternierenden Behandlung dokumentiert und dienen als Referenz-Phänomene.

### Das Phänomen **Cumulus**

Abb. 3\_30<sup>697</sup> zeigt, wie die Pigmentpartikel bis an die Oberfläche der Firnissschicht aufsteigen und dort Firnispartikel hochschleudern. Im Zentrum des Cumulus sitzt eine flackernde Injektion von F2. F1 bleibt unverändert scharfkantig, unter dem Cumulus ist jedoch eine ganze Scholle abgesprengt  und erhöht versetzt. Der Cumulus ist an seiner Oberseite verbreitert und entspricht damit dem Typus **-incus** (ambossförmig).

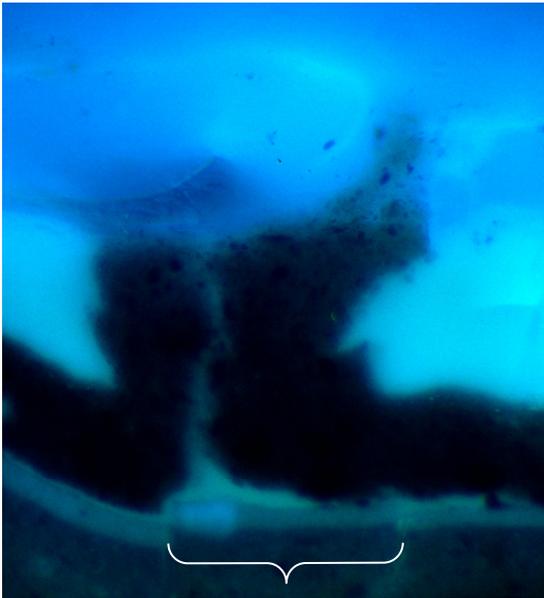


Abb. 3\_28 Phänomen Cumulus in Feld A9, Blauanregung



Abb. 3\_29 Phänomen Cumulus in Feld A9, Blauanregung

In Abb. 3\_29 erscheinen P1 und F1 an der Fehlstelle deformiert (O). Die Unterbrechung wird gefüllt von Übermalung P3 vermengt mit Firnis (→). P3 ist breit gelagert und breitet sich nebelartig aus. Damit entspricht dieser Cumulus dem Typus

<sup>697</sup> Vgl. **Feld A9, QS A9.1, Bd.2, 5.2.2.2;**

**-nimbus.** Weiter rechts ergibt sich eine Turbulenz, aus der feine Partikel (eine Phase aus P3?) weit aufsteigen, eine **Injektion** (↑).

In Abb. 3\_30 erkennt man das Phänomen **Brodeltopf** (O). Die Übermalung P3 und lokal stark akkumulierter Firnis P2 haben sich verschlungen.

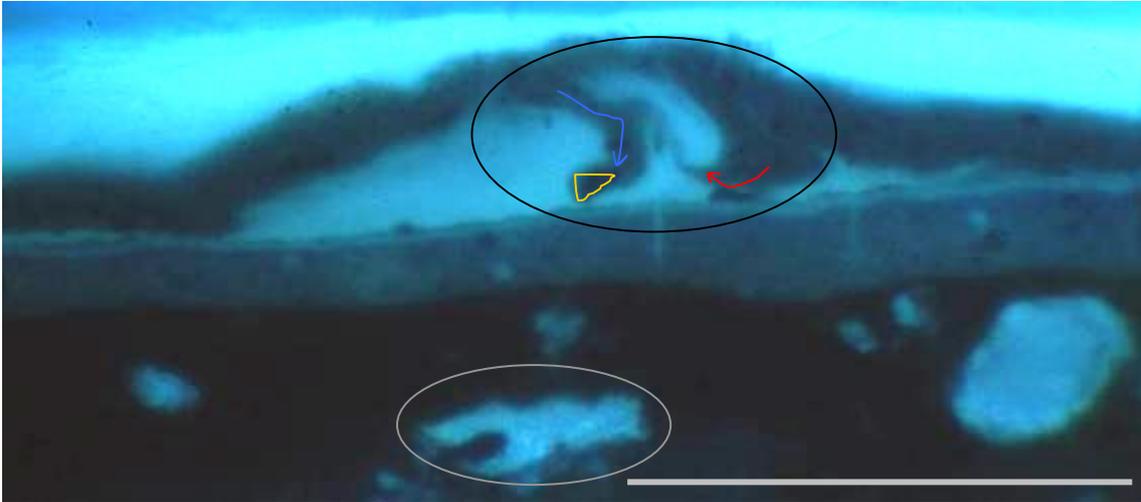


Abb. 3\_30 Querschliff von Feld A9, UV-Fluoreszenz  
3. Phänomen *Brodeltopf*

Balken entspricht 200 µm.

Angeführt von einem größeren (Kupfer?)-Partikel (▽) hat sich Übermalung P3 in die unterliegende Ansammlung Firnis eingesenkt, sie ist oben eingeschnürt und bildet einen absinkenden **Brodeltopf** (↓ s. Bsp. 5.1.5.5). Innerhalb des Beutels bilden sich zwei kleine Injektionen, eine besteht aus Pigment (↑), die andere innerhalb des Beutels aus Firnis P2.

In der Geologie kennt man in Bodenformen, die wiederholt Frost- und Auftauen unterlagen, von der Gestalt her ähnliche Deformationen (Turbationen). Sie werden als Kryoturbation bezeichnet, somit als frostbedingte Sonderform der Turbationen klassifiziert (griech. kryos = Frost und lat. turbare = stören, durcheinander bringen, verwürgen). Diese geologischen Deformationen haben ganz andere Dimensionen, es sind jedoch sehr kleine Teilchengrößen (Schluff) betroffen. Schluff entspricht der Größenordnung von Pigmentierung.<sup>698</sup> Die morphologische Analogie von Regenerierphänomenen und geologischen Deformationen war für dieses und weitere Phänomene namensgebend und wird an geeigneter Stelle erläutert (s. Kapitel 4).

In der Grundierung hat sich ein großer hell fluoreszierender Einschluss (O), wahrscheinlich eine Faszie, bizarr verformt.

<sup>698</sup> 0,063-0,02 mm Staubsand nach von Engelhardt (Grobschluff nach DIN 4188 von 1957); unter 0,02 mm = 20µm Pelite; 0,02-0,0063 mm Mittelschluff; 6,3-2 µm Feinschluff. MURAWSKI 1972, S. 110.

### Das Phänomen **Cirrus**

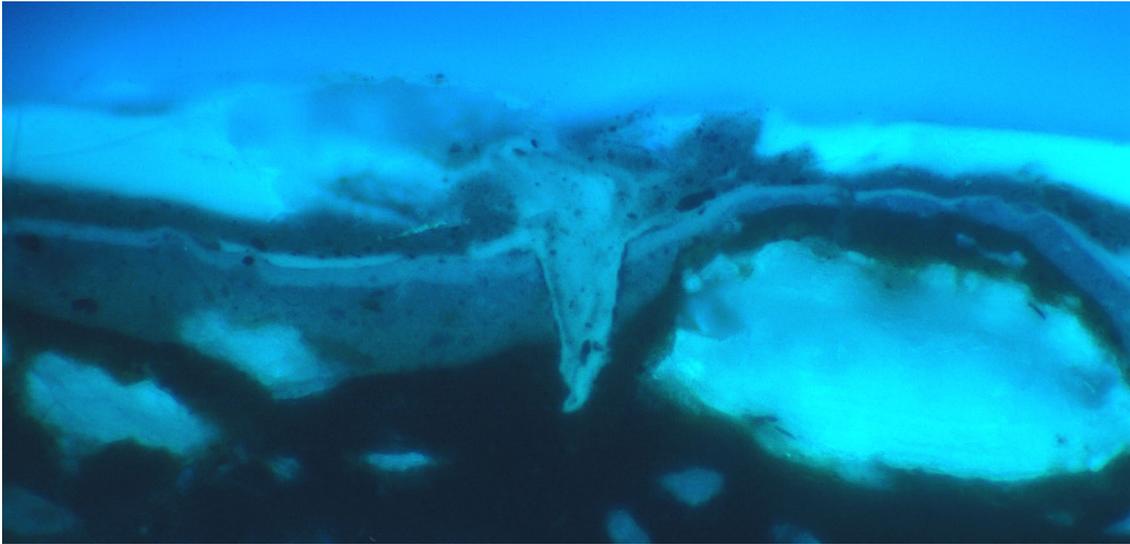


Abb. 3\_31 Phänomen in Feld A9, Blauanregung

Eine Unterbrechung in der Malschicht auf Abb. 3-31<sup>699</sup> reicht bis in die Grundierung hinein, wahrscheinlich ein ehemals enger Alterssprung ist hier keilförmig zum Keilspalt geweitet (Effekt der Krepierung). F1 ist stabil erhalten und hier deutlich von einer dünnen Schutzschicht bedeckt. Bis auf kurze Strecken liegt zwischen F1 und der Übermalung P3 eine gut sichtbare hell fluoreszierende Lage F2. Die Übermalung ist aus der Fehlstelle fast vollkommen herausgespült. Der **Cirrus** zeigt heftige Bewegungen in alle Richtungen an, die Enden der Pigmentspuren erscheinen überwiegend zipfelig ausgedünnt.

Wie in Abb. 3\_30 Cumulus incus sitzt im Zentrum des Cirrus Abb. 3\_33 eine Ansammlung von F2. Bei alternierender Regenerierung provoziert diese Firnislage den extremen Auftrieb der darüberliegenden Farblage, während F1 stabil erscheint.

### Das Phänomen **Turbation**

Besonders eindrucksvoll ist das Phänomen **Turbation** (2000 von der Verfasserin hilfsweise als Marmorierung bezeichnet). An ofentrocknenden rußhaltigen Lackierungen kennt man den sogenannten Vortex-Effekt. (vortex engl. tech. = Wirbel s. 4.3)<sup>700</sup>. Die Pigmentverwirbelung im Fragment macht den Vortex-Effekt im Querschnitt deutlich: Das Pigment stieg mit dem Lösemittel aus dem Firnis auf, wurde von der Firnisdecke behindert und zu den Seiten gedrängt. In der Aufsicht ergab sich eine zentrische haufenförmige Ausbreitung. Van Loo zeigte, dass sich in physikalisch trocknenden Filmen diese runden Konvektionszellen als Ringe (Kreisförmige

<sup>699</sup> Vgl. Feld A9, QS A9.1, Bd.2, 5.2.3.3;

<sup>700</sup> Van LOO 1956, S. 1126-1156, s. auch: 1924, **28**, S. 161 und 1949, **41**, S. 267.

Drehachse) um das Verdunstungszentrum bilden. Dicht an dicht gelagert ergeben sie eine Struktur, die in der Aufsicht Bienenwaben gleicht (Bénardzellen). In einer solchen Wabe oder Zelle bildete sich ein ringförmiger Pigmentstrudel, der Wirbel, vortex oder – in Anlehnung an das kringelförmige Schmalzgebäck – engl. doughnut/donut genannt wird.

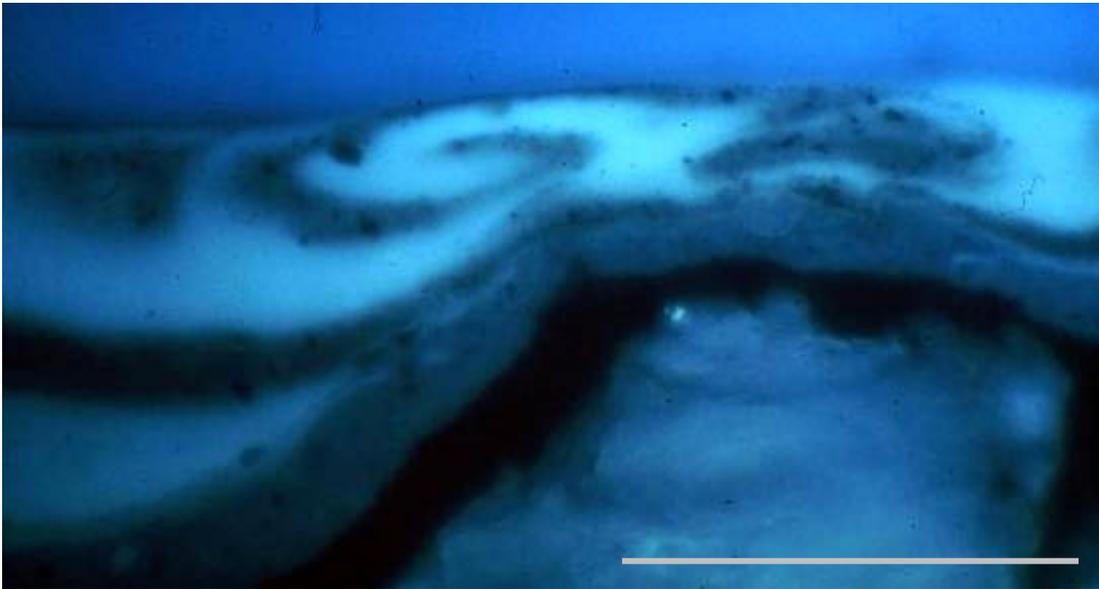


Abb. 3\_32 Querschliff von Feld 09, UV-Fluoreszenz  
Phänomen Turbation

Der Balken entspricht 65 µm.

Auch die seitliche Begrenzung einer solchen „Zelle“ zur nächsten behindert dann die Bewegung, Pigment sinkt ab, wird erneut von dem im Zentrum aufsteigenden Lösemittelstrom erfasst und wandert erneut zur Malschichtoberfläche. Bei Festkörperwirbeln ist innen im Verdunstungszentrum der Druck am höchsten und außen die Bewegung am schnellsten. Da beide Lagen, Pigment und Firnis, sich ungehindert bewegen können, gleiten sie laminar. Dadurch wird die spiralförmig nach innen kleiner und langsamer werdende Bewegung gut ablesbar, Firnis und Farbe sind demnach vollständig verflüssigt. Der geologische Begriff Turbation (lat. turbare = stören) ist eine ungeordnete Bewegung und entspricht der rheologischen Störung. Bei dieser bilden sich aufgrund von Unregelmäßigkeiten/ Engpässen an den Wänden des durchflossenen Raums Wirbel verschiedenster Größenordnung. Abb. 3\_32 zeigt links den Sonderfall, dass beide Lagen Firnis/Farbe geordnet aneinander gleiten und eine Spirale bilden.

### Das Phänomen: **Pilz**

**Pilz** ist ein Regenerierphänomen, das systematisch nicht einfach zuzuordnen ist, dies wird an geeigneter Stelle erläutert.<sup>701</sup> Da dieses Phänomen häufig auftritt und im Querschnitt betrachtet sehr charakteristisch ist, erhielt es einen zur Eigenart passenden Namen. Zum Ausgleich der extrem unterschiedlich hellen Zonen werden die obere und die untere Zone in Abb. 3\_36<sup>702</sup> mit korrigierten Helligkeiten separat übereinander dargestellt. Brammer hat bei seinen Aufnahmen mit beiden Strahlenarten (VIS und UV) gleichzeitig gearbeitet, dies wurde auch hier angewandt. Der Lichtleiter wurde extrem nah an die Probe gebracht und zeigt die nur eben zusammen gequollenen Firnisssprünge an der Oberfläche sehr deutlich.

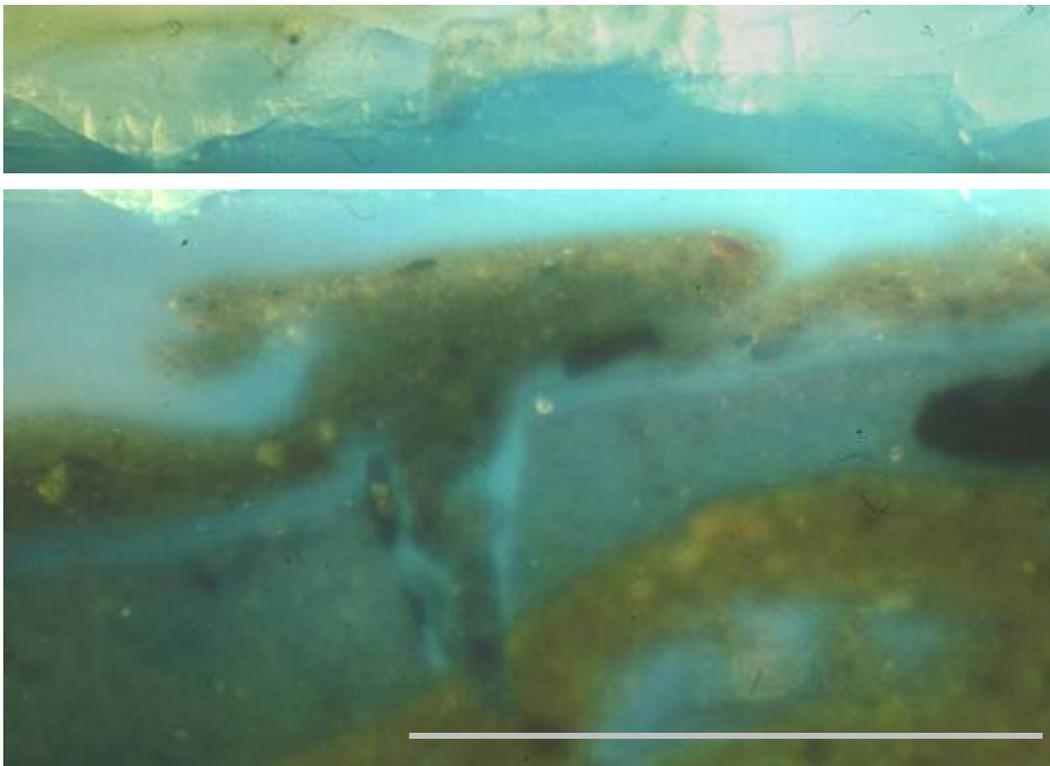


Abb. 3\_33 Querschliff von Testfeld A9, UV und VIS.  
In regeneriertem Zustand blieben Sprünge erhalten.<sup>703</sup>

Balken entspricht 120 µm.

Biologische Pilze werden in Hut und Stiel differenziert, dies wird übernommen. Wie Brammer bereits gezeigt hat, bildet unbehindert aufsteigender Firnis einen perfekt halbkugelig gerundeten Hut.<sup>704</sup> An dieser Stelle im alternierend behandelten Fragment ist der Pilzhut auffällig flach – dies deutet darauf, dass obere Firnislagen seine

<sup>701</sup> S. Kap. 5.1.3.

<sup>702</sup> Vgl. Feld A7 auch QS, Feld A10 QS Bd.2, 5.1.3.4;

<sup>703</sup> Beide Teile der Aufnahme gehören zusammen. Um die Sprünge im Firnis oben zu verdeutlichen, ist der obere Teil dunkler und abgesetzt abgebildet.

<sup>704</sup> BRAMMER 1998, S. 174-181.

Ausbreitung behindern. Darunter, auf gleicher Höhenlage bestand noch so viel Druck, dass der Rand des Pilzhutes wieder einsank und F3 in den Hut injizierte.

Im Keilspalt unter dem **Pilz** ist der erste Restaurierfirnis F2 mit der Übermalung vermengt, hier stören Partikel an den Wänden; das laminare Gleiten verändert sich in ein turbulentes Strömen. Bei fortgesetzter Behandlung würden sich Turbulenzen/Turbationen ausbilden.

An weiteren Querschliffen von behandelten Fragmentfeldern traten darüber hinaus folgende Phänomene auf:

Effusion an Feld A7 auch QS, Feld A10 QS, s. Abb. Bd. 2, 5.1.1.4,

Undulation an Feld A7, Feld A4, s. Abb. Bd. 2, 5.1.5.3,

Stratus an Feld A7 QS, VIS und UV, Abb. s. Bd. 2, 5.2.1.3,

Pustel an Feld A8 und Feld 9.2 QS, s. Abb. Bd. 2, 5.2.6.1

sowie Tupfen an Feld 14, Abb. 3\_24, S. 178 („Kugel“ an Feld A9.3, Abb. 3\_18, S. 163). Erläuterungen dazu folgen in Kap. 5 (gleichlautende Signaturen).

### 3.5.4 Interpretation der aufgetretenen Phänomene

Diese Mikroskopaufnahmen von Krepierungen, dem Verlauf einer Alkoholbedampfung und definiert erzeugten Regenerierphänomenen sind brauchbare Referenzen. Die behandelten Felder ergaben ein brauchbares Referenzmaterial für weitere Messungen, Analysen und – vor allem – den Abgleich und damit Diagnose regenerierter Gemälde.

Interessant war die Tatsache, dass beim Bedampfen mit 90%igem Weingeist auf Balsam anterior die Verflüssigung nicht sofort einsetzte, sondern mit Verzögerung. Das deutet darauf hin, dass (alter) viskoser Copaivabalsam zunächst **als Barriere** für Alkoholdämpfe wirken kann. Alternierend behandelt, also bei der zweiten Bedampfung, verflüssigte sich der viskose Balsam 1 rasch (3 Min.), der hoch viskose Balsam 2 langsam (26 Min.), so ist deutlich, dass Dicke zu einer verlängerten Einwirkung führt. Pettenkofer empfahl viskosen Maracaibobalsam für persistente Trübungen. Da in Serie 1 nur mit viskosen Balsamen gearbeitet wurde und bei Eintritt von Schäden abgebrochen wurde, fehlt ein Vergleich mit flüssigem Balsam. Der Vergleich mit flüssigem Balsam, Copaivaöl und der Effekt auf die Festigkeit wird Gegenstand der Experimente in Serie 2.

Mithilfe einer Brücke könnte ein konfokales 3D-Lasermikroskop auch am Gemälde direkt eingesetzt werden und ermöglichte dann zerstörungsfrei virtuelle Querschnitte. Dies erscheint gerade für die vorliegende Problematik (Partikel in transparentem Firnis) sehr lohnend. Zu Recht wird bemängelt, dass Verwechslungen von zwischengelagerten Übermalungen und Schmutzlagen auftreten können. Ob eine Diskriminierung möglich ist, lohnt genauer geprüft zu werden.

Der historisch angemessene Nachvollzug wird inzwischen vielfach auf dem Gebiet der maltechnischen Forschung angewendet. Er zeigt sich auch für die Überprüfung von Konservierungsmethodik als sehr brauchbar. In diesem Kapitel war die Nachbildung typischer Pigment-Verlagerungen angestrebt. Die Provokation gelang unter alternierender Behandlung. Völlig anders als vermutet<sup>705</sup> traten die Schäden nicht schleichend langsam, sondern unvermittelt plötzlich auf und zeigten stark unterschiedliche Ausprägungen. Alternierend eingesetzt sind die Regeneriersubstanzen Pettenkofers hoch wirksam auf historische Farbschichten zwischen Firnissen, an einzelnen Stellen deformieren sie auch 300 Jahre alte originale Farblagen darunter (Abb. 3\_30).

Die hervorgerufenen Pigmentverlagerungen konnten im Querschliff einprägsam demonstriert werden und verdeutlichen verschiedene Arten spezifischer Phänomene. In vollständig verflüssigten Firnislagen breiten sich **aufgelöste Farben** ungehindert aus und scheinen dann den Gesetzen der Filmbildung bei physikalischer Trocknung zu unterliegen, ähnlich wie frische Farben, jedoch in genau zu differenzierenden Unterschieden.

In Feld 9 haben sich alle Lagen der Restaurierfirnisse (F2 bis F5) zusammen mit den zwischengelagerten Farblagen (P2, P3) verflüssigt und vermengt.

Dies und das spontane Auftreten der Pigmentverlagerung wirft zwei Fragen auf:

1. Warum hat Pettenkofer sie bei der Überprüfung nicht entdeckt, obwohl er eigens dokumentierte Messungen<sup>706</sup> von Malschichtrissen unternommen hat? Radlkofer hat ein Mikroskop verwendet. Tatsächlich sind die konkreten Veränderungen im Fragment mit bloßem Auge auszumachen.
2. Was passiert in Gegenwart von partiellen Öleinreibungen oder Ölanteilen einzelner Firnislagen? Gerade dafür hat Pettenkofer beide Mittel, den Alkoholdampf und den Copaiva als Balsam und/oder Öl, kombiniert angewendet. In welcher Weise behindert ein solcher Ölfilm die Alkoholdämpfe? Werden die Ölfilme ebenfalls vollkommen verflüssigt?

---

<sup>705</sup> SCHMITT 1990, S. 61.

<sup>706</sup> SCHMITT 1990, S. 55, S. 56, Abb. 22, 23.

Diese Fragen können anhand des Versuchsmaterials nicht geklärt werden. Querschliffe aus regenerierten Gemälden liefern dazu Anhaltspunkte (Abbildungen und Erläuterungen im Schadenskatalog).

Die gezielt und unter definierten Bedingungen provozierten Effekte zeigen eine überzeugende Ähnlichkeit mit den Phänomenen, die in den untersuchten regenerierten Gemälden vorliegen. Die eingeschlossenen Blasen in Feld 9 sind z. B. gut vergleichbar mit den Schäden in den gelblich-ockerfarbenen Fransen des Schultertuches der *Dame*, BOL, Inv.-Nr. 238 (WH) in Kassel<sup>707</sup>. Ebenso gleichen sich Cirrus spissus mit Deformationen im Gemälde ROGHMAN, *Ziegen*, Inv.-Nr. 228 ebenda. Sofern in regenerierten Gemälden die Referenz-Phänomene auftraten, können sie im Sinne eines Indiziennachweises als spezifisch gelten und als direkte Auswirkungen von Pettenkofers Regenerations-Verfahren bewertet werden.

### **3.6 Serie 2 – Messungen der veränderten Festigkeit**

In der zweiten Serie der Experimente wurden thermomechanische Messungen durchgeführt. Fragestellung, Methodik und die Vorbereitung der Probenkörper für Serie 2 glichen sich weitgehend und werden daher gemeinsam vorgestellt (3.6). Für die Messungen kamen zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz, daher werden Verfahren, Ergebnisse und Auswertung getrennt behandelt (3.7 und 3.8) und die Ergebnisse abschließend in Abschnitt 3.9 verglichen.

Um die Lektüre der komplexen Materie zu erleichtern, finden sich detaillierte Angaben zur Kartierung, dem Vorgehen, physikalische Grundkenntnisse zum Übergang der Glastemperatur und des Glasübergangsbereiches, verwendete Verfahren und die Versuchsanordnung im Anhang. Dort finden sich auch tabellarische Übersichten zu den Symbolen für alle Kurven sämtlicher Feldarten und weitere Diagramme, in denen die Messkurven zum leichteren Vergleich unterschiedlich kombiniert dargestellt werden.

Es galt zu überprüfen, ob messbare Änderungen in der Festigkeit regenerierter Gemäldestruktur auftreten. Aufbau und Ablauf der Versuche zielte konkret auf graduelle Unterschiede, die der Einsatz von Pettenkofers Regeneriersubstanzen einzeln, in verschiedenen Kombinationen und unter hoher Luftfeuchtigkeit provoziert. An krepierendem Fragment interessierte, ob sich der gealterte Copaivabalsam bei neuer Bedampfung reaktivieren lässt, ob frischer, gut flüssiger Balsam anders wirkt als der alte viskose und welchen Einfluss flüssiger Balsam und Copaivaöl, jeweils ausschließlich und bei der kombinierten Behandlung, haben. Entsprechend

---

<sup>707</sup> SCHMITT 1990, S. 53.

Pettenkofers Empfehlung, zeitgenössische Gemälde präventiv zu behandeln, um sie vor Feuchtigkeit zu schützen, interessierte auch die Veränderung an unkrepiertes, also normal belassener Gemäldestruktur. An der Feldart normal war primär die Wirkung von Copaivaöl zu prüfen. Um dabei noch den Effekt der Menge zu ermitteln, sind normale Felder imprägniert und getränkt worden. Bei diesen Behandlungen sollte geprüft werden, wie sich die Festigkeit im Zeitverlauf, also während der Bedampfung, verändert und wie stark sie danach abweicht. Ein imprägniertes Feld und ein normal belassenes Feld wurden hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, um den Schutz durch eine präventive Imprägnierung, also das Verhalten von nicht krepierter Gemäldestruktur zu erfassen. Diese Veränderung wurde nicht nach der Behandlung gemessen.

Prof. Dr. Marianne Odlyha, Dozentin für Chemie am Burkbeck College der Universität London, und Gerry Foster, freiberuflicher Chemiker in London,<sup>708</sup> erfassten die Messdaten mit TMA und DMA, zwei unterschiedlichen Verfahren, die beide in der Werkstoffprüfung gängig sind:

- Dynamisch-Mechanische Thermometrie-Analyse  
(DMA engl. Rheometric Dynamic Mechanical Analysis)<sup>709</sup> und
- Thermomechanische Analyse oder Thermometrie (TMA).

Eine knappe Einführung in Messtechnik und Versuchsanordnung folgen im jeweiligen Abschnitt.

### 3.6.1 Regeneriersubstanzen und Feldarten

In Serie 2 kamen zusätzliche Regeneriersubstanzen zum Einsatz. In besserer Annäherung an Pettenkofers Vorgehen wurde mit 80%igem Ethanol bedampft. Dieses Äquivalent zu Weingeist wurde aus laborreinem Ethanol mit 20% destilliertem Wasser gemischt. Exemplarisch sind 5 Jahre nach der Behandlung in Serie 1 zwei Felder mit den Balsamen 1 und 2 während und nach der Bedampfung gemessen worden (Reaktivierung). Neu wurde zusätzlich der flüssige Souzabalsam und das daraus gewonnene SDE-Destillat verwendet, somit sind drei Copaivabalsame und auch die Komponenten einzeln und kombiniert angewandt worden.

Aus dem Fragment sind für die Messungen mit beiden Verfahren weitere Felder aus den Abschnitten B und D geschnitten worden.

Nicht alle Versionen von Pettenkofer konnten mit beiden Verfahren geprüft werden. Als systematische Vereinfachung sind Varianten ausgewählt worden. Nachfolgend werden die gemessenen Feldarten und ihre Behandlung kurz zusammengefasst. In

---

<sup>708</sup> Die originalen Messwerte haben die britischen Chemiker als Fig.1 - 7 bezeichnet.

<sup>709</sup> Es wird die engl. Abkürzung DMA verwendet, im Deutschen auch DTMA (Dynamisch-Mechanische Thermometrie Analyse).

Serie 2 müssen im Feldnamen die Buchstaben als Kennzeichen der unterschiedlich behandelten Abschnitte genannt werden.

Insgesamt wurden vor den TMA-Messungen zwölf Felder behandelt.

Für die Feldart krepirt wurden aus dem krepirten Abschnitt B kleine Felder geschnitten und wie folgt benannt und behandelt. Zusätzliche kleine Buchstaben im Namen von Kurve/Feld verdeutlichen die Art der Behandlung.

B26	Kontrolle, krepirt belassen
B48b	<b>bedampft</b>
B34i	imprägniert mit Copaivaöl
B40ib	imprägniert mit Copaivaöl und <b>bedampft</b>
B35s	bestrichen mit <b>Souzabalsam</b>
49sb	bestrichen mit <b>Souzabalsam</b> und <b>bedampft</b> (anterior)
B50ub	bestrichen m. <b>unreinem</b> Balsam 1 und fünf Jahre später <b>bedampft</b> (anterior)
B41rb	bestrichen mit <b>reinem</b> Balsam 2 und fünf Jahre später <b>bedampft</b> (anterior)

Für die Feldart normal wurde in Serie 2 neu normal belassenes, unkrepirtes Fragment verwendet. Diese Felder stammen aus einem weiteren Abschnitt D desselben Fragmentes<sup>710</sup> und wurden wie folgt benannt und behandelt:

D26	Kontrolle, normal belassen
D27i	imprägniert mit Copaivaöl
D28ib	imprägniert und <b>bedampft</b>
D16t	<b>Tränkung</b> mit Copaivaöl

Legende für beide Feldarten:

i	= imprägniert
t	= Tränkung
s	= bestrichen mit Souzabalsam
u	= Balsam 1 (unrein, zu 75% rein)
	= Balsam 2 (rein, zu 100% rein)
b	= (zusätzlich) bedampft

In den DMA-Messungen wurden elf vorbehandelte Felder geprüft. Die Proben wurden in den ersten 20 Minuten ausschließlich mit Grundlast gemessen. Ab Minute 20 wirkte strömende Bedampfung mit 80% Ethanol ein. Es kann so der realistische Verlauf einer Regenerierung unter definierten verschiedenen Vorbehandlungen und an unterschiedlichen Feldarten verfolgt werden.

<sup>710</sup> Odlyha hat die zugehörigen Messdiagramme als B-Serie und D-Serie bezeichnet.

Für die Feldart krepirt wurden aus dem krepirten Abschnitt B zwei in Serie 1 behandelte Felder und drei weitere Felder geschnitten, benannt und wie folgt behandelt:

B28	1. Kontrolle, krepirt belassen	ab Minute 20 strömend bedampft;
B31	2. Kontrolle, krepirt belassen	dito;
B29	Souzabalsam (alternativ)	dito (anterior);
B20	imprägniert mit Copaivaöl	dito;
B22	Balsam 2 (alternativ)	dito (anterior).

Für die Feldart normal wurden aus dem krepirten Abschnitt D sechs Felder geschnitten, benannt und wie folgt behandelt:

D24	Kontrolle, normal belassen	ab Minute 20 strömend bedampft;
D17	getränkt mit Copaivaöl	dito;
D25	imprägniert mit Copaivaöl	dito;
D11	Gewebe bloßgelegt	dito;
D22	getränkt mit Copaivaöl	ab Min. 20 dauerhaft hoher Luftfeuchtigkeit (rF) ausgesetzt;
D23	Kontrolle	ab Min. 20 mit Unterbrechung hoher rF ausgesetzt;

Tabellarische Übersicht über Behandlungen und Messarten:<sup>711</sup>

Feldarten und ihre Behandlung	TMA, statisch bedampft	DMA, *ohne Bedampfung **ab Min. 20 strömend bedampft
Kontrolle, krepirt belassen	B26	B28*, B29*, B31*
bedampft	B48b	B28**, B31**
bestrichen mit Souzabalsam und bedampft (anterior)	B49sb	B29**
bestrichen mit Balsam 2 und bedampft (anterior)	B41rb	B22**
imprägniert mit Copaivaöl	./.	B20*
imprägniert mit Copaivaöl und bedampft	./.	B20**
Kontrolle, normal belassen	D26	D24*
imprägniert mit Copaivaöl	D27i	B20*, D25*
getränkt mit Copaivaöl	D16t	D17*
Imprägniert mit Copaivaöl und bedampft		D25**

Derselbe Feldname kann mit unterschiedlichem Symbol\* bzw. \*\* mehrfach erscheinen.

Feld D11 ist bis auf die Grundierung freigelegt und gleichartig unter Grundlast und während der strömenden Bedampfung geprüft worden. So zeigt sich der Beitrag, den das Gewebe innerhalb der vollständigen Gemäldestruktur leistet.

<sup>711</sup> Im Anhang ist diese Tabelle erweitert auf alle Feldarten und ihre Behandlung.

Die Probenkörper wurden in folgenden fünf Varianten behandelt, wovon drei den Versionen Pettenkofers entsprechen (vgl. Versuchsanordnung Anhang 7.2):

- *Bedampfen* mit 80% Ethanol in der Dampfphase, und zwar bei TMA-Messung statisch unter dem Kasten (siehe Serie 1) und bei DMA-Messung strömend (vgl. Pettenkofers Version §1, Kap. 1, S. 40).
- *Imprägnieren* durch einen Aufstrich SDE-Destillat mit einem Haarpinsel aufgetragen (vgl. Pettenkofers Version §3.1, Kap. 1, S. 40).
- *Tränken* durch Aufstriche von SDE-Destillat über die Dauer von 30 Min.. wiederholt (vgl. Pettenkofers Version §3.2, Kap. 1, S. 40).
- *Reaktivieren*; Zwei in Serie 1 mit Balsam 1 (B50ub) und 2 (B41rb) bestrichene Felder sind fünf Jahre später 15 Minuten statisch bedampft worden, ein Feld (B22) in Serie 1 mit Balsam 2 bestrichen fünf Jahre später 40 Minuten strömend bedampft.
- *Befeuchten*; Feld D23 ist als Referenz ohne Behandlung von Minute 20 bis 75 hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt worden. Bis Min.ute 110 herrschten wieder Laborbedingungen, ab da erfolgte 5 Minuten lang eine zweite Phase hoher Luftfeuchtigkeit. Feld D23 wurde mit SDE-Destillat imprägniert und dann dauerhaft hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt.<sup>712</sup>

Da natürlich gealterte Gemäldestruktur als Probenkörper verwendet worden ist, stand für jede Messart nur ein Probenkörper zur Verfügung. Die Ausnahme bilden zwei Felder aus Abschnitt B in der DMA-Messung (Felder B28 und B31). Anhand des Abgleichs dieser zwei Felder konnte der Messfehler ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt werden. Zu beachten bleibt, dass die Messungen mit beiden Verfahren der ungewöhnlichen mehrschichtigen Gemäldestruktur halber experimentellen Charakter haben und beschränkt auswertbar sind.

Für diese Darstellung im Text wurden die Messwerte als Excel-Diagramme erstellt. Im Diagramm zeigt eine Kurve die Änderung der Werte unter den Versuchsbedingungen an. Die originalen TMA-Kurven hatte Odlyha in sieben Abbildungen (engl. Fig.) ausgedruckt, wobei mehrere Kurven in einem Diagramm zusammengestellt waren (s. Anhang TMA-Daten 7.4). Dabei hatte dieselbe Kurve in unterschiedlichen Diagrammen eine andere Farbe. Um Verwirrung zu vermeiden und den Vergleich in anderen Zusammenstellungen zu ermöglichen, sind diese nicht (mehr) digital verfügbaren Daten abgelesen und die Werte in Excel-Dateien übertragen worden.

---

<sup>712</sup> Bei der Messung lief die Befeuchtung ab Minute 3,5. Dies wurde in den DMA-Grafiken korreliert.

Die Codierung der Kurven in diesem Kapitel erfolgt mit Buchstaben und Zahl und ist identisch mit dem Namen des jeweils gemessenen Feldes. Jede Kurve wird in den Diagrammen stets mit demselben Symbol gekennzeichnet.

Die originalen DMA-Kurven hat Odlyha 2009 als Excel-Tabellen zur Verfügung gestellt (s. Anhang DMA-Daten 7.4). Für eine ähnlich übersichtliche Darstellung wie bei den TMA-Werten sind aus jeder DMA-Messung Werte gleichartig in 10-Minuten-Schritten ausgewählt und ebenfalls als Excel-Diagramm generiert worden. Die Kurven sind mit Farbe und Symbol gekennzeichnet, die Namen von Feld und Kurve sind wiederum identisch.

Da sich die Messverfahren unterscheiden, werden in zwei getrennten Abschnitten jeweils die Versuchsanordnungen einleitend knapp umrissen, die Ergebnisse exemplarisch dargestellt und ausgewertet (3.7 TMA und 3.8 DMA).

### 3.7 Ergebnisse der TMA-Messungen

Mit TMA-Messverfahren ermittelt man die Glasübergangstemperatur von Werkstoffen, normalerweise homogenes Material. Ungewöhnlicherweise wurde in diesem Experiment die gesamte Gemäldestruktur, Malschicht mit Bildträger gemessen, durchschnittlich mit einem Betrag von  $0,8 \text{ mm} = 800 \text{ }\mu\text{m}$ . Dies entspricht 100% in den Messungen. Für die Messung mit TMA sind alle Felder gleichartig jeweils 15 Minuten lang bedampft worden und konnten über Nacht ablüften, bevor sie gemessen wurden. Die Ergebnisse aus den TMA-Messungen liegen als Diagramme<sup>713</sup> vor, die x-Achse zeigt den Temperaturanstieg (-100 bis +100°C), die y-Achse den prozentualen Verlust an Festigkeit. Bei der Messung im kontinuierlichen Temperaturanstieg lag auf den behandelten Feldern eine minimale statische Last, die den Kontakt zwischen Feld und zylindrischer Nadel garantiert. Der Glasübergangsbereich der Felder wird in mehreren Diagrammen veranschaulicht, in denen mehrere Kurven im Vergleich gezeigt werden. SDE-Destillat wird vereinfacht als Copaivaöl bezeichnet, Verlust der Festigkeit als Erweichen und Übergangsbereich mit Übergang. Der jeweils erste Übergang wird als Erweichen, der letzte Übergang als Fließen bezeichnet. Zeigen sich Veränderungen stufenweise, wird der Verlauf differenziert nach Breite der Stufe (abgeschätzte Differenz in Temperaturgraden °C, z. B.  $\Delta 120$ ) und Neigung der Kurve in diesem Bereich (steil, fallend, eben).

Die Angaben von Foster und Odlyha lauteten wie folgt:

**Feldart normal, D26 Kontrolle:  $T_b$  10,13°C, Fließen ab 57,82°C;**<sup>714</sup> daraus ließ sich grafisch ein Glasübergang von  $T_c$  38°C =  $T_g$  ermitteln, wie er für Naturharze bekannt ist. Weitere vom Messgerät produzierte Zahlenwerte liegen nicht vor. Odlyha stellt aus den originalen Diagrammen folgende Werte zu den Glasübergangsbereichen zusammen (s. Tabelle 3.7.1a).<sup>715</sup>

Tabelle 3.7.1a Temperaturwerte von Odlyha zu den mit TMA gemessenen Feldern				
	-80°C	20°C	60°C	80°C
B34 i Copaivaöl 1x	-80			80
D27 i Copaivaöl	-80	10-20	60-80	
D16 t Copaivaöl Tränkung	-80		60-80	
B40ib Copaivaöl bedampft	-80		60-80	
B35s Souzabalsam			60	
B41rb Balsam 2 bedampft		20		

<sup>713</sup> Die Daten sind zum besseren Vergleich untereinander aus den originalen Grafiken entnommen und als Excel-Diagramme generiert worden, s. Anhang 7.4.1.

<sup>714</sup> Vgl. Fig.1 im Anhang

<sup>715</sup> Die Diagramme von Odlyha (Fig. 1, 2 und 4-7) erscheinen gesammelt als Rohscans im Anhang 7.4.1.

Demnach erweichen die Felder mit Copaivaöl bei extrem niedrigen Temperaturen ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) und das Fließen tritt bei hohen Temperaturen zwischen  $60$  und  $80^{\circ}\text{C}$  ein. Das imprägnierte normale Feld zeigt zusätzlich einen Übergang zwischen  $10$  und  $20^{\circ}\text{C}$ . Die übrigen Felder zeigen einfachen Übergang bei deutlich unterschiedlichen Temperaturen.

### **3.7.1 Änderungen der Festigkeit in Abhängigkeit von der Regeneriersubstanz**

Nachfolgend werden die Ergebnisse anhand von TMA-Diagrammen dargestellt, zunächst die Kontrollen beider Feldarten, Copaivakomponenten einzeln und bei zusätzlicher Bedampfung an krepierter Feldart, das Reaktivieren alter Regenerierungen und schließlich Effekte von Copaivaöl an krepierter und normaler Feldart. Die Auswertung der Einzelinformation erfolgt der Klarheit halber jeweils direkt, eine Zusammenfassung beendet den Abschnitt.

Die Darstellung in den Grafiken erfolgt einheitlich, Rauten markieren die originalen Messwerte in  $20^{\circ}\text{C}$ -Schritten, die Kurven wurden interpoliert. Ein schwarzer Rand um die Rauten kennzeichnet eine zusätzliche Bedampfung.

Übergänge der Glas temperatur wurden am Kurvenverlauf mit Hilfe von Tangenten zeichnerisch ermittelt und dienen einer Einschätzung der Größenordnung. Sofern die Felder nur einen Übergang zeigten, konnte dieser als Glasübergangsbereich  $T_g$  bezeichnet werden, die entsprechende Temperatur wird in den Diagrammen als fette gestrichelte Hilfslinie in der Farbe der Kurve hervorgehoben. Bei Kurven von Feldern mit mehreren Übergängen, wird die Temperatur jeweils am ersten Übergang als gestrichelte Hilfslinie in der Farbe der Kurve verdeutlicht, der letzte Übergang gepunktet.

Die Copaivakomponenten sind für die TMA-Messungen entweder ausschließlich oder an Pendants anterior angewandt worden, diese Voraussetzung gilt für den gesamten Abschnitt. Ebenso werden Imprägnierung/ Copaivaöl synonym verwendet und präventiv/ einmaliger Auftrag (gemäß §3.1) und alternativ/tränken (gemäß § 3.2) bei nötigen Differenzierungen.

## 3.7.1.1 Vergleich Feldart normal und krepert ohne und mit Bedampfen

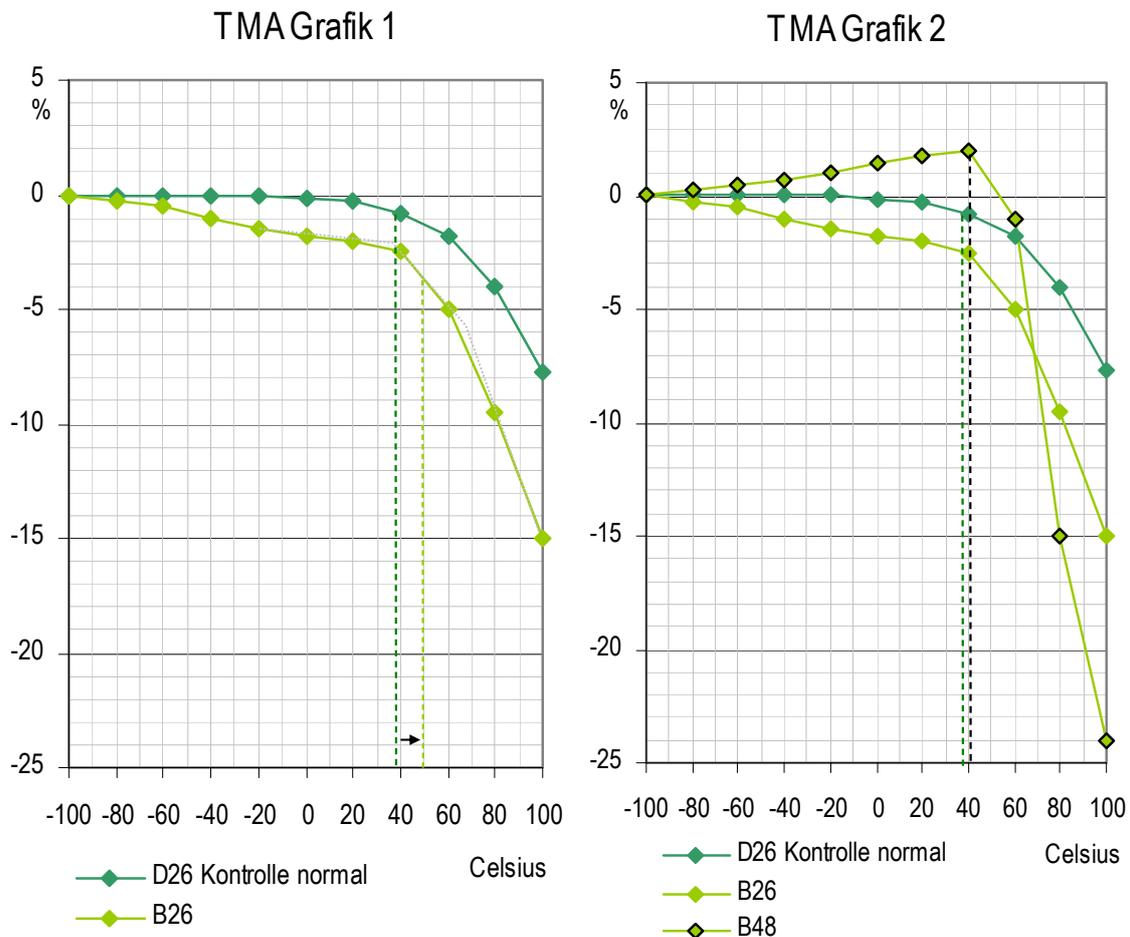


Abb. 3\_34 TMA-Grafik 1 und 2

TMA-Grafik 1 (Abb. 3\_34) zeigt die Kurven der Kontrollfelder B26 und D26. Der  $T_g$  des kreperten Feldes liegt bei ca. 50°C und damit etwas höher als der des normalen Feldes. Das kreperte Feld zeigt durchgängig eine geringere prozentuale Festigkeit, der Unterschied nimmt mit steigender Temperatur zu.<sup>716</sup>

TMA-Grafik 2 zeigt zusätzlich die Kurve B48b (bedampft)  $T_g$  B26 =  $T_g$  B48b; vor Erreichen des  $T_g$  ist das bedampfte Feld B48b deutlich fester, darüber sinkt die Kurve steil.

Auswertung: Krepieren erhöht den  $T_g$  gering. Bedampfen verändert am kreperten Feld den  $T_g$  nicht (unterhalb des  $T_g$  ist es fester, oberhalb stärker zerfließend).

<sup>716</sup> Im Anhang werden zusätzlich die prozentualen Festigkeitsverluste der Felder ausgewertet und diskutiert.

## 3.7.1.2 Änderung bei zusätzlicher Bedampfung an krepiereten Feldern

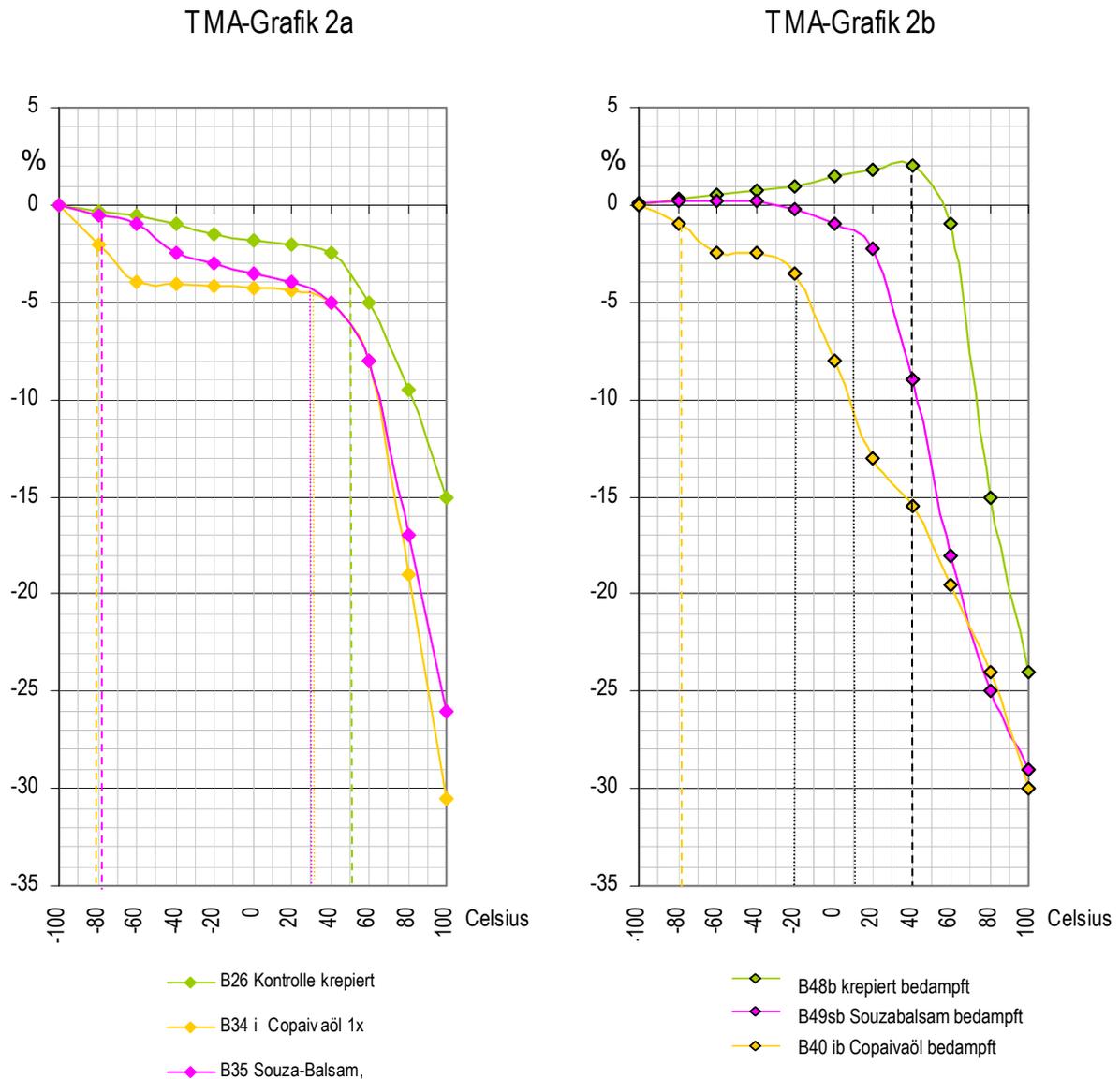


Abb. 3\_35 Grafik 2a und 2b, ausschließlich krepierete Felder

TMA-Grafik 2a (Abb. 3\_35) zeigt neben der Kontrolle B35s (Souzabalsam) und B34i (Copaivaöl). Beide Felder mit Copaiva-Komponenten zeigen einen ersten Übergang bei sehr tiefen Temperaturen. Das imprägnierte Feld zeigt bei ca. 20 Grad tieferer Temperatur und eine stärkere und auffällig breite Stufe mit fast perfekt waagrechtem Verlauf („Plateau“). Kurve B35 sinkt ab -50°C stärker als die Kontrolle B26 und danach kontinuierlich, bei +40C ist der Wert von B34i erreicht. Alle drei Kurven zerfließen bei gleicher Temperatur.

Auswertung krepierter Felder: Felder mit Copaivakomponenten erweichen bereits bei extrem niedrigen Temperaturen graduell, die Fließtemperatur ändert sich nicht.

Imprägnieren bewirkt vollständig temperaturunabhängiges Verhalten in einer sehr breiten Temperaturspanne ( $\Delta 120$ ). Der Balsam, der nur teilweise Copaivaöl enthält, bewirkt dieses Verhalten in abgeschwächter Form.

TMA-Grafik 2b (Abb. 3\_35) zeigt Pendants nach zusätzlicher Bedampfung, B48b sowie B49sb (Souzabalsam) und B40ib (Copaivaöl). Die Kombination von

- Bedampfung und Copaivaöl zeigt im Vergleich zum Pendant B34i nur noch eine sehr schmale Stufe (ca.  $-70$  bis  $0^\circ\text{C}$ ), welche direkt mit Zerfließen endet.
- Bedampfung und Souzabalsam zeigt keine erste Stufe mehr, der  $T_g$  verringert sich auf ca.  $10^\circ\text{C}$ .

Auswertung krepierter Felder: Vergleicht man die beiden bedampften Felder, zeigt sich, dass Imprägnieren das Verhalten extrem verändert: das Fließen erniedrigt sich um  $70$  Temperaturgrade, die Temperaturunabhängigkeit beträgt etwa ein Viertel ( $\Delta 35$ ) im Vergleich zu einer Ausschließlichen Imprägnierung.

Für Feld 49sb liegt das Fließen im Mittelfeld, zwischen Prävention mit Souzabalsam ( $-50^\circ\text{C}$ ) und Kontrolle ( $50^\circ\text{C}$ ); Souzabalsam enthält  $25\%$  Copaivaöl, bei kombinierter Behandlung entfallen Versteifung unterhalb des  $T_g$  und die Temperaturunabhängigkeit – beide Effekte scheinen sich gegenseitig zu kompensieren. Feld B49sb steht für die „originale“ Regenerierung: alternierende Behandlung mit beiden Regeneriersubstanzen. Mit diesen Vergleichen ist die prinzipielle Wirkung von Pettenkofers Verfahren messtechnisch eingeordnet, an gleicher Feldart wirken die Regeneriersubstanzen verschieden bis gegenteilig.

### 3.7.1.3 Reaktivieren alter Regenerierungen mit viskosem Copaivabalsam

Die TMA-Grafiken 6 und 7 zeigen bedampfte kreierte Felder. B48b (ausschließlich bedampft), und B49sb (Souzabalsam) und B41rb (Balsam 2) sind erneut abgebildet. Neu werden Kurve B40ib in TMA-Grafik 6 und Kurve B50ub in TMA-Grafik 7 gezeigt.

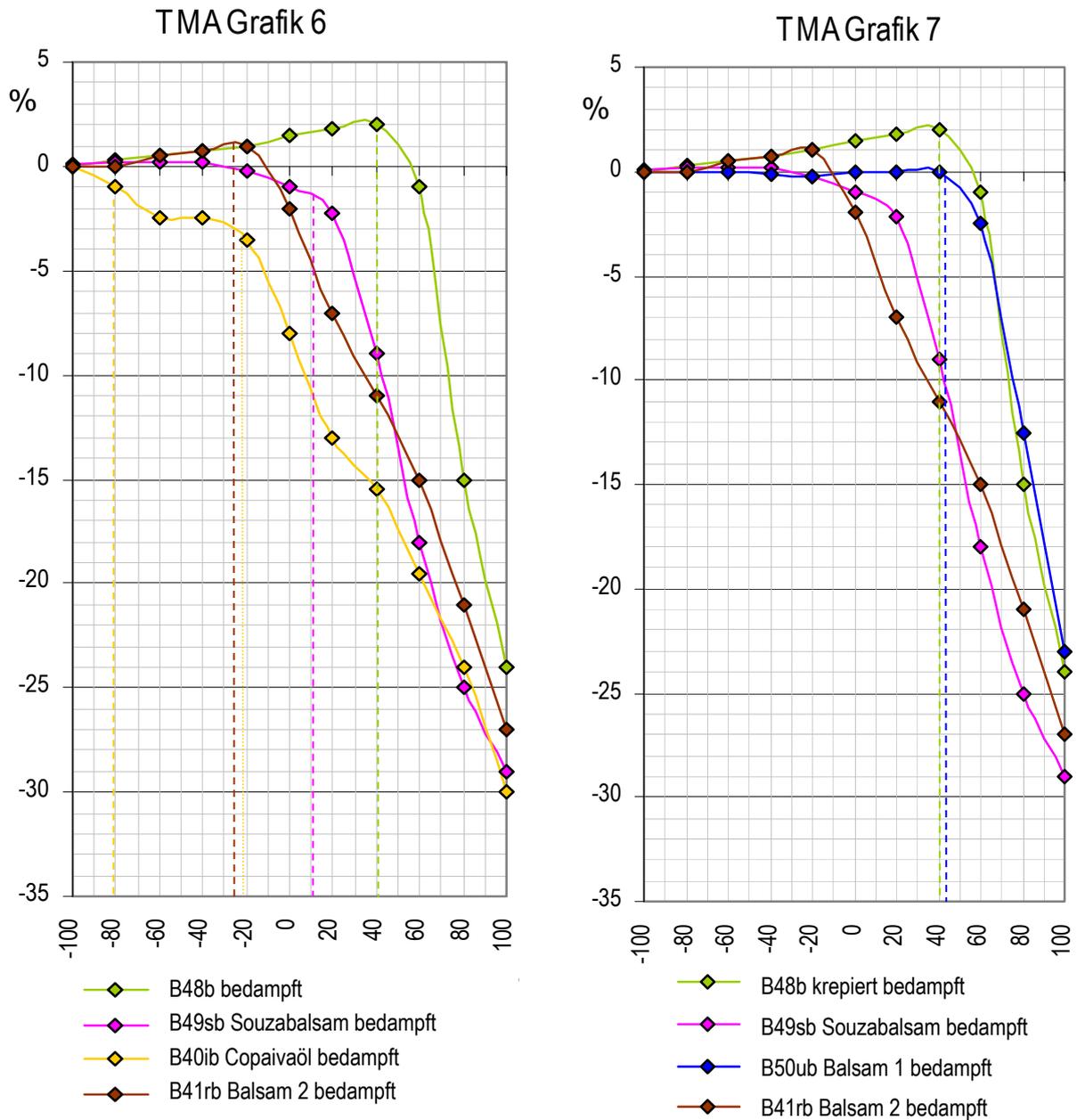


Abb. 3\_36 TMA-Grafik 6 und 7

Bis auf Feld B40ib zeigen alle vorgenannten Kurven in Grafik 6 und 7 (Abb. 3\_36) einen einfachen Übergang: beide Felder mit altem Balsam unterscheiden sich im  $T_g$ , Feld B50ub (Balsam 1) zeigt sich zur Kontrolle unverändert,

während Feld B41rb (Balsam 2) zwischen den  $T_g$  von Souzaabalsam und dem von Copaivaöl liegt (bei  $-20^\circ\text{C}$ ).

Auswertung von Grafik 6 und 7 kreperte Felder: 25% Gehalt von Copaivaöl in frischem Balsam reichte nicht aus, um Temperaturunabhängigkeit von Copaivaöl wirksam werden zu lassen. Daher ist plausibel, dass die „alten“ Balsame dieses Verhalten ebenfalls zeigen – sie waren schon bei Auftrag viskos, enthielten demnach wenig Copaivaöl. Anders als die Kompensation am „frischen“ Balsam, wurde die Erweichung „alter“ Balsame bei einer neuerlichen Bedampfung reaktiviert: mit unreinem Balsam entfällt die Verfestigung unterhalb des  $T_g$ , reiner alter Balsam bewirkt extrem erniedrigte Fließtemperatur (Differenz von 70 Temperaturgraden zu bedampfter Kontrolle).

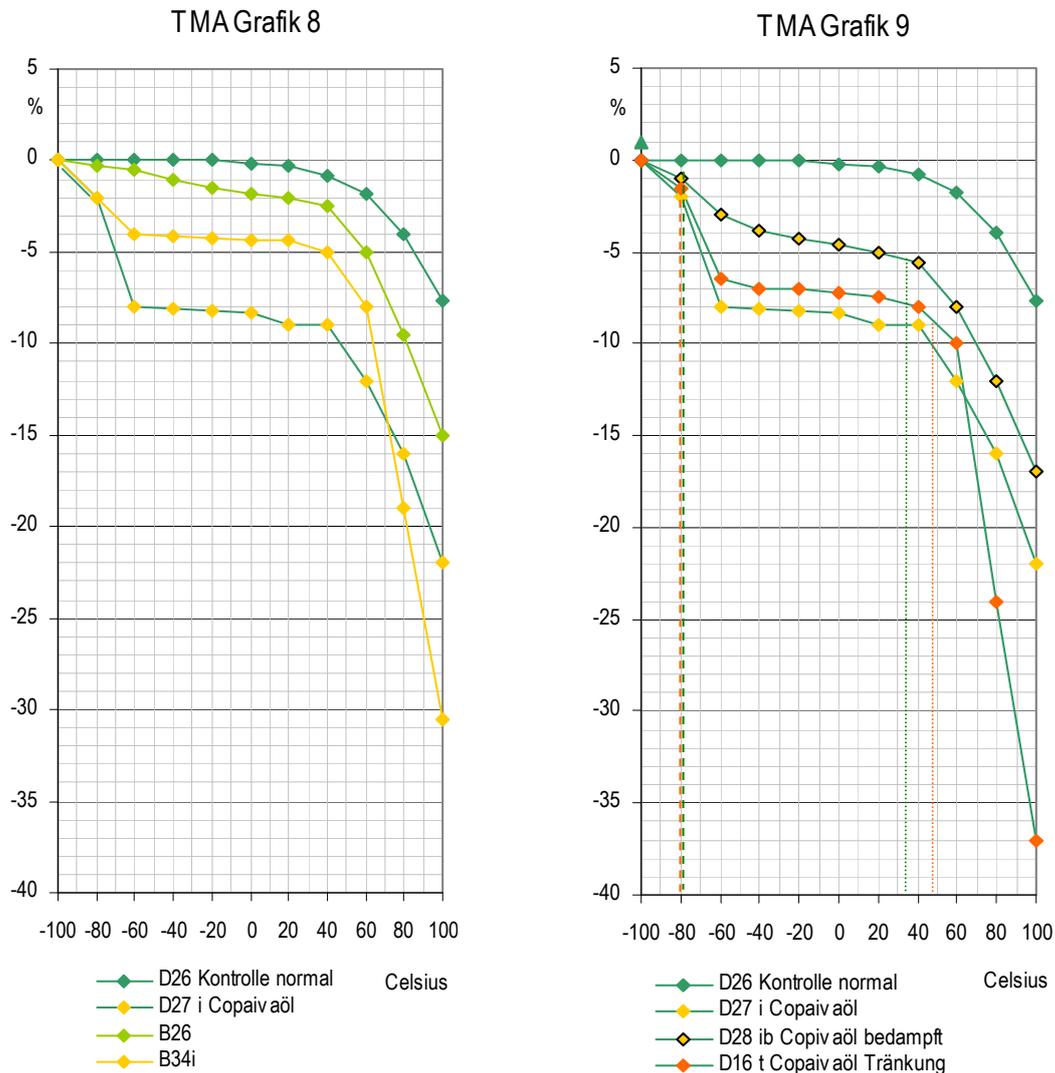
3.7.1.4 *Copaivaöl an krepierter und normaler Feldart*

Abb. 3\_37 TMA-Grafik 8 und 9

In Grafik 8 werden zur Orientierung krepierete Felder wiederholt: B26 (Kontrolle) und B34i (imprägniert). Beide TMA-Grafiken 8 und 9 (Abb. 3\_37) zeigen D26 (Kontrolle) und D27i (imprägniert), Grafik 9 zusätzlich D28ib (imprägniert und bedampft) und D16t (Tränkung).

Normale Felder mit Copaivaöl erweichten und zerflossen gemeinsam, das gilt auch für das zusätzlich bedampfte normale Feld. Ein gradueller Unterschied zeigte sich innerhalb der Stufen und in der prozentualen Erweichung: die Kurve vom zusätzlich bedampften normalen Feld sinkt stark, die anderen beiden schwach. Prozentual erweicht das imprägnierten normalen Feld an stärksten (Maximum 8,5%).

Auswertung: Unabhängig von der Feldart zeigten alle Felder mit Copaivaöl ähnliche Temperaturwerte für Erweichen und Zerfließen sowie einen ähnlichen Verlauf, die

Regeneriersubstanz Copaivaöl regiert das Verhalten dominant. Eine Tränkung mit Copaivaöl, die mehr Material einbringt als eine Imprägnierung, wirkte nicht stärker.<sup>717</sup> Es fällt auf, dass genau zwischen den Kurven den beiden krepiereten Feldern die Kurve von Feld D28ib (imprägniert und bedampft) liegt und dessen Temperaturunabhängigkeit am geringsten ist.

### 3.7.2 Zusammenfassung der TMA-Messergebnisse

Vergleiche der TMA-Messdaten einzelner definiert behandelter Felder erlauben, mit dem Vorbehalt der experimentellen Versuchsanordnung, erste Tendenzen zu erkennen. Die wichtigsten sind:

1. Krepierung erhöht gering den  $T_g$  und schwächt gering die Festigkeit der Gemäldestruktur unterhalb des  $T_g$ .<sup>718</sup> Eine Glastemperatur erhöht sich, wenn polare Substituenten die Bindungsrotation behindern.<sup>719</sup> Weitere Faktoren, die die Glastemperatur erhöhen, sind voluminöse Substituenten, steife Hauptketten, H-Brücken, hohe Molekulargewichte und das Fehlen von Verzweigungen in der Hauptkette. Zu untersuchen bleibt, inwiefern dies auf krepierete, getrübe Gemäldestruktur zutrifft. Erinuert wird an die interessante Überlegung von Pettenkofer zur dynamischen Zunahme der Trübung ab einem gewissen Punkt (Kap.1).
2. Copaivakomponenten erniedrigen den  $T_g$  bzw. die Fließtemperatur an bedampften krepiereten Feldern (Copaivaöl Erweichen ab  $-80^\circ\text{C}$ , Zerfließen  $-30^\circ\text{C}$ , alter reiner Balsam  $T_g$  ca.  $-20^\circ\text{C}$ , frischer Souzabalsam  $T_g$  ca.  $15^\circ\text{C}$ ). Mit der Zeit gehen flüchtige Regeneriersubstanzen wie Weingeist oder Copaivaöl zwar verloren und sind nicht mehr nachweisbar, die Glastemperatur bleibt jedoch weiter erniedrigt. Sie sinkt durch Wiederholung einer Regenerierung oder Erwärmung (Konservierungsmaßnahme) immer weiter ab.
3. Bedampfen mindert den Effekt von Copaivakomponenten. Die Effekte von Copaivaöl und Weingeist schienen sich in normaler Feldart gegenseitig zu kompensieren (mittlere Erweichung innerhalb breiter sinkender Stufe). An krepierter Feldart zeigte sich bei Imprägnierung eine schmale Stufe. Am Feld mit

---

<sup>717</sup> Imprägnierung war ein einziger Pinselauftrag Copaivaöl, brachte also wenig Material ein, die prozentuale Wert war sogar geringer, erst das Zerfließen, der Strukturzusammenbruch, erfolgte verstärkt.

<sup>718</sup> Ein solcher Kurvenverlauf wird bei Kunststoffen als teilkristalline Struktur bewertet, s. MEZGER 2012, S.201, Abb. 8.42, Reproduktion im Anhang.

<sup>719</sup> TIEKE 2014, S. 323-327.

Souzabalsam anterior entfiel der erste Übergang, Bedampfung unterdrückt den Effekt des enthaltenen Copaivaöls.

4. Das Erweichen von fünf Jahre alten Überzügen aus Copaivabalsam kann durch Bedampfen reaktiviert werden. Zu bedenken ist, dass dies für jegliche Gehalte an Copaivabalsam und jeglichen Kontakt mit Alkohol gelten kann – das beträfe auch (unerkannte) Copaivazusätze in Firnis und Farbe/Retusche und die gesamte Gruppe der Alkohole/Glykole als Lösemittel (Firnisabnahme) und Verdünnungsmittel (Lösung zum Festigen und Firnissen).
5. Alle imprägnierten Felder zeigen unabhängig von der Feldart einen ähnlichen Verlauf, die Regeneriersubstanz Copaivaöl regiert das Verhalten dominant.

Zumbühl schätzte Copaivaöl als Weichmacher ein, Weichmacher erniedrigen die Glasktemperatur. In den Experimenten zeigt Imprägnierung mit laborreinem Destillat aus Copaiva den Weichmachereffekt:

- die Temperaturunabhängigkeit (Plateau) zeigte sich am krepiereten Feld am deutlichsten und am normalen Feld bei zusätzlichem Bedampfen am geringsten;
- erzielte am normalen Feld die stärksten prozentualen Werte.

Zum Abschluss werden die Wirkung von Copaivaöl diskutiert und die Änderungen im Glasübergangsbereich übersichtlich in Tabellen dargestellt (Tabelle 3.7.2a und b).

Im Copaivaöl kommen mono- und polyzyklische Sesquiterpene vor. Die Strukturmodelle der Sesquiterpene, insbesondere des Caryophylleins, enthalten Ringe und klammerartig angeordnete Seitenketten. Durch Alterung/Extraktion entstehen in der Gemäldestruktur Moleküle mit losen Kettenenden, die sich freier bewegen können. Man kann davon ausgehen, dass durch Regenerierung gut gelöste Firnisse/Bindemittel entknäult bis gestreckt vorliegen. Ein Weichmacher dient dazu, die Molekülsegmente/ Seitenketten in genügendem Abstand zu halten, damit sich die Materialien ohne Bruch bewegen können. Wie in der Wärme können sich Knäuel aus fadenartigen Molekülen auch in Lösung strecken und nach Entlastung wieder verknäulen. In grober Vereinfachung beschreibt dies das viskos-elastische Verhalten der Thermoplaste, sie werden dauerhafter verform- bzw. umformbar. Solche Stoffe zeigen bei Erwärmung keinen einfachen Glasübergang ( $T_G$ ) sondern einen stufenweisen Übergang oder Übergangsbereich ( $T_g$ ).<sup>720</sup> Nachdem stufenweise Übergänge nachgewiesen sind, deutet sich an, dass Bindemittel- bzw. Firnisanteile und Sesquiterpene genau in diesen Prozess eintreten. Wenn sie sich in Streckung jedoch verschlaufen oder gar verhaken, finden sie beim Trocknen nicht vollständig in ihre ursprüngliche Lage zurück, sondern erstarren zu neuen voluminöseren Gebilden, gestörte Filme und unerwartete Löslichkeit ist anzunehmen.<sup>721</sup>

Bei einer Regenerierung werden Materialien ganz unterschiedlicher Stoffklassen und Polaritäten kombiniert. Welche Molekülkettensegmente miteinander wechselwirken, ist vorläufig nicht zu bestimmen. Bemerkenswert ist, dass Pettenkofer vor 100 Jahren die physikalische Interaktion herausgehoben hat.<sup>722</sup> Da solche Änderungen rein physikalisch sind, konnte und kann man sie mit chemischen Nachweisen nicht erkennen oder nachweisen. Die verwendeten thermodynamischen Messmethoden erscheinen zur Erforschung dieser Regeneriereffekte besser geeignet zu sein als chemische Reaktionen.

Alle Varianten haben zu Erweichungen geführt, zum Teil drastisch. Welche große Bandbreite an graduellen Unterschieden mit der Kombination der Regeneriersubstanzen erzeugt wird, veranschaulichen die beiden folgenden Tabellen.

---

<sup>720</sup> ELIAS 2001, S. 179; BROCK et al. 2012, S. 49; EHRENSTEIN/RIEDEL/TRAWIEL 1998, S.137; Erläuterungen im Anhang 7.4.1 Glasübergangsbereich.

<sup>721</sup> Weitere Prozesse werden in Kapitel 4 angesprochen.

<sup>722</sup> Er erklärte damit die Krepierungen, die Regenerierschäden hat er nicht wahrgenommen und daher auch nicht diskutiert.

Tabelle 3.7.2a TMA-Messung – Felder mit einfachem Glasübergangsbereich							
Feldarten	-80°C	bis -65°C	bis -20°C	bis 30°C	bis 40°C	bis 55°C	bis 80°C
B50ub Balsam 1 (anterior), danach bedampft						T <sub>g</sub> ca.50	
B48b bedampft						T <sub>g</sub> ca.50	
B26 Kontrolle, krepirt belassen						T <sub>g</sub> ca.50	
D26 Kontrolle, normal belassen					T <sub>g</sub> 38		
<b>B49sb</b> <b>Souzabalsam und bedampft</b>				T <sub>g</sub> ca. 10			
B41rb Balsam 2 (anterior), danach bedampft			T <sub>g</sub> ca.-10				

Legende für beide Tabellen: (die Zahlenwerte sind als grobe Einschätzung zu verstehen)

i = imprägniert

u = Balsam 1

blau = Werte von Odlyha

t = Tränkung

r = Balsam 2

gelb = Stufe bei Tränkung (viel Copaivaöl)

s= Souzabalsam

b = bedampft (nachher)

blass gelb = Stufe bei Imprägnierung (Copaivaöl)

und grau lasiert

beige = Stufe bei Souzabalsam (wenig Copaivaöl)

Tabelle 3.7.2b TMA-Messung – Felder mit stufenweisem Glasübergangsbereich (Stufe jeweils von onset bis onset)								
Feldarten	-80°C	bis -70 °C	bis -50°C	bis -30°C	bis 0°C	bis 10°C	bis 20°C	bis 80°C
D27i Copaivaöl 1x	-80		von -50 bis 10-20 bei -4%					60-80
D16t Copaivaöl-Tränkung	-80		von -60 bis +20 bei -3bis -5%					60-80
D28ib imprägniert und <b>bedampft</b>			von -50 bis +15... bei -6- bis -7%					
B35s Souzabalsam		von -70 bis -50 bei -2%				und von -50 bis 10 bei -4%		60
B34i Copaivaöl 1x	-80	von -70 bis 0 bei 8%						80
B40ib Copaivaöl und <b>bedampft</b>	-80,	von -70 bis -30 bei -1 bis -2,5%						60-80

Legende: grau lasiert = bedampft; Intensität der gelben Tönung entspricht der Menge Copaivaöl.

Werte näherungsweise

Der nächste Abschnitt mit den DMA-Messergebnissen liefert den Zeitverlauf während der Regenerierung mit konkreten Messdaten in Mikrometern. Die abschließende Auswertung der DMA-Ergebnisse wird die Aussagen aus diesem Abschnitt aufgreifen.

### 3.8 Ergebnisse der DMA-Messungen – dynamische Belastung im Zeitverlauf vor und während der Regenerierung

Mit der Dynamisch-Mechanischen Thermometrie-Analyse (DMA) wird normalerweise die Materialfestigkeit auf Zugbelastung erfasst. Im vorliegenden Experiment diente das Gerät für eine einfache phänomenologische Härtemessung<sup>723</sup> vor und während der Bedampfung mit 80%igem Ethanol. Entsprechend bleiben auch die Interpretationen phänomenologisch. Das Probenmaterial war erneut das bekannte Fragment mit 800  $\mu\text{m}$  Gesamtstärke. 8  $\mu\text{m}$  entsprechen 1%, 60  $\mu\text{m}$  entsprechen der Firnissschichtung und 7,5%.

In den Diagrammen wird auf der Y-Achse das Einsinken des Stempels angegeben ( $\mu\text{m}$ ), auf der X-Achse der Zeitverlauf in Minuten.

Als Kontrolle sind zwei gleichartige B-Felder gemessen worden, B28 (hellgrün, Symbol Raute) und B31 (olivgrün, Symbol Dreieck). Der Messfehler ist als senkrechter schwarzer Balken mit Streifen in jedem Messpunkt von B28 eingetragen. In den meisten weiteren DMA-Grafiken wird auf eine Wiederholung dieser Balken verzichtet.

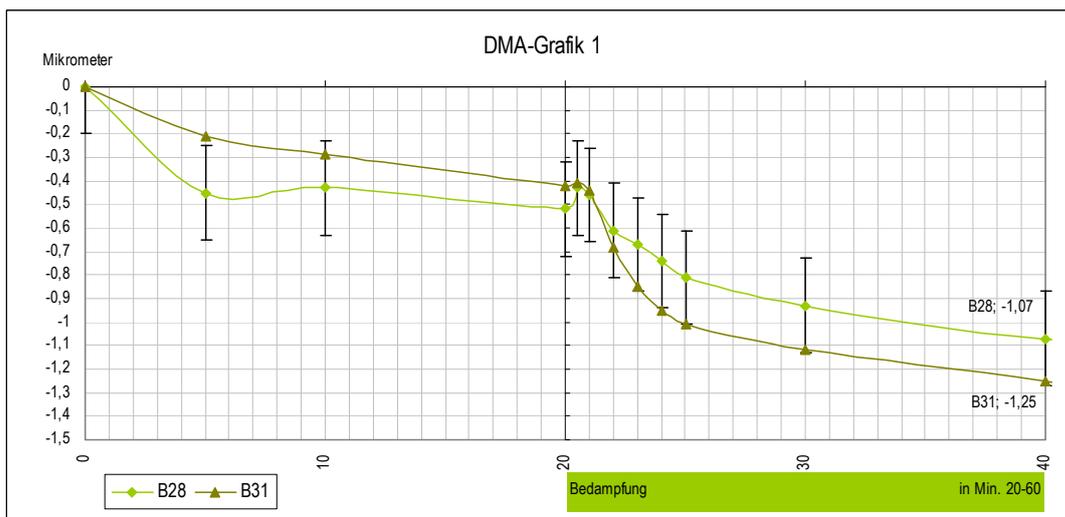


Abb. 3\_38 DMA-Grafik 1

Die Bedampfung wirkte standardisiert erst ab Min. 20 bis 60 ein, insgesamt als 40 Min. In DMA-Grafik 1 (Abb. 3\_38) ist dies zusätzlich als grüner Balken entlang der Zeitskala dargestellt. Davor wirkte nur die Grundlast des Messfühlers ein, daher kann ein Feld beide Zustände repräsentieren.

<sup>723</sup> Detaillierte Angaben s. Anhang, Verfahren 7.4.2.

### Kennzeichnung der Kurven in den Diagrammen

Mit DMA wurden elf Messungen durchgeführt (s. Tabelle 3.8a). Eine Übersicht über alle Kurven in einem Diagramm beschließt den Abschnitt. Zur Verdeutlichung von Einzelaussagen werden im Text Diagrammen Ausschnitte der Diagramme gezeigt. Wie bisher sind B-Felder krepert und D-Felder normal belassen.

Tabelle 3.8a Liste der mit DMA gemessenen Felder		
Symbol der Kurve	Code und Behandlung	
	B28	Feldart krepert; Referenzmessung (B-Kontrolle), ab Minute 20 bedampft
	B31	Feldart krepert; 2. Referenzmessung, dito
	B29	Feldart krepert; bestrichen mit Souzabalsam, dito
	B20	Feldart krepert; imprägniert mit SDE-Destillat, dito
	B22	Feldart krepert; altern. regeneriert mit Balsam 2, dito (reaktiviert)
	D24	Feldart normal; (D-Kontrolle genannt), ab Minute 20 bedampft
	D17	Feldart normal; getränkt mit SDE-Destillat, dito
	D25	Feldart normal; imprägniert mit SDE-Destillat, dito
	D11	Feldart normal, dito
	D23	Feldart normal; getränkt mit SDE-Destillat und ab Minute 20 dauerhaft hohe RH
	D23	Feldart normal; ab Minute 20 mit Unterbrechung hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt

Ausschnitt aus Sammelgrafik S. 215

### Veränderungen unter Grundlast

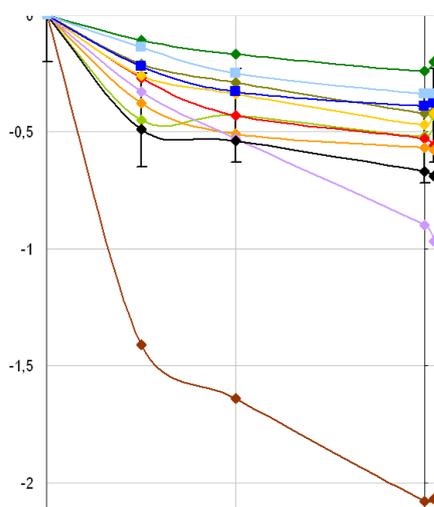


Abb. 3\_39

Bei Raumbedingungen ohne Behandlung, künftig als Grundlast bezeichnet, zeigten die Felder überwiegend ein sehr ähnliches Verhalten. Der Messfühler war nach 20 Minuten an den meisten Feldern ca. einen halben Mikrometer eingedrungen.

Bei zwei Feldern war das Eindringen unter Grundlast stärker,

D25 (imprägniert) mit  $-0,9 \mu\text{m}$

B22 (Balsam 2 bedampft) mit  $2,08 \mu\text{m}$ .

### 3.8.1 Änderungen der Festigkeit in Abhängigkeit von der Regeneriersubstanz

In fünf Abschnitten wird die Wirkung auf beide Feldarten einzeln und in Kombination gemessen.

#### 3.8.1.1 Veränderungen bei Bedampfen mit 80%igem Ethanol

Die Bedampfung der unterschiedlich behandelten Felder wird nachfolgend anhand von vergleichbaren Diagrammen und Kurvenabschnitten vorgestellt.

##### Vergleich eines normalen mit einem krepiereten Feld

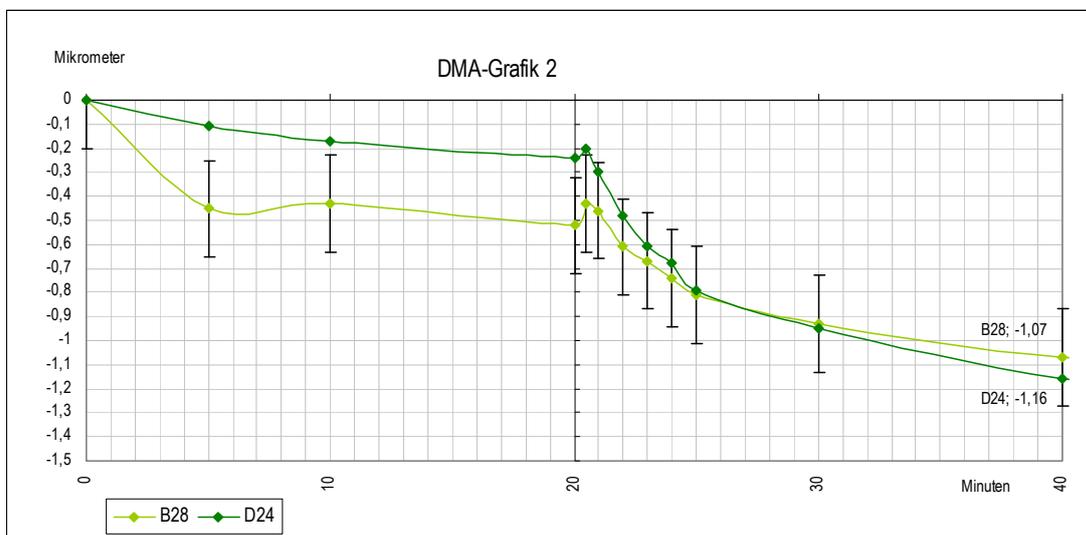


Abb. 3\_40 DMA-Grafik 2

DMA-Grafik 2 (Abb. 3\_40) zeigt das vollständige Diagramm der Kontrollfelder B28 und D24, die höhere Festigkeit des normalen Feldes geht bei Bedampfen verloren.

#### Der Beitrag des Gewebes

Bei der kleinen Hebung in der ersten Minute interessiert, ob sie durch das Gewebe verursacht wird. Von Feld D11 ist daher die bloßgelegte Leinwand gemessen worden. Als Kontrolle diente Feld D24. Ausschließlich in Minute 2-3 der Bedampfung verfestigte sich das Gewebe ruckartig ( $\Delta 0,7\mu\text{m}$ ). Danach erweichte das Gewebe fast ebenso rasch wieder, ab Minute 5 ähnlich wie die Kontrolle langsam abnehmend. Nach 40 Min. Bedampfung mit Weingeist zeigte das Gewebe dieselbe Festigkeit ( $-0,71\mu\text{m}$ ) wie vor dem Beginn der Bedampfung ( $-0,67\mu\text{m}$ ). Im Kurvenverlauf des normalen Kontrollfeldes D24 zeigt sich die Quellung des Gewebes ab der 2. Minute in keiner Weise und kann daher vernachlässigt werden. Die Malschicht scheint das Gewebe zu befestigen und erlaubt ihm daher keine Quellung.

### 3.8.1.2 Effekte verschiedener Balsamarten an kreperten Feldern

Drei kreperte Felder wurden verglichen:

- Feld B28
- Feld B29 (Souzabalsam flüssig) und
- Feld B22 (Balsam 2 reaktiviert), ab Minute 20 zusätzlich bedampft.

Die Erweichung wird in Zahlenwerten Mikrometer negativer Ausschlag (Tabelle 3.8.1.2a) dargestellt, eine Abbildung dieser Kurven im Diagramm erscheint zusammen mit der Imprägnierung (Abb. 3\_43).

Tabelle 3.8.1.2a DMA-Messwerte Erweichung während Bedampfung			
Behandlung	1. Kontrolle blieb krepert	Souzabalsam	Balsam 2
Minute**	B28	B29	B22
20	-0,5	-0,5	-2
30	-0,9	-1,7	-5,5
35*	-1	-2	-5,6
60	-1,3	-2,5	-6

Werte gerundet, \*abgelesen, vgl. Tabelle Anhang 7.4.2

\*\*bei Min. 20 setzte die Bedampfung ein;

Minute 35 entspricht der Dauer von 15 Min. Bedampfung in den TMA-Messungen und wird daher grau hervorgehoben.

Kurve B29 simuliert in den DMA-Messungen Pettenkofers alternierendes Vorgehen, der Verlauf liegt zwischen dem der Kontrolle und dem starken Fallen des Feldes mit Balsam 2. Dessen Kurve stagniert zwei Minuten lang und stürzt dann – ohne Anfangshebung – extrem ab. Die alte Regenerierung reaktiviert sich unter erneuter Bedampfung dynamisch und extrem. Ab Minute 8 verläuft der Sturz weniger dynamisch. Beide Copaiva-Balsame provozieren eine verzögerte Reaktion. Die Kurve von B29 Souzabalsam ist grundlegend wie die der Kontrolle B28, die Erweichung tritt erst stark ein und wird dann schwächer. Der Betrag ist bei B29 (Souzabalsam) deutlich höher als bei der Kontrolle und erreicht bei 40 Minuten (Maximum der Messung) in etwa die Festigkeit, die B22 unter Grundlast aufwies. Demnach ist ein Verlust an Festigkeit bei beiden Regenerierungen mit unterschiedlichen Balsamen und unterschiedlichen Viskositäten eingetreten.

### 3.8.1.3 Effekte des SDE-Destillates an beiden Feldarten

Auch wenn Pettenkofer die Kombination von Copaivaöl und Bedampfung nicht erwähnte, interessiert systematisch der Effekt auf beide Arten Felder.

Grafik 5 (Abb. 3\_41 nächste Seite) zeigt die Kurven D 24 und D25 (imprägniert).

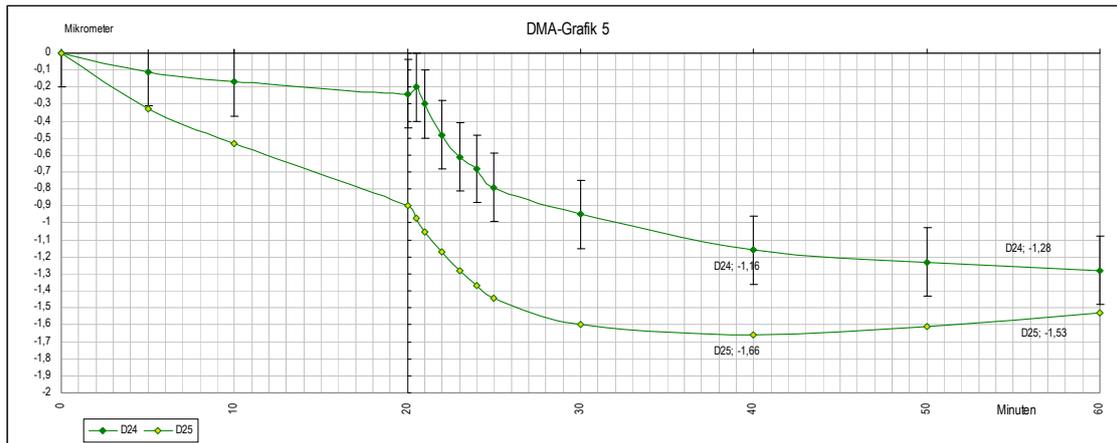


Abb. 3\_41 Grafik 5: Das normale Feld erweicht von  $-0,2 \mu\text{m}$  auf  $1,3 \mu\text{m}$ , gut sechsfach, imprägniert und bedampft von  $0,5 \mu\text{m}$  auf max.  $1,7 \mu\text{m}$ , dreifach leicht rückläufig.

Grafik 6 (Abb. 3\_42) zeigt die Kurven von B28 und B30 (imprägniert).

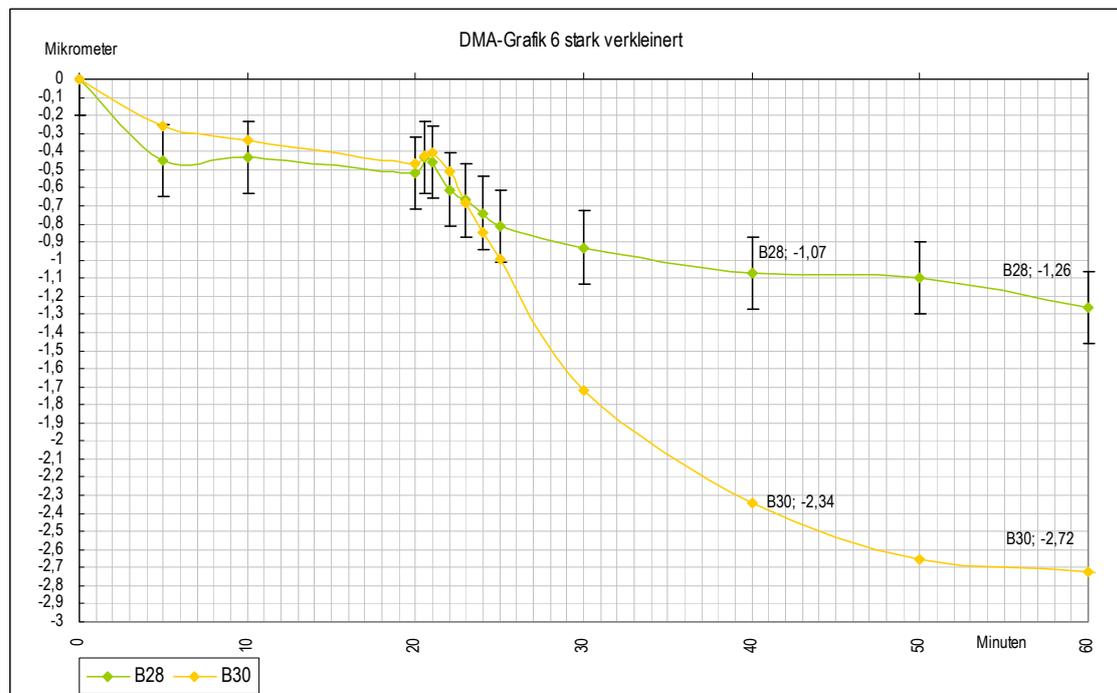


Abb. 3\_42 Grafik 6: Das kreierte Feld erweicht von  $0,4 \mu\text{m}$  auf  $2,7 \mu\text{m}$ , ebenfalls sechsfach.

Der Vergleich der vollständigen Diagramme zeigt das Ergebnis deutlich: Die Kombination von Bedampfen und Imprägnierung provoziert am normalen Feld eine relativ schwache Erweichung, an kreierte Feld eine starke.

#### Einfluss der Menge eingebrachten Copaivaöls an normalem Feld

Der Effekt wird anhand von relevanten Messwerten näher beschrieben (Tabelle 3.8.1.3 nächste Seite) Werte bei Grundlast, Maximum und Ende der Messung werden mit der Kontrolle und dem Feld B29 (Souzabalsam) und neu von Kurve D25 (imprägniert) verglichen.

Behandlung	keine (Kontrolle)	Copaivaöl getränkt	Copaivaöl 1 Aufstrich	Souzabalsam	Copaivaöl 1 Aufstrich
Minuten	D24	D17	D25	B29	B30
20	-0,2	-0,6	-1	-0,5	-0,5
30	-1	-1,9	-1,6	-1,7	-1,7
35*	-1	-2	-1,7	-2	-2,2
60	-1,3	-2,4	-1,5	-2,5	-2,7

Werte gerundet, \*abgelesen, vgl. Anhang 7.4.2; bei Min. 20 setzte die Bedampfung ein.

D24 (Kontrolle normal) sowie D25 und B30 (beide Feldarten imprägniert), D17(getränkt mit Copaivaöl) sowie B29 (Souzabalsam).<sup>724</sup> Bei Grundlast erweichte das imprägnierte Feld D25 linear zunehmend. Bei zusätzlicher Bedampfung war der Effekt leicht rückläufig. Etwa 10 Min. eher als B29 (Souzabalsam) erreicht es seine maximale Erweichung.

### 3.8.1.4 Der Effekt von Copaivaöl und Souzabalsam an krepiereten Feldern

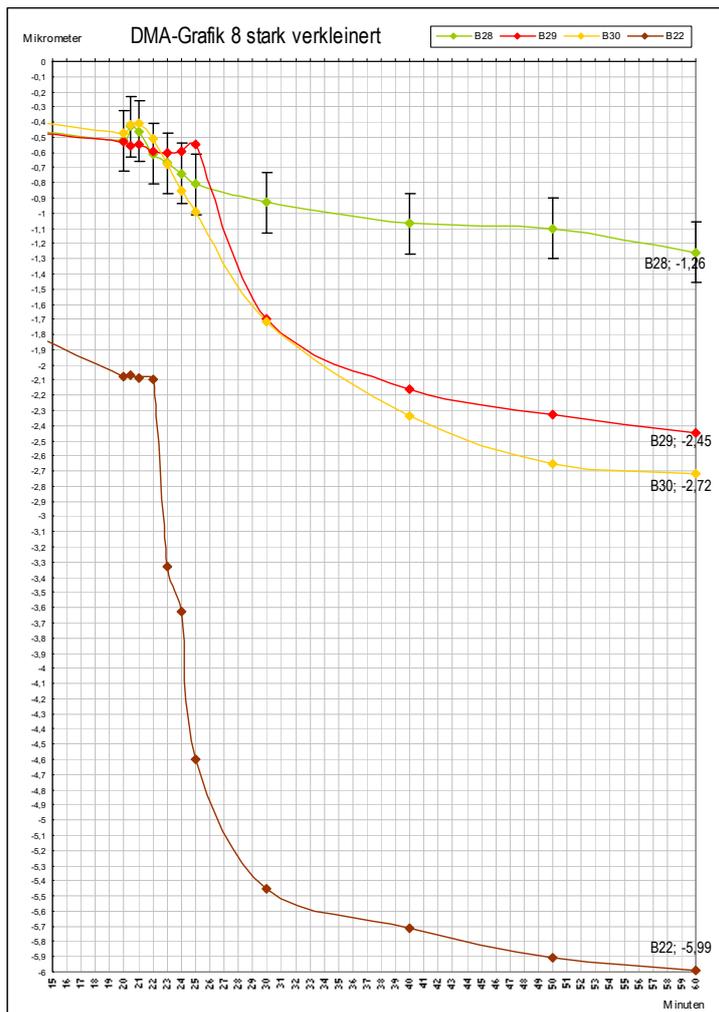


Abb. 3\_43

DMA-Grafik 8

(ab Min.10 Grundlast,  
ab Min. 20 Bedampfung).

Bekante Kurven werden  
hier zusammengestellt:  
B26 (Kontrolle),  
B30 (imprägniert) sowie  
B29 (Souzabalsam) und  
B22 (Balsam 2).

<sup>724</sup> Grafik im Anhang 7.4.2

### 3.8.1.5 Effekte des SDE-Destillates bei hoher Luftfeuchtigkeit

Pettenkofer hatte beobachtet, dass mit Copaivabalsam behandelte Felder länger der Luftfeuchtigkeit widerstanden. Nachdem bekannt und durch Analyse bewiesen ist, dass die Harzkomponente ein reines Diterpenharz ist und versprödet, war zu schlussfolgern, dass der Schutz gegen Feuchtigkeit von unpolaren Sesquiterpenen herrühren muss. Der Effekt von Copaivaöl wird an einem Paar normale Felder geprüft, eines dient als Referenz, das andere wurde imprägniert.<sup>725</sup>

Die Felder D11 (normales Feld, bloßgelegtes Gewebe), D23 (normales Feld) und D22 (normales Feld getränkt mit Copaivaöl) sind bei erhöhter Luftfeuchtigkeit (96% RH) gemessen worden. Bei der Messung von Feld D22 wurde die erhöhte Befeuchtung unterbrochen. Für Feld 23 ist zusätzlich der erste Zeitraum des Abtrocknens (Minute 70 bis 75) und des erneuten Befeuchtens (Minute 110 bis 115) im Minutentakt erfasst worden. Die DMA-Grafik 9 (Abb. 3\_44, Grafik 9, zusammen mit Grafik 10 auf der nächsten Seite) zeigt den Effekt auf das normale Feld D23 bei befristeter wiederholter Befeuchtung. Die Feuchte setzte in Min. 20 ein. Bei Min. 70 wurde die Zufuhr von Feuchtigkeit unterbrochen, bei Min. 110 setzte sie erneut ein, befeuchtete Zeiträume sind blau lasiert. Die Zeitachse ist stark gestaucht, um den zweistündigen Messzeitraum darzustellen. Die gestrichelte Linie markiert das Maximum bei Grundlast, die roten Rahmen umschließen jeweils den ersten Kurvenanstieg bei einsetzender Befeuchtung, sie steigt beim zweiten Mal schneller und stärker,<sup>726</sup> das Feld ist also +/-0,34 µm weicher, fester und wieder weich geworden.<sup>727</sup> Indirekt befeuchtete normale Gemäldestruktur macht divergierende Änderungen durch das schnelle Erweichen um einen deutlich größeren Betrag als vor der Befeuchtung und die steilere Rate beim zweiten Anstieg deutet auf strukturelle Änderungen im Gefüge. Mit diesen Daten gibt es Referenzmaterial für das imprägnierte Feld D22.

---

<sup>725</sup> Bei den Messungen lief die Grundlast unterschiedliche Zeiten, die Werte wurden für die folgenden Grafiken korreliert, sodass beide wie gewohnt bei 20 Min. Grundlast trugen.

<sup>726</sup> Abbildung mit Ausschnitten (rote Rahmen) im Anhang 7.4.2

<sup>727</sup> Bei anhaltendem Trocknen sinkt die Kurve weiter auf -1,4 µm, insgesamt  $\Delta$  2 µm.

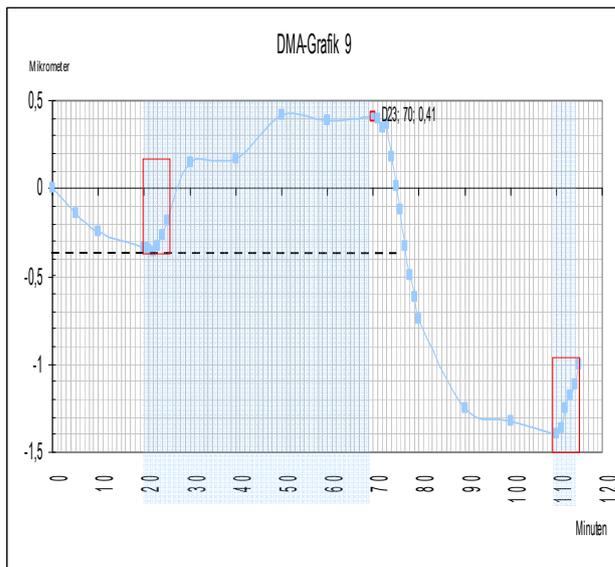


Abb. 3\_44 Grafik 9 (in der Breite stark gestaucht entsprechend der Grafik 10, s.u.)  
Kurve D23 sinkt bei Grundlast auf 0,34 (Minute 20) steigt verzögert an,  
bildet eine deutliche Stufe und stagniert nach einer halben Stunde  
Bedampfung mit einem positiven Betrag von ca. 0,4  $\mu\text{m}$ .

#### Effekt von hoher Luftfeuchtigkeit an normalem Feld nach Tränkung mit SDE-Destillat

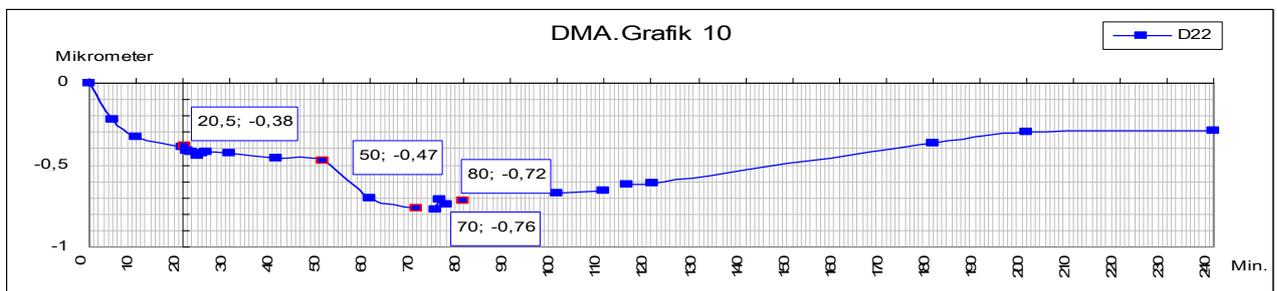


Abb. 3\_45 Grafik 10 (in der Höhe stark gestaucht entsprechend der Grafik 9, s.o.)  
Eine präventive Behandlung normaler Gemäldestruktur wird mit einer Tränkung mit  
SDE-Destillat am normalen Feld D22 simuliert. DMA-Grafik 10 (Abb. 3\_45) zeigt das  
Verhalten von Feld D22 im gesamten Verlauf der gemessenen vier Stunden.

Wie in Grafik 10 erkennbar, steigt die Kurve vom getränkten Feld 22 ab der 50. Minute langsam, aber stetig an, nach 160 Min. hat sie den maximalen Wert unter Grundlast (-0,38  $\mu\text{m}$ ) wieder erreicht und übersteigt diesen noch minimal. Nach drei Stunden tritt perfekte Stagnation ein. Eine einmalige nur vorderseitige Tränkung mit Copaivaöl wirkt effektiv gegen Quellung durch Feuchtigkeit, diese wird 50 Minuten lang vollkommen unterdrückt.

Der Betrag an Erweichung, der danach eintritt, ist gering; er ähnelt dem Absinken unter Grundlast. Danach steigt die Kurve fast perfekt linear an und dies über zwei Stunden. Demnach kann in dieser Phase die Feuchtigkeit wieder wirken.

Unter anhaltender Befeuchtung zeigen beide Felder Stagnation,

- D23 (Referenz) bereits nach einer halbe Stunde (bei etwa + 0,4  $\mu\text{m}$ )
- D22 (getränkt) erst nach drei Stunden (bei etwa -0,4  $\mu\text{m}$ ).

Der Effekt der Tränkung mit Copaivaöl gegen Feuchtigkeit an normalem Feld war auf ein paar Stunden befristet. Bei Kontakt mit Alkohol (Bedampfung) treten voraussichtlich die zuvor studierten Erweichungen ein.

### 3.9 Zusammenfassung der Ergebnisse der DMA-Messungen und Abgleich mit TMA-Messergebnissen

Mit DMA-Messungen sollten einerseits konkrete Zahlenwerte für die Festigkeit der unterschiedlich behandelten Felder ermittelt werden, andererseits Änderungen während strömender Bedampfung dokumentiert werden.

Zur Übersicht werden in einem Diagramm alle DMA-Kurven gezeigt (Abb. 3\_36) und alle mit beiden Messarten geprüften Felder angeführt (Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9 Übersicht über Behandlungen und Feldnamen in Serie 2 mit Angabe der Messverfahren		
Feldarten und ihre Behandlung	TMA, statisch bedampft	DMA, *ohne Bedampfung **ab Min. 20 strömend bedampft
Kontrolle, krepirt belassen	B26	B28*, B29*, B31*
bedampft	B48b	B28**, B31**
bestrichen mit Souzabalsam und bedampft (anterior )	B49sb	B29**
bestrichen mit Balsam 2 und bedampft (anterior)	B41rb	B22**
imprägniert mit Copaivaöl	./.	B20*
imprägniert mit Copaivaöl und bedampft	./.	B20**
Kontrolle, normal belassen	D26	D24*
imprägniert mit Copaivaöl	D27i	B20*, D25*
getränkt mit Copaivaöl	D16t	D17*
imprägniert mit Copaivaöl und bedampft		D25**

Legende:

i = imprägniert;

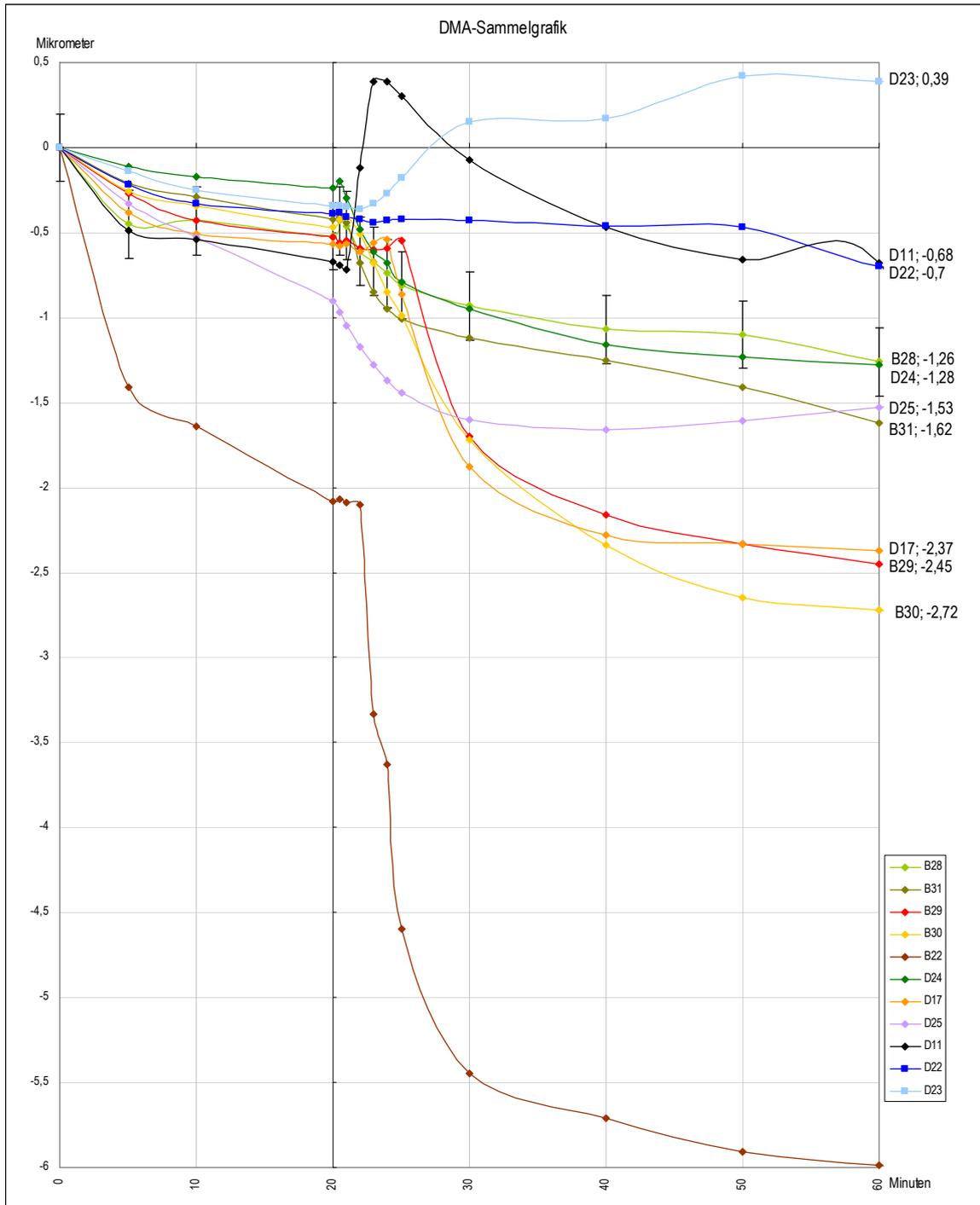
u = Balsam 1

b = (zusätzlich) bedampft

t = Tränkung;

r = Balsam 2

s = bestrichen mit Souzabalsam



<b>D24</b>	<b>D17</b>	<b>D25</b>	<b>D11</b>	<b>D22</b>	<b>D23</b>
Kontrolle	Copaivaöl getränkt	Copaivaöl 1 Aufstrich	Gewebe freigelegt	Copaivaöl 1 Aufstrich	Kontrolle
dauerhaft strömend bedampft				dauerhaft befeuchtet	temporär befeuchtet
<b>B28</b>	<b>B31</b>	<b>B29</b>	<b>B30</b>	<b>B22</b>	
1. Kontrolle	2. Kontrolle	Souza-Balsam	Copaivaöl 1 Aufstrich	Balsam 2	
dauerhaft strömend bedampft					

Abb. 3\_46 DMA-Sammelgrafik

Die DMA-Messungen bei Grundlast (ohne Bedampfung) zeigten an, dass bis auf die normale Kontrolle alle Felder eine geringe Schwächung zeigten (um  $-0,5 \mu\text{m}$ ), also unabhängig von der Feldart. Das normale Feld D24 war in dieser Gruppe zuvor und danach am stabilsten, dies bestätigt die TMA-Messung.<sup>725</sup>

Zwei Felder waren schon bei Grundlast weicher: Feld D25 (ca.  $-1 \mu\text{m}$ )<sup>726</sup> und B22 (ca.  $-2 \mu\text{m}$ )<sup>727</sup>. Auch dies bestätigt die TMA-Messungen.

### *Bedampfung*

Alle mit DMA gemessenen Änderungen der Gemäldestruktur bei Bedampfen verliefen abnehmend.<sup>728</sup> Man kann den Verlauf der Veränderung in 10-Minuten-Schritte aufteilen:

- in den ersten 10 Minuten reagierten alle Felder auf Bedampfung am stärksten, im Grad und Richtung (Erweichen/Verfestigen) gruppenweise unterschiedlich;
- in den zweiten 10 Minuten verringerte sich die Änderung mindestens auf die Hälfte,
- in den dritten 10 Minuten war die Änderung der meisten Felder minimal und stagnierte in den letzten 10 Minuten

Zwei Felder mit viskosem Copaivabalsam sind fünf Jahre später erneut bedampft worden, um eine Reaktivierung des Balsamgehaltes durch Bedampfen zu prüfen. Bei DMA-Messung wurde der sirupartige zu 75% reine Balsam 1 nicht geprüft, weil er keine Änderung im  $T_g$  provoziert hatte. Dieses Verhalten beruht möglicherweise auf zu geringem Gehalt an Copaivaöl (zu 25% verfälscht, wahrscheinlich mit nicht wirksamen Terpenen). Der hochviskose reine Balsam 2 provozierte bei DMA-Messung eine extreme Erweichung bei Bedampfen, die Kurve stürzte rapide ab, von der geringsten Festigkeit trocken auf  $-5,5 \mu\text{m}$  in den ersten 10 Minuten und im Ergebnis  $-6 \mu\text{m}$ . Dies ist das Dreifache der Erweichung bei Grundlast, also proportional zu den Kontrollfeldern, und weicht von den Effekten der flüssigen Copaivakomponenten ab. Das bestätigt die TMA-Messungen.<sup>729</sup>

Bedampfung erweichte beide Feldarten Kontrolle mit gleichem Verlauf und Ergebnis (um  $-1,5 \mu\text{m}$ ), im Verhältnis zur Grundlast mehrheitlich um das Dreifache.<sup>730</sup>

<sup>725</sup> Erweichung bei DMA, strömende Bedampfung dreifach;  $T_g$  38 bei Kontrolle normal D26; gering gesteigerter  $T_g$  ca.  $50^\circ\text{C}$  am krepiereten Feld B26.

<sup>726</sup> D25 entspricht D27i, bei TMA-Messung zeigte die Kurve die auffällig sinkende Stufe.

<sup>727</sup> B22 entspricht B41rb, bei TMA-Messung zeigte die Kurve extrem erniedrigten  $T_g$  bei  $-20^\circ\text{C}$ .

<sup>728</sup> Bloßes Gewebe reagierte abweichend.

<sup>729</sup> B22 entspricht krepieretem Feld mit Balsam 2 bedampft, B41rb. Dieses Feld zeigte keine Stufe wie Copaivaöl, sondern einen  $T_g$  und dies mit dem niedrigsten Wert bei ca.  $-20^\circ\text{C}$ .

<sup>730</sup> Das erklärt nicht die Verfestigung unterhalb des  $T_g$  an Kontrolle bedampft B48.

Die Felder mit flüssigen Copaivakomponenten reagierten bei Bedampfung in der DMA-Messung ebenfalls sehr ähnlich: Nach Verzögerung in den ersten Minuten erweichten sie rasch auf etwa  $-2 \mu\text{m}$  und im Ergebnis auf um  $-2,5 \mu\text{m}$ , dies ist eine **fünf- bis sechsfache** Steigerung des Wertes bei Grundlast. Am Feld mit Souzaabalsam war die Verzögerung am längsten (5 Minuten). Es gibt eine interessante Entsprechung zur TMA-Messung, auf die eingegangen wird, weil diese Behandlung dem Vorgehen Pettenkofers anterior (mit beiden Regeneriersubstanzen) entspricht: Souzaabalsam wirkte an krepiereten Feldern unterschiedlich: Ausschließlich bewirkte er einen stufenweisen Glasübergang, wie Felder mit Copaivaöl. Zusätzliche Bedampfung tilgte diesen Effekt vollständig, es kam zu einem einfachen Glasübergang, allerdings bei fast der niedrigsten Temperatur ( $15^\circ\text{C}$ ).

Zu der überproportionalen Steigerung der Erweichung durch Copaivaöl und Souzaabalsam gibt es Entsprechungen bei den besonders differenzierten TMA-Messungen. Sowohl normale wie krepierete Felder zeigten den stufenweisen Glasübergang:

- Die breiteste Stufe provozierte die Tränkung ohne Bedampfung am normalen Feld (Annahme gleichartiger Unpolarität). Schmäler fiel die Stufe am imprägnierten normalen Feld aus. Ohne hydrophilen Faktor, scheint die Menge Copaivabalsam relevant zu sein.
- Gleichbreite Stufen traten bei Imprägnierung an einem normalen Feld mit Bedampfung (D28ib) auf und an einem krepiereten Feld ohne Bedampfen (B43i). Dies deutet darauf hin, dass hydrophile Faktoren (Bedampfen oder Krepierung) den Effekt von Copaivabalsam schmälern und dass eine Bedampfung dabei ähnlich wie eine Krepierung wirkt, den Unterschied in der Feldart kompensiert.
- Die schmalste Stufe trat bei dem reaktivierten Feld mit Balsam 2 (B40ib) auf. Der darin mutmaßlich geringe Gehalt an Copaivaöl wurde als wahrscheinliche Ursache angesprochen.

Noch zu klären bleibt, ob die „Plateau“-artigen Stufen entropie-elastische Anteile ausweisen – fest steht, dass dieser Abschnitt im Kurvenverlauf ein Temperaturunabhängiges Verhalten anzeigt<sup>731</sup> – und solches Verhalten typisch ist für entropie-elastische Stoffe. Im Unterschied zu den löslichen viskos-elastischen Stoffen sind entropie-elastische Stoffe nur quellbar.<sup>732</sup> Die Eigenschaften löslich/fließend oder quellbar/deformiert sind für die Gestalt der Regenerierschäden ein erkennbarer

---

<sup>731</sup> Gespräch mit Prof. Tielke, Universität Köln, Fb Physikalische Chemie.

<sup>732</sup> HOPMANN, 2018, S. 19 (mit Verweis auf MENGES/ HABERSTROH/ MICHAELI/ SCHMACHTENBERG 2011).

Unterschied, der in der morphologischen Auswertung der Phänomene berücksichtigt wird. Es ist aussichtsreich, diese Eigenschaften physikalisch weiter zu untersuchen und mit historischen Studien zum Scheintrocknen zu vergleichen. Ebenso sollten zwei besondere Effekte an imprägnierten normalen Feldern eingehender untersucht werden (DMA-Messung): Die normalen Felder präventiv imprägniert (D25) sowie alternativ imprägniert und bedampft (D17) zeigten minimal rückläufige Erweichung.

Bei anhaltend einwirkender hoher Luftfeuchtigkeit zeigte Feld D22 überraschend wenige Änderungen in der Festigkeit, während die Kontrolle normal bei Anstieg der Luftfeuchtigkeit positive Änderung (Anheben der Prüfnadel) provozierte. Ein minimaler Anstieg trat auch bei Bedampfen an drei krepiereten Feldern auf.<sup>733</sup> Der Probenkörper mit Gewebe erlaubte bisher hierzu keine zuverlässige Auswertung.

Mit den erzielten Ergebnissen aus vielseitigen Experimenten sind die wichtigsten Fragen beantwortet:

- Krepieren provoziert spezifische Schäden, die teilweise bei Regenerierung stabil sind und erhöht den  $T_g$  geringfügig.
- Bedampfen ausschließlich erweicht normale und krepierete Gemäldestruktur etwa „um das Dreifache“ und kann an historischen Farblagen zwischen Firnissen kleinteilige Deformationen (Effusionen) erzeugen. Eingeschlossene Luftblasen und mehrere Phänomene sind spezifische Schäden, die als Referenz dienen können.
- Souzabalsam/Copaivaöl und Bedampfung kombiniert führen zu „fünffachem“ Erweichen von Gemäldestruktur, dabei ist der Effekt auf den Glasübergang unterschiedlich. Copaivaöl provoziert stufenweisen Glasübergang mit diversen Graden/Anteilen von Temperaturunabhängigkeit. Abhängig vom Gehalt an Copaivaöl erscheint der Weichmachereffekt dominant. Ein erniedrigter  $T_g$  ist grundlegend eine dauerhafte Strukturveränderung/Erweichung.
- Gealterte Gehalte von Copavaharz können durch Bedampfen reaktiviert werden (DMA-Messung), schon nach 2 Min. kommt es zum Zusammenbruch der Festigkeit, der  $T_g$  wird extrem erniedrigt.

---

<sup>733</sup> Fraglich ist, ob bei krepiereten Feldern der 20%ige Wassergehalt im Weingeist relevant ist. Überlegungen zur Bildung von Clustern und Eiskristallen im Anhang 7.4.

## 4 Überlegungen zur Ordnung und Benennung der Regenerier-Phänomene

Die Untersuchung von Schadensphänomenen an regenerierten Gemälden begleitete von Anfang an das Anliegen, diese ungewöhnlichen Schäden möglichst geordnet zu erfassen und zu präsentieren. Das Ziel war, einen Schadenskatalog mit kommentierten Abbildungen als diagnostisches Hilfsmittel zur Beurteilung regenerierter Gemälde zur Verfügung zu stellen. Die Reihenuntersuchung basierte auf den gesammelten Informationen zum Charakter der Phänomene aus der Diplomarbeit 1988, revidierten Benennungen bis 2013, den neuen Ergebnissen aus Recherche zur Restauriergeschichte und aus nachvollziehenden Experimenten. Daher konnten bei der Reihenuntersuchung kontrolliert erzeugte Phänomene<sup>734</sup> mit denen in regenerierten Gemälden verglichen werden. In diesem Kapitel werden diese Informationen im ersten Abschnitt in einer Art Zwischenbilanz zusammengeführt.

Im Verlauf der Untersuchungen und nach Prüfung des gängigen Vokabulars von Gemäldeschäden und Anstrichkunde zeigte sich, dass die Phänomene mehrheitlich so ungewöhnlich waren, dass sie neue Bezeichnungen erforderten. Die Suche nach treffenden Begriffen und sinnvollen Ordnungskriterien führte zu Übernahmen aus Nachbardisziplinen. Im zweiten Abschnitt werden die Bedeutung und teilweise auch die Systematik der ausgewählten Begriffe aus den fremden Disziplinen hergeleitet.

Im dritten Abschnitt werden sie in Gruppen zusammengestellt. Die ausgewählten Begriffe werden in Kap. 5 verwendet und im Kontext der regenerierten Gemälde definiert. Soweit erforderlich, werden dort Sonderformen, Steigerungen oder Unterschiede erläutert und in schematischen Skizzen veranschaulicht. Für die Präsentation und Vermittlung der Phänomene an regenerierten Gemälden erschien es vorrangig, die wiederkehrenden Arten nach diesen leicht fasslichen Gruppen geordnet zu belassen und sie parallel in Wort und Bild darzustellen (Text in Kap. 5, Abbildungen in Band 2).

### 4.1 Bisherige Ergebnisse

Im Rahmen der Diplomarbeit 1988 waren erste Beobachtungen von Phänomenen an regenerierten Gemälden in ihrer Besonderheit dargestellt und eine erste Diskriminierung von anderen Ursachen/Schäden diskutiert worden. Eine solche wünschenswerte Abgrenzung von Schäden anderer Ursache wird morphologisch differenzierend vertieft, sie physikalisch-chemisch zu prüfen, bleibt eine Aufgabe für

---

<sup>734</sup> Phänomene werden hier gemäß dem naturwissenschaftlichen Vorgehen als erster Blick auf empirisch erhobene Daten aufgefasst, somit als Sache und nicht als theoretischer Gedanke.

die Zukunft. In den bisherigen Kapiteln wurden mehrere Aspekte der Reihenuntersuchung bereits angesprochen, die Materialeigenschaften von Copaivabalsam und Analyseergebnisse ausführlich dargelegt und der Effekt der Regeneriersubstanzen einzeln und in Varianten historisch adäquat experimentell nachvollzogen. Die dabei neu ermittelten Daten dienen als Grundlage für die folgenden phänomenologischen Ausführungen.

#### 4.1.1 Entwicklung der Begriffe für Regenerierschäden

1988 hat die Verfasserin für die ungewöhnlichen Schäden erste „Notnamen“ benutzt. Diese folgten ersten Assoziationen und hoben bestimmte Gestaltmerkmale bis heute zutreffend heraus, teilweise wurden sie 2000–2003 revidiert. Da beide Generationen von Namen für jeweils dasselbe Phänomen durch Publikationen seit Jahren im Umlauf und Verwendung sind, werden sie aufgegriffen und im Sinne einer aktuellen „erweiterten und überarbeiteten Auflage“ korreliert.

Notnamen haben die primäre Morphologie, Position, Gestalt und Ausbreitung mit der Ausrichtung festgehalten. Da keine Querschliffe entnommen werden konnten, wurden gedachte Querschnittansichten skizziert.

An dem Gemälde im Bayerischen Nationalmuseum fanden sich:

„in Form von ausquellenden *Farbwulsten*“. Ihrer Gestalt und Lage nach zu urteilen hatte sich helle Farbe (aus der Farbschicht oder der Grundierung?) nach oben gedrückt. In ihrer Anordnung bildeten sie ein Muster: „ein feines dichtes Netz aus winzigen verzweigten Linien [wie] Schwundrisse [...] helle Substanz [...] im Firnis eingebettet“; (weiterhin: **Farbwulst**, vgl. Kap. 5.1.4);<sup>735</sup>

An dem Gemälde in Kassel von BOL, *Dame*, Inv.-Nr. 238 fand sich:

gelbe Farbe „zum Firnis hin aufgequollen und im [Sprungnetz] aufgestiegen. An den Faltenhöhen und der Farbhaut lösen sich, *Flocken* ähnlich, Gebilde unregelmäßiger Größe sowie kleine [Farb-]Bläschen steigen in die Höhe. [...] Es entstand der Eindruck von *geronnener Milch/Mayonnaise*.“ Damalige Hypothese war, dass zerstörte Emulsion vorliegt und feindisperse Teilchen zu kleinen Ansammlungen zusammenwandern; (heute: **Undulation**, vgl. Kap. 5.1.5 und **Cirrus** Kap. 5.2.3).

An den vier Gemälden aus der Alten Pinakothek, sämtlich „originale“ Regenerierungen, fanden sich:

An TENIERS (Kopie)<sup>736</sup>, *Landschaft*, Inv.-Nr. 1211:

„*zusammenhängende Spur gewanderter Partikelchen* [...] aus der braunen, [deckenden] Farblage [...] steig[en] helle Farb(?)spuren [Imprimitur] von winzigen Austrittspunkten kommend auf [und führen in den Firnis]. Ab einer gewissen Höhe ändern sie teilweise die Richtung und verzweigen sich häufig.“

<sup>735</sup> SCHMITT 1990 (a), 49–61; gilt für die gesamte Einrückung. Damals verwendete Begriffe werden *kursiv* hervorgehoben, heutige Entsprechungen **fett**.

<sup>736</sup> Das Gemälde wurde damals geführt als: HOLLÄNDER, *Drei Bauern in einer Landschaft*.

Hypothese: seitliche Bewegung erst nach Durchdringung einer durchsichtigen Schicht (der historisch erwähnten alten Öleinreibung?) und Orientierung am Sprungnetz: (heute: **Kondensstreifen**, vgl. Kap. 5.2.4);

An NECKER, *Blumen*, Inv.-Nr. 1557:

- zwei grüne Ringe im Firnis eingebettet, Hypothese: (Markierungen an Sprüngen aus dem Jahr 1863);
- Rot (Blütenblatt einer Rose) liegt als „leicht angehobener [...] »Schleier« im Firnis“, teilweise zusammengesoben, „feine Nebelschwaden oder *Wolkengebilde*“, lokal auf den dunklen Hintergrund geraten (horizontal verlagert, meist zusätzlich „mit der Bewegung »Einsinken« oder »Flocken« verdichtet“). Wenn sie „flächendeckend auftreten, wirken sie wie ein mehr oder wenig dichter *Filzteppich*“, in höherer Lage aufgelöst bildet das Pigment kleine *Partikelwolken*; (heute: **Stratus**, vgl. Kap. 5.2.1);
- orangerote Farbe zeigt „stellenweise wulstige *Narben* [wie ein] *Vulkan* [...] vergrößerte, gequollene Enden des Farbfilms wölben sich hoch, teilweise um offenbar resistere Malschichtpartikel herum. Erst oberhalb *fransen sie aus*, reißen in kleinen *Farblappen* ab und verteilen sich. Die Ränder *lösen sich auf*, die Pigmente liegen nur noch *lose* von Firnis umschlossen vor.“ Hypothese: nass-in-nass gemalte Farben; flächig ausgedehnte Farbfilme aus tiefer Lage bewegen sich noch zusammenhängend nach oben, an dünnen Stellen und Rissen gezwängt; (heute: **Undulation**, tlws. **gelappt**, vgl. Kap. 5.1.5, und **Stratus** Kap. 5.2.1);

An BORCH, *Brief*, Inv.-Nr. 206:

- Trübungen in allen dunkeln Partien; Lasuren in Gesichtern angegriffen, Konturen an Gelb unscharf; (heute: siehe Kap. 5.1.1 Effusion);
- Grenzen, an denen das dichte *Raster der Firnissprünge* weniger ausgeprägt ist; teilweise oberer Überzug deutlich dicker, glatter und gelber und nicht gesprungen; (heute: **Firniskissen**, s. Kap. 5.3.1, und **Firnisauflösung**, s. Kap. 5.3.2)
- Retuschen in *Rillen* (des Bildträgers) *gesunken*; (heute: **Stratus**, vgl. Kap. 5.2.1 am Fragment);
- Schollenränder *aufgeweicht*; (heute: Firnisdeformation, vgl. Kap. 5.3.1);
- Schleier von aufgelösten Partikeln erzeugen Trübung; (vgl. Kap. 5.3.2 Firnisauflösung mit Partikelstreuung);
- zittrig verlaufende Linien; Hypothese: *Würmchen* von heller Farbe (ähnlich zu Wulsten); (heute: **Effusion**, vgl. Kap. 5.1.1);

An WOUWERMANS, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035

- diffuse Struktur der Farboberfläche (*Filzteppich*); heute: **Cirrus**, vgl. Kap. 5.2.1;
- helle kleine *Pünktchen*, *Akkumulationen* von heller Farbsubstanz, unregelmäßig große *Tupfen* innerhalb des gegilbten Firnisses, in Helligkeit nuanciert, Auftreten unabhängig von darunter liegender Farbpartie; Hypothese: Aufstieg aus Grundier- oder Farblage; (heute: **Tupfen**, **Schleier**, vgl. Kap. 5.2.5); an diesen trat ein Aufstieg von Farbpartikeln auf und ab einer gewissen Höhenlage auch Wanderung horizontal.

Das Ausmaß und die Gestalten waren divers, diese Phänomene traten meist gemeinsam auf. Als Ursache bedacht wurden

1. Material und Aufbau der Gemäldestruktur; im Bild vorhandene quellbare, bewegliche Substanzen;
2. Alterung: Zerfall und bisher unerkannte Effekte, Änderung von Eigenschaften;
3. Konservierung: Wechselwirkung zwischen Malschicht und Restaurierfirnissen (heißer Auftrag, Abnahme) bzw. ätherische Öle im Malmittel (von Übermalungen) als Quellmittel;
4. Regenerierung: Dauer, Menge und Art des eingetragenen Quell-/Lösungsmittels; insbesondere durch Eintrag von Copaivabalsam (Weichmacher?) mit unbekannter (Langzeit-?)Wirkung und alternative Regenerierungssubstanzen.

Das damalige Fazit zu den beobachteten Effekten war, dass sich die Farbschicht selbst als Folge der Regenerierung in einem langsamen Prozess zerstört. Durch unkontrollierte Wanderung der Partikel von Farbe und Firnis entsteht ein diffuses, untrennbares Gemenge. Reinigen und Abnahme von Firnis (mit Lösemitteln) und Behandlung mit Wärme (Planieren) werden unmöglich. Zur Abgrenzung von den Ursachen Alterung und Konservierung erschien beides nötig, historisch angemessene Rekonstruktions-Versuche, die spezifisches Referenzmaterial produzieren. und eine größere Gruppe von Gemälden mit vergleichbaren Schäden. Diese beiden Anforderungen konnten im Rahmen des Molart-Projektes/ der Dissertation geleistet werden.

In der Zeitspanne bis 2003 folgten Präsentationen und fachlicher Austausch, der zu Übersetzungen und Revisionen einiger Begriffe führte, sie werden mit den aktuellen Begriffen korreliert (Tabelle nächste Seite 4.1.1).

Tabelle 4.1.1 Regenerier-Phänomene in Aufsicht 2019 mit ehemaligen Entsprechungen 1988–2003 <sup>737</sup>			
Charakteristikum	Begriff		
	deutsch	englisch (2003)	französisch (2003)
feine Farbspur im Firnis	<b>Effusion</b> Würmchen (1988)	./.	./.
massive Partikelansammlung von unterschiedlicher Gestalt	<b>Cumulus</b> Wolke/Eruption (2003)	eruption	éruption
wie geronnene Mayonnaise Flocken ähnlich	<b>Undulation, tlws. gelappt</b> Ausflockung (2003) Entmischung (2000) Gerinnung (1988)	flocculation	flocons
aus Spalten hervorquellend	<b>Wulst</b> Farbwulst (1988, 2003)	bulges	boursufflures
Partikelwolken, lose oder gemustert verbunden, horizontal ausgebreitet	<b>Stratus</b> Schleier (2003)	veil	voile
feindisperse Teilchen	<b>Cirrus</b> Wolken ähnlich (1988)	./.	./.
von winzigen Austrittspunkten kommend steigen Partikelspuren auf, ab einer gewissen Höhe ändern sie teilweise die Richtung und verzweigen sich häufig	<b>Kondensstreifen</b> „wie Schwundrisse“ (1988)	./.	./.
die Farblage ist aufgeplatzt, die Ränder überdehnt, aufgerollt, gewellt oder ausgefranst	<b>Undulation, offenes Gekröse</b> aufgeplatzter Riss (2003)	burst cut	peau éclaté
gleichförmige Dispersion von Farbpartikeln im Firnis	<b>Tupfen als Schwarm</b> Pigmentnebel (2003)	smog of pigments	pigments dispersés
einzelne Farbpunkte	<b>Tupfen (Schleier)</b> isolierte Partikel (2003)	isolated particles	particles isolés
oberer Überzug deutlich dicker, Kanten gerundet	<b>Firniskissen</b> Firniskissen (1988)	./.	./.
Firnissprünge weniger ausgeprägt	<b>Firnisauflösung</b> aufgelöste Firnisschicht (1988)	./.	./.

Legende: **rot** = Phänomene (Begriff 2019 revidiert)  
(1988) Beobachtungen an Gemälden mit „originaler“ Regenerierung

<sup>737</sup> SCHMITT 1990, 1999, 2000.

#### 4.1.2 Erkenntnisse und Beobachtungen aus bisherigen Kapiteln

Wie die Auswertung von Pettenkofers Aussagen in *Über Ölfarbe* (s. Kap. 1.1 und 1.2) deutlich machte, wurde unter seiner Aufsicht so lange regeneriert, bis jegliche Trübung transparent wurde. Dies führte zu langen und wiederholten Einwirkungen – und wie wir heute wissen – entsprechend zu starken Deformationen und Auflösungserscheinungen.

Im ersten Kapitel wurde weiterführend dargestellt, an welchen Gemälden ein Copaivanachweis erfolgte und ob er positive oder negative Ergebnisse hatte. Mehrere Gemälde zeigten in der Firnisschichtenfolge starke Ölgehalte auf, am Fragment gab es keine Ölgehalte in der Firnisschichtenfolge, weshalb es in dieser Hinsicht nicht als Referenz dienen kann. Der Einfluss von Restaurierfirnissen wurde angesprochen und auf die lange Liste der alternativen Regeneriersubstanzen eingegangen.

Die Experimente mit kontrollierter Krepierung und Varianten von Pettenkofers Verfahren am Fragment erzeugten folgende Effekte:

- Krepierung weitete vorhandene Unterbrechungen zu Spalten, veränderte glatte Kanten zu **Graten**, provozierte Explosion von Körnern, blähte Firnisschichtenfolge an den Rändern auf und erzeugte ggf. anfangs einen feinen kristallinen Belag (wie Schnee), der an gealterten Krepierungen nicht zu sehen ist (Hypothese: Die losen Kristalle fallen ab). Wie die kontrollierte Krepierung zeigen konnte, wurden bereits bei diesem Vorschaden auch Alterungsprodukte innerhalb der Malschicht deformiert, kleine gebänderte<sup>738</sup> Einschlüsse (**Faszien**), die entweder zipfelig verformt oder explodiert sind, und große weiße Körner, die zerklüfteten.

Regenerierung bewirkt demnach eine erneute Umformung der Umformung bei Krepierung, eine Metamorphose. Es können dabei auch nur einzelne Lagen oder Teile der Schicht bzw. Störung überformt werden.

- Bedampfen erzeugte innerhalb der geborstenen Firnisschicht zunächst helle, die Sprungkanten begleitende **Schwemmsäume** und in fortgeschrittenem Stadium der Verflüssigung aufsteigende **Luftblasen**. In historischen Farblagen zwischen Firnissen kleine Faltungen (**Undulationen**) und kleine Spuren abgelöster Farbe (**Effusionen**), trotz Transparenz blieben teilweise tiefe Sprünge in der Firnisschichtenfolge erhalten.
- Bei alternierender Behandlung verflüssigten sich am Fragment alle Restaurierfirnisse, die Firnisschichtenfolge ging vollständig verloren (**Firnisauflösung**) und historische Farblage zerfloss unter Bildung mehrerer

<sup>738</sup> Vgl. WEERD 2002, S. 118-119 und Erläuterung zu Probe A9.3 im Anhang 7.2.4.6.

Arten von Auflösung. Alternierende Behandlung erzeugte verfließende und große, sich massiv ausbreitende ungeordnete Farbgestalten und graduelle Verflüssigung, von Unterbrechungen bis zum Verlust der Schichtung (**Farbauflösungen**). Dabei trat neu gleitende Mischung (spiralförmig) oder turbulente Mischung (**Turbationen**) von unteren und oberen Firnislagen mit historischen Farblagen auf. Die strukturelle Umformung durch Krepierung wurde durch Regenerieren weiter überformt, teilweise blieb sie stabil erhalten.

Der Weichmachereffekt von Copaivabalsamöl wurde in Kap. 3 bewiesen und spezifiziert. Der Effekt der Regeneriersubstanzen ist eine komplexe Reaktion, beeinflusst von der Wechselwirkung zwischen Gemäldestruktur und der Regeneriersubstanz. Die Erweichung historischer Gemäldestruktur trat graduell nach Mittel verschieden ein, die stärksten Erweichungen erfolgten beim Reaktivieren.<sup>739</sup>

– Fazit –

In historisch adäquaten Experimenten erzeugte Phänomene erhielten die ersten neuen Namen:

Effekte der Krepierung, die nach Regenerierung stabil erhalten blieben:

Firniskluft mit steilem Grat<sup>740</sup>

Spalten, geweitet (V-förmig)<sup>741</sup>

Metamorphosen von Einschlüssen<sup>742</sup>

Zerklüftung von großen Körnern (metallorganische Aggregate?),

Kraterlöcher von explodierten Faszien;

(graduell) erhaltene Krepierungen inkl. Schwemmsaum<sup>743</sup>

Effekte der Regenerierung

Effusion<sup>744</sup>, Undulation<sup>745</sup>, Pilz<sup>746</sup>;

Stratus, Cumulus und Cirrus sowie die Sonderformen:

Spiralförmige Turbation und „Brodeltopf“ in einem Cumulus eingewürgt;<sup>747</sup>

Metamorphosen von Einschlüssen: Tupfen<sup>748</sup>, Pustel<sup>749</sup>

Diese Effekte können bei einer Bewertung von regenerierten Gemälden die stärksten Argumente liefern, es handelt sich um evidente Referenz-Phänomene.

<sup>739</sup> Vgl. Kap.3, S. 196 und Kap. 3.7.1.3, S. 200.

<sup>740</sup> s. Kap. 2, S. 160.

<sup>741</sup> Ebd.

<sup>742</sup> s. Kap. 2, S. 162.

<sup>743</sup> s. Kap. 3, S. 170, verwendet für helle, kantenbegleitende Gestalt (unvollständig regenerierte Trübung).

<sup>744</sup> s. Kap. 3, S. 187 und Kap. 5.1.1.4.

<sup>745</sup> Ebd.

<sup>746</sup> s. Kap. 3, S. 181.

<sup>747</sup> Ebd.

<sup>748</sup> s. Kap. 3, S. 177.

<sup>749</sup> s. Kap. 3, S. 178 und Kap. 5.2.6.2.

Bei den Untersuchungen 1988 wurde die Besonderheit der Phänomene aufgrund ihrer absonderlichen primären Morphologie bereits herausgestellt. Von den 1988 erfassten Schäden können jene an den vier „originalen“ Regenerierungen als zweitstärkstes Argument genutzt werden, insbesondere diejenigen Phänomene, die nicht am Referenzmaterial Fragment auftraten: Wulst, Kondensstreifen und erhaltene Krepierungen.

Phänomene 1988 (heutige Begriffe und Verweise auf Kapitel):<sup>750</sup>

Effusion\* (5.1.1)  
 (Farb-)Wulst (5.1.4)  
 Undulation\*, tlws. gelappt (5.1.5)

Stratus\* (5.2.1)  
 Cirrus\* (5.2.3)  
 Kondensstreifen\* (5.2.4)  
 Tupfen\*, Schleier\* (5.2.5)

Firniskissen\* (5.3.1)  
 Firnisauflösung\* (5.3.2)

Die Erkenntnis des metamorphen, prozessualen Charakters der Phänomene ist der zentrale Grund, warum eine Auswertung schwierig ist und Regenerier-Phänomene neue Bezeichnungen erforderten. Für die vielfältigen Erscheinungsformen waren kurze treffende Namen nötig, die den jeweiligen Charakter festschrieben. Referenz-Phänomene sind robuste Anhaltspunkte in der Bewertung von Gemäldeschäden.

## 4.2 Recherche zur Terminologie

Bei der Recherche in den naheliegenden Gebieten Gemäldeschäden und Anstrichkunde zeigte sich, dass fest in der Fachsprache verankerte, zum Teil lexikalisch geführte Begriffe aus verschiedenen Disziplinen stammen. In Fortführung dieser traditionellen Diversität, der großen Anschaulichkeit halber und mit dem Fokus auf die Gestalt wurden bestehende Begriffe für morphologisch ähnliche Schäden in verschiedenen Disziplinen als Sachstand geprüft. Für die neue differenzierende Benennung der Regenerier-Phänomene fanden sich brauchbare Vorbilder vor allem in der Meteorologie und Geologie, besonders überzeugte das Prinzip der Geomorphologie. Dieser Abschnitt dient dazu, die ausgewählten Begriffe innerhalb der unterschiedlichen Fachbereiche vorzustellen und damit herzuleiten, relevante Begriffe werden exemplarisch angeführt. Über Benennungen und Strukturen hinaus wird in den „fremden“ Kontexten punktuell beleuchtet, wie deren Sprachregelung konzipiert ist,

---

<sup>750</sup> Ein zusätzliches \* markiert das Auftreten an „originaler Regenerierung“ (AP = Alte Pinakothek), dieses Kriterium wird in Abschnitt 5.5. weiter verfolgt.

und teilweise auch, welche Prozesse zu ihrer Entstehung führen. Daraus ergaben sich hilfreiche Anregungen oder mögliche Erklärungsansätze.

#### 4.2.1 Schäden und ihre Ursachen in Anstrichkunde und Lacktechnologie<sup>751</sup>

In der Anstrichkunde kommen Schäden grundlegend an frisch aufgetragenen Farben und fast ausschließlich als Fehler der Verarbeitung oder des Materials vor. Hess hat 1938 Ursachen und Verhütung von häufigen Anstrichmängeln und Anstrichschäden inklusive historischer Rückblicke, u. a. auf Pettenkofer grundlegend zusammengetragen.<sup>752</sup> 1953 erschien seine auf über 500 Seiten erweiterte zweite Auflage und von 1951 bis 1965 mehrere Ausgaben in englischer Sprache. Aus dem Studium dieser reichen Darstellung gingen mehrere wichtige Hinweise auf ältere Erkenntnisse hervor, zum Beispiel die in Kapitel 3 bereits angesprochenen Untersuchungen von Van Loo 1923 zum Vortex-Effekt (Hess übersetzte mit „Verzellung“).

Im selben Jahr schrieb Morell über Firnisse:<sup>753</sup>

„bei schneller Verdampfung von Lösemitteln können fein verteilte Festkörper ausgeschieden werden, die eine gleiche elektrische Ladung [...] wie das umgebende Bindemittel [tragen]. Zu den feinstverteilten Substanzen, die den Fehler begünstigen, gehören Blei- und Kalkseifen sowie feinste Verunreinigungen. Wenigstens die Seifen lösen sich beim Erwärmen wieder auf. [Man nimmt an, dass Stearin-]Fettsäuren oder deren Derivate, wahrscheinlich infolge ihrer Fähigkeit, große Moleküle zu bilden, eine wichtige Rolle [...] spielen.“

Hess führte 1953 einen interessanten Schaden aus dem Malerhandwerk an, flüssige Verseifungsprodukte, aus Farbfilmern ausgeschieden, bildeten sogenannte Tüpfel:

„Zersetzung von [...] Ölfarben oder Öllacken einschließlich solcher mit ölmodifizierten Kunstharzen auf frischem oder feucht gewordenem Mauerwerk, [...] unter Erweichung, Verfärbung, Reißen, Abschälen. [Gehalt von] Calciumcarbonat und -silikat [und] ungewaschenem Seesand ... kann aus den ... enthaltenen Kalium- und Natriumsalzen [...] bis zu 1% [...] Ätzkali [...] liefern.“ [sein Kommentar zu Abbildung 63:] „Folgen der ‚Verseifung‘ einer [...] Ölfarbe. Die dunklen Tüpfel bestehen aus gelber, seifiger Flüssigkeit, die durch den alkalischen Angriff auf das Farbbindemittel gebildet wurde.“<sup>754, 755</sup>

<sup>751</sup> Begriff laut BROCK, GROTEKLAES, MISCHKE 2012, Zusammenstellung von Schadensursachen S. 426.

<sup>752</sup> HESS 1938; Pettenkofer siehe Aspekt 25 und 69; 1951 erst englische Übersetzung, 1952 Reprint, 1959 revidierter Reprint, vollständig überarbeitete 2. Auflage 1965.

<sup>753</sup> R. S. MORELL, Varnishes and their components, London 1923, S. 274 zitiert nach HESS 1938, S. 78.

<sup>754</sup> HESS (1953, S. 322, 323) mit Verweis auf LLEWELLYN, H. M., Some Reasons for Failure in the Painting of Plaster, Vortrag am 6.2.1946, in: Ref. Paint Man. 1946, Nr. 16, Nr. 2, S. 43.

Da Metallseifen in Gemälden intensiv untersucht worden sind und ein Zusammenhang mit den Referenz-Phänomenen Tupfen, Schleier und Pusteln nahe liegt, wird dieser Aspekt im nächsten Absatz weiter verfolgt (s. Fachbegriff Protrusionen).

Brasholz stellte 1987 in seinem Lexikon der Anstrich-Technik Anstrichschäden mit Abbildungen zusammen.<sup>756</sup> Darin beruhten, wie bei Hess,

- viele Namen auf dem Prozess bei Entstehung des Schadens<sup>757</sup>;
- manche auf Farbtonänderungen (Gilben, Verbräunen, Weißwerden, Bläuen);
- wenige nennen beteiligte Substanzen;<sup>758</sup>
- oder den Untergrund (auf Tropenholz, an Metall);
- andere beziehen sich auf Analogien wie (Haut-)Runzel, (Gehölz-)Borken, (wie) Kreiden (aussehen), (Vulkan-)Krater, (Haut-)Schuppen, (Haut-)Blasen, (Bienen-)Waben, (Textilien-)Vorhangbildung.

Herberts Fehlstellen-Katalog<sup>759</sup> beschrieb Schäden in Automobillackierungen und ergänzte: Stippen, Kocher, Gelteilchen, Splitter, Grate, Nadelstiche, Poren, Agglomerat und allgemein: Deformationen und Kräuseleffekte (Letztere speziell als Effekt durch Anlösen bei Überarbeitung). Ein Wiederanlösen als solches ist in der Anstrichkunde bekannt, mit Ausnahme der „Kräuselung“<sup>760</sup> gibt es jedoch in der Regel weder eine ausreichend detaillierte Beschreibung der Gestalt noch deutliche Belege für spezifische Ursachen, wie in der vorliegenden Dissertation.

#### Beispiel Phasentrennung und Gelbildung

Den Gestalten von Referenz-Phänomenen am nächsten stehende Anstrichschäden sind Phasentrennungen, die in der Fachliteratur aufgrund des bekannten Entstehungsprozesses definiert sind, künftig als Prozessname bezeichnet. Einige der älteren Begriffe sind geläufig, hierzu kann auf die Fachliteratur verwiesen werden: Koagulieren/Ausflocken/Flockung<sup>761</sup>, Aufschwimmen/Floatation, Ausschwimmen/Flooding<sup>762</sup> und Synärese<sup>763</sup>. Hess führte unter Anstrichfehlern Aufschwimmen,

<sup>755</sup> GÖTZ 2003, S. 75, Abb. 24 „Ölauswanderungen, kleine Ölbläschen“. Sie entstanden bei unsachgemäßem Pigment-Lackleinöl-Verhältnis an dicker Farblage, ohne dass ein Verseifungsprozess angesprochen wurde.

<sup>756</sup> BRASHOLZ 1987.

<sup>757</sup> BRASHOLZ 1987, 8. Aufl. S. 424-432: Abplatzen, Abschälen, Hochziehen, Kriechen, Aufschwimmen, Ausschwimmen, Ausflocken/Ausfällen, Läufer, Ausblühen, Ablagerung, oder sprechen nachlassende Bindungskräfte an wie Haftungsstörung und Verspröden oder als Reaktionen darauf Riss- und Sprungbildung.

<sup>758</sup> Ebd. Wasser, Gas, Öl oder Harz, Salze und Feuchtigkeit.

<sup>759</sup> Fehlstellen-Katalog der HERBERTS GmbH, 1990 1. Auflage, 2. Auflage 1996.

<sup>760</sup> Vgl. Gekröse (geologisch) S. 248 und Gekröse (anatomisch) S. 243 und 5.1.5.6 in Kap. 5/ Schadenskatalog (Band 2).

<sup>761</sup> Bodenkunde siehe HAUF et al. 2002, S. 180. Anstrichkunde siehe HESS 1838, S. 19, 29, 34-37, 43, 57-59 und HESS 1979, S. 118. Koagulieren und Kolloide siehe ATKINS 1990, S. 646-648.

<sup>762</sup> KITTEL 2007, Bd. 2, S. 321-330.

Schweben (engl. flooding, floatation) auch Fleckenbildung, Sprengelung, Tüpfelung (engl. mottling) sowie ein Seidig-Werden (engl. silking) und Streifigkeit (engl. stiriations) an.<sup>764</sup> Bei gedrunghenen Gestalten werden Aggregation (miteinander verwachsene Teilchen, deren gemeinsame Oberfläche kleiner ist als die Summe der gedachten Oberflächen entsprechender Einzelteile<sup>765</sup>), Agglomeration (losere Zusammenballung von Einzelpartikeln, deren Oberfläche sich durch Zusammenballung nicht wesentlich reduziert<sup>766</sup>) und Assoziat<sup>767</sup> unterschieden.

Andere Prozessnamen, „Peptisieren“, „Fraktionieren“ und „Eluieren“ sind weniger bekannt und werden besprochen, weil sie möglicherweise wichtige Erklärungsansätze für beobachtete Regenerierschäden liefern.

Das Gegenteil der Flockung ist das „**Peptisieren**“, in Zusammenhang mit Regenerierung wurde es bereits 1922 erörtert.<sup>768</sup> Der niederländische Chemiker Van der Sleen beriet den Museumsdirektor am Frans-Hals-Museum über den Zustand von regenerierten Gemälden. Van der Sleen fasste sein Gutachten mit den Worten zusammen, „es“ – hier die Ursache und Beseitigung von Trübungen – sei alles eine Frage der Peptisation und Flockung.<sup>769</sup> Van der Sleen bedachte den interessanten Prozess der Phasentrennung im Bindemittel/Firnis selbst, seine Aussagen waren die folgenden:

---

<sup>763</sup> KITTEL 2007.

<sup>764</sup> HESS 1979, S. 57-59.

<sup>765</sup> WÜLFERT 1999, S. 208.

<sup>766</sup> Ebd.

<sup>767</sup> roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-01-03527; in der chemischen Terminologie Bindung durch zwischenmolekulare Kräfte, aufgrund der Gleichartigkeit der Einzelteile ein Sonderfall der Agglomeration.

<sup>768</sup> Freundlicher Hinweis Mireille te Marvelde, Haarlem (Frans-Hals-Museum). <http://www.chemie.de/lexikon/Gel.html> abgerufen am 1.10.2018; Gel (Kurzform für Gelatine nach Thomas Graham (1805–1869) britischer Chemiker und Physiker, Mitbegründer der Kolloidchemie).

„Ein Gel (von lat. *gelu* „Frost, Kälte, Eis“ oder *gelatus* „gefroren, erstarrt“) wird in der Regel als ein feindisperses System aus mindestens einer festen und einer flüssigen Phase definiert, stellt also ein Kolloid dar. Diese feste Phase bildet dabei ein schwammartiges, dreidimensionales Netzwerk, dessen Poren durch eine Flüssigkeit (Lyogel) bzw. auch ein Gas (Xerogel) ausgefüllt sind. Beide Phasen durchdringen sich dabei vollständig (bikohärent). Diese Definition besitzt die höchste Verbreitung, eine allgemein anerkannte Definition gibt es jedoch nicht [...] Gel und Sol können sich ineinander umwandeln. Durch Peptisation wird aus einem Gel ein Sol und durch Koagulation wird aus einem Sol ein Gel.“

<sup>769</sup> SLEEN, van der 1922; (Übersetzung aus dem Französischen durch die Verfasserin); Damals unterschied man noch nicht zwischen chemischer Konstitution und physikalischer Konformation; S. 168 gealterter Firnis muss abgenommen werden; S. 142 Abnahme von Harzfirnis ist risikolos möglich, da Linnoxyn (das getrocknete Ölbindemittel der Farben) unlöslich ist, die Mischung von (Alkohol und Xylol) kann also nicht angelöst haben.

Kolloide sind niemals ganz transparent<sup>770</sup>; Öl-Harz-Verkochungen mit Sikkativ von Blei oder Mangan sind kolloide Mischungen; mit dem Verdunsten erreiche das Harz seine ursprüngliche Konstitution.

„En chimie colloïdale ces phénomènes appartiennent aux plus élémentaires: ce sont les phénomènes de ‚floculation‘ et de ‚peptisation‘ ou de rétablissements de la transparence.“<sup>771</sup>

Präziser als Pettenkofer 1863<sup>772</sup> fertigte Van der Sleen Filme von frischer und alter Kolophoniumlösung in Alkohol und verglich sie mit dem Verhalten von Copaivabalsam. Nach dem Trocknen dieser Filme strich er eine dicke Lage Wasser auf. Beide Filme trübten, die Trübung im jungen Harz verschwand von allein, die im alten blieb kreideartig opak. Unter hoher relativer Luftfeuchtigkeit und Trocknen wiederholte sich das unterschiedliche Ergebnis.<sup>773</sup> Bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit trübte speziell der getrocknete Harzanteil vom Copaivabalsam stärker als Kolophonium, weshalb er Copaivabalsam als Konservierungsmittel schädlich bewertete.<sup>774</sup>

Peptisation wurde in Zusammenhang mit Copaivabalsam diskutiert, da zu Beginn des 20. Jahrhunderts Copaivabalsam als kolloiddisperses System galt. Zur Gruppe der Kolloide gehören Proteine mit Peptidketten. An ihnen hat man in den 1920er Jahren die Drehungen der Molekülketten und Kettensegmente unter polarisiertem Licht erkannt. Heute wird diese rein physikalische Konformationsänderung zur Erklärung von Weichmacherwirkung in polymeren Kunstharzen verwendet:

„Schlechte“ Weichmacher bewirken „lediglich Aufquellen“, weil freie Weichmachermoleküle nur untereinander und nicht mit denen des Polymers wechselwirken.<sup>775</sup> Bei beschränkter Löslichkeit kann es zu „Entmischung oder Ausschwitzen“ kommen. Wandern Weichmachermoleküle in die Grenzfläche oder vollständig in benachbarte Stoffe ein, bezeichnet man dies als „Migration“<sup>776</sup>, das Polymer kann verspröden. Äußere Weichmacher, die als hoch siedendes Lösemittel zu betrachten sind, können flüchtig sein und zu „Fogging“ führen (Niederschlag verflüchtigter Bestandteile im Umgebungsraum). Geringe Mengen Weichmacher können im Polymer vollständig immobilisiert werden und gleichzeitig die freie

<sup>770</sup> SLEEN, van der 1922, S. 153.

<sup>771</sup> Ebd., S. 59; Übersetzung der Verfasserin: Auf dem Gebiet der Kolloidchemie gehören diese Phänomene zu den elementarsten: Es handelt sich um die Phänomene Flockulation und Peptisation oder Wiederherstellung der Transparenz.

<sup>772</sup> Vgl. Versuche Pettenkofers, Kap. 1 S. 19-35.

<sup>773</sup> SLEEN, van der 1922, S. 165.

<sup>774</sup> Ebd., S. 167. In seiner Untersuchung 1938 formulierte Julius Schmidt weniger präzise, Copaivabalsam mache Gemälde wasserempfindlich. Vgl. SCHMITT 1990a, S. 48, Anmerkung 136, Quellenangabe 106.

<sup>775</sup> KITTEL 2007, S. 203, 210, 215, 216 m. w. N., gilt für den ganzen Absatz.

<sup>776</sup> Prüfung nach DIN EN ISO 177.

Beweglichkeit des davon betroffenen Molekülsegmentes einschränken „(Anti-Weichmachung) Phänomen der Versprödung“. Ausreichende Mengen Weichmacher erzeugen ein „dynamisches Gleichgewicht von Solvatation und Desolvatation [...] sowie Aggregation und Desaggregation [...], gut gelierende oder gelatinierende Weichmacher [...] **peptisieren**“ den polymeren Stoff bei Raumtemperatur, sie erzeugen eine erhöhte Beweglichkeit der Nebervalenzen im Polymer, es kann deformiert werden, die Glasstemperatur sinkt, die Flexibilität nimmt zu. Zu viel Weichmacher/Lösemittel führt zur Ausbildung einer Solvathülle, es entsteht „eine homogene Lösung“, Fließen setzt ein.

In der Polymerproduktion nutzt man heute gezielt Lösemittelzusätze, um Phasentrennungen durch sogenannte Fäll- und Löse-„**Fraktionierung**“ zu verursachen. Beim raschen Abkühlen aus Schmelze (Unterkühlen) trennen sich zuerst die großen Polymerfraktionen ab, sie bilden sich z. B. als kugelförmige Sphärolithe. Eine solche Kugel hat einen mittleren Durchmesser von 0,33  $\mu\text{m}$ .<sup>777</sup> Tritt Kristallisation ein, beginnt der Prozess mit einem Keim, ausgelöst durch sogenannte Nukleierungsmittel.<sup>778</sup> Dies können „wie Alkali- und Erdalkali-Aluminiumsalze organischer Carbon-, Sulfon- und Phosphorsäuren planare aromatische Ringverbindungen, Quarz, Graphit“<sup>779</sup> sein.

Anders als beim Schmelzen trennen sich ohne Temperaturänderung aus verdünnter Lösung die kleinsten Polymerfraktionen zuerst ab. Bei diesem sogenannten „**Eluieren**“ erzeugen gezielt eingesetzte Nichtlöser milchige Trübung. Dies funktioniert bei amorphen Polymeren auf inerter Unterlage. Die kleinen Fragmente können z. B. faserige Bündel, sogenannte Fransenmizellen, ausbilden; ein solcher Bündelkeim hat etwa 6  $\mu\text{m}$  Breite und 9  $\mu\text{m}$  Länge.<sup>780</sup> In einem vernetzten Gel mit funktionellen Gruppen, die elektrische Ladung tragen, z. B.  $-\text{COO}^-$ -Gruppen, ist die Kette versteift und das Gel wird aufgeweitet. Tritt dann ein zusätzliches Lösemittel ein, das Fällung hervorruft, wird der Gel-Film schlagartig schrumpfen, und dies umso schneller, je dünner der Film ist. Aus konzentrierten Lösungen bilden sich Gele – aus verdünnten Lösungen reversible Assoziate.<sup>781</sup> Polymeren mit kolloidalen Dimensionen bilden

---

<sup>777</sup> ELIAS 2001, Bd. 2, S. 219; Dimension an Abbildung ablesbar; vgl. 5.2.6.4 Kraterrand von Pustel und „Fettreif“ an Schokolade (Schmelzfraktionierung).

<sup>778</sup> Hier besteht eine Verwandtschaft zur Wolkenbildung.

<sup>779</sup> ELIAS 2001, Bd. 2, S. 207209.

<sup>780</sup> Ebd., Bd. 2, S. 219.

<sup>781</sup> Dies tritt nicht bei allen Lösemitteln ein, die Anteile der Enthalpie sind abhängig von der dissoziierbaren Gruppe. Gele brauchen zur Entstehung drei Bedingungen: erstens regulär aufgebaute Kettenstücke für stabile Assoziationen/Komplexierung. Die anderen Segmente

Mikrogele, Hydrogele sind wasserhaltig und Lyogele enthalten 0,1–5% Lösemittel.<sup>782</sup>

– Fazit –

Demnach stellt sich die Frage, ob regenerierte Gemäldestrukturen, pigmentierte Farblagen und unpigmentierte Firnisse, die Copaivabalsam enthalten, Mikrogele bilden und sich bei starker Verdünnung durch anhaltende Bedampfung Trübungen aufgrund von fraktionierten Bindemittelanteilen/Phasentrennung bilden. Sie könnten faserige Gestalten des Regenerier-Phänomens (siehe Cirrus 5.2.3) und kugelige Ablagerungen an Kraterrändern (siehe Art Pustel 5.2.6) erklären.

Einen entsprechenden Hinweis lieferte 2002 Weerd:<sup>783</sup>

„Große Akkumulationen von Bleiseifen wirken als kolloidale Gele in den Farblagen [...], hochkonzentrierte Bleihydroxychloride haben eine gebänderte Struktur, die von Liesegangringen (Fällung in Banden/precipitation bands) stammt, und deuten auf ein Konzentrationsgefälle innerhalb des Gels der Protrusion.“

Keune bestätigte an großen Bleiseifenaggregaten „Liesegang“-Banden aus Nanokristallen und wertete sie als Anzeichen eines Remineralisierungsprozesses.<sup>784</sup>

Beispiel Runzel

Eine Runzel in Farblage ist als geometrische Form betrachtet eine Falte. Runzeln, die sich bei der ersten Trocknung von Farblagen bilden, stehen immer lotrecht. In regenerierten Gemälden können völlig deformierte, geometrisch deutlich kompliziertere Gestalten auftreten. Ein gutes Verständnis für Faltung liefern Geologie und Anatomie, dies wird in nachfolgenden Abschnitten dargelegt. Im Hinblick auf eine bessere Abgrenzung der Regenerier-Phänomene Faltung/Undulation von maltechnischen Ursachen wird extreme Runzelung angesprochen. Götz hat die Trocknungsproblematik extrem pastoser Leinölfarben<sup>785</sup> untersucht. Ihre Aufträge in Stärken von  $\geq 1\text{cm}$  und absichtsvolle Disproportion von Pigment und Bindemittel sind mit Farben des 17. Jh.s nicht zu vergleichen, liefern jedoch morphologisch interessante Informationen über

- a) die Entwicklung von Blasen und Dellen im Farbfilm,
- b) Ölabsonderungen (teilweise als unpigmentierter Film mit extremer Runzelbildung),
- c) die Bildung von Schichtung innerhalb einer Farblage (unten eine ebene Lage aus Farbe, oben jedoch eine gewellte dreilagige Schicht mit starker Phasentrennung: feiner

---

müssen zweitens irregulär sein und verhindern so Fällung oder Kristallisation, drittens müssen diese anderen Segmente flexibel genug sein, um die Quellung zu ermöglichen.

<sup>782</sup> ELIAS 2001, Bd. 2, S. 207-209.

<sup>783</sup> WEERD 2002, S. 118-119; Übersetzung der Verfasserin. Bestätigung bei

<sup>784</sup> KEUNE 2005, S. 114.

<sup>785</sup> GÖTZ 2003, Teil II, S. 72-82 m.w.N. und anschaulichen Abbildungen.

Pigmentierung oben, Bindemittel ohne Pigment in der Mitte und groben Pigment unten<sup>786</sup>).

– Fazit –

Augenscheinliche Fehler der Verarbeitung oder des Materials wären im 17. Jh. von der Malergilde verurteilt worden, daher sind sie als Ursachen in originaler Malschicht unwahrscheinlich. Wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, diskutiert man heute dennoch an Malschichten des 17. Jh.s originale Trockenproblematik, sowohl vereinzelte Schwundrissbildung als auch unzureichende Sikkativierung, als Erklärung für Migrationen von Reaktionsprodukten. Grundlegend ist dabei bisher ein möglicher Beitrag von Konservierung noch zu wenig einbezogen worden. Hess machte für die Entstehung von Tüpfeln Verseifungen verantwortlich und diskutierte den Eintrag von basischen Komponenten aus externer Quelle.<sup>787</sup> Erinnerung werden entsprechend beide Regenerier-Rezepturen, die „Salmiakgeist“ verwendeten.<sup>788</sup>

Grundlegend stellt sich die Frage, ob in gealtertem, konserviertem Gemäldegefüge genau dieselben Gesetzmäßigkeiten auftreten können wie bei Phasentrennungen an frischen Farbaufträgen und in pigmentfreien Überzugslagen. Bis eine solche Klärung vorliegt, wurde vorgezogen, rein morphologische, abstraktere Begriffe zu verwenden.

#### 4.2.2 Benennung von Schäden in Gemäldestruktur

Für Malschichtschäden gibt es eine Fülle von üblichen Begriffen, die überwiegend aus dem Malerhandwerk stammen und/oder auf augenfälligen Analogien beruhen. Dabei nutzen Restauratoren Übernahmen aus den Disziplinen Geologie (Insel), Meteorologie (Nebel), Anatomie (Hautstrukturen wie Runzel, Pocke) und der Alltagswelt (Schüssel, Schale) zur Beschreibung von Phänomenen. Zu den definierten Fachbegriffen wie Extraktion und Quellung durch Lösemittel<sup>789</sup>, Metallseifen- und Ionenmigration<sup>790</sup>, Entfärbungen, Krusten<sup>791</sup> und Oxalatpatina<sup>792</sup> wird auf die jeweilige Fachliteratur

<sup>786</sup> Andere Farbaufträge trockneten zwar eben, an ihnen provozierten feinste Pigmentagglomerate schon bei Auftrag an der Oberfläche eine „Körnigkeit“, die mit bloßem Auge als Mattigkeit wirkte, und trockneten buckelig. An der Abbildung kann man ablesen, dass diese „Beulen“ 200µm Durchmesser hatten und die Oberfläche von ca. 5µm großen Poren mit trichterartigen Vertiefungen durchsetzt war.

<sup>787</sup> Herkunft bei Hess aus dem Bildträger Mauer (zu unterscheiden von einer Herkunft aus benachbarter partikelhaltiger Lage innerhalb der Malschicht, die Keune als externe Quelle bezeichnete).

<sup>788</sup> Siehe Kap. 1.3.1.4, 11.Gesichtspunkt, S. 32 und Kap. 2.4.5, S. 141.

<sup>789</sup> SUTHERLAND 2001 und 2013, S. 45-50; PHENIX 2013, S. 69-76; ZUMBÜHL/FERREIRA/SCHERRER/SCHAIBLE 2013, S. 97-107.

<sup>790</sup> KEUNE 2005, S. 113-179; MECKLENBURG/TUMOSA/VICENZI, S. 59-68.

<sup>791</sup> VAN LOON 2008, S. 119-203.

<sup>792</sup> SUTHERLAND/PRICE/LINS/PASSERI 2013, S. 85-88.

verwiesen. Diesen neueren Begriffen ist gemeinsam, dass sie entweder auf einer analytischen Bestimmung beruhen (Metallseifen, Oxalat) oder den Entstehungsprozess selbst benennen. Ausschließlich der Begriff „Krusten“ weicht davon ab, hier wird das Produkt des Prozesses (Krustenbildung) benannt, dieser Begriff wird später aufgegriffen.

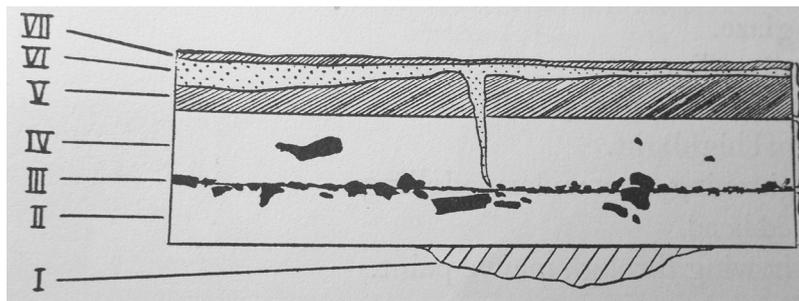
Zunächst wird eine morphologische Benennung systematisch betrachtet. Die Oberfläche ist grundlegend eine Grenzfläche von einem dreidimensionalen Körper zur Atmosphäre, an Gemälden des 17. Jh.s lag diese Grenze am originalen Firnis, der (in der Regel) nicht erhalten ist. Bei Firnisabnahmen in der zweiten Hälfte des 20. Jh.s kamen Aceton und andere kompetente Lösemittel auf den Markt, die dazu führten, dass an den meisten Gemälden Firnisschichtenfolgen vollständig abgenommen wurden, auch ältere Schichtenfolgen von Restaurierfirnissen sind heute sehr selten.<sup>793</sup> In dieser Dissertation werden selten erhaltene, außergewöhnlich starke Firnisschichten untersucht, die ungewöhnlich viele, alte und vielfach manipulierte Firnislagen enthalten. Genauer besehen werden zwei Arten von Oberflächen studiert: die aktuelle Oberfläche der Firnisschichten und die metamorphe Oberfläche der Farbschichten, präzise nur die speziell veränderten Stellen, auf denen der Fokus dieser Arbeit liegt. Als Normalfall geht man davon aus, dass die Oberfläche der Farbschicht vom manuellen Duktus des Künstlers bestimmt ist, von glatt bis reliefartig. In gut erhaltenem Zustand zeigt z. B. die Malweise Rembrandts besonders vielfältige Strukturen in der Oberfläche, Spuren der eingesetzten Werkzeuge, die sich noch heute mechanisch logisch zurückverfolgen und daher zutreffend ablesen lassen.<sup>794</sup> Unter Restauratoren hat sich für die Beschreibung des Aufbaus die Bezeichnung Schicht durchgesetzt, ohne Berücksichtigung von Lagen und ohne dass z. B. Malschicht eindeutig definiert wäre. Dieses Problem kommentierte Ruhemann<sup>795</sup> und skizzierte als Malschicht das Gefüge inklusive Grundierungslagen, gealterten originalen Firnislagen und jüngeren Restaurierfirnissen (s. Abb. 4\_1).

---

<sup>793</sup> Auf die Untersuchungen von Krämer wurde eingegangen, die Publikation seiner Dissertation war bis zum Einreichen dieser Dissertation nicht erschienen. Die historische Abhandlung von Schölzel wird in Kap. 5 berücksichtigt.

<sup>794</sup> WETERINGEN et al. 2015.

<sup>795</sup> RUHEMANN 1968, S. 105, mit Verweis auf seinen Artikel *Studies in Conservation* 2, Quartal 1, 1954, S. 1740.



Skizze zeigt schematischen Querschnitt mit drei etwa gleich starken Zonen

- Farb- und Firnissschichten (5–7)	ca. 0,036 mm (36 µm)
- Mittelschicht mit schwarzen Körnern (3–4)	ca. 0,045 mm
- unterer Grundierung (1)	ca. 0,034 mm

dabei ist VII ein dünner Oberflächenüberzug  
 VI eine in den Sprung gelaufene Firnislage und  
 V der originale Firnis.

Abb. 4\_1 Skizze von Ruhemann zur Benennung des Aufbaus in Malschicht

In diesem ganzheitlichen Sinne wird im Folgenden Malschicht verstanden. Vereinfachend wird weiter unterschieden in Firnissschicht (vgl. V bis VII) und Farbschicht (inklusive Grundierungslagen und Imprimituren<sup>796</sup>). Können Zwischenlagen pigmentiert (Farbe) oder unpigmentiert (Firnis) erkannt werden, werden sie vereinfachend als Farblage und Firnislage bezeichnet, gegebenenfalls als originaler Zwischenfirnis.

#### Beispiel Protrusion

Im Rahmen einer umfangreichen, nunmehr 20 Jahre währenden Forschung über ein Phänomen: Metallorganische Seifen-Aggregate (MSA) wurde eine Modellvorstellung über Stadien erarbeitet, die dieses Phänomen durchläuft.

Zu Beginn dieser Forschung<sup>797</sup> hat man zunächst die Krater wahrgenommen, die sie hinterlassen, und später erst den Zusammenhang mit der Gestalt selbst erkannt. Bei der Beschreibung ohne analytischen Nachweis sind Namen nötig, die ohne Zuweisung der chemischen Zusammensetzung auskommen. Während der Entstehung dieser Promotion blieb dafür die Bezeichnung Protrusion üblich, erneut ein „Prozessname“; Protrusion (lat. und engl. hindurch dringen) wurde von Jaap J. Boon als Begriff für die Migration von Metallseifenaggregaten als Fachterminus eingeführt.<sup>798</sup> Für diesen Begriff gab es zwei gute Ideen: Zum einen war es ein übergeordneter Prozessname, der die chemische Zusammensetzung noch offen lässt, zum anderen war damit ein

<sup>796</sup> Interessierte werden auf eine sehr gute Differenzierung von Grundierungslagen hingewiesen: GRANNAS 1997, S. 12.

<sup>797</sup> 1998 Studie an dem Gemälde von REMBRANDT, *Anatomiestunde des Dr. Tulp* (s. Anhang 7.1.1).

<sup>798</sup> KEUNE 2005, S. 13 mit Verweis auf Publikationen 2002, vgl. BAIJ/HERMANS/KEUNE/IEDEMA 2018.

bestimmtes Stadium bezeichnet. Für diese Körper wurde nach mehrjährigen chemischen Analysen der Name „metal soap aggregate“<sup>799</sup>, also Aggregat gewählt. Diese kennzeichnet eine dichte Packung, Teilchen liegen ganzflächig aneinander.

Nach sieben Jahren Forschung waren verschiedene Stadien angenommen worden:<sup>800</sup> Zunächst (Stadium eins) bildeten sich Aggregate als Fremdkörper, ohne deckende Lagen zu verformen. In Stadium zwei wuchsen einige an, ohne die Stärke der Lage, aus der sie stammten, zu überschreiten. In Stadium drei, so stellte es die schematische Skizze dar, bildete sich im Innern des Aggregats Mennige und das weiter wachsende Aggregat verursachte Bruch (sprödes Verhalten) der Decklagen (Filmunterbrechung). Erst bei fortgeschrittenem Wachstum und Bildung von remineralisierten Strukturen (dargestellt als Nadelbündel) in Stadium vier durchdrangen Aggregate die Lage darüber (Protrusion) und verformten sich dabei plastisch. In der Skizze traten sie dabei aus der Oberfläche der Farbschichtfolge (und könnten als Extrusion differenziert werden). In einem weiteren Stadium fünf kam es zu Verlust, es blieben Kraterlöcher und die Nadelbündel am Boden der Vertiefung. Extrusion und Krater sind geologische Fachbegriffe des Vulkanismus (Auftrieb durch Hitze).

2008 wurde die genannte Skizze weiter dargestellt, nach fortgeschrittener Kenntnis konnten nun auch solche intakten geschlossenen Erhebungen gezeigt werden und weitere Varianten, die dabei sind, aufzubrechen. An denen, die abgeschürft aussehen, erkennt man im Inneren graduelle Transparenz.<sup>801</sup> Protrusion als „Notname“ konnte inzwischen zugunsten der analytischen Bestimmungen aufgegeben werden.

Nach heutiger Definition sind Aggregate nicht löslich, im Unterschied zu den löslichen Assoziaten.<sup>802</sup> Einflussfaktoren für ihre Entstehung und ihre Löslichkeit werden noch immer diskutiert. Als treibende Kraft für den Aggregationsprozess der Metallseifen wurde vorgeschlagen, dass elektrostatische Kräfte zwischen den Ionenpaaren wirken und Phasentrennung verursachen, wie dies für ionomere Elastomere bekannt ist.<sup>803</sup> Ein Überschuss an Monosäuren, die z. B. beim Abbau der Esterbindungen („deesterfication“) einer bindemittelreichen Lage entstehen, kann in einem gereiften Ölnetzwerk zur Verseifung der Farblage führen.<sup>804</sup> Monosäuren können in ein gereiftes Ölnetzwerk nicht eingebaut werden und migrieren daher an die Oberfläche der Pigmentpartikel, wo sie mit dem Metallion reagieren und sich zu Metallseifen wandeln („react away“). Abhängig von der Menge an Monosäuren wandeln sich die

---

<sup>799</sup> KEUNE 2005, S. 14, mit Verweis auf Publikationen 2004.

<sup>800</sup> KEUNE 2005, S. 116.

<sup>801</sup> LOON 2008, S. 62, Abb. 2.16; vgl. KEUNE 2005, S. 114 transparent bis weiß-opak.

<sup>802</sup> ELIAS 2001, S. 336.

<sup>803</sup> KEUNE 2005, S. 118, m. w. N.

<sup>804</sup> Ebd., S. 164; gilt für den ganzen Absatz.

Pigmentpartikel und führen zu Metallseifenaggregaten. Innerhalb der Metallseifenaggregate fällt Blei- oder Zink-Carboxylat aus und es können sich dort Mennigepartikel bilden. Inzwischen kennt man polymorphe Kristallphasen von Metallseifen, die Zwischenstadien der festen Phase und der eines Flüssigkristalls, bevor eine isotrope Flüssigkeit entsteht.<sup>805</sup>

2018 wurde differenziert, dass die Carboxylate innerhalb der Bleiseifenaggregate unlöslich<sup>806</sup> sind, Tests an Modellen gealterter Ölfarbe (ionomere Systeme) indizierten an Bleihaltigen Probenkörpern (Pbpol) eine geringe Quellbarkeit von 13% ( $f_{eq}$  0,13) in Wasser, eine mittlere von 45% in Cyclohexan ( $f_{eq}$  0,45<sup>b</sup>), hingegen eine hohe von 87% ( $f_{eq}$  0,87) in Ethanol und 98% ( $f_{eq}$  0,98) in Aceton. Die Quellbarkeit gilt dabei als Indikator der Löslichkeit.<sup>807</sup>

Exemplarisch werden nachfolgend sehr viel frühere Hinweise zitiert, die Löslichkeit von Metallseifen und trübende Effekte von Lösemitteln ansprachen. Hertel<sup>808</sup> beschrieb 1853 deutlich farbttonabhängige Eintrübung in Graden von diffus über fleckig bis streifig. Er konnte innerhalb von 10 Jahren, 1840–1850, dieser rapide fortschreitenden Alterung zusehen.

„Alle diese Verwüstungen kommen allmählich; sie sind selbst für ein unachtsames oder ungeübtes Auge nicht bemerkbar; sie sind aber gewiß, und wir haben deren Fortschritte während zehn Jahren in unserem Museum zur Genüge beobachtet.“

Hertel hat 1853 ausdrücklich punktartige Phänomene im Lauf von wenigen Jahren entstehen sehen und sie damals bereits eindeutig auf überdosiertes Bleisikkativ im fetten Öl zurückgeführt (Malmaterial).<sup>809</sup>

„die andere schädliche Wirkung, die der Missbrauch des fetten Oels hervorbringt, ist unheilbar [... an] Gemälden, die mit Farben gemalt sind, welche viel Trockenmittel enthalten. Auf diesen beobachtet man eine große Menge weißer Punkte, deren Zahl sich von Jahr zu Jahr vermehrt. Diese Punkte werden durch die Bleimittel erzeugt, welche das Trockenöl enthält. Der Bleikalk erscheint in kleinen Kreisen und überflort allmählich die Malerei, die sich so **körnt**, dass alles Ansehen verloren geht.“

Am Ende des 19. Jh.s interpretierte Vibert Löslichkeit als Indikator und unterschied unpolare und polare Lösemittel: „solche, die frisches Öl lösen [Benzol], und im

<sup>805</sup> CASADIO/KEUNE/NOBLE/van LOON/HENDRICKS/CENTENO/OSMAND 2018; angesprochen werden eine temperaturabhängige Bildung der Komponenten und bei einigen Arten auch photophysikalische Eigenschaften. Die Publikation erschien nach Abgabe dieser Dissertation.

<sup>806</sup> Persönliche Mitteilung von Joen Hermans Januar 2019.

<sup>807</sup> BAIJ/HERMANS/KEUNE/IEDEMA 2018, maximaler Quellgrad ( $f_{eq}$ ) als Indiz für Löslichkeit. Der Index <sup>b</sup> bedeutet, dass diese Messung bei 40°C durchgeführt wurde, anders als die übrigen bei 20°C.

<sup>808</sup> HERTEL 1853, S. 212, gilt für den gesamten Abschnitt.

<sup>809</sup> Ebd., S. 195.

Gegenteil, die Alkohole, die frisches Öl nicht lösen, dafür aber trocknende Öle zersetzen.“<sup>810</sup> Damit berichtet Vibert prägnant eine Zersetzung (Fragmentierung?) durch Alkohol und folgerte aus der veränderten Löslichkeit der Ölfarben einen Alterungsprozess. Vibert weiter: „es gäbe also eine ernsthafte Modifikation der Natur der Öle, die so große Veränderungen produziert“. Damit nahmen Déon/Hertel „ante Pettenkofer“ und Vibert vor Pettenkofers Tod die Hauptaussagen der aktuellen Alterungsforschung vorweg, ohne dass dies in der jüngsten Alterungsforschung der Chemiker berücksichtigt worden ist.

– Fazit –

Das Phänomen der Metallseifenkörper hat Déon (1812–1882) schon 1851 erstaunlich präzise beschrieben,<sup>811</sup> 1938 waren Ursache, Prozess und der Einflussfaktor Wärme in wesentlichen Bezügen bekannt, der zu Metallseifen und ihrer Löslichkeit führt.

Restauratoren steht bei der Voruntersuchung in der Regel ein gutes Mikroskop zur Verfügung, noch immer selten erlaubt der Wert/Zustand/das Budget den Aufwand einer Probenentnahme und Analyse. Auch die gut wissenschaftlich erforschten Metallseifen-Aggregate bleiben bei ausschließlich optischer Betrachtung Erhebungen, die zunächst nicht sicher als Verseifungsprodukte definiert werden können. Daher und mit Bezug auf Hertel 1853 werden sie in dieser Dissertation als Körner bezeichnet. An Protrusionen wird auch deutlich, dass die Untersuchung von Phänomenen selbst ein Prozess ist und Beschreibungen ein erster Schritt sind, auf den revidierende Erkenntnisse und Umbenennungen folgen. Copaivaoil ist ein unpolares Lösemittel und verdunstet extrem langsam, seine physikalische Wirkung in Kombination mit Weingeistdampf auf Metallseifen bleibt zu ermitteln. Neu angeregt wird, lösliche Metalloxide zu bedenken, da sie Flockung bewirken.<sup>812</sup> Nach heutigem Verständnis der thermodynamischen Prozesse in gestörten Malschichten kann man für die rein physikalischen Prozesse eine gedankliche Linie erkennen, von Pettenkofers Auffassung, Trübungen als Verlust der „molekularen Cohäsion“ zu verstehen, über Van der Sleens Hinweis auf die Flockung und Peptisation bis hin zu Konformationsänderungen in fraktionierten Polymeren.

Für Gelbildung der Bindemittel/Firnisse spricht, dass der Weichmacher Copaivabalsam Gemäldestruktur flexibel macht. Alternative Reaktionen sind die Fällung und/oder Kristallisation von Bindemittelanteilen, nach den Beobachtungen am

<sup>810</sup> VIBERT 1891, S. 114. „les alcools qui ne dissolvent pas l'huile fraiche désagrèrent l'huile sèche“.

<sup>811</sup> Dt. Übersetzung durch Hertel 1853, s. Kap. 5.2.6 Pustel.

<sup>812</sup> Beispielhaft angeführt wird: „Aluminiumnatriumdioxid findet als Flockungsmittel und zur Herstellung von Lacken und Seifen Verwendung“. Eintrag zu CAS-Nr. 1302-42-7 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 21.1.2019.

Fragment sind sie ebenfalls wahrscheinlich. Der Weichmacher Copaivabalsam kann Farblagen quellen (Gelbildung) oder verzögerte Trocknung aus gedehntem Zustand, ggf. Gleiten und Stauchung bereits bei geringen Belastungen durch Druck und Temperatur verursachen, bei Überdehnung treten Spalten auf oder vorhandene werden geweitet. Erneut stellt sich daher die Frage, ob Schadensformen, die bisher als am originalen Farbauftrag entstanden interpretiert wurden, zum Beispiel sogenannte Frühschwundrisse, nicht auch durch späteren Einsatz von Konservierungseingriffen provoziert sein können.<sup>813</sup>

Der Abgleich mit den nun vorliegenden Referenz-Phänomenen aus kontrollierter (Krepiert und) Regenerierung als primäres Kriterium und der Abgleich mit Pettenkofers eigenhändigen Behandlungen als sekundäres Kriterium sind für eine Zuschreibung als Regenerierschaden essenziell. Dabei wird die Orientierung der Regenerier-Phänomene an gealterten Lagen innerhalb der Malschicht (Farbe und Firnis) als deutliches Zeichen gewertet, dass Lösemittel ohne Reiben einwirkte, mithin in der Dampfphase. Zu prüfen bleibt die Wirkung von flüssigem Alkohol, ohne Vertreiben und Abnahme von Lagen. Diese Modifikation hat Schirmer in Dresden „mit Pinsel und Hand“ praktiziert – offensichtlich überwiegend an Gemälden, die aus anderer Zielsetzung (Konsolidieren) bereits Copaivabalsam und Wärme erfahren hatten. Diese zeitversetzte Kombination derselben Materialien muss sehr ähnlich gewirkt haben, ein vergleichendes Studium mit dieser Gemäldegruppe würde Aufschluss geben und wird angeregt. Zusätzlich zur Morphologie bieten die durchgeführten mechanischen Messungen Gewissheit, dass Copaivabalsam Gemäldestruktur erweicht, positive Analyseergebnisse belegen, dass er enthalten ist. Eine Erniedrigung der Glastemperatur ist grundsätzlich nicht reversibel, also von Dauer, jede Wiederholung summiert die Effekte.

Da bei Regenerierungen in einigen Fällen unerkannt auch andersartige Trübungen in Farbschicht behandelt worden sind, muss man davon ausgehen, dass dabei auch Jahrhunderte alte Farbschicht zumindest teilweise gequollen und verflüssigt worden ist – Pettenkofer hat dies bewusst in Kauf genommen. Grundlegend ist die Konsequenz, dass regenerierte Gemälde in Farb- und Firnisschicht neue Störungen bei erneuter Trocknung erfuhren. Entsprechend könnte man zur Beschreibung bei dem gewohnten Vokabular primärer Filmstörungen bleiben. Die Referenz-Phänomene machten evident, dass natürlich gealterte Struktur und die von Pettenkofer eigenhändig behandelten Gemälde zusätzlich zu ihrer gewöhnlichen Veränderung beim Regenerieren, also durch Lösemittel in der Dampfphase und den Weichmacher Copaivabalsam, a u ß e r g e w ö h n l i c h überformt worden sind. Diese kleinen,

---

<sup>813</sup> SCHMITT 1996, Vortrag Stichting Restauratie Atelier Limburg (SRAL).

aber bemerkbaren Unterschiede herauszuarbeiten, erforderte akribische Detailbeobachtung und neue Begriffe. Mit den gängigen Begriffen für Malschichtschäden ließen sich die Konfigurationen/ detaillierten Gestaltmerkmale nicht genau genug und nicht charakteristisch genug benennen.

In den nächsten Abschnitten folgen Erläuterungen von Begriffen in Nachbardisziplinen.

### 4.2.3 Benennung und Strukturen in der Biologie

Im 17. Jh. hat Carl von Linné (1707–1778) eine binominale Terminologie<sup>814</sup> entwickelt, um Pflanzen näher zu bestimmen. Seine Benennung hatte das Ziel, ohne umfangreiche Beschreibung oder Abbildung die Arten eindeutig zu bezeichnen, dies gelang mit einem Namen für die Art und einer näheren Kennzeichnung mit einem zusätzlichen Adjektiv und wurde von vielen anderen Disziplinen übernommen. Ein von Gehölzen adaptierter Begriff, die Borke, fand Eingang in die Zustandsprotokolle von Restauratoren. Dieses Beispiel wird genutzt, um deren Morphologie klarzustellen und ihre wachstumsbedingte Eigenart zu verdeutlichen.

#### Beispiel Borke und Kruste

Pflanzen wachsen in ihrer Achse (primär) und in ihrer Dicke (sekundär). Das Dickenwachstum erfolgt in der Schale, dort jedoch durch Zunahme einer inneren Lage, dem sogenannten Korkkambium. Nach kurzer Zeit wird dieses Material inaktiv und wandelt sich in feste, abgestorbene Struktur, während von innen neues Gewebe nachwächst. Die äußere Schicht von Pflanzen wird dabei gedehnt und kann platzen, es entsteht Rinde, norddt. Borke. „So sind am Aufbau der Borke alte Siebteile, Parenchymgewebe, Bastfasern und alte Korkschichten in komplexer Zusammenstellung beteiligt.“ Schuppenborke [...] entsteht, wenn die Korkkambien oder Phellogene (Phg 1, 2, 3, 4) segmentartig tiefer verlegt werden (1). Ringelborke (Birke) entsteht, wenn das neue Korkkambium ringförmig angelegt wird (2).<sup>815</sup>

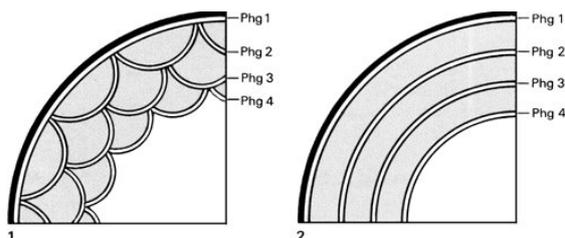


Abb. 4\_2  
Schuppenborke  
und Ringelborke  
[[www.spektrum.de/lexikon/biologie/borke/10075](http://www.spektrum.de/lexikon/biologie/borke/10075)  
abgerufen 20.11.18]

<sup>814</sup> LINNÉ 1753.

<sup>815</sup> Siehe Abb. 4\_3.

Kruste ist im Deutschen ein Synonym für Rinde (Biologie), in Norddeutschland Borke genannt, und gleichzeitig für hart gewordene äußere Schicht der (Erd-)Oberfläche (Geologie), dient aber auch zur Beschreibung von Wundverschluss (Anatomie). Damit hat der Begriff in mehreren Disziplinen die gleiche abstrakte Funktion, die eigenartige Morphologie zu beschreiben. Dies funktioniert gut, weil es sich um eine makroskopische, gut sichtbare Dimension handelt und Alltagserfahrung voraussetzen kann, Kruste ist (auch) ein pragmatischer Begriff. Loon nutze ihn, um einen Schaden in Gemälden zu beschreiben.<sup>816</sup>

#### Beispiel gekräuselte Ränder



Abb. 4\_3

Blattrand von Grünkohl

[[https://pixabay.com/get/ee32b8062ef61c22d9584518a33219c8b66ae3d01db2194793f5c47f/ornamenta-l-cabbage-779962\\_1920.jpg](https://pixabay.com/get/ee32b8062ef61c22d9584518a33219c8b66ae3d01db2194793f5c47f/ornamenta-l-cabbage-779962_1920.jpg) abgerufen am 3.12.2018]

Einige Pflanzen, wie Flechten, Pilze und Grünkohl haben volantartige Blatt- oder Hutränder (Abb. 4\_3). Diese Geometrie und die von Pilzen (Erläuterung dieser Art s. Kap. 5) kommt auch an Regenerier-Phänomenen vor.

– Fazit –

Die angesprochenen biologischen Phänomene sind aus dem Alltag vertraut und vermitteln direkt eine Formvorstellung.

<sup>816</sup> LOON 2008, S. 119.

#### 4.2.4 Strukturen in der Anatomie

Der Standard zur Beschreibung von Hautkrankheiten ist für Strukturschäden vorbildlich:<sup>817</sup>

1. Art der Störung umfasst die Gestaltmerkmale Lage, Größe und Konsistenz (**primäre Morphologie**):
  - Erstreckung vertikal (flach, erhöht, bis in die Dermis oder bis in die Subkutis)
  - Größe,
  - Tastbarkeit, Festigkeit,
 zur Bestimmung der Art sind ggf. mehrere Merkmale nötig: z. B. sind Vesikel im Durchmesser <10 mm und mit klarer Flüssigkeit gefüllt;
2. Konfiguration (**sekundäre Morphologie**) meint die detaillierte Beschaffenheit, sie kann Merkmal spezifischer Schäden sein. Erfasst werden die horizontale Erstreckung und ggf. dreidimensionale Besonderheiten, wie
  - linear, verzweigt und geschwungen (der Form selbst oder ihrer Elemente)
  - ringförmig, Ringe mit einer freien Mitte, mit zentraler Ablassung (= Senke)
  - rund oder münzförmig
  - schießscheibenförmig, d. h. Ringe mit zentraler Dunkelfärbung
3. Verteilung zueinander: einzeln, gruppiert, auf bestimmte Bereiche konzentriert, dicht, gestreut, homogen heterogen
4. Farbe: Farbton oder Glanz (silbrig)
5. Verhalten: bei Druck

Wie im ersten Kapitel angeführt, hat Hauser jun. als Begriff „Pocken“ gewählt und damit einen anatomischen Begriff genutzt, um den Effekt der Regenerierung von Ölfirnissen zu bezeichnen. Eine genauere Prüfung von Hautkrankheiten ergab, dass für in der Reihenuntersuchung vorgefundene Regenerierphänomene ein ähnlicher Begriff „Pustel“ passender ist. „Farbhaut“ (und damit Runzel) zählt seit dem 19. Jh. zu den häufigsten Anleihen aus der Anatomie in der Beschreibung von Gemäldestrukturen. Eine sehr spezielle Haut, die vielfach in Falten gelegt ist, wird exemplarisch vorgestellt.

Das **Gekröse** (lat. Mesentrium) ist eine Bauchfellfalte, die den Dünndarm umschließt. Der Ausschnitt zeigt Dünndarmschleifen (Abb. 4\_4), die Schemaskizze zeigt blau für Dünndarm, gelb für das Gekröse.

<sup>817</sup> <https://www.msdmanuals.com/de-de/profi/erkrankungen-der-haut/untersuchung-des-dermatologischen-patienten/beschreibung-von-haut/Läsionen> abgerufen am 1.10.2018; gilt für die gesamte Einrückung, Zählung und Exzerpt der Verfasserin.

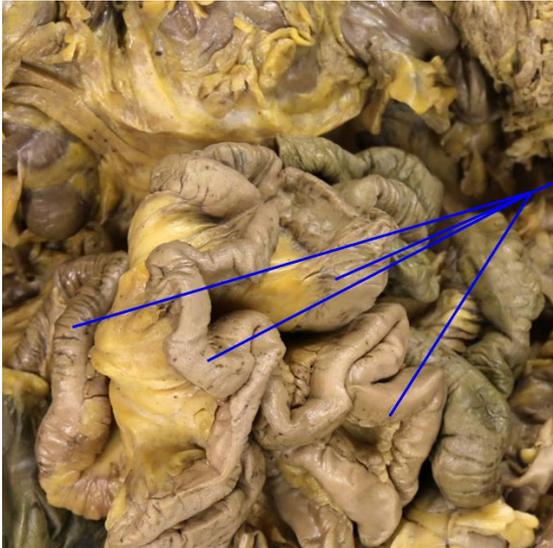
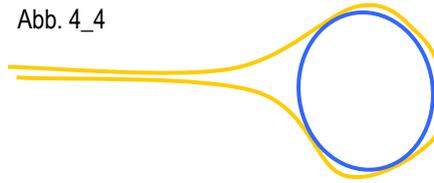


Abb. 4\_4



Der Dünndarm bildet ein Art Hohlsaum am Mesentrium, im Trog einer tiefen Falte liegt der Schlauch des Dünndarms;

[<https://sites.google.com/a/umich.edu/bluelink/curriculum/first-year-medical-curriculum/2015-2016-resources/sequence-4-gastrointestinal/session-13-peritoneal-cavity-and-intestines/lablink> abgerufen am 28.11.2018

© Copyright 2014–2018 B. Kathleen Alsup & Glenn M. Fox; MedAnatomyErrors@umich.edu.]

In jedem fächerartigen Segment des Gekröses bildet der Faltscheitel einen Kreisbogen, der wiederum eingefaltet ist, der Dünndarm/Saum wellt sich dreidimensional. Die Fältelung des Gekröses ist feiner und vielzähliger als die Windung des Dünndarms, weil die Kontaktlinie („Naht“) zwischen Dünndarm und Gekröse zusätzlich in Schleifen angeordnet (zweidimensional) liegt.<sup>818</sup> Das Gekröse ist in der Biologie als Falte definiert, ohne Dünndarm ist damit morphologisch korrekt eine extreme Faltung (lat. Undulation) beschrieben. In regenerierten Malschichten treten mehrfach aufgerissene Undulationen auf, an diesen fehlt der Scheitel der Undulation/Faltung. Kennzeichnend daran ist, dass die Risskanten der gewellten Farbhaut doppelt vorliegen, sie werden daher als offenes Gekröse bezeichnet. Gekröse-artige Strukturen kennt man auch in der Geologie (4.2.6).

– Fazit –

Die anatomischen Begriffe Pustel und Gekröse werden bei den Arten Pustel (5.2.6) und Undulation (5.1.5) aufgegriffen und die Logik der Gestalt bzw. morphologische Benennung differenziert.

#### 4.2.5 Strukturen in Meteorologie

Die Meteorologie bedient sich geordneter Begrifflichkeit für die Phänomene am Himmel. Die Wolkenformen hängen wesentlich von Luftdruckunterschieden, Temperaturgradienten und Feuchtigkeitsgehalt der Luft ab, geordnet werden sie nach Höhenlage. Haufenwolken haben eine starke vertikale Ausdehnung; bei starkem Wind entsteht eine unregelmäßige Unterseite, sie können zerfetzt sein. An Tagen mit

<sup>818</sup> Physiologisch erlaubt dies dem Dünndarm eine optimale Beweglichkeit und Halt gleichzeitig.

Gewitterneigung ist die Ursache starke Konvektion, dann ist die Unterseite scharf begrenzt, die Untergrenzen ruhen in gleicher Höhe. In Analogie zum Gewitter ist in Malschichten durchaus ein Auftrieb durch Verdampfung, gegebenenfalls Erwärmung und ein Zusammentreffen unterschiedlich geladener Teilchen zu bedenken (vgl. Flockung<sup>819</sup>).

In realen Wolken können die Muster der Ausbreitung variieren, oft in Flecken, in Feldern, auch mosaikförmig, in Wogen und Bahnen auftreten. Wolken zählen zu der Familie der Meteore, Partikel führende (Staub-)Wolken sind meteorologisch als Rauch (Litho-Meteore) klassifiziert, Wasser führende Wolken als Hydro-Meteore. Zu Letzteren zählen auch die Nebel und Schnee.<sup>820</sup>

Der Internationale Wolkenatlas führt über Haufenwolke (Cumulus) aus:<sup>821</sup>

„Der obere, empor quellende Teil [...] kann blumenkohlähnlich aussehen. Zum Teil können sie auch türmchenartige Auszeichnungen zeigen. Cumuli, die sich im Entwicklungsstadium oder in einem Endstadium der Auflösung befinden, können noch kleine vertikale Ausmaße haben, auch die Blumenkohlform ist nicht zwingend.“

Cumuli gelten als instabile Schichtung. Sie werden nach Größe unterschieden: klein, wenig entwickelt (lat. humilis), mittelgroß (lat. mediocris), mächtig (lat. congestus), zerrissen (lat. fractus); die übrigen Adjektive beschreiben die Gestalt von der Seite. Die lateinischen Adjektive haben den Vorteil, international verständlich zu sein, und lassen sich mit drei Buchstaben eindeutig abkürzen (s. 5.2.2).

– Fazit –

Zu prüfen bleiben ähnliche Faktoren bei der Genese, der Windbewegung entspricht in vollständig gelöster Firnislage eine Bewegung durch Verdunstung (1. Phase Trocknung) und Diffusion (2. Phase des Durchrocknens) der absorbierten Lösemitteldämpfe. Die morphologischen Ähnlichkeiten waren überraschend und laden zu eingehender Diskussion der Ursachen ein. Wie Wolken am Himmel eine Prognose des Wettergeschehens annähernd erlauben, könnten diese Phänomene näherungsweise erlauben, Einzelheiten bei Regenerierungen und Löslichkeit von Lagen zu rekonstruieren. Partikelwolken ließen sich mit fünf Wolkenarten (Cumulus,

<sup>819</sup> ATKINS 1990, S. 646–648.

<sup>820</sup> Am Vokabular für Nebel ist attraktiv, dass seine Grade an Undurchsichtigkeit (Albedo) definiert sind, und an der von Schnee, dass von ihm bis zu 40 Unterarten bestimmt sind, von denen man die Kristallform und die Entstehungsbedingungen kennt.

<sup>821</sup> Deutscher Wetterdienst (DWD) [Hrsg.]: Internationaler Wolkenatlas, 2. Aufl., 1990.

Stratus, Cirrus, Kondensstreifen und Schleier) benennen und ersparen dank des internationalen Wolkenatlas<sup>822</sup> Übersetzungen.

#### 4.2.6 Strukturen in der Geologie

Die jüngste Grundlagenforschung zeigt uns, dass gealterte Malschicht keine steinharte, inaktive Materie ist, sondern ein vielschichtiges aktives System, in dem Stoffe neu gebildet und abgespalten werden, sie unterliegt also einem steten Umwandlungsprozess. Anschaulich werden solche physikalischen Umwandlungsprozesse in den Geowissenschaften aufgefasst. Die Erdrinde (der Boden) unterliegt einem steten Umformungsprozess, der von dieser alten Wissenschaft gut untersucht ist. Vorbildlich für das Verständnis von komplex überformten Gemäldestrukturen ist das geologische Konzept, die Gestalt der Strukturen als Ergebnis eines Prozesses zu verstehen.<sup>823</sup> Ein Teilgebiet der Geologie, die Geomorphologie, erforscht die genaue Form (das Relief) der Erdoberfläche und seine Entstehung. Viele Grundier- und Malmaterialien sind selbst geologisches Material. Ähnlich wie die Malschichten, Schmutz und Restaurierfirnisse nach und nach aufeinander liegen, bildet sich Sedimentboden durch Überlagerung. Auch hier entsteht also Schichtenfolge.

Die Geowissenschaften unterscheiden primäre und sekundäre Bodenbildung. Primäre Bodenbildung wird bestimmt durch Sedimentation, Erosion und Verwitterung, zusätzlich beeinflusst durch Mikroorganismen und Mineralisierung, dies entspricht der Gemäldeproduktion, also der Genese der Malerei. Sekundäre Bodenbildung wird bestimmt durch die Auswaschung von Bodenbestandteilen in tiefere Schichten oder ins Grundwasser, dies entspricht den Eingriffen durch Restauratoren. In der Geologie wird das aktuelle Produkt „Boden“ wertfrei als Typus bewertet: Aus dem vorhandenen Substrat, der Bodenart, entwickelt sich durch „äußere“ Einflüsse (wie Klima, Vegetation, Nutzungsart) im Laufe der Zeit ein Bodentyp mit spezifischen Eigenschaften. Die Bodenform bildet die Gesamtheit aus Bodenart und Bodentyp. Die drei Phasen fest, flüssig und gasförmig sind homogen durchwirkt und untrennbar miteinander verbunden. Die Beschränkung auf das mineralische Gerüst wird als Vereinfachung bewertet. Diese realistische Einstellung gegenüber der Summe aus natürlicher/künstlicher Genese, Alterung und Manipulation erscheint der Verfasserin übertragbar auf gealterte Kunstwerke. Künstlich eingetragene Materialien werden

<sup>822</sup> Ebd.

<sup>823</sup> Geodynamik betrachtet den Zusammenhang von Krustenbewegungen und Orogenese (Gebirgsbildung) und dabei die räumliche und zeitliche Ersteckung der Bewegungen. Sedimentböden sind am beweglichsten, Solifluktion (Bodenfließen) wird unterschieden vom Bodenkriechen (Versatz durch Auswirkung von Kontraktion und Expansion). Vgl. MURAWSKY 1972 m. w. N.

geologisch als „technogener“ Gehalt bezeichnet, dies entspricht in unserem Fachgebiet den Konservierungsmaterialien, die im System erhalten blieben.

#### Beispiel Effloreszenz

In der Geologie wurde traditionell der Begriff Ekzem aus der Anatomie verwendet, heute benennt man die als Kristallformen erkannten Gestalten als Effloreszenz. Wesentlich ist dabei die autoplastische Bewegung, die aus der aufsteigenden Substanz kommt.<sup>824</sup> Mehr oder weniger gleichzeitiges Wachsen neu gebildeter Kristalle bezeichnet die Geologie als Metamorphite. Ungestört gewachsene Gefüge in gleichmäßiger Körnung heißen grano-blastisch (blastós griech. aus der Ebene gewachsen); weitere griechische Adjektive werden differenzierend vorangestellt.<sup>825</sup> Sie erlauben eine nützliche differenzierte Beschreibung.

#### Beispiel Faltung (lat. Undulation)

In der Geologie kennt man auch gekippte Faltung (vom Lot abweichende Achsenwinkel). Bei geologischen Falten wird der höchste Punkt als Scheitel und der tiefste Punkt als Trog definiert (eingehende Erläuterung unter Undulation 5.1.5.). Betrachtet man in Analogie zu gealterten hygroskopischen Malschichten wasserhaltige Erdbodenschichtungen, kann man interessante Parallelen in der Bildung und Gestalt der Struktur finden. Als Beispiel werden in diesem Kapitel die Turbationen vorgestellt:

#### Beispiel Turbationen – Injektionen, Taschen und Brodeltopf

Die Geologie verwendet den Begriff Turbation für Störung von geschichteten Bodenstrukturen (Solifluktion). Im Unterschied zu Wirbeln (Bénardzellen/engl. vortex), die bei der erstmaligen Trocknung originaler Farbaufträge entstehen, verlaufen Turbationen in Böden ungeordnet. Gleichwohl bilden sich Bodendeformationen mit erkennbaren Merkmalen. Von angetrockneten Lehmböden sind die gewölbten scherbenartigen Schollen mit breiten Spalten dazwischen allgemein bekannt. Eine Turbation findet vor allem beim Wieder-Anfeuchten solcher getrockneter/gefrorener Böden statt und wird von der Porengröße bestimmt.

<sup>824</sup> MURAWSKI 1972, S. 47, Ekzem.

<sup>825</sup> Ist der Wuchs eigenartig = idio-blastisch; fremdbestimmt = -xeno; mit großen neugebildeten Kristallen = porphyro-; dicht feinkörnig bis schuppig = lepto-; faserig = nemato; vielfarbig und vielgestaltig = poikilò; durchwachsen sich zwei Kristallformen, nennt man sie = dia-blastisch. MURAWSKI 1972, S. 117, kristalloblastisch.

Entscheidend für die Wasserleitfähigkeit ist der Anteil der jeweiligen Porengröße.<sup>826</sup>  
Besonders verwandt mit Regenerierschäden erscheinen die folgenden Sonderformen.

Sonderform: **Hydroturbation**<sup>827</sup> beruht auf Sättigung mit Flüssigkeit:

„Die Hydroturbation ... ist eine durch wechselnde Wassergehalte verursachte Quelldruckbewegung. Sie beruht auf Quellungs- und Schrumpfungsvorgängen von Tonmineralen. Es entstehen Bodenspalten, in die Tonminerale eingeschwenkt werden. An der Oberfläche entsteht eine Struktur von Mikrohügeln neben Mikromulden (Mikroturbation). Hydroturbation führt zur Entstehung von Lehmböden.“

Sonderform: **Kryoturbation**<sup>828</sup> beruht auf Wechselzyklen:

Kryoturbation (kryos griech.= Frost, Eis)

„Unregelmäßige Verfaltung oder schlierig-gekröseartige<sup>829</sup> Verknetung oberflächennaher Bodenschichten [...]. Solche Verwürgungen ergeben sich offenbar in Dauerfrostgebieten innerhalb der weichen, mit Wasser übersättigten sommerlichen Auftauschicht zwischen dem noch verbliebenen Dauerfrostboden [...] und der, bei anbrechendem Winter von oben her einsetzenden Neugefrorenis. In Abhängigkeit von

1. der verschiedenen raschen Frosteindringtiefe in einzelnen Profiltteilen,
2. Anzahl und Art des Wechsels von Gefrieren und Auftauen,
3. Gefüge und Zusammensetzung des Gesteins und seiner Wasserführung,
4. Vorhandensein oder Fehlen einer Schneedecke oder sonstiger Bodenbedeckung,
5. der Exposition und vielen anderen regionalklimatischen Gegebenheiten bilden sich die [...] Spezialformen.“

Bei der Kryoturbation nennt man sehr große Einschließungen in extrem dicken Schichten (bis 12m) Riesen-Tropfenboden, man kennt dies in Braunkohle. Den Würgeboden charakterisieren dicke Schichten (2m).

Das Einsinken in geringeren Schichten wird mit den gesonderten Begriffen benannt: Tropfen, Taschen und, sofern oben wieder eingeschnürt, **Brodeltopf**.

Das Aufsteigen eingeschlossener Massen kennzeichnen andere Namen<sup>830</sup>:  
Die Parallelität der Erscheinungen verdeutlicht folgende Übersicht (Abb. 4\_5).

<sup>826</sup> SCHROEDER 1984, S. 95. Sand enthält bis zu 20% große Poren (1050µm) und leitet daher Wasser schnell weiter (Saugspannung von unter 60hPa). Böden aus Schluff und Lehm enthalten den gleichen Anteil an Mittel- und Fein-Poren (0,210µm) und leiten 10-mal schlechter. Ist die Porengröße kleiner als 10µm, bildet sich Haftwasser, Pflanzen (wie Schimmelpilze) können darüber noch verfügen. Ton enthält bis zu 40% Feinporen (< 0,2µm) und saugt daher Wasser auf (Saugspannung über 15.000hPa, Pflanzen können darüber nicht mehr verfügen).

<sup>827</sup> Ebd.

<sup>828</sup> MURAWSKI, Text: 1972, S. 117-118, Grafik: 1983, S. 122. [Bezifferung durch die Autorin].

<sup>829</sup> HOHL 1981, S. 193. Der Begriff Gekröse wird in der Geologie für Erstarrung zu einer unregelmäßig rundlichen Gestalt von Bodenstrukturen, Gips und vulkanischen Erguss verwendet. Die Lava muss dafür heiß und dünnflüssig sein, der innere Lavastrom ist beschleunigt.

<sup>830</sup> Ebd.

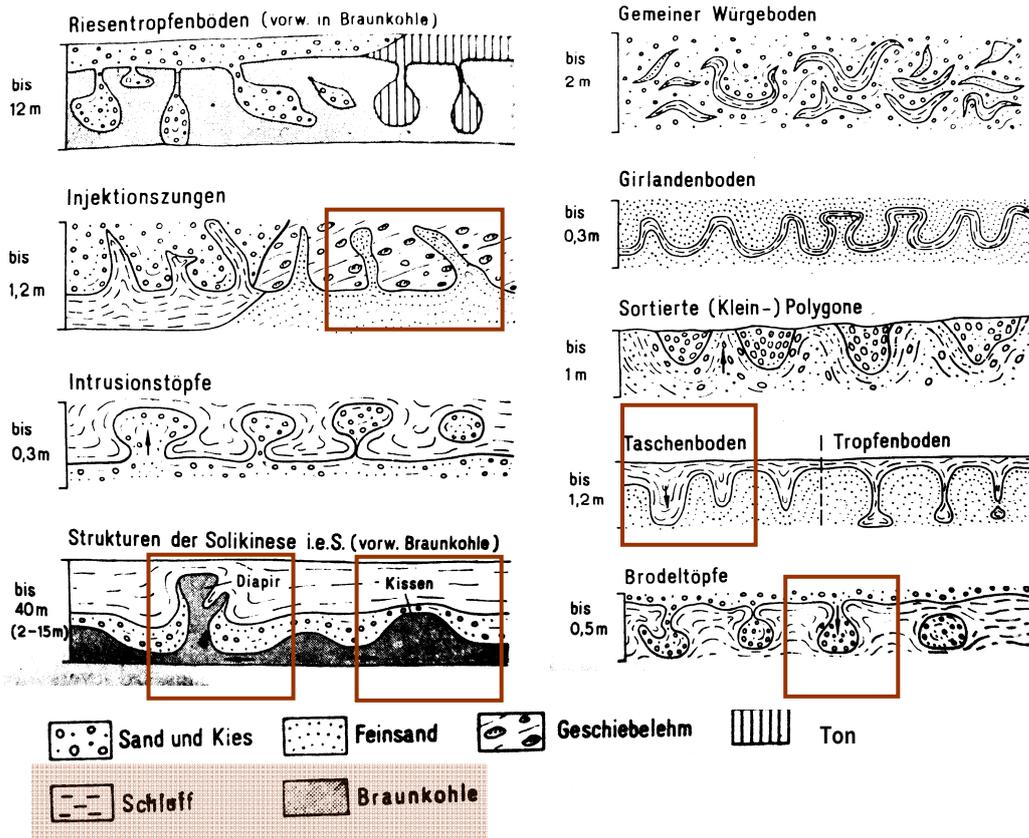


Abb. 4\_5 Kryoturbationen [Text: MURAWSKI 1972, S. 117–118, Grafik: MURAWSKI 1983, S. 122]

Schmale aufsteigende Formen heißen **Injektionen**, aufsteigende kugelige Verdickungen **Intrusionen**. Formen mit lokaler sehr starker vertikaler Erstreckung heißen **Diapir**, größere flache Erhebungen **Kissen**. Für eine Erklärung von **Türmchen** (5.4.2) ist festzuhalten, dass Braunkohle Diapire bilden kann und beim Aufstieg die Lage darüber aus schwerem, grobteiligerem Sand und Kies eine Strecke weit nach oben mitführt.

Bei Kryoturbation gilt als Regel, dass

- feinkörnigere Substanzen in nächst gröbere aufsteigen und
- gröbere in nächst feinteiligere absinken.

Man führt Kryoturbationen in Erdböden auf Wechselzyklen von Gefrieren und Schmelzen zurück, Ursache sind also Froststörungen. Hier liegt die Analogie von Kryoturbationen und Effekten der Krepierung bei entsprechenden Zyklen von Temperaturwechseln.

– Fazit –

Am „Türmchen“ (Phänomen 5.4.2) assoziierte Prof. Boon einen Diapir (s. Kap. 5.1.3) im Miniaturformat, diese interessante Hypothese bleibt zu klären. Mit Diapir und Vulkan waren geologische Fachbegriffe als Option eröffnet. Speziell die Schichtungen von Bodenformen zeigen in Gestalt und den grundlegenden Störungsprozessen viele Ähnlichkeiten, jedoch in sehr viel größerem Maßstab auf.

Strukturen und Termini der Geologie erwiesen sich zur Beschreibung von Regenerier-Phänomenen als besonders übertragbar – relevante Begriffe sind Undulation, Faltung, Flexur, insbesondere Injektion, Intrusion, Tasche und Brodeltopf sowie zusätzlich Kluft und Spalt für umgeformte Filmunterbrechungen.<sup>831</sup>

### **4.3 Erweiterung der Fachbegriffe für Regenerier-Phänomene**

Die lateinische Form hat den Vorteil, die Übersetzungen in europäische Sprachen zu erleichtern, und wird daher bevorzugt. Nachfolgend werden Ordnung und verwendete Begriffe knapp angesprochen, eine ausführliche Definition folgt in Kap. 5/ (Abbildungen in Band 2).

#### **4.3.1 Ordnung**

Aus didaktischen Gründen wurde übergeordnet eine sehr einfache Ordnung in Gruppen gewählt: Farbdeformation, Farbauflösung, Firnisveränderung. Zwei andersartige Phänomene werden separat als vierte Gruppe vorgestellt. Im nächsten Kapitel werden die Arten innerhalb dieser Gruppen bewusst in loser Folge besprochen. Dies lässt Raum für weitere Erkenntnisse, möglicherweise lassen sich in Zukunft hierarchische Bezüge festschreiben. Bezüge zwischen den Arten werden mit der Art im nächsten Kapitel angesprochen. Entweder erfordern sie als Sonderform eigene Namen oder es handelt sich um kleine Formabweichungen, die mit Adjektiven ausreichend näher beschreibbar sind. Darüber hinaus könnte sich eine Art aus der anderen Form entwickelt haben, eine Art gesteigert oder versammelt eine andere Art ergeben. Solche Schlussfolgerungen sind noch Thesen und werden daher knapp in der Auswertung der Untersuchungsergebnisse diskutiert.

#### **4.3.2 Bisherige und neue Begriffe für Regenerier-Phänomene**

Beide Funktionen in einem Wort zu treffen, den Prozess zu beschreiben und die Gestalt zu erfassen – wie bei Kruste – gelingt bei Regenerier-Phänomenen nicht immer mit einem Begriff. Die pragmatischen Notnamen von 1988 bildeten sich im Fachgespräch mit Kollegen heraus und unterstützen wesentlich die Kommunikation über diese Schäden, einige wurden daher beibehalten, andere dem wachsenden Erkenntnisstand im Lauf der Jahre angepasst. Folgende Begriffe (in alphabetischer Folge) aus der Alltagswelt haben sich pragmatisch durchgesetzt und werden weiter

---

<sup>831</sup> Abbildungen und Erläuterungen erfolgen in Kap. 5.

genutzt: **Aufstülpung**, abgeleitet vom Kleidungsstück Stulpe; **Buckel** als rundliche Erhebung in der Fläche; **Bowler** als britischer Name für eine Hutform mit eindeutigem Querschnitt; **Farbmenge** als Resultat des Farbauftrags des Künstlers mit verschiedenen Farben (und Malmittel) nass-in-nass; **Lippe** des Menschen, mit einem Profil, das sowohl gerundet (wie eine Unterlippe) oder mit Kante (wie eine Oberlippe) beidseitig eine längliche oder rundum eine runde Vertiefung umschließt; **Türmchen** als kleine steile Erhebung mit (meist) runder Bodenfläche, klein im Verhältnis zur Höhererstreckung; **Tupfen** als dreidimensionale, kleine rundliche Farbkörper; **Ringwall** als runde flache Erhebung um eine Mulde; **Schwarm** als lose angesammelte Verteilung kleiner Körper; **Schwemmsaum** als geringfügig abgesetzte längliche Erhebung parallel zur Schollenkante (wie bei Sand am Strand), typischerweise in relativ dichtem, aber unregelmäßigem Abstand parallel zur Wasserlinie; **Wulst** als längliche Erhöhung zwischen engen Kanten.

Bei der Zuordnung von der Gestalt zum Prozess in komplexen Gefügen war besonders die Geologie hilfreich, naturgemäß für schwebende Gestalten die Meteorologie. Die neuen Begriffe sind kein Ersatz, sondern Ergänzung zum bestehenden Fachvokabular.

Tabelle 4.3.2 Gruppierung der Regenerier-Phänomene	
Gruppe	Art der Phänomene (mit Sonderformen)
5.1 Farbdeformation	Effusion (5.1.1)
	Ringwall (5.1.2), Aufstülpung
	Pilz (5.1.3) Turbation
	Wulst (5.1.4) Lippe
	Undulation (5.1.5) Tasche, Injektion, Intrusion
5.2 Farbauflösung	Stratus (5.2.1)
	Cumulus (5.2.2)
	Cirrus (5.2.3)
	Kondensstreifen (5.2.4.1)
	Tupfen (5.2.5) Schleier
	Pustel (5.2.6)
5.3 Firnisveränderung	erhaltene Krepierungen (5.3.3) keilförmiger Spalt, Firniskluft mit Grat Kraterlöcher Zerklüftung von Körnern
	Firnisdeformation (5.3.1) Buckel, Bowler-artig, Firniswulst Kissen, Flexur, Spalt, geweitet Furche Profil mit Hohlkehle
	Firnisauflösung (5.3.2) mit Luftblasen (5.3.2.1) mit Phasentrennung, mit Partikelstreuung mit Grat, mit Brodeltopf, u. a. Schwemmsaum <sup>832</sup> und Quellkuppe
	Konzentration von Regenerier-Phänomenen
5.4 Andersartige Befunde	Stabile Trübungen
	Türmchen (Diapir?)

Legende: Begriffe aus Biologie, Meteorologie, Anatomie und Geologie

<sup>832</sup> Verwendet für Farbauflösung (begrenzte Überflutung in sehr dünner Lage).

## 5 Ergebnisse der Reihenuntersuchung

Die mikroskopische Reihenuntersuchung war im Sinne einer Feldforschung angelegt, es galt, das Auftreten von Phänomenen<sup>833</sup> an vielen Gemälden anhand von wenigen Aspekten vergleichend zu erfassen. Die Erkenntnisse und Beobachtungen sind über einen langen Zeitraum (1988–2014) und insgesamt anhand von ca. 1600 Mikroaufnahmen gewachsen. Wie in der standardisierten Sprache der Anatomie entwickelten sich als brauchbare Beschreibungskriterien für Regenerier-Phänomene die Art der Bewegung, Ausbreitung und Orientierung an vorgegebenen/erhaltenen Schäden, Größenordnung und Lage. Diese primäre Morphologie wurde möglichst genau schriftlich erfasst und in Aufsicht und – wo möglich im Querschliff – mit weitgehend gleichbleibenden Vergrößerungen fotodokumentiert. Für Aufsicht und Querschliff mussten am selben Phänomen verschiedene Gestaltmerkmale aufgenommen werden.<sup>834</sup> Da sich viele Phänomene an vorgegebenen/erhaltenen Filmunterbrechungen orientieren, waren auch diese näher zu beschreiben. So wird eine Filmunterbrechung als Raum aufgefasst mit Seitenwänden, Kanten und Boden. In den Querschnittansichten kann eindeutig oben und unten erkannt und benannt werden. In der Aufsicht wäre oben und unten mit gleichen Wörtern anders zu verstehen, daher wird in Aufsichten, wie in der Geografie, nach Himmelsrichtung benannt. Die verwendete technische Ausstattung wird im Anhang verzeichnet.<sup>835</sup>

Einige Phänomene erstreckten sich über fast die gesamte Stärke der Malschicht, diese kann wie beim Fragment 250 µm Strecke bedeuten. Bei der konventionellen Fotodokumentation konnte häufig nur ein Teil eines Phänomens scharf abgebildet werden, die erforderliche Vergrößerung erlaubte nur eine sehr geringe Schärfentiefe. Die Form kann zur Kompensation dieses Problems mit mehreren Aufnahmen nacheinander erfasst werden (Beispiel Pilz in Bsp. 5.1.2.8). Einzelne Abbildungen wurden multifokal zusammengerechnet (Bsp. Cirrus 5.2.3.4). Die meisten Mikroskopaufnahmen sind noch mit analogem Filmmaterial erstellt worden und mussten für den Ausdruck eingescannt werden. Dabei ist die Qualität am Bildschirm befriedigend, im Ausdruck (auch aus Kostengründen) nicht in allen Fällen. Aus diesem Grund liegt der Schadenskatalog als separate CD bei.<sup>836</sup>

---

<sup>833</sup> Phänomene werden hier gemäß dem naturwissenschaftlichen Vorgehen als erster Blick auf empirische erhobene Daten aufgefasst, somit als Sache und nicht als theoretischer Gedanke.

<sup>834</sup> So ist z. B. ein Champignon von oben ein Kreis, von der Seite zeigt sich die Pilzform mit Stiel und Hut.

<sup>835</sup> Anhang 7.6.

<sup>836</sup> Entfällt bei Online-Publikation.

Die Protokollnotizen sind schließlich mit Hilfe der Excel-Funktion systematisch gefiltert worden. Auf diese Weise konnten folgende wiederkehrende Arten<sup>837</sup> von Schäden ermittelt werden, die hier in der neuen Terminologie benannt werden:

Effusion, Pilz, Wulst, Ringwall, Undulationen,  
Stratus, Haufenwolke, Cirrus, Kondensstreifen, Tupfen und Pusteln sowie an  
Firnissen Deformationen, verbliebene Trübungen und Auflösung/Schichtverlust.

Anzahl und Art der untersuchten der Gemälde wurden bereits im ersten Kapitel angeführt. Von den 29 im Katalog angeführten Werken sind 20 auf Copaivagehalt analysiert worden und ergaben 65% positive Ergebnisse. Für vierzehn dieser Gemälde sind historische Regenerierungen dokumentiert, für weitere zehn legt der historische Werkstattkontext nahe, dass sie sehr wahrscheinlich regeneriert worden sind, davon sind sieben mindestens mit Copaivabalsam behandelt worden. Für sechs Gemälde liegt keine solche Information vor, ihr augenscheinlich ähnlicher Zustand veranlasste, sie vergleichend zu untersuchen.

Die Regenerier-Phänomene an Gemälden werden in diesem Kapitel gruppenweise dargestellt. Die Gruppenmerkmale werden kurz einleitend beschrieben, die Arten werden jeweils anfangs definiert und abschließend zumeist erläutert. Dazwischen werden die Gemälde angeführt, an denen sie auftraten. Die zugehörigen umfangreichen Abbildungen sind aus produktionstechnischen Gründen und um den Lesefluss zu erleichtern ausgelagert worden als Band 2. Eine konkordante vierstellige Signatur gewährleistet das Auffinden.

Beispiel:

5.1.1.1 Effusion  
BORCH, *Der verweigerte Brief*, Inv.-Nr. 206 (AP)

verweist auf die Art Effusion am Gemälde von Ter Borch in der Alten Pinakothek München.

In Band 2 wird mit derselben Signatur jede hier genannte Art auf einer Seite dargestellt. Die Online-Publikation erlaubt, sich beide Bände auf einem Bildschirm zu legen. Auf zusätzliche Seitenzählung in Band 2 konnte verzichtet werden, da jede Signatur die zugehörigen Abbildungen genau bezeichnet. Diese Aufteilung in Band 2 erforderte, Angaben der Gemälde auf Maler und Inventarnummer (ohne Bildtitel) zu verkürzen.<sup>838</sup> Die vollständigen Gemäldetitel erscheinen in diesem Kapitel, jeweils gesammelt mit der Einführung in die Art und übersichtlich in Tabellen im Anhang 7.1.1.

<sup>837</sup> Art ist hier die bestimmende Kategorie und kann Varianten/Sonderformen enthalten.

<sup>838</sup> Das Layout ist im Word-Format in Handarbeit entstanden, für entsprechende formale Einbußen wird um Verständnis gebeten.

Zur Orientierung wird in Band 2 das detaillierte Verzeichnis von Kap. 5 vorangestellt. Soweit vorhanden werden in Band 2 die Aufnahmen vom Fragment in Aufsicht und Querschliff gezeigt und als wichtige Referenzen von Regenerier-Phänomenen jeweils vor grauem Hintergrund herausgehoben.

Nach eingehender Darstellung der Phänomene folgt die Korrelation (5.5).

## 5.1 Gruppe der Farbdeformation

### 5.1.1 Effusion – ist ein Referenz-Phänomen –

#### Definition

Gruppe: Farbdeformation  
 Art: Effusion  
 Variante: Lippe<sup>839</sup> (beidseitig von Schollenkante)

Effusionen sind schmale Pigmentspuren, haben spitze Enden und können kurz oder lang und bewegt sein. In der Geologie (MURAWSKI 1972, S. 44; lat. effundi = aus-, ergießen) ist es eine „Bezeichnung für den Ausfluss vulkanischer Lava.“ Effusion klassifiziert den erstarrten Ausfluss von Vulkanen näher. Aus diesem Grund ist der Begriff geeignet, ausfließende feine Spuren in regenerierten Malschichten zu benennen, auch wenn hier Farbspuren beschrieben werden, also Feststoffe enthalten sind (wie bei einer geologischen Extrusion).

- 5.1.1.1 Effusion  
BORCH, *Der verweigerte Brief*, Inv.-Nr. 206 (AP)
- 5.1.1.2 Effusion  
BORCH, *Der verweigerte Brief*, Inv.-Nr. 206 (AP)
- 5.1.1.3 Effusion und Lippe  
TENIERS (SCHULE), *Landschaft mit Staffage*, Inv.-Nr. 1211 (AP)
- 5.1.1.4 Effusion  
Feld A7 auch QS, Feld A14 QS
- 5.1.1.5 Effusion  
AP NECKER, *Blumenstillleben*, Inv.-Nr. 1557 und QS 1557.3
- 5.1.1.6 Effusion am originalen Farbgemenge  
REMBRANDT, 828H, *Joseph und die Frau des Potiphar*, Inv.-Nr. 828H (GG)  
im Vergleich mit  
AP TENIERS Schule *Landschaft mit Staffage*, Inv.-Nr. 1211  
WH ROGHMAN *Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen*, Inv.-Nr. 228 (WH)

---

<sup>839</sup> Vgl. BERNS 1991, S.69; sogenannte Schublippen; es sind kleine plastische Zonen, die vor der Rissfront durch den Werkstoff treiben und mikroskopisch kleine verdickte, wellig geformte Kanten an den Rändern von Restgewaltbruchflächen hinterlassen. Schublippen deuten stets auf ein Ende des Bruchs hin. Man beobachtet sie häufig bei zyklisch schwingend beanspruchter Rissausbreitung.

### Erläuterung 5.1.1 Effusion

Effusionen haben spitze Enden und können kurz (8  $\mu\text{m}$ ) oder lang (170  $\mu\text{m}$ ) sein, ihre durchschnittliche Breite liegt bei 50  $\mu\text{m}$ . Sobald eine Breite von 100  $\mu\text{m}$  überschritten ist, sollte das Phänomen mit Stratus bezeichnet werden. Oft treten Effusionen parallel an beiden Kanten der Sprünge auf, dann bezeichnet die Autorin sie als Lippe. In einer Entfernung von wenigen Millimetern können Effusionen unterschiedlicher Farbe austreten, Bsp. 5.1.1.5 zeigt an den Wänden der Filmunterbrechung eine Überwindung der gesamten Farbschichtung, an sichtlich wellig erodierten Spalten das Austreten einer Komponente aus vermengter Farbe (Erosion).

## 5.1.2 Ringwall

### Definition

Gruppe:	Farbdeformation
Art:	Ringwall
Sonderformen:	- Aufstülpung als Steigerung von Ringwall - eingerissene und eingerollte Ränder - mit Lippe und Taschen

Diese ringförmige Dilatation (Ausdehnung) erhielt ungeachtet der sehr geringen Dimension den eingängigen Namen Ringwall.<sup>840</sup> In Malschichten bilden unterliegende Lagen in stark erweichtem Zustand einem ringförmigen Wall um andere Körper. Wesentliches Merkmal des Ringwalls ist, dass der Farbfilm stark gedehnt, aber nicht zerrissen wird. Die umschlossenen Körper sind vorwiegend Mulden, also Überreste von meist hochtransparenten Überzügen, Farblacken oder Firnissen. Die Form der Ringwälle wird in der Aufsicht von der Mulde fremdbestimmt (geol. xenomorph). Selten sind sie mehreckig – dies entsteht, wenn solche „Ringwälle“ dicht aneinander gelagert und zusätzlich abgeschürft (Erosion) sind, dann können die Wälle wie Bénardzellen (vortex) ein waben- oder sternförmiges Muster ergeben, prägend ist in diesem Fall das Sprungmuster der stark erodierten Farbschicht. Ringwälle können sich auch um originale Auslasser, sogenannte Nadelstiche (engl. pin-holes) bilden, um Luftblasen im Firnis und um Kraterlöcher. Streiflicht kann durch den Schlagschatten anzeigen, ob ein Ringwall vorliegt und mit seinem Rand die Mulde, ggf. auch einen benachbarten, erhaltenen Farbschichtsprung, überstiegen hat. Sehr stark entwickelte Ringwälle bezeichnete Beatrix Graf (Gemäldegalerie Berlin, SMPK) treffend mit Aufstülpung. An dieser gesteigerten Form können die Ränder des Farbfilms einreißen und sich kelchartig ein- oder ausrollen.

5.1.2.1 Ringwall  
NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP)

5.1.2.2 Ringwall, gesteigert zu Aufstülpung  
ROGHMAN, *Gebirgslandschaft mit Hirte*, Inv.-Nr. 807A (GG)  
REMBRANDT, *Saskia v. Uylenburgh im Profil, in reichem Kostüm*,  
Inv.-Nr. 236 (WH)

---

<sup>840</sup> Die Form ist von Sandburgen an norddeutschen Stränden her geläufig.

- 5.1.2.3 Ringwall, Sonderform mit Lippe und Taschen  
 ROGHMAN, *Gebirgslandschaft mit Hirte*, Inv.-Nr. 807A (GG)  
 NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP)  
 BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)
- 5.1.2.4 Ringwall, mit Faszie  
 NN, *Männliches Porträt*, Inv.-Nr. GS009 (KFH), auch QS

#### Erläuterung 5.1.2 Ringwall

Die konstatierten Ringwälle traten selten auf und dann als große Solitäre, meist in auffälliger Nähe von anderen Phänomenen, wie Stratus, Cirrus bis hin zu Haufenwolken und Trübungen. Lippen und Taschen<sup>841</sup> deuten an, dass der Farbfilm viskoser war als seine Umgebung, die Ausdehnung nicht als voluminöses Anquellen erfolgte, sondern als Dehnung, die Filmfläche wurde vergrößert, die Filmstärke verringert (ausgedünnt). Aufstülpungen in einer Farblage sind ein wichtiges Kennzeichen extremer Erweichung/starker Mobilität der betroffenen Farblage und vollständiger Verflüssigung der umgebenden Firnislagen. Beide Prozesse zusammen sind nötig, um derartig starke Deformationen zu ermöglichen. Wahrscheinlich begünstigt eine langsame, anhaltende Bewegung die Aufstülpung, wie man es von Gärblasen kennt. Solche Aufstülpungen sind nach Austritt der Luftblase nicht wieder zerfließen, sie zeigen also an, dass sie bei Druckausgleich erstarrt sind, mithin zu einem Zeitpunkt, wo die Verflüssigung der Umgebung zum Stillstand kam, die Firnislagen schon Film bildend trocken waren, in den Farblagen aber noch hoher Druck herrschte **und** die oberste Farblage extrem gedehnt war. Das Regeneriermittel hat in diesen Fällen auf die Firnisse (zu) kurz und die Farbschichten (zu) stark/zu lange eingewirkt. Denkbar ist, dass ein regeneriertes Bild an einem warmen Ort abgestellt wurde und die Wärme diese Bewegung noch nachträglich forciert hat.

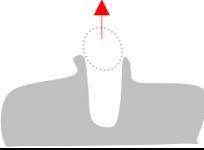
Die eine Fehlstelle (Bsp. 5.1.2.3. Abb. 4: AP NECKER 1557, Pos. 16a) zeigt, dass die Adhäsion der Farbscholle im Ringwall relativ schwach war, die offenbar nicht so erweichte Mulde hat sich vom unterliegenden Farbfilm abgelöst, ohne ihn mitzureißen. Bsp. 5.1.2.4 zeigt innerhalb eines Ringwalls Fremdkörper, die als Faszien interpretiert werden, also (umgeformte) Substanz aus älterem Bestand. Faszien bezeichnen den Habitus eines Materials nach Aufbau, Inhalt oder Fossilien in seinem aktuellen Zustand und erlauben so Rückschlüsse auf bei Entstehung herrschende

<sup>841</sup> Erläutert unter Geomorphologie Kap. 4.

Bedingungen.<sup>842</sup> Ein Merkmal von geologischen Faszien ist die eng laminare Lagerung von einander fremden Substanzen, wie sie hier auftritt.

Eine der enthaltenen Lagen fluoresziert nicht, dies deutet auf Kupfergehalt. Kupferverbindungen gehören nicht zu den gängigen originalen Trockenmitteln von Ölen, werden aber seit Langem als reaktives Alterungsprodukt diskutiert. Wachs/Harzhaltige Doubliermassen wurden in Kupferkesseln bereitet. Auch aus diesem Zusammenhang können angetrocknete, kupferkontaminierte Filmfragmente in Malschichten gelangen.

Beobachtete Steigerungen des Phänomens Ringwall werden schematisch vorgestellt (Tabelle 5.1.2).

Tabelle 5.1.2 Ringwall und Steigerungen	
Skizze	Merkmale (QS)
	unterliegende Farbe übersteigt ringsum Farbscholle (Mulde) und knapp das Niveau der Farblagen
	Aufstülpung, (wie vor) übersteigt weit entweder <ul style="list-style-type: none"> <li>- Farbscholle</li> <li>- Luftblase</li> <li>- (Krater-)Loch</li> </ul>
	Aufstülpung zerreißt, Segmente rollen sich wellig ein, wie Kelche Variante der Aufstülpung
	eine (Ring-)Lippe, umschließt innen einen Krater, ringsum folgen Taschen und außen herum eine Randsenke (ingesunkene Aufstülpung)

<sup>842</sup> MURAWSKI 1972, S. 64.

### 5.1.3 Pilz – ist ein Referenz-Phänomen –

#### Definition

Gruppe:	Farbdeformation
Art:	Pilz (punktuelle Protrusion)
Varianten:	verschiedene Hutformen, z. B. mit breitem Schirm, halbkugelig, niedergedrückt, an der Krempe wellig
Sonderform:	Perle

Gestaltmerkmale sind der punktförmige Aufstieg, der einen Kanal voraussetzt, und das Durchdringen (Protrusion) mindestens der deckenden Lage bis auf die heutige Oberfläche der originalen Farbschicht. Die Bewegung kann innerhalb der Firnis-schichtung (interior) enden oder darüber hinaus reichen (exterior) bis zur heutigen Grenze zur Luft. Die Gestalt Pilz(artig) wird in der Geologie (vgl. Abb. 5.1.3) und Biologie verwendet. Das Regenerierphänomen Pilz gleicht in Aufsicht und Querschnitt auffällig der Gestalt von Pilzen, der „Stiel“ liegt verborgen im Kanal, gut sichtbar in den transparenten Firnissen liegt der „Hut“ mit unterschiedlichen Krempe. Wie in der Biologie üblich, wird eine Reihe von Pilzen, die in dichter Folge in Spalten sitzen, als sortierte Pilze bezeichnet.

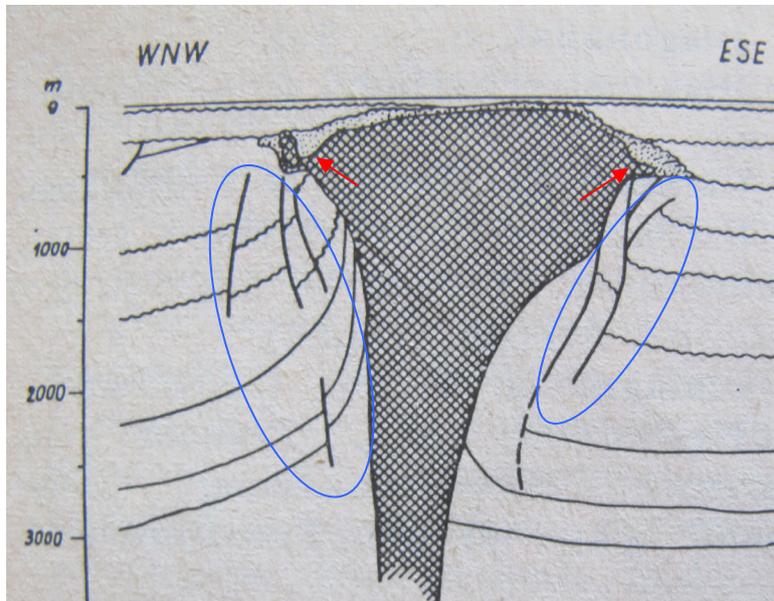
Der Kanal, also eine runde Öffnung mit Erstreckung in die Tiefe, erinnert an den historischen Begriff Pore, den Autoren des 19. und 20. Jh.s in Analogie von Farbfilm zu menschlicher Haut als Migrationsweg nannten.<sup>843</sup> Im Unterschied zu solcher flächiger Porosität, die sich in Malschichten autonom aus dem Farbauftrag entwickelt und ein „maltechnischer“ Schaden ist, folgen Pilze in regenerierten Gemälden vorgegebenen Klüftungen. Der punktförmige Aufstieg kommt zustande, weil Filmunterbrechungen weitgehend geschlossen sind, mutmaßlich aufgrund von Quellung, Füllung mit unlöslichem Firnis oder Scherung der Klüftkanten (s. Schema Tabelle 5.1.4 a).

Das punktuelle Durchdringen ist Unterscheidungsmerkmal zum Wulst und zu Kondensstreifen, die sich beide linear an Spalten oder Klüftkanten orientieren. Der Unterschied zur Art Tupfen (5.2.5) besteht darin, dass die sichtbaren Teile, der „Hut“, immer als homogene feindisperse niederviskose Phase auftreten, also keine Zusammenballung von festen Teilchen erkennen lassen. Die punktförmige Protrusion Pilz ist im Fließen verwandt mit der Effusion.

<sup>843</sup> GÖTZ 2003, S.73; Sie definierte Poren als „mikroskopisch sichtbare runde, kraterförmig vertiefte Löcher“ und wertete sie als Durchlass von entwichenen flüchtigen Verbindungen während der Trocknung von Farbauftrag (Lackleinölaufstriche). Ihrer Abb. (S. 80, Abb. 35) nach waren die kleinsten ca. 5µm groß und saßen so dicht beieinander, dass sie der Oberfläche der Farbe eine matte „feinste beulige“ Oberfläche verliehen.

Jene Pilze in Gemäldestrukturen, die knapp die Farboberfläche durchdringen und noch keinen Hut ausgebildet haben, ähneln – der abstrakten Form nach und in winzigem Maßstab – dem geologischen Phänomen Diapir.

Wie die Abb. 5.1.3 zeigt, können an den Flanken eines Diapirs Lagen geschert werden.



Reproduktion aus  
MURAWSKY 1972, S. 38

Abb. 5.1.3 Zechsteindiapir

○ Scherung/ Versatz  
an den Salzstockrändern  
→ Salzüberhänge

„Diapir [...] steilwandiger Salzkörper, der sein Aufdringen Faltungsvorgängen [...] oder Aufwärtsbewegungen des Salzes auf tektonischen Spalten verdankt (Ekzem, Halokinese). Die Salzgesteine werden beim Aufdringen stark durchknetet und verfaltet, spröde Gesteine zerrissen [...]. Die vom Salz durchwanderten Deckgebirgsserien werden an den Salzstockrändern hoch geschleppt und zerschert. Salzstöcke können in ihrem oberen Teil infolge pilzartiger Verbreiterung Salzüberhänge bilden.“<sup>844</sup>

- 5.1.3.1 Pilz  
SCHLICHTEN, *Eine Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160 (AP)
- 5.1.3.2 Pilz  
PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340 (WH)
- 5.1.3.3 Pilz, Querschliiff  
PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340 (WH), QS 340.6  
BOL, *Damit mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH), QS 238.HB2
- 5.1.3.4 Pilz, Querschliiff und Sonderform Perle  
Feld QS A9, QS VIS/UV und UV  
KONINCK, *Geistlicher in Studierzimmer*, Inv.-Nr. 819 (GG), Aufsicht

<sup>844</sup> MURAWSKY 1972, S. 38.

- 5.1.3.5 Pilz, Aufsicht und Querschliff  
VRIES, *Mann mit Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG), QS 803.2 (UV)
- 5.1.3.6 Pilz, Querschliff  
VRIES, *Mann mit Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG), QS 803.2 (UV)
- 5.1.3.7 Querschliff, punktförmige Protrusion mit Turbation im Kanal  
VRIES, *Mann mit Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG), QS 803.2 (UV)
- 5.1.3.8 Pilz  
NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP) QS 1557.3
- 5.1.2.8 Pilz  
NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP)

#### Erläuterung 5.1.3 Pilz

Gerade das Phänomen der punktförmigen Protrusion Pilz zeigt, dass in der Aufsicht ein Großteil der deformierten Lagen verborgen bleibt. Es gehört zu den riskanten Unwägbarkeiten an (regenerierten) Gemälden, dass verdeckte Farbmigrationen bei einer augenscheinlichen Voruntersuchung meist nicht erkannt werden können. Umso wichtiger ist es, die sichtbaren Teile, hier den „Pilzhut“ und die Lage auszuwerten.

Bsp. 5.1.3.3 (Abb.5, 6) Hans Brammer gelang die Präparation eines intakten exterioren „Pilzhutes“ aus transparenter Substanz, er ist halbkugelig und an seiner Unterseite eben.<sup>845</sup> Da dieser auf der Firnissschichtung aufsitzt, konnte sich oben ungestört ausformen, die Substanz muss bei Austritt viskos gewesen sein und konnte ohne Runzelung trocknen. Bsp. 5.1.3.8 zeigt ebenso geformte, aber pigmentierte Pilze aus rostroter Grundierung.

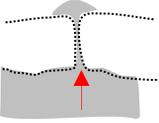
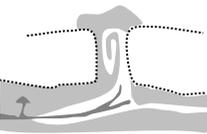
Bsp. 5.1.3.4 stammt von einer ungewöhnlich große Probe (Fragment) und zeigt eine intakten interieren, pigmentierten Pilz, er ist oben abgeflacht und zeigt linksseitig eine gewellte „Pilzhutkrempe“. Man kann an der Form ablesen, dass die Oberseite gestört ist, deckende, undurchlässige Firnislagen haben die Ausbreitung behindert. Derartige Überhänge sind in der Geologie bekannt, sie zeugen von starkem Auftrieb (vgl. Abb. 5.1.3.a).

An der Oberfläche der Farbschichten, am Boden der Firnissschichtung, formen sich „Pilzhüte“ anders. Manche zerflossen, waren wie Schirme flach breit ausgebreitet und saßen wie aufgereiht (sortiert) in Klüftungen der Farbschicht. Man kann daran

---

<sup>845</sup> Eben nach biologischer Klassifikation vermeidet eine irreführende Benennung; glatt oder flach bleiben für Eigenschaften der Oberfläche reserviert.

ablesen, dass die Substanz dünnflüssig war, sich nicht mit dem Firnis vermengt hat und die Kluft bis auf diese punktuellen Kanäle verschlossen gewesen sein muss. Weitere und zahlreichere Beobachtungen mögen erlauben, anhand der „Hutformen“ beteiligte Faktoren zu erkennen. Ungehindert von Decklagen bestimmen Auftrieb, Benetzungsfähigkeit und Viskosität die Randwinkel. Als Hilfsmittel zur Beschreibung werden in der Tabelle 5.1.3a die in der Biologie üblichen „Hutformen“ skizziert und deren Namen vorgestellt.

Tabelle 5.1.3 Punktformige Protrusion – Pilz	
Skizze (QS)	Merkmale und Sonderform (QS)
	kleine Farbzone durchdringt in Kanälen Lage(n) wie ein <b>Stiel</b> und breitet sich zentrisch aus wie ein <b>Hut</b> über Firnis/Farbe
	Sonderform: <b>Turbation</b> im Kanal aufsteigende Phasen durchdringen sich gegenseitig kleine Pilze können aus einzelnen Farblagen in andere wachsen (Injektion)
	„Hutformen“: halbrund und schirmartig
	mit gewellten Krempen (oben eben)
	Sonderform: <b>Perle</b> bezeichnet einen Pilzkopf, der sich flüssig bei der Explosion abschnürt und Kugeln formt. Vollständig ungehindert kann die energetisch effektivste Form der Kugel entstehen.

Bsp. 5.1.2.6-8 zeigt die Situation im Innern des Kanals, quasi im „Pilzstil“ – dort haben sich untere und obere Firnislagen und originaler unterer Zwischenfirnis teils gleitend, teils turbulent vermengt. Aus der Rheologie ist bekannt, dass Hindernisse im Kanal Turbulenzen auslösen, während glatte Wände erlauben, dass die Flüssigkeiten linear aneinander vorbei gleiten (vgl. Spiralforn am Cumulus im Fragment Kap. 3, S. 180, Abb. 3\_32). Die ungewöhnlich differenzierte Abbildung einzelner Firnislagen erreichte die Autorin mithilfe von UV-Filtersätzen der Fa. Zeiss. Eine Zuordnung von Substanz zu Wellenlänge/UV-Fluoreszenz wäre hier besonders aufschlussreich.

### 5.1.4 Farbwulst

#### Definition

Gruppe: Farbdeformation  
Art: Farbwulst

Den Begriff Wulst hat die Autorin bereits 1988 geprägt und am Beispiel eines Gemäldes aus dem Bayerischen Nationalmuseum in München mit Abbildungen und als Skizze im gedachten Querschnitt publiziert.<sup>846</sup>

Die glatte Kontur von Wulsten zeigt eine noch ungestörte Filmbildung an und ist das entscheidende Merkmal, einen Wulst der Farbschichtdeformation zuzuordnen. Meist zeigt sich ein Wulst in der Aufsicht bauchig, mit spitz zulaufenden Enden (lanzettförmig). Wulste sitzen in Filmunterbrechungen der Farbschichtung eingeklemmt, sind also nur partiell mit der Kuppe in Firnisschichten eingedrungen. Die durchdrungenen Deckschichten sind meist Farblagen, meist ohne Farblack darüber. In manchen Fällen zeigen tektonische Brüche in der Umgebung an, dass der Druck in der hoch gepressten Substanz stärker war als die Festigkeit der harten Deckschicht. Wulste traten in verschiedenen Farbtönen auf. Der Farbton erlaubt meist, mithilfe von Fehlstellen an anderen Bereichen des Gemäldes, die Herkunft aus einer bestimmten tieferen Lage zuzuordnen, auch ohne ein Querschliffpräparat zu entnehmen.

Wie der rote Wulst Bsp. 5.1.4.2 zeigt, können auch deckende Farblagen in verbogenen Firnisschichtungen eingeklemmt werden. Im Querschnitt zeigt sich ein vollständiger Wulst als keulenartige Intrusion. Bisher ist es nicht gelungen, einen Wulst mit vollständig erhaltener Kuppe als Probe zu entnehmen, die Querschliffpräparate zeigen alle, dass die Kuppe bei der Entnahme der Probe abgesprengt und verloren ist. Untere Firnislagen können durch Filmunterbrechungen in oberen Firnislagen aufsteigen und ebenfalls Wulste bilden (vgl. Bsp. 5.3.1.4) und/oder zusätzlich deformiert sein.

#### 5.1.4.1 Farbwulst

REMBRANDT, *Saskia v. Uylenburgh im Profil, in reichem Kostüm*,  
Inv.-Nr. 236 (WH)

#### 5.1.4.2 Farbwulst

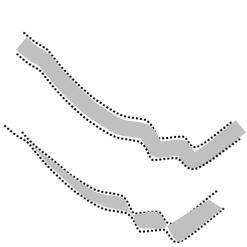
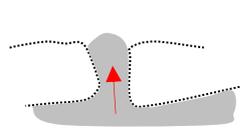
REMBRANDT, *Schule, Frau an geöffneter Obertüre*, Inv.-Nr. 828B (GG)

---

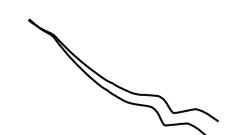
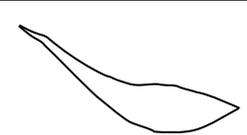
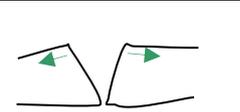
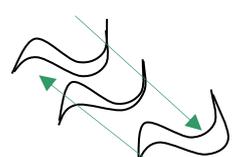
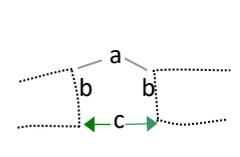
<sup>846</sup> SCHMITT 1990, S. 52.

Erläuterung 5.1.4 Farbwulst

Wulste orientieren sich deutlich an Filmunterbrechungen. Die Unterbrechung kann nur die oberste Farblage, die gesamte Farbschichtung, zusätzlich einzelne oder alle Firnislagen betreffen. Durch Scherung der Kanten einer Filmunterbrechung (Kluft) kann der Wulst eingeschnürt werden (s. Tabelle 5.1.4 a).

Tabelle 5.1.4 a		Farbwulst	
Skizze in Aufsicht	Merkmal in Aufsicht	Skizze (QS)	Merkmal (QS)
	<p>Aufsicht: Farbe/Firnis lang gestreckt</p> <p>oder lanzettförmig, eingeschnürt (durch Scherung der Kluftwände)</p>		<p>füllt Filmunterbrechung, bleibt darin stecken</p>

Zur exakten Beschreibung dieser Phänomene ist es hilfreich, den Querschnitt und den Raum von Filmunterbrechungen detailliert zu benennen (Tabelle 5.1.4 b). Kluft ist eine durch enge stehende, parallel verlaufende Wände gut definierte Bezeichnung für Alterssprung. Im Unterschied dazu ist ein Spalt oben geweitet. Wie ein sogenannter Frühschwundriss, kennzeichnet ihn ein V-förmiger Querschnitt. Der Begriff Spalt wird hier verwendet, um eine sekundäre Weitung zu benennen, die beim Regenerieren entsteht, mithin in gealtertem, krepierem Material (s. Kap. 3.2).

Tabelle 5.1.4 b		Filmunterbrechungen	
Skizze in Aufsicht	Merkmal in Aufsicht	Skizze (QS)	Merkmal (QS)
	<p><b>Kluft</b> Wände eng parallel, ggf. einseitig ausgeilend</p>		<p>Wände eng parallel</p>
	<p><b>Spalt</b> Wände oben breit, häufig beidseitig ausgeilend</p>		<p>vorhandene Kluftwände weiten sich oben breit</p>
	<p>sigmoider Spalt s-förmig geschwungen diagonal versetzt Fiederspalten durch gegenläufige Scherung verursacht (vgl. Abb. 5.3.1_3)</p>		<p>Raum einer Filmunterbrechung a Kante b Wand c Boden → die Kanten zeigen Randflucht</p>

Man muss wegen der vorangegangenen Krepierung davon ausgehen, dass die meisten Wände der angrenzenden Schichtung in Farbe und Firnis bereits individuell und in alle möglichen Richtungen zerklüftet waren. Eine Ausnahme bilden möglicherweise Trübungen anderer Ursache (Verseifungen, Krusten), die als Krepierung missverstanden regeneriert wurden.

Beim Aufpressen entsteht Scherung, es könnte also Dilatanz (Kap.3.7), ggf. auch Phasentrennung eingetreten sein. Stelzig formulierte die Annahme<sup>847</sup>, dass zuerst Bindemittel, dann feinteilige und zuletzt grobe Feststoffe hochgedrückt werden – demnach eine nach Korngröße graduierte Fraktionierung.

---

<sup>847</sup> STELZIG 1997, S. 37, 45, 47.

### 5.1.5 Undulation

#### Definition

Gruppe: Farbdeformationen  
 Art: Undulation  
 Variante: Volant, gesteigert zu: offenem Gekröse  
 Sonderform: im Querschnitt gesehen: Injektionen, Taschen, Brodeltopf

Den Prozess der Gebirgsbildung nennt man **Faltung**/Undulation.<sup>848</sup> In der Geologie benennt man das Ergebnis von Deformationen in Grundformen. Da sie physikalische „Abstraktionen“ sind, können sie zur Beschreibung der Gestalt zunächst unabhängig von den Ursachen verwendet werden. Bei der Faltung heterogener Schichten treten je nach mechanischer Belastbarkeit unterschiedliche Arten der Falten auf, hochfeste Schichten (kompetent) brechen, während leicht verformbare Ton-, Mergel- und Salzschieben sich plastisch verformen (inkompetent). Weiche, stark durchfeuchtete untere Lagen können dicke oder schwere obere Lagen nicht länger tragen, weil sie temporär sehr dünnflüssig werden, Lagen können tief einsinken oder stark hochgedrückt werden (s. nachfolgende Erläuterung).

In diesem Sinne wird das geologische Vokabular als abstrakte Grundform adaptiert.

Tritt an einer Undulation eine Kluft auf, sind die Fugenflächen an der Oberseite naturgemäß gewellt. Wenn nun eine solche Wand durch Schiebung verformt wird, kann die Wand kippen,<sup>849</sup> die gewellte Kontur und die Faltung können jedoch dabei erhalten bleiben. Im Resultat liegt dann die undulierte Oberflächenkante als mäandernde Linie horizontal vor. Die Welle bleibt als Grundform der Deformation erhalten, jedoch in einer anderen Ebene (s. Erklärungsversuch für vertikal undulierende Spalten zu Bsp. 5.1.5.1).

Als Querschnitt gesehen gehören **Injektion**, **Tasche** und **Trog** zu Undulationen, es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, hierarchische Gruppierungen endgültig festzulegen.

---

<sup>848</sup> Faltung s. HOHL 1981, S. 202-220, Undulation s. MURAWSKI 1972, S. 221 (lat.) unda = Welle.

<sup>849</sup> Technisch mechanisch ist Kippen eine Art des Knickens, hier treten beide Richtungen auf: das seitliche Ausweichen (biegen) und das Verdrehen (rotieren), heute als Drill bezeichnet. Greifen entgegen gesetzte Kräfte am gleichen Körper an, wird er geschert. Mikroskopisch betrachtet, entscheidet Scherung, ob sich ein Körper elastisch oder plastisch verändert.

- 5.1.5.1 Undulation  
BORCH, *Ein Trompeter überbringt einen Brief*, Inv.-Nr. 206 (AP)
- 5.1.5.2 Undulation  
VRIES, *Mann mit Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG)  
REMBRANDT Schule, *Saskia v. Uylenburgh*, Inv.-Nr. 812 (GG)
- 5.1.5.3 Undulation  
DYCK Nachfolger, *Mann in Rüstung*, Inv.-Nr. B18 (GG)  
Feld A7, Feld A4
- 5.1.5.4 Undulation  
NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557, QS (AP)
- 5.1.5.5 Undulation, gesteigert zu Taschen, Brodeltopf  
MAZZOLINO, *Jesus unter den Schriftgelehrten*, Inv.-Nr. 273, QS (GG)
- 5.1.5.6 Undulation, Injektion und offenes Gekröse  
BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)  
REMBRANDT, *Anatomiestunde des Dr. Tulp*, Inv.-Nr. 146 (MH)  
REMBRANDT, *Joseph und die Frau des Potiphar*, Inv.-Nr. 828H (GG)
- 5.1.5.7 Undulation mit Taschen  
REMBRANDT, *Selbstbildnis als Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526 (WRM)

Erläuterung 5.1.5 Undulation

Undulationen treten in regenerierten Gemälden häufig in der gesteigerten Form als offenes Gekröse auf und werden zudem von anderen Phänomenen begleitet. Damit sind es die stärksten Farbdeformationen. Tabelle 5.1.5.a gibt schematisch die Erscheinungsformen mit den dominanten Merkmalen im Querschliff wieder.

Tabelle 5.1.5a <b>Undulation</b> und Steigerung	
Skizze	Begriff und Merkmal im Querschnitt
	gewellter Farbfilm
	<b>Volant</b> Segmente sind trichterförmig
	<b>offenes Gekröse</b> dichte Ansammlung von Volants

Nachfolgend werden Arten und Stadien der Undulation schematisch dargestellt.

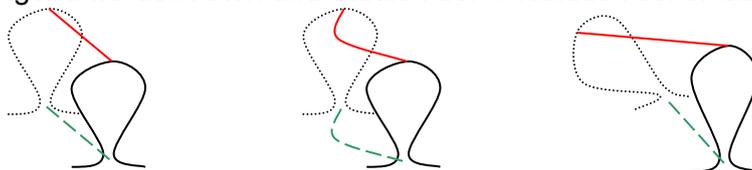


Abb. 5\_1 a

b

c

Abb. 5\_1a-c zeigen eine Falte im Querschnitt (-) mit der Scheitellinie (-) und Achse (- - -). Dabei sind Scheitel und Achse parallel gerade (a), parallel gekrümmt (b) oder zueinander verkippt (c).

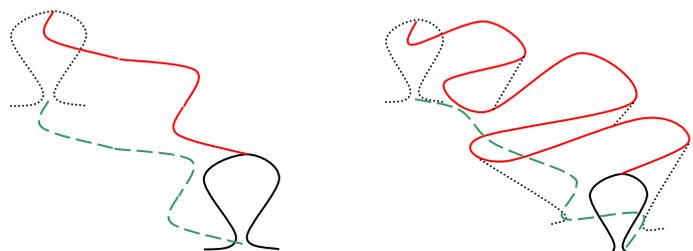


Abb. 5\_1

d

e

Abb. 5\_1d und e zeigen Achse und Scheitel parallel undulierend (d) sowie in abweichendem Verlauf (e), der Scheitel ist stark gedehnt.

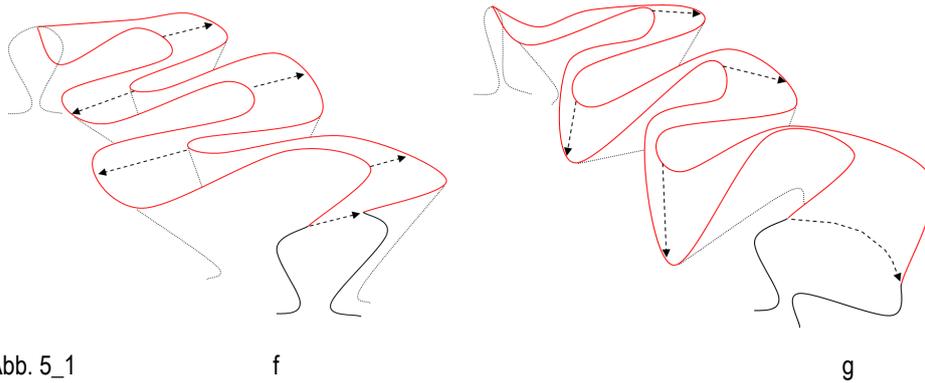


Abb. 5\_1

f

g

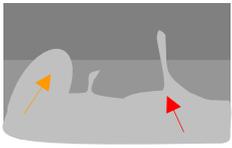
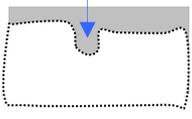
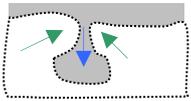
In den Abb. 5\_1f und g ist die Falte offen, es sind zwei Saumlinien entstanden. Pfeile markieren die Weitung. Wenn der Scheitel fehlt und die Wände stabil stehen bleiben (f), könnte die Ursache auch eine Abschürfung nach originaler Runzelbildung (maltechnischer Fehler) sein. Wenn der Scheitel fehlt und die Wände in verschiedene Richtungen kippen (g), hier teilweise absinken, ist eindeutig eine sekundäre Erweichung erfolgt (Schaden durch Konservierung).

Als Steigerung der geologischen Undulation tritt Durchmischung an durchfeuchteten, besonders feinteiligen Böden mit Korngrößen von Schluff (Silt) 2 bis ca. 60  $\mu\text{m}$  (feiner Sand) auf. Ursache sind zyklische Wechsel von Frostgeschehen und Auftauen (Kryoturbation<sup>850</sup>). Beide Prozesse treten bei Krepierungen (Durchfeuchtung, Korngröße und Kälte) und wiederholten Regenerierungen (zyklisches Quellen und Antrocknen) auf. Die Parallelität der Prozesse und die Ähnlichkeit in der Gestalt (bei abweichender Dimension) gaben Anlass, die Begriffe anzuwenden.

Bsp. 5.1.5.6, Abb. 2 zeigt die Position von Partikeln, die mit SEM-EDX bestimmt worden sind: (○ P12 im Firnis und ○ P13 im Gelb). P13 enthält deutlich Kalzium, Silizium, Schwefel und Kalium, aber kein Blei. Loon interpretierte, dass ein minderwertiger gelber Farblack vorliegt, der mangels Trockenmittel nicht gut trocknen konnte und sich entfärbte, weil Kreide keine stabile Verlackung erlaubt.<sup>851</sup> Weitere Angaben zu Entfärbungen unter stabile Trübungen (5.4.1).

<sup>850</sup> S. Kap.4.

<sup>851</sup> Van Loon 2008, 187-180; Ergebnisse aus 11 Gemälden zeigten 7 Nachweise von Kreide als Substrat von insgesamt 23 Proben. In fünf Gemälden war eine der beiden Grundierungslagen verseift (an insgesamt 12 Proben).

Tabelle 5.1.5b		Turbation (im Querschnitt)
Skizze	Begriff und Merkmal	
	<b>aufsteigend: schmale Injektion</b> ↑ <b>aufsteigend: breite Intrusion</b> ↑ beide feinteilig fließend	
	<b>absteigend: Tasche</b> oben offen	
	<b>absteigend: Brodeltopf</b> oben eingeschnürt	

In Bsp. 5.1.5.5 zeigt die aufliegende Substanz zwei Merkmale: fast kornfreies Grau und einzelne dunkle Partikel. Dieselben Merkmale trägt die eingewürgte Substanz sowohl im Brodeltopf wie in den Injektionen daneben – wahrscheinlich eine entfärbte Lage (blaue Lasur?) und Schmutz (Ruß?). Zusätzlich zur erheblichen Erweichung, die dieses Phänomen voraussetzt, ist möglich, dass Druck und Wärme durch eine Politur zusätzlich einwirkten – ebenso plausibel erscheint, dass sich ein nicht stabil getrocknetes Bindemittel der blauen Farbe unter Regenerierung extrem undulierte und es so ausschließlich dadurch zur Einwürgung kam. Dabei könnten die Splitter wesentlich beteiligt gewesen sein: zum einen als unerkannt minderwertiger, die Trocknung nicht ausreichend fördernder Zuschlagstoff, zum anderen als schotterartig gleitfähige Masse. Die Einwürgung Brodeltopf ist hier idealtypisch ausgeformt und zeigt im Innern eine Phasentrennung, das feinkörnige Grau haftet an der ehemaligen Oberfläche, die zur Innenwand wurde. Die größeren Körner werden gesammelt in die Mitte der Tasche gedrängt. Wenn dieser zwei Lagen von der Oberfläche derart tief eingewürgt werden konnten, muss die Erweichung nach anhaltender Verschmutzung aufgetreten sein, ist also sicher nicht originale Schwundrissproblematik, sondern ein extremer Konservierungseffekt. Dieses Beispiel ist systematisch wichtiges Anschauungsmaterial.

## 5.2 Farbauflösung

### Einleitung

Phänomene dieser Gruppe stellen eine stärkere Schädigung dar, die Farblagen haben keinen Filmverbund mehr, sie sind aufgelöst und werden daher als eigene Gruppe geführt. Dazu zählen die Partikelwolken: Stratus (Schichtwolke), Cumulus (Haufenwolke), Cirrus (Federwolke), Kondensstreifen, Tupfen mit der Steigerung Schleier und Pustel (deformierte Körner). Auch in dieser Gruppe treten Varianten und Sonderformen auf.

Stratus und Kondensstreifen sind durch Querschliffe oder Probenentnahmen sicher als vollkommen schwebende Gestalten nachgewiesen und damit tatsächlich „Wolken“. Die Arten Cumulus und Cirrus zeigen mit ihren Konturen überraschend ähnliche Ausprägung wie die meteorologischen Analogien, Querschliffe zeigen aber auch, dass diese Gestalten noch mit dem Farbfilm verbunden sein können. Die Enden von Cirrus können spitz auslaufen oder gerundet sein und wirken dann wie (stumpf endende) Zungen. Mehrere solcher Zungen nebeneinander ergeben eine gelappte Blattform (einem Eichenblatt ähnlich).

Bei Tupfen konnte die Höhenlage nicht sicher erwiesen werden. Angenommen wird, dass Tupfen aufsteigen, sich in gelösten Firnislagen radial ausbreiten und als Steigerung von Tupfen Schleier bilden. Ein Beispiel (5.2.5.4) zeigt, dass solche Schleier an Schollenkanten begrenzt werden und Malschichtsprünge verdecken, das beweist ihre erhöhte Lage innerhalb der Firnisschichtenfolge. Als Sonderform der Ausblühung beschrieb Skaliks „kreisförmige Belagansammlung um Pigmentagglomerate herum.“<sup>852</sup> Es stellt sich die Frage, ob Schleier in regenerierten Gemälden eine Metamorphose solcher Ausblühungen sind.

Wie bei realen Wolken können die Muster der Ausbreitung variieren, sie treten oft in Flecken, in Feldern, auch mosaikförmig, in Wogen und Bahnen auf. Zu prüfen bleiben ähnliche Faktoren bei der Genese; der Windbewegung entspricht in vollständig gelöster Firnislage eine Bewegung der absorbierten Lösemitteldämpfe durch Verdunstung (1. Phase Trocknung) und Diffusion (2. Phase des Durchrocknens). Die morphologischen Ähnlichkeiten waren überraschend und laden zu eingehender Diskussion der Ursachen ein. Wie Wolken am Himmel eine annähernde Prognose des Wettergeschehens erlauben, könnten diese Phänomene näherungsweise erlauben, Einzelheiten bei Regenerierungen und Löslichkeit von Lagen zu rekonstruieren.

---

<sup>852</sup> SKALIKS 1999, S. 53. Dies betrifft eine grüne Partie in einem Gemälde von Caro Mense, Menschen am Fluss 1913, Neg. 65/16, Abb. 97 zeigt einen Ausschnitt von 7mm Breite.

## 5.2.1 Stratus – ist ein Referenz-Phänomen –

### Definition

Gruppe: Farbschichtauflösung

Art: Stratus

Varianten: löchrig (lacunosus), linsenartig (lenticularis), gesteigert zu multipler Schichtwolke

Das Hauptmerkmal von Schichtwolken, lat. stratus, ist eine flach ausgedehnte Gestalt. Ausschließlich diese Wolkenart tritt am Himmel in allen Höhenlagen auf. 1988 wurde ein so geformtes Regenerier-Phänomen am Gemälde NECKER Inv.-Nr. 1557 aus den Bayerischen Staatsgemäldesammlungen in München mit Abbildungen und Skizze im gedachten Querschnitt gezeigt und als Schliere benannt. 1990 wurde diese Bezeichnung mit dem Begriff Schleier revidiert.<sup>853</sup> Da inzwischen (dünne) Schleier als Bezeichnung für die Steigerung von Tupfen belegt sind, werden (dickere) ausgebreitete Partikelwolken mit dem lateinischen Begriff der Schichtwolken neu benannt. An regenerierten Gemälden traten Strati in verschiedenen Ausprägungen auf, die mit Abbildungen vorgestellt werden.

#### 5.1.1.1 Stratus lacunosus (löchrig)

REMBRANDT, *Joseph und die Frau des Potiphar*, Inv.-Nr. 828H (GG)

VRIES, *Mann mit Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG)

#### 5.1.1.2 Stratus, multipel gesteigert

DYCK Nachfolger, *Mann in Rüstung*, Inv.-Nr. B18 (GG) QS B18.1

#### 5.1.1.3 Stratus am Fragment und Stratus lenticularis (linsenförmig)

Feld A7 QS, VIS und UV

NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP)

### Erläuterung 5.2.1 Stratus

In Gemälden wie am Himmel zeigen sich Strati in der Aufsicht häufig als heterogene Fläche, entweder sind sie „löchrig“ oder Schwärme von linsenartigen Pigmentwölkchen. Kennzeichen dieser schwebenden Auflösungserscheinung ist, dass sie entweder erkennbar aus einer anderen Lage stammen oder sichtlich horizontal verschoben vorliegen. Wie in der Meteorologie sind in Gemälden die Übergänge zu anderen Arten Partikelwolken fließend und können mit den meteorologischen Adjektiven sinnvoll näher bestimmt werden.

<sup>853</sup> SCHMITT 1990, S. 55, 57.

Bei realen Wolken bewirken Temperaturunterschiede verschiedene Arten von Schichtwolken: Strömt subtropische Meeresluft mit mäßigen Windgeschwindigkeiten über ein abgekühltes Festland (Advektion), entstehen dicke stabile Nebeldecken. Bei hoher Windgeschwindigkeit bildet sich Hochnebel, bei starker Turbulenz auch tiefer Stratus. Ähnlich könnte in vollständig gelösten Firnislagen unterschiedlich gute/schlechte Lösemittel und deren Flüchtigkeit die Gestalt von Stratus beeinflussen. Für konkretere Rückschlüsse sind weitere Beobachtungen erforderlich.

Koagulierungen kommen auch als originale Anstrichfehler vor. Dort unterscheidet man heterogenes Ausschwimmen, (häufig in Form von Punkten (bzw. kleinen Flößen, daher engl. floating) und homogenes Aufschwimmen an der Oberfläche (flooding). Ursachen dafür sind falsche Pigmentvolumenkonzentration (PVK) und Flockung, beide Anstrichschäden gehen auf originales übermäßiges Verdünnen und gestörte pH-Werte zurück (vgl. Kap. 4). Eine Regenerierung wird als nachträgliche übermäßige Verdünnung der durch Ionisierung, Verseifung und Krepierung destabilisierten gealterten Farbe gewertet, also eine reaktive Auflösungserscheinung. Querschliffe von Strati zeigen einen kleinen wesentlichen morphologischen Unterschied zum maltechnischen Fehler: Strati orientieren sich an (ehemaligen) Klüftungen.

In gealterter Gemäldestruktur hat sich der pH-Wert verschoben. Man kann annehmen, dass, damit eine ausreichende Dispergierung verloren geht, bei Quellung durch Regenerierung die Partikeldichte temporär stark herabgesetzt wird und zusätzlich Scherkräfte durch Aufpressen auftreten. Diese Ursachen mögen ausreichen, um die gebahnte, zerrissene Art Stratus zu erzeugen.

Auch bei diesem Phänomen sind mehrfach schwach blaue Glassplitter beteiligt (vgl. Kap. 3, S. 178, Abb. 3\_30, auch als Zuschlagstoff/Mischkomponente in roter Lasur). Wahrscheinlich ist in solchen Fällen vergeblich und übermäßig lang versucht worden, eine Entfärbung zu regenerieren.

## 5.2.2 Cumulus – ist ein Referenz-Phänomen –

### Definition

Gruppe:	Farbauflösung
Art:	Cumulus
Varianten:	glatt (calvus), mit Fetzen (pannus), mit Ambos (incus), mit feinen Fasern besetzt, behaart (capillatus)
Sonderform:	mit Mulden durchsetzt (aus vielen Ringwällen wird ein Cumulus)

Meteorologische Haufenwolken haben eine starke vertikale Ausdehnung; bei starkem Wind entsteht eine unregelmäßige Unterseite, sie können zerfetzt sein. Cumuli gelten als instabile Schichtung. An Tagen mit Gewitterneigung ist die Ursache starke Konvektion; dann ist die Unterseite scharf begrenzt, die Untergrenzen sind in gleicher Höhe. In Analogie zum Gewitter ist in Malschichten durchaus ein Auftrieb durch Verdampfung, gegebenenfalls Erwärmung und ein Zusammentreffen unterschiedlich geladener Teilchen zu bedenken.<sup>854</sup> Der Internationale Wolkenatlas führt über Cumulus (Haufenwolke) aus:<sup>855</sup>

„Der obere, empor quellende Teil [...] kann blumenkohlähnlich aussehen. Zum Teil können sie auch türmchenartige Auszeichnungen zeigen. Cumuli, die sich im Entwicklungsstadium oder in einem Endstadium der Auflösung befinden, können noch kleine vertikale Ausmaße haben, auch die Blumenkohlform ist nicht zwingend.“

Die meteorologischen Adjektive zur näheren Bestimmung können für Regenerierphänomene analog dienen. Nach Größe unterschieden werden: klein, wenig entwickelt (lat. humilis), mittelgroß (lat. mediocris), mächtig (lat. congestus), zerrissen (lat. fractus). Die übrigen Adjektive beschreiben die Gestalt von der Seite. Die lateinischen Adjektive haben den Vorteil, international verständlich zu sein, und lassen sich mit drei Buchstaben eindeutig abkürzen:<sup>856</sup>

der Scheitel ist dickbauchig	– (lat. congestus, abgekürzt: con),
flach und glatt	– (lat. calvus, abgekürzt: cal),
mit feinen Fasern besetzt, behaart	– (lat. capillatus, abgekürzt: cap) vgl. Cirrus,
mit Fetzen	– (lat. pannus, abgekürzt: pan),
mit Kappe	– (lat. pileus pil) und/oder
mit Krempe	– (lat. arctus, abgekürzt: arc),
mit Ambos (oben flach und breiter)	– (lat. incus, abgekürzt: inc)
mit Wolkenschlauch	– (lat. tuba, abgekürzt: tub).

Die meisten angeführten Attribute fanden sich an regenerierten Gemälden. An einem Querschliff (Bsp. 5.2.2.3 Cumulus, BOL Inv.-Nr. 238, Querschliff 238.18) erlaubte SEM-EDX-Analyse, maltechnisch bedingte Instabilität der Farbe zu diagnostizieren.

<sup>854</sup> vgl. Flockung, speziell ATKINS 1990, S. 646-648.

<sup>855</sup> Ebda.

<sup>856</sup> HAUFF et al., LANDSCAPE – Lexikon der Geowissenschaften 2002, S. 448.

5 Ergebnisse der Reihenuntersuchung

5.2.2.1 Cumulus

NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP)

PIJNACKER, *Landschaft mit Torbogen* Inv.-Nr. 787 (HAU)

5.2.2.2 Cumulus verschiedener Ausprägung

Feld A9, QS A9.1

5.2.2.3 Cumulus, mit Brodeltopf

QS 238.18 von BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)

– ohne Erläuterung –

### 5.2.3 Cirrus – ist ein Referenz-Phänomen –

#### Definition

Gruppe: Farbauflösung

Art: Cirrus

Varianten: verzweigt (im Craquelé), teilweise gelappt (ohne und mit Effusionen)

Unregelmäßig faserige Pigmentmigrationen sind geformt wie eine Cirrus-Wolke. Erfreulich präzise bestätigen neuere Querschliffe die Skizzen von gedachten Querschliffen aus dem Jahr 1988. Flockung hat elektrostatische Ursachen, dem entsprechen die in alle Richtungen ausgerichteten Cirri.

Das genauere Studium ergab, dass Cirrus gleichzeitig wie Federchen zerfasert sein (wie Cirrus/Federwolke) und noch mit dem Farbfilm verbunden sein. In der Aufsicht kann man bereits unterscheiden, dass Teile von Cirri sich ungehindert ausbreiten, andere Teile desselben Cirrus aber eher glatt konturiert.

#### 5.2.3.1 Cirrus

ROGHMAN, *Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen*,  
Inv.-Nr. 228 (WH) und Skizzen

#### 5.2.3.2 Cirrus, verzweigt

TENIERS (SCHULE), *Landschaft mit Staffage*, Inv.-Nr. 1211 (AP),  
BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)

#### 5.2.3.3 Cirrus, Vergleich mit offenem Gekröse

Feld A9 QS

SCHLICHTEN, *Eine Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160 (AP)  
NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP) und QS 1557.3

#### 5.2.3.4 Cirrus, teilweise gelappt

BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH) und QS 238M

#### 5.2.3.5 Querschliff eines Cirrus, mit Effusion an der Kuppe

ROGHMAN, *Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen*, Inv.-Nr. 228 (WH),  
QS 228.4, als oberer und unterer Teil

### Erläuterung 5.2.3 Cirrus

Die erforderliche hohe Vergrößerung bringt bei normaler Aufnahmetechnik nur Schärfentiefe bis 0,03 mm = 30 µm, sodass nur eine Ebene von Cirrus scharf abgebildet werden kann. Erst die verbesserte Schleiftechnik, spezielle UV-Filter und moderne, hoch auflösende Mikroskoptechnik im Jahr 2007 ermöglichten präzise Ansichten im Querschliff. Thomas Krämer, Restaurator an den Staatlichen Gemäldesammlungen Kassel (heute MLH), hat die Multifokus-Technik genutzt, die erlaubt, mehrere Aufnahmen mit gestaffeltem Fokus digital zusammenzurechnen. Ausschließlich in Kassel stand diese Aufnahmetechnik zur Verfügung. Aufsichten von diesem weit in der Höhe versteckten Phänomen kann man damit scharf und nachvollziehbar abbilden.

An einem Querschliff wurde deutlich, dass ein Cirrus partiell von transparenter Substanz begrenzt wird, heute entfärbte Lasur oder Firnis. Abweichend vom Merkmal der spitzen Enden, schließt diese Teil der Gestalt gerundet ab. Solche vielfach gelappten Enden erinnern an „geronnene Mayonnaise“. Derartige stumpf konturierte Blattformen zeigten sich ebenfalls an Krepierungen – demnach können diese die Form bestimmenden Grenzen trotz Regenerierung erhalten bleiben. An Bsp. 5.2.3.5 zeigt sich, dass an einer stufen gelappten Endung zusätzlich eine Effusion sitzt und zwar in einer engen horizontalen Firnisklüftung (geologisch: ein schwebender Gang). Diese Firnissubstanz fluoresziert hellblau und zeigt bis heute spröde Bruchkanten. Daneben liegen in der Firnisschichtung verteilt große, gerundete Brocken mit gelber Fluoreszenz, dieses Merkmal hat auch die transparente Lage, die als dünner Film die gelappte Kontour des gelben Cirrus begrenzt. Demnach kann man Fluoreszenz und Verhalten der beiden transparenten Substanzen zuordnen, hellblau/ spröde (Harzfirnis?), gelb/ teils versprödet, teils dehnbar (ölhaltiger Firnis?), beide wurden durcheinandergemengt, wahrscheinlich bei der Regenerierung. Das unterschiedliche Verhalten der transparenten Substanzen bestimmt und erklärt die eigenartig diversen Formen am selben Cirrus. Die weitreichende Verteilung der hellblau fluoreszierenden Phase und das Einbettet sein der gelblich fluoreszierenden Phase deuten darauf, dass Harz (?) vollständig verflüssigt wurde und nach Verspröden gelbes Pigment nachrückte, ggf. in einer zweiten Behandlung bzw. durch ein anderes Regeneriermittel (Dehnung aufgrund von Copaivaöl, Versprödung nach Bedampfung?) Mit drei Worten: „gelappter Cirrus capillatus“ lässt sich die sehr komplexer Gestalt knapp und präzise benennen.

Andere Cirri liegen relativ regelmäßig verzweigt vor (Bsp.5.2.3.2). Mit dem Wissen über die xenomorphe Gestalt aus dem vorgenannten Querschliff kann der Befund trotz der aufnahmebedingten Unschärfe interpretiert werden: Die Gestalt der

Partikelwolke Cirrus bildet hier würfelförmigen Bruch in transparenter Substanz ab (von entfärbter Farbe oder von Firnis). Die geringe Schärfentiefe belegt gleichzeitig, dass dieser Cirrus sich in der Höhe mehr als 30µm erstreckt. Beide Befunde legen nahe, dass in vollständig transparenten regenerierten Firnisschichten unvollständig gelöste Bruchstücke ungelöst erhalten blieben, die im Falle einer Firnisabnahme ein extremes Hindernis in Aussicht stellen.

Ein weiterer Querschliff (Bsp. 5.2.3.3) aus dem Gemälde von NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 verdeutlicht, dass Pigmente aus Farblagen und Grundierungslagen auch Injektionen **innerhalb der Farbschicht** bilden und bis in die Firnisschicht aufsteigen können. Hier muss die Farbschichtung entweder durchgehend porös, gesprungen und/ oder vollkommen verflüssigt gewesen sein.<sup>857</sup> Wie Götz nachwies, kann eine solche durchgehende Mikro-Porigkeit an zu dickem Farbauftrag mit dem Entweichen flüchtiger Substanzen in Ölfarben erklärt werden.<sup>858</sup> Beispiel 5.2.3.3 lässt keine Zuordnungen in eine der Gruppen zu, es ist eine Übergangsform, zwischen Farbdeformation und Partikelwolke (Farbauflösung).

Cirri sind die stärksten Veränderungen in ihrer Gruppe, sie werden innerhalb der Farbschicht begleitet von Körnern (Metallseifenaggregaten?), Glas-Splittern (Smalte?) und Brocken (gesottenes Terpentin?).<sup>859</sup> Bemerkenswert ist, dass innerhalb des gelben Cirrus (Harz?-)Brocken stabil erhalten blieben, während sich zugehörige Bindemittelumhüllung um (Smalte-) Splitter löste (Entmischung exklusiv dieses Malmittels). Dies zeigt an, dass im originalen Bindemittelsystem diverse Phasen verarbeitet worden sind und nun irreversibel getrennt vorliegen.

Entfärbte kleine Smaltepartikel<sup>860</sup> deuten auf vergebliche und daher intensive Regenerierungsversuche.

---

<sup>857</sup> LOON 2008, S. 115; An rekonstruierten Farbelagen mit Knochenschwarz fand Loon Luftblasen als Reaktionsprodukt von Bleiacetatbildung, was Sprungbildung erklären könnte. Knochenschwarz verzögert die Trocknung, hat eine extrem große Oberfläche und entsprechend hohen Ölbedarf. An einem Gemälde war Knochenschwarze Lage extrem gesprungen und an den Kanten lag bleihaltige Remineralisierung vor. Nach morphologischem Vergleich mit der Rekonstruktion interpretierte man diese Veränderung als Übersikkativierung mit Bleiacetat. vgl. S. 66, 81, 159, 160, 161; Mikrosprünge innerhalb einzelner Farblagen.

<sup>858</sup> GÖTZ 2004, S. 80. Ein Emulsionsbindemittel ist nicht erforderlich.

<sup>859</sup> LOON 2008, S. 75, 77, 80, 87; UV Abbildung 2.30 eines ähnlichen Brockens, unkommentiert. Als Erklärung für Mikroschwundrisse diskutiert sie in Querschliffen von Ultramarinlagen nachgewiesene Verwendung von Stärke und Eigelb, teilweise auch hohe Anteil von Diterpenharz, – die deckende Farblage wirkte „sehr verputzt“ – und allgemein Zugaben von Harzen und Gummen. Sie fasst zusammen, dass dicke Lagen Lackrot und Schüttgelb sowie Indigo und Smalte auffällig oft verwendet worden sind, sich chemisch stark verändert hätten und daher durch Restaurierungsbehandlungen leicht physikalisch verletzt werden können.

<sup>860</sup> Vielfache Nachweise s. LOON 2008, S. 53, 56.

## 5.2.4 Kondensstreifen

### Definition

- Gruppe: Farbauflösung  
 Art: Kondensstreifen  
 Varianten: der Form nach:  
 – gerade, verzweigt oder gezackt linear,  
 – gebogen, ein- oder beidseitig undulierend,  
 – zerfasert in ganzer Länge oder einzelne Plumen (Federchen)

Obwohl künstlich erzeugt (Flugzeug), gelten reale Kondensstreifen in der Meteorologie als Hydro-Meteor. Bei Kondensstreifen am Himmel ist eine Ausprägung in Form von Turmzinnen (castellanus) ein Kennzeichen starker Auflösung. Alle drei meteorologischen Stadien der Auflösung finden sich in verkleinertem Maßstab in regenerierten Gemälden als Partikelwolke in den Firnislagen. Den Begriff Kondensstreifen für Regenerierschäden hat die Autorin bereits 1988 geprägt und publiziert.<sup>861</sup> Kondensstreifen in Firnisschichtung werden in verschiedener Ausprägung vorgestellt und folgendermaßen interpretiert: Sie entstehen, wenn pigmentierte Effusionen und Wulste vom Farbfilm abreißen und kohärent in der Firnisschichtung aufsteigen. Auch hier zeigt sich, dass sie aufgrund von eigener und fremdbestimmter Bewegung Varianten ausbilden. Der Grad der Bewegung wird wahrscheinlich durch das verdunstende Lösemittel und dessen Retention der Firnisschichtung bestimmt. Steigen Kondensstreifen ausschließlich auf, bleiben sie ein Abbild der Sprünge, die sie durchdrungen haben. Meist erstrecken sie sich ausschließlich entlang einer Schollenkante und bilden linear verzweigt oder gezackt das Sprungbild ab. In einem Fall wurden (Teile von) Kondensstreifen auch seitlich bewegt. In der Aufsicht ist eine sichere Unterscheidung des Kondensstreifens (Auflösung) vom Wulst (Farbdeformation) kaum zu treffen, hilfreich ist hier starkes helles Streiflicht. Kondensstreifen sind gleichförmig schwebend (Farbauflösung), schmal und häufig faserig, während Wulste meist deutlich gebauht und glatt sind und in der Filmunterbrechung haften bleiben.

5.2.4.1 Kondensstreifen  
 HOLLÄNDER, *Drei Bauern in einer Landschaft*, Inv.-Nr. 1211 (AP)

5.2.4.2 Kondensstreifen  
 NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP)

---

<sup>861</sup> SCHMITT 1990, S. 54.

#### Erläuterung 5.2.4 Kondensstreifen

An der Holztafel (Bsp. 5.2.4.1) TENIERS (SCHULE), *Landschaft mit Staffage*, Inv.-Nr. 1211 (AP) ist ein Kondensstreifen mit Firnis seitlich verschoben worden. Dies kann durch Regenerierung eintreten, wenn Quellung die Adhäsion des umschließenden Firnisfilm herabsetzt. Bei Trocknung kann starken Schwund dazu führen, dass ein solcher Film mit Kantenflucht gleitet und den Kondensstreifen mitführt (Drift mit der schwindenden Phase) und sich vorgegebene Filmunterbrechungen oder neu entstandene Spalten erheblich weiten.

Plausibel ist, dass erodierte Bereiche leichter überwunden werden können, weil der Widerstand gegen Quelldruck niedriger ist. Die Regenerier-Phänomene Partikelwolken bilden demnach erstaunlich präzise sehr komplexe Wechselwirkungen ab.

Auffällig ist der Befund an gut erhaltenem Rotlack (Bsp. 5.2.4.2) REMBRANDT, *Saskia*, Inv.-Nr. 236 (WH): Das Alterssprungnetz war dicht geschlossen, Kondensstreifen sind dafür prominent an einem **andersartigen** Sprungmuster hervorgequollen. Wie bei Farbdeformation (Beispiel 5.1.4.1) zeigte, können Wulste tektonische Brüche in starren Decklagen provozieren. Entsprechend ist anzunehmen, dass in weniger harten, aber dehnbaren Lagen roter Lasur Ausdehnung/Quelldruck feine Klüftungen verschloss und Lösemittel darunter retendierte. Beim stark verzögerten Trocknen bildeten sich **neue** sigmoide **Spalten**, aus denen danach verzögert Lösemittel abdampfte und Partikel erweichter Untermauerung mit sich führte. Dieser mögliche Prozess ist für gealterte Farblasuren plausibel und bleibt zu prüfen.

## 5.2.5 Tupfen und Schleier

### – Tupfen sind ein Referenz-Phänomen –

#### Definition

Varianten: als Kugel/Ellipsoid, farbig, weit verstreut und als Schwarm  
 Sonderformen: entwickelt zu Schleier, formiert zu Scheiben  
 (zentrisch oder bis zur Schollenkante)

Tupfen zeigten sich nach alternierender Regenerierung am Fragment (s. Kap. 3, Testfeld A9 Abb. 3\_23 und Testfeld B14 Abb. 3\_24, S. 177).

In Gemälden traten vielfach helle Tupfen geringerer Größe, manche mit schwarmartiger Verteilung auf, in einem Gemälde auch ringförmig angeordnet. Dabei waren die Decklagen nicht weiß oder hell, diese können demnach nicht die Quelle sein. Opak farbige, kugelige oder ellipsoide Tupfen hat die Autorin in Orange, Rostrot sowie Weiß in Firnissschichtung eingeschlossen sowie Weiß eingeschlossen in transparentem Rot (Lasur) beobachtet. Demnach bilden unterliegende helle oder orange-rote Grundierlagen Tupfen. In Gemälden treten sie nicht immer, aber häufig zusammen mit Pusteln auf (eigene Art 5.2.6 Pustel), Tupfen könnten Vorstadien von Pusteln sein. Systematisch sind Tupfen Farbaufösungen, als Auflösung zählen sie systematisch zu den Wolkenarten, der geringen Größe halber als eigene Art.

Vor dunklem Hintergrund erinnern Schwärme von hellen Tupfen an eine Milchstraße, also Bahnen von Sternen (Licht-Meteore). Der Notname „wie eine Milchstraße“ ist publiziert,<sup>862</sup> und durch wissenschaftliche Verwendung akzeptiert.<sup>863</sup> Auch die zugehörige Hypothese der Verfasserin ist inzwischen bestätigt (s. Erläuterung).

Sehr kleine Tupfen sind kugelig (wie Perlen), wenn sie in vollständig verflüssigter Umgebung (Lasur/Firnis) vorliegen. Mit zunehmender Größe wird die Kontur von Tupfen unschärfer. Folgende Beobachtungen deuten darauf, dass sich Tupfen zu Schleiern entwickeln. Sie sind sternförmig ausgebreitet (radiale Strahlen vgl. Bsp. 5.2.5.6 Schleier ROGHMAN, *Gebirgslandschaft*, 807A (HAU)) oder kreisförmig (Bsp. 5.2.5.3 WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 (AP)). Da sie zudem von Schollenkanten begrenzt werden können (vorgenanntes Gemälde Bsp. 5.2.5.4), erscheint plausibel, Schleier als schwebende (Farbauflösung) und als spätere Stadien von Tupfen zu werten. Wie hoch in der Firnissschichtung Tupfen liegen, konnte nicht sicher ermittelt werden. Eine ringförmige Anordnung wird in der Erläuterung besprochen.

---

<sup>862</sup> SCHMITT 1990 (1), S. 59.

<sup>863</sup> LOON 2008, S. 169.

- 5.2.5.1 Tupfen  
BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)  
KONINCK, *Geistlicher in Studierzimmer*, Inv.-Nr. 819 (GG)
- 5.2.5.2 Tupfen als Schwarm  
REMBRANDT, Saskia v. Uylenburgh im Profil, in reichem Kostüm,  
Inv.-Nr. 236 (WH)  
OSTADE, *Wirtshaus*, Inv.-Nr. 855B (GG)
- 5.2.5.3 Tupfen als Schwarm und entwickelt zu Schleier  
WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 (AP)
- 5.2.5.4 Tupfen entwickelt zu Schleier  
TENIERS (SCHULE), *Landschaft mit Staffage*, Inv.-Nr. 1211 (AP)  
REMBRANDT, *Joseph und die Frau des Potiphar*, Inv.-Nr. 828H (GG)
- 5.2.5.5 Tupfen als Schwarm und in Kugelform  
REMBRANDT, *Frau an geöffneter Obertüre, sog. Hendrikje Stoffels*,  
Inv.-Nr. 828B (GG)  
REMBRANDT, *Joseph und die Frau des Potiphar*, Inv.-Nr. 828H (GG)
- 5.2.5.6 Tupfen, entwickelt zu Schleier begleitet von Aufstülpung  
ROGHMAN, *Gebirgslandschaft mit Hirte*, Inv.-Nr. 807A (HAU)

#### Erläuterung 5.2.5 Tupfen

Am unbehandelten Fragment war auffällig, dass ausschließlich große Körner Erhebungen in der Farblage bewirkten.<sup>864</sup> Am Fragment lagen Tupfen<sup>865</sup> nach der alternierenden Regenerierung neben Pusteln freigelegt und werden daher von der Verfasserin als Regenerier-Phänomene bewertet. Sie sahen wie abgeschält aus, von einem zarten Flaum besetzt (capillatus) – ohne eine glatte Kontur, wie man sie an Körnern (einer Remineralisierung) erwartet.<sup>866</sup> Die pigmentierte Übermalung lag wie ausgefallter Bodensatz darunter.<sup>867</sup> Tupfen steigen aus tiefen Lagen auf und breiten sich zu Schleiern aus.

---

<sup>864</sup> vgl. Keune 2005, S. 120, Abb. F.1 B in Farblage eingeschlossene Kugel an REMBRANDT, Anatomiestunde des Dr. Tulp, Inv.-Nr. 146 (MH).

<sup>865</sup> s. Kap. 3, S. 148, Abb. 3\_20 und S. 162, Abb. 3\_26 und Bsp. 5.4.2.1, Abb.3 sowie Bsp. 5.4.2.2, Abb. 1)

<sup>866</sup> Die Körner wirken angelöst, mit den gegebenen Mitteln war eine Prüfung des Anlösens nicht zu leisten.

<sup>867</sup> Van der SLEEN 1921, S. 165. In seiner Bewertung von Pettenkofers Verfahren: „In der Kolloidchemie gehören diese Phänomene zu den elementarsten: Flockung („floculation“) und die Deflockulation („peptisation“).

Tupfen an dem Gemälde WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 (AP) sind inzwischen als Bleiseifen analysiert und blieben bei der Firnisabnahme mit Methoxypropanol (Glykolether) erhalten. Die Frage ist, ob die zugehörigen Schleier ebenfalls erhalten blieben und ob sich nach dieser Behandlung neue Migrationen bilden werden.

Außerhalb dieser Reihenuntersuchung wurde inzwischen an einem weiteren Gemälde von Wouwerman (*Aufbruch im Stall*, Inv.-Nr. 215, Mauritshuis) der weiße Hauch (white haze) mit SEM und SEM-EDX untersucht. Die Grundierung ist sehr stark verseift, im Querschliff zeigte sich an der Oberfläche keine weiße Ablagerung, weshalb die Ursache für die starke optische Störung bei bloßem Auge nicht untersucht werden konnte. Die Aufnahme mit rückgestreutem Rasterelektronenstrahl und EDX (Blei) zeigten sich graue schwache Schleier um gut definierte intakte Partikel. Dieses Phänomen wurde konkret als Verseifung gewertet und die Annahme der Verfasserin 1990, es handele sich um einen Effekt der Krepierung/Regenerierung, tendenziell bestätigt:<sup>868</sup>

„der weiße Hauch könne auf Migration oder Extraktion von Farbkomponenten durch Feuchtigkeit **oder frühere Firnisabnahme** beruhen und sich auf der Oberfläche abgelagert haben“.

Loon analysierte kleinere Metallseifenaggregate, die Dicke der roten Bleiseifen ( $Pb_3O_4$ ) rangierte zwischen 10  $\mu m$  und 50  $\mu m$ , der hohe Anteil in Mischung mit Zinnober wertete sie nicht als Sikkativ, sondern als billigen Verschnitt, der die Farbe destabilisierte.<sup>869</sup>

Nach Loon können Metallseifen in unpolaren Lösemitteln leicht quellen, Metall und Alkali-Seifen reagieren „sehr sensibel“ auf Temperatur, Feuchtigkeit und Lösemittel, Metallseifen und freie Fettsäuren werden mobilisiert, Firnisabnahmen und Reinigungsmethoden haben einen kumulativen Effekt.<sup>870</sup> Dem SSP-Löslichkeitsparameter nach<sup>871</sup>, ist Copaivabalsam-Öl ein sehr unpolares Lösemittel und kann daher wahrscheinlich (Metall-)Fettsäure-Seifenaggregate zu Tupfen quellen und dadurch hoch pressen. Ein solcher Prozess ist – wie erwähnt – ein ausschließlich physikalischer (kein Nachweis chemischer Reaktion möglich, s. Hoogland Kap. 2.3.3.2). Die dabei auftretenden Scherkräfte könnten die Dispergierung der originalen Farbe zerstören und Schleier provozieren. Ebenso zu beachten ist die inzwischen an Modellen nachgewiesene hohe Quellfähigkeit der Blei-Ionomeren in Ethanol (vgl. Kap 4, S. 239).

<sup>868</sup> LOON 2008, S. 172.

<sup>869</sup> LOON 2008, S. 65

<sup>870</sup> LOON 2008, S. 195, 196 mit Verweis auf CORKERY 1996, S. 5528–5529.

<sup>871</sup> s. Kap. 2.3.5.2 Zumbühl.

In diesem Kontext ist interessant, dass ein Querschliff an einem weiteren untersuchten Gemälde REMBRANDT, *Selbstbildnis als Zeuxis*, WRM 2526, akkumuliertes orangefarbenes Pigment, ebenfalls kugelförmig, innerhalb der zweitobersten Malschicht enthielt (Abb. 5\_2).



Abb. 5\_2 Probe 4 Querschliff VIS Farblage 9  
[PILZ 2006, Ergänzungsband mit Probenprotokollen]

Orangefarbiges Pigment zeigt in der Malschicht auffällig großen fast kugeligen Querschnitt (50 µm), daneben liegt ein Sprung (↑), der bei Lösung und Regenerierung als Migrationsweg in Frage kommt.

Die Bildung von sandartigen Körnern wurde bereits Mitte 19. Jh. auf übersikkativierte Ölbindemittel zurückgeführt. Wie Pettenkofer beschrieb, wurden hoch sikkativierte Öle jedoch auch als Auffrischungsmittel eingesetzt (Siccatisf de Courtrai).<sup>872</sup> Grundlegende stellt sich die Frage, ob Tupfen aus solchen Körpern erwachsen und diese Körper selbst ein Produkt der Alterung oder der Konservierung sind.

Auch für das Phänomen Schleier gab es Beobachtungen im 19. Jh. an bleizuckerhaltigem Malmittel wurde damals bereits eine Hofbildung beschrieben:

„Der Bleikalk erscheint in kleinen Kreisen und überflort allmählig die Malerei, die sich oft so körnt, dass alles Ansehen verloren geht.“<sup>873</sup>

„Sacrum“, ein Malmittel der Fa. G. Rowney verursachte als Beigabe in dunklen Ölfarben kleine Körnchen, die auf der ganzen Oberfläche herauswuchsen: „jedes Körnchen hatte kleine umgebende Reifen“<sup>874</sup> Leider sind diese, deutlich früheren Erkenntnisse in der umfangreichen Diskussion der Naturwissenschaftler bisher nicht berücksichtigt worden.

Bei metallorganischen Verseifungen (MSA) sind zwar die chemischen Umwandlungen verstanden und Stadien erkannt, bisher blieb eine Ursache und Gründe für das Wachstum/ die Migration hypothetisch. Bis 2006 ging Petra Nobel davon aus, dass das Regenerieren und die Genese von Bleiseifen-Aggregaten in keinem

<sup>872</sup> vgl. Kap.1, S.22, 77, 83,84.

<sup>873</sup> HERTEL 1853, S. 195.

<sup>874</sup> SCHÜTZ 1990, S. 121 mit Verweis auf Konservator Böhm in: TMfM 1891, Nr. 120-121, S. 66).

Zusammenhang stehen, zudem müssten dem massenweisen Auftreten von Körnern (MSA) entsprechend massenweise Regenerierungen erfolgt sein.<sup>875</sup> Die flächenübergreifende Rezeption des Pettenkoferverfahrens legt nahe, dass dies geschehen ist. Prof. Boon<sup>876</sup> vertrat die Auffassung, eine Bedampfung mit Weingeist, die länger als 30 Minuten dauert, könne in der Lage sein, gealterte Komponenten in Malschichten zu mobilisieren. Nachdem Metallseifen amphiphil sind und in Lösemitteln löslich sind, die bei Regenerierung zum Einsatz kamen, geht die Verfasserin bisher davon aus, dass Tupfen durch Copaivabalsam mobilisierte Komponenten aus Fettsäureseifen sind. (vgl. Pustel 5.2.6).

Entsprechend erscheint die ringförmige Anordnung von Tupfen (Bsp. 5.2.5.3) nicht zufällig, sondern geordnet. Da der betroffene Bildträger Kupfertafel ist, könnte sich eine besondere Art der Korrosion formbestimmend auswirken. Pilzorganismen bilden zentrische Formen, Mycelien haben Vakuolen, in denen „Schadstoffe“ aktiv eingelagert werden, auf diesem Weg wäre eine geordnete Anordnung erklärbar.

Ein ondulierter Kraterrand wird bei Pusteln besprochen (vgl. Bsp. 5.4.2.5, Abb. 6).

Zu klären bleibt, ob Tupfen ein Vorstadium oder ein Nachfolgeprodukt von Pusteln sind.

---

<sup>875</sup> Vgl. Massenhafte Anwendung, Kap. 1.

<sup>876</sup> Persönliche Mitteilung an die Verfasserin 2008.

## 5.2.6. Pustel – ist ein Referenz-Phänomen –

### Definition

Gruppe: Farbauflösung

Art: Pustel

Die Kriterien spezifische Größe, deutliche Erhabenheit unter der Oberfläche, die Füllung mit einer gewachsenen Meta-Struktur und das Zerfließen in späterem Stadium haben ein anatomisches Ekzem und das Regenerier-Phänomen der Art Pustel gemeinsam. 1901 nutzte Alois Hauser junior einen Begriff aus der Anatomie zur Beschreibung eines konkreten Regenerierschadens: wenn er Firnisse zu lange regenerierte, zogen sich diese „pockenartig zusammen“.<sup>877</sup> Aktuell werden „Pocken“ anatomisch korrekt Pustel bezeichnet, dieser Schaden zählt zur Gruppe der Ekzeme.<sup>878</sup> Die Anatomie benennt Ekzeme je nach Größe unterschiedlich:

Papeln/Knötchen (lat. papula) sind erhabene Verdickungen bis 10 mm;

„Ihre Konsistenz reicht von weich, fest bis hart [...]. Ihre Oberfläche kann glatt, rau oder schuppig sein. Intra- oder subepidermaler Hohlraum. In einem Schnittmuster [Querschnitt] stellen sich Papeln als flache, flach-ovale, halbkugelige oder spitzkegelige Erhabenheiten dar.“<sup>879</sup>

Die kleinere Unterart heißt hell gefüllt Pustel und ist 100 µm bis zu 1 mm groß.

Die Haut darüber kann so dünn werden, dass Pusteln ausfließen.

„Bei hoher [...] Lage (subkorneale Pustel) ist sie nicht abgerundet, sondern bizarr, sternförmig konfiguriert.“

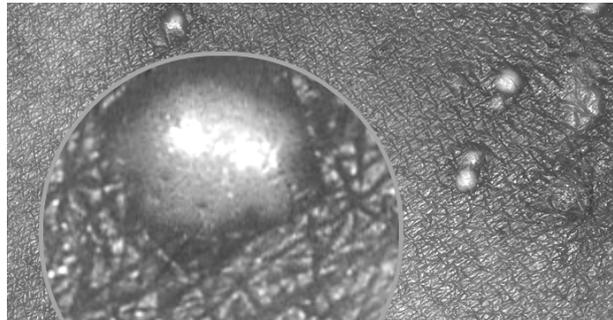


Abb.5.4.3.2\_1

[[www.enzyklopaedie-dermatologie.de](http://www.enzyklopaedie-dermatologie.de)]

Die bizarr sternförmige Kontur wird in der Abbildung gut deutlich und ebenso erkennbar an Bsp. 5.2.6.4. Die angeführten Merkmale entsprechen gut dieser Art Regenerier-Phänomen in Gemälden.

<sup>877</sup> S. Manuskript des Hauser junior, erwähnt in Kap.1, S. 76 vgl. MANDT 1995, S. 227;

<sup>878</sup> Bei der Erkrankung Pocken bilden sich in der Haut „Pusteln [sie] sind rund und fest und erscheinen tief eingegraben.“ <https://www.msmanuals.com/de-de/profi/infektionskrankheiten/pockenviren/pocken> abgerufen am 1.10.2018.

<sup>879</sup> ALTMEYER 2007, online: <http://www.enzyklopaedie-dermatologie.de/artikel?id=3414> abgerufen 5.2.16, Prof. Dr. med. Peter Altmeyer, Gudrunstraße 21, 44791 Bochum oder Verlag: [webmaster@springer.com](mailto:webmaster@springer.com).

Im Unterschied zur den wohl gerundeten Metallseifen-Aggregaten, in dieser Dissertation Körner bezeichnet<sup>880</sup>, werden deformierte, gewucherte größere Gestalten Pusteln genannt. Loon analysierte weiß bis transparente Bleiseifenkarbonate mit Durchmessern bis zu 300 µm und bezeichnete diese ebenfalls als Pustel.<sup>881</sup>

#### 5.2.6.1 Pustel

Feld A8 und Feld 9.2 QS

#### 5.2.6.2 Pustel und Körner

MIJTENS, *Portrait Frans I* (DH)

KONINGH, *Geistlicher in Studierzimmer*, Inv.-Nr. 819 (GG)

PIJNACKER, *Landschaft mit Torbogen*, Inv.-Nr. 787 (HAU)

VRIES, *Mann mit Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG)

#### 5.2.6.3 Pustel

REMBRANDT, *Selbstbildnis als Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526 (WRM)

#### 5.2.6.4 Pustel, Cumulus, Kraterloch und Krater an „Fettreif“

OSTADE, *Wirtshaus*, Inv.-Nr. 855B (GG)

WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 (AP)

KONINGH, *Geistlicher in Studierzimmer*, Inv.-Nr. 819 (GG)

NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP)

„Fettreif“ – Fraktionierung an Schokolade

### Erläuterung 5.2.6 Pustel

Die Körner an dem Gemälde MIJTENS, *Portrait Frans I* (MH)<sup>882</sup> wurden zum Vergleich abgebildet. Die Gelbpartie war besonders plastisch aufgetragen und erinnerte damit an „pastiglia“. Für diesen Effekt diskutierte Marvelde eine geringe Leimzugabe, die Ölfarbe verdickt, aber vermalbar lässt. Da das Gemälde 1867/77 von Restaurator Hopman doubliert worden ist, wirkte mit Sicherheit Wärme ein. Ob ein Gehalt von Copaivabalsam im Doubliermittel enthalten und wirksam war, konnte 1993 nicht sicher geklärt werden.

Ergänzend zu den Berichten des 19.Jh.s (s. Tupfen) wird ergänzt, dass Hertel diese Körner besonders an Gemälden von Fragonard feststellte und er sie als Veränderung des Bindemittels interpretierte.<sup>883</sup>

<sup>880</sup> S. 4.2.3.1 Metallseifen

<sup>881</sup> LOON 2008, S. 65.

<sup>882</sup> Bericht und Foto Mireille te Marvelde 1993.

<sup>883</sup> HERTEL 1853, S. 195.

„Vernet, Boucher ec [hätten] Essenz in den Gemälden [... im] Übermaß [gebraucht, also als Malmittel. Dadurch waren] gewisse Teile des Gemäldes ungleich mit fettem Oelen beladen [...] auf allen fetten Parthien, [...] lösen [sich] die mit Essenz angemachten Farben zuweilen durch einfaches Reiben, (da sie sich) nie ordentlich mit ihnen verbinden.“

Wie bei Tupfen erläutert, wurden sikkativierte fette Öle, ggf. warm aufgetragen, Essenzen von Rosmarin und Lavendel in Kopalfirnissen verwendet und beide Überzüge auch in der Konservierung/ als Restaurierfarnis eingesetzt. Daher ist sehr wahrscheinlich, dass Ölanteile in Übermalungen, rückwärtigen Anstrichen und Restaurierfarnissen zur Bildung der Körner/Agglomerate beitrugen und dieses Phänomen zumindest auch als Konservierungseffekt verstanden werden muss. Dies wurde bisher möglicherweise nicht bedacht, weil ölhaltige Restaurierfarnisse vielfach inzwischen abgenommen worden sind. Das muss nicht bedeuten, dass sie und ihre Abnahme keine Spuren und Reaktionsprodukte hinterließen.

## 5.2.7 Konzentration von Regenerier-Phänomenen

– am Referenzmaterial Fragment  
 traten Regenerier-Phänomene konzentriert auf –

### Definition

Gruppe: Farbdeformationen und -auflösungen

Art: Konzentration von Regenerier-Phänomenen –  
 in Gesellschaft von originalen Farbgemengen und anderen Schäden

Die Autorin konnte vielfach Regenerier-Phänomene in unterschiedlichsten Kombinationen feststellen; wenn sich lokal im Sichtfeld bei 10-facher Vergrößerung mindestens drei Arten Phänomene zeigen, treten sie konzentriert auf und bedeuten stark geschädigte Gemäldestrukturen. Andere Gemälde zeigen nach mehrstündiger mikroskopischer Untersuchung nur eine oder zwei Stellen mit einer Art Phänomen. Firnisabnahmen entfernen die spezifische Ausprägung der Phänomene. Das Fehlen dieser Merkmale bedeutet nicht, dass keine Schäden eingetreten sind, sie können mit den historischen Firnissschichten entfernt worden sein. Nach Regenerieren mit Copaivabalsam(öl) bleibt eine erniedrigte Glastemperatur als Schwächung der Festigkeit erhalten und stellt unverändert hohe Risiken für solche Gemälde dar. Vermengte Farblagen sind natürliche Effekte von Malerei, insbesondere bei einem Auftrag „nass-in-nass“, also dem Kombinieren von verschiedenen flüssigen Farben auf der Palette oder auf dem Gemälde selbst. Wie bei Marmor-Papier werden Farblagen abwechselnd gelagert, vertragen, bei heftig bewegter Pinselührung auch turbulent verwirbelt. Starke Vergrößerung und Querschlitze sind erforderlich, um davon Regenerier-Phänomene zu differenzieren.

### 5.2.7.1 Schleier neben Spalten

WOUWERMAN, *Vor dem Ausritt zur Falkenjagd*, Inv.-Nr. 1034 (AP)

### 5.2.7.1 Konzentration – Schwemmsäume und Effusionen in Fehlstellen

WOUWERMAN, *Vor dem Ausritt zur Falkenjagd*, Inv.-Nr. 1034 (AP)

REMBRANDT, Schule, *Frau an geöffneter Obertüre*, sogenannte „Hendrikje“ Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG)

REMBRANDT, *Joseph und die Frau des Potiphar*, Inv.-Nr. 828H (GG)

### 5.2.7.3 Kartierung konzentriert auftretender Regenerier-Phänomene

REMBRANDT, *Selbstbildnis als Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526 (WRM)

### Erläuterung 5.2.7 Konzentration von Regenerier-Phänomenen

Die früher von der Verfasserin vorgeschlagenen Begriffe für Regenerier-Phänomene, „Schliere“ und „marmoriert“ wurden revidiert, weil sie vielfach auch zur Beschreibung von originalem Farbauftrag genutzt werden. Schadensbilder aufgrund von Regenerieren sollten sich auch begrifflich absetzen. Dies war das Hauptmotiv, ein ergänzendes Vokabular zu entwickeln.

Bsp. 5.2.7.1 zeigt neben Schleiern ein Muster von Filmunterbrechungen, das bewusst neu mit Spalten bezeichnet wird. Die Auseinandersetzung, ob Regenerieren neu Filmunterbrechungen erzeugt oder vorhandene verstärkt, gab Pettenkofer wieder (vgl. Kap.1). Die historische Prüfung 1863 ergab, dass gleichartige Schäden vor der Regenerierung oder an nicht regenerierten Gemälden vorlagen. Festzuhalten bleibt, dass die Farbfilmunterbrechungen an diesem Gemälde untypisch geweitete lineare Spalten aufweisen und damit zwei typische Merkmale von Frühschwundrissen vermissen lassen: das y-gegabelte „Hahnentritt-Muster“ und gezackte Risskanten.

Bsp. 5.2.7.3, Rembrandts Selbstporträt, ist von drei Einflussfaktoren gekennzeichnet, besonders temperamentvoll geführten Pinsel und Spachtel, Erosionen und vielartigen Regenerier-Phänomenen. Es bildet daher den Abschluss der Farbaufösungen – exemplarisch können zur Unterscheidung notwendige Merkmale in Aufsicht und Querschliff nachvollzogen und nun auch detailliert benannt werden. Vollständige Erosionen können nicht mehr ausgewertet werden, da spezifische Merkmale verloren sind. Mit dem gesammelten Repertoire an morphologischen Einsichten können komplexe Befunde zumindest weiterführend entschlüsselt werden.

## 5.3 Firnisveränderung

### Einleitung

Die Gruppe der Firnisveränderungen umfasst Deformationen an der Oberfläche, Krepierungen und weitere Veränderungen der Firnissschicht.

Der Betrachter begegnet zunächst augenfällig deformierten Oberflächen. In regenerierten Gemälden treten sehr ausgeprägte, aber leicht wiedererkennbare Varianten auf, die eigene Namen erhielten: Firnis-Kissen, -Buckel und -Wulst. Dazu zählen auch Deformationen der gesamten Firnissschichtenfolge und schließlich beider Schichtenfolgen Farbe und Firnis zusammen (Flexur). All diese Varianten zeigen noch weitgehend intakte Schichtenfolge und bilden daher eine Untergruppe Deformation (5.3.1). Bei vollständig aufgelösten Firnislagen geht die historisch gewachsene Schichtenfolge teilweise oder ganz verloren, für die untersuchten Gemälde ist charakteristisch, dass in Firnisauflösungen außergewöhnliche, problematische neue Strukturen entstehen (5.3.2). Mit der gegebenen Vergrößerung und rein optischer Diagnose in Aufsicht werden Merkmale differenziert, die als verbliebene Reste von Krepierung erscheinen. (5.3.3).

### 5.3.1 Deformation der Firnisoberfläche

#### Definition

Gruppe: Firnisveränderung  
 Art: Firnisdeformation  
 Varianten: Firniskissen, Firnisbuckel, Firniswulst,  
 Firnisfurche, Firnisgrate  
 Sonderform: Bowler und Firnislippe mit deformiertem Profil

Das vorherrschende und übergeordnete Merkmal regenerierter Firnisse ist, dass sie nicht mehr der Farboberfläche folgen. Dabei ist zu unterscheiden zwischen vollständig verflüssigten Firnissschichtenfolgen, wahrscheinlich reinen Harzüberzügen, die unter ihrem originalen Niveau glatt zerlaufen sind, sodass Pastositäten wie aus einem See herausragen können oder zwischenliegende Firnisse sich abzeichnen, und gequollenen bzw. gerissenen Firnislagen, die eigenartige Strukturveränderungen zeigen. Hilfreich ist weiter der Begriff intersektional<sup>884</sup>, der die Fläche innerhalb einer Malschichtscholle beschreibt. Sind die Ränder der Scholle aufgebogen, werden sie

---

<sup>884</sup> STOUT 1977, S. 119-121.

gemeinhin als schüsselförmig oder schalenartig<sup>885</sup> beschrieben (künftig vereinfachend Schüssel, engl. cup). Die meisten Begriffe sind anschaulich, wurden bereits erläutert oder von Kollegen zum Teil bereits verwendet (Kissen, Buckel, Grat, Wulst). In der spezifischen Verwendung reicht es aus, die dominanten Merkmale herauszustellen.

Dies erfolgt am einfachsten mithilfe einer Tabelle (5.3.1a siehe übernächste Seite).

**Kissen** sind Formen aus dem Alltagsleben, wesentlich sind die gerundeten Kanten, gemeint sind also kissenartige Polster. Firnis-Kissen an regenerierten Gemälden haben unterschiedliche Volumina, es gibt prall gefüllte Deformationen mit glatter hoher Mitte, diese deuten an, dass ein Quellvolumen erhalten blieb. Manche Firnis-Kissen zeigen Runzeln, wie man sie von unsachgemäß getrockneten Ölfarben kennt, Bsp. 5.3.1.1 zeigt sowohl glatte als auch gleichmäßig gerunzelte Oberflächen der Firnis-Kissen. Mit dem Begriff (**Firnis-)****Buckel** und mit gekehltm Profil fasst die Autorin ungleichmäßig heterogen geschrumpfte Firnisschichtfolgen zusammen.

Bsp. 5.3.1.2 und 5 zeigt einen Film, in dem eine oder mehrere zwischenliegende Firnisse partiell gestreckt ausgedünnt oder gerissen erscheinen. Die oberste Firnislage war entweder dehnbar genug, um der Bewegung darunter ohne Filmunterbrechung zu folgen.

Die Systematik von Wulst in Farbdeformation (5.1.4) kann auf **Firniswulst** übertragen werden. Allerdings können gelartige Erweichungen zu außergewöhnlichen Wulstformen führen – Bsp. 5.3.1.4 zeigt dies an einem Gemälde in Kassel. Von Deformationen der Gemälde in Kassel hat Stelzig in instruktiven Handzeichnungen festgehalten (s. Erläuterung, **Firnislippe mit deformiertem Profil**).

**Grat** ist geläufig, z. B. an Metallwerkzeugen oder Bergrücken. Firnisgrate haben das besondere Kennzeichen, dass die äußere Flanke der Scholle gerade steil und die innere konkav gebogen ist. Firnisschollen bilden bereits bei Krepierung Grate als harte spitze Verformung der Kanten.

**Bowler** ist eine Sonderform, benannt nach dem britischen Hutmodell, im Deutschen besser bekannt als „Melone“<sup>886</sup>. Der Begriff Bowler fasst hier – im Querschnitt gesehene – Firnisprofile zusammen, Kennzeichen sind eine erhöhte Mitte **und** eine rund eingerollte Krempe, deren Kanten senkrecht aufstehen – allerdings in sehr kleinem Maßstab. Sehr wahrscheinlich sind Bowler eine Steigerung von Grat (vgl. Farb-Grat). An Graten kann die Firnisschichtenfolge von oben und von der Seite antrocknen, sie sind am dichtesten und bleiben daher auch bei nachfolgenden außergewöhnlichen weiteren Deformationen durch Quellung oder Schrumpfen (als Lippenkante) erhalten (Bsp. 5.3.1.6 mit Skizze B. Graf).

<sup>885</sup> Schale kann mit Fruchtschale verwechselt werden.

<sup>886</sup> Im Deutschen ist Melone zweideutig, es bezeichnet auch das Obst und damit nur die Rundung, mithin nur einen Teil des Hutquerschnittes.

Beim Profil des Typs Bowler bleibt die vergrößerte Oberfläche nach Quellung bestehen, zwischen Grat und rund erhöhter Mitte zeigt sich jedoch eine Absenkung. Dieses Profil deutet auf späten (langsamen?) Volumenverlust.

**Furche** beschreibt eine besondere Form von Unterbrechung. Ihr dominantes Merkmal ist eine parallele Ausrichtung zueinander (wie Ackerfurchen), weitere Kennzeichen sind eine ungewöhnliche Größe und Tiefe; Furchen betreffen häufig beide Schichtfolgen, Firnisse und Farben; Furchen sind auffällig breit und tief, die Wände gebauht, die Kanten können supergerundet sein, der Boden kann flach sein (Kantenflucht). Mit diesen Merkmalen ähneln Furchen sigmoiden Spalten (siehe Erläuterung).

Bei dem Phänomen **Firnis-Lippe** wird von einem viskoelastischen Verhalten der gequollenen Firnisschichtfolge ausgegangen, das Profil zeigt oben geweitete Spalten. Das Profil eines solchen Spaltes ähnelt dem menschlicher Lippen mit mehr oder weniger ausgeprägten Lippenkanten, wulstige Lippen können auch ohne Lippenkante auftreten (s. Abb. 5.3.1\_1):



Lippenprofil Mensch  
Schichtfolge  
(90° nach links gedreht)



Grat-Profil Firnis-Schichtenfolge



Lippenprofil Firnis-  
links „rimmed“<sup>887</sup>/supergerundet  
rechts Sonderform „Bowler“

Abb. 5.3.1\_1

### Firnis-Flexur

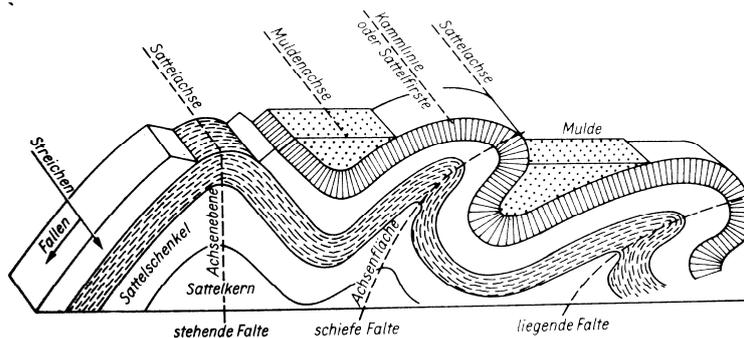


Abb. aus HOHL 1981, S. 211

Abb. 5.3.1\_2

Die grundlegende Bewegung für Flexur ist Faltung. Wie in Kap. 4 erläutert, können Falten in erweichten Schichtfolgen auch kippen und zum Liegen kommen. Flexuren sind in der Geologie als Verformung mehrerer Lagen gleichzeitig definiert (Abb. 5.3.1\_2). Eine zur Schüssel geformte Malschicht (mit Firnisschicht) ist eine natürliche Flexur. Trog ist der tiefste Punkt einer Mulde, Scheitel der höchste Punkt der Faltung.

<sup>887</sup> STOUT 1977, S. 119-121.

Bsp. 5.1.3.9. und 5.3.1.10 zeigen sehr markante Flexuren, bei denen Firnis- und Farbschicht gemeinsam unnatürlich gefaltet und getrennt/verpresst wurden und so eine extreme Erweichung belegen. Gemeinsam ist ihnen, dass die unterliegenden Unterbrechungen beteiligt sind. Einzelne Lagen oder Schichten innerhalb der heterogenen Firnis-Schichtfolge haben verschieden reagiert und so das Profil ausgeprägt, damit sind die Profilarten wichtige Indizien.

Tabelle 5.3.1a fasst Merkmale von deformierter Firnisschicht im Querschnitt schematisch vereinfacht zusammen.

Tabelle 5.3.1a <b>Firnisdeformationen</b>	
Skizze	Merkmale(QS)
	Firnis-Kissen
	gekehltes Profil (einfache Hohlkehle oder Karnies)
	Firnis-Bowler Kissen zwischen den Graten Randsenke
	Firnis-Grat
	Firnisfurchen breite Unterbrechung, häufig mit kleiner Kante, Sohle flach;
	Firnis-Furche mit deformiertem Profil

Legende: Gelb symbolisiert viskos fließenden Firnis,  
Orange eine zwischenliegende Firnislage,  
die gequollen bleiben oder reißen und einfallen kann

- 5.3.1.1 Firnis-Kissen  
 WOUWERMAN, *Vor den Ausritt zur Falkenjagd*, Inv.-Nr. 1034 (AP)  
 BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)
- 5.3.1.2 Firnis-Buckel  
 PIJNACKER, *Landschaft mit Torbogen*, Inv.-Nr. 787 (HAU)  
 SCHLICHTEN, *Eine Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160 (AP)  
 WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 (AP)  
 PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340 (WH)
- 5.3.1.3 Firnis-Grate  
 REMBRANDT, *Selbstbildnis als Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526 (WRM)  
 ROGHMAN, *Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen*, Inv.-Nr. 228 (WH)  
 REMBRANDT Schule, *Frau an geöffneter Obertüre*,  
 sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG)
- 5.3.1.4 Firnis-Wulst  
 PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340 (WH)  
 WEDIG, *Portrait eines Bürgermeisters Lyskirchen*, Inv.-Nr. 1940-129(KSM)  
 REMBRANDT, *Joseph und die Frau des Potiphar*, Inv.-Nr. 828H (GG)
- 5.3.1.5 Firnisschicht mit gekehlttem Profil  
 BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)  
 REMBRANDT Schule, *Frau an geöffneter Obertüre*,  
 sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG)
- 5.3.1.6 Firnis-Bowler  
 REMBRANDT Schule, *Frau an geöffneter Obertüre*,  
 sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B (GG)
- 5.3.1.7 Firnisprofil mit Furchen  
 PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340 (WH)
- 5.3.1.8 Firnis-Furchen und -Buckel  
 PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340, QS 340.5 (WH), auch QS
- 5.3.1.9 Flexur von Farb- und Firnisschichtenfolge  
 WOUWERMAN, *Vor den Ausritt zur Falkenjagd*, Inv.-Nr. 1034 (AP)  
 REMBRANDT Schule, *Frau an geöffneter Obertüre*,  
 sog. Hendrikje Stoffels, Inv.-Nr. 828B(GG), QS 828B.4
- 5.3.1.10 Flexur von Farb- und Firnisschichtenfolge  
 SCHLICHTEN, *Eine Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160 (AP)  
 PIJNACKER, *Landschaft mit Torbogen*, Inv.-Nr. 787 (HAU)  
 WOUWERMAN, *Vor den Ausritt zur Falkenjagd*, Inv.-Nr. 1034 (AP)

## Erläuterung 5.3.1 Firnisdeformation

Die eigenartigen Deformationen an Firnisoberflächen zeigen ganz unterschiedliche Grade und Arten von Volumenverlust. Brammer und Graf haben diese im Profil skizziert, sie werden hier wiedergegeben und mit den Begriffen der Autorin ergänzt.

Als Ursache können an den meisten dieser untersuchten Gemälde Gehalte an Copaivabalsam und eine entsprechende Erniedrigung der Glastemperatur eines **öhlhaltigen Firnisses** erklärt werden (vgl. Kap. 1 und 3 sowie Auflistung unten). Zu berücksichtigen bleibt, dass am Fragment keine Ölanteile in der Firnis-schichtenfolge vorhanden waren, entsprechend gibt es zu Firnisdeformationen kein Referenz-Phänomen.

Erwartungsgemäß erscheint der Grad einer Flexur/Flexibilität (Faltung ohne Bruch) proportional zur Erweichung/niedriger Glastemperatur ( $T_g$ ). Diese Gehalte können beschränkt sein auf Zwischenlagen, die in getrübttem Zustand relativ unauffällig, ebenfalls gerissen oder gesprungen waren, und durchliefen bei der Regenerierung abweichende oder gegenläufige Prozesse beim Quellen und Schrumpfung. Ohne Anspruch auf eine statistische Aussage werden hier Phänomene, Bildträger und positive Nachweise von Copaivaharz exemplarisch zusammengestellt:<sup>888</sup>

Gemälde-Code	Phänomen	Bildträger	Copaivaharz Nachweis
AP WOUWERMAN 1034	Firniskissen und Farbflexuren	Kupfer	+
AP WOUWERMAN 1035	Firnisbuckel	Eiche	+
AP SCHLICHTEN 2160	Flexuren	Eisen	-
WH PIJNACKER 340	Firnisbuckel, Firnis-Wulst und Firnis-Furchen	Eiche	+
WH BOL 238	gekehltes Firnisprofil und Firnis-schichtenfolge mit Luftblasen	Eiche	+
WH ROGHMAN 228	Farbgrat, Firnislippen	Lwd	-
HAU PIJNACKER 787	Firnisbuckel, Farbflexuren und Flexur von Firnis und Farbe	Lwd	+
GG REMBRANDT Schule 828B	gekehltes Firnisprofil	Lwd	(+) -
GG REMBRANDT 828H	Firniswulst, exterior	Lwd	-
WRM REMBRANDT 2526	Firnisgrat	Lwd	./.
KSM WEDIG 1940-129	Firniswulst	Holz	./.

<sup>888</sup> Vgl. Kap.1 und Katalog untersuchter Gemälde (Entnahmestellen) Anhang 7.1.1.

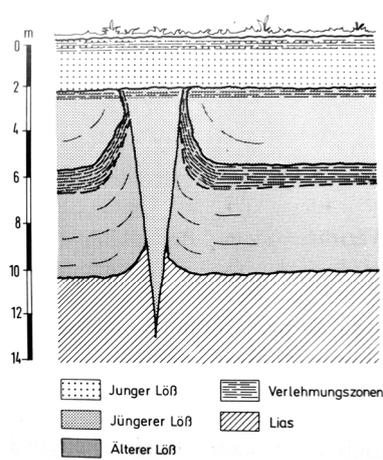
Zwei Gemälde haben keinen Nachweis. Bei denen mit Nachweis tritt die Kombination von Firnis-Deformationen und Gehalt an Copaivaharz tritt doppelt so häufig wie bei negativem Nachweis auf.

Die kleine Eisentafel von Schlichten (neg. Nachweis) hat Pettenkofer zur Erprobung des Verfahrens genutzt. Copaivabalsam wurde in den Münchner Unterlagen für dieses Bild nicht genannt, Frey hat es erst 1864 regeneriert, zu einer Zeit, in der der Copaivabalsam routinemäßig dazugehörte. Die entnommene Probenmenge kann zu klein gewesen sein oder der metallene Bildträger einen höheren Effekt provoziert haben (Dampfsperre). An WH ROGHMAN 228 sind Lyogele im (Kopal/Öl?)-Firnis zu prüfen und an GG REMBRANDT 828H bleiben Gehalte von Copaivabalsam in tieferen Lagen zu prüfen, die in der Schabprobe nicht erfasst wurden.

Im Folgenden werden Überlegungen zur Entstehung der Sonderformen dargelegt.

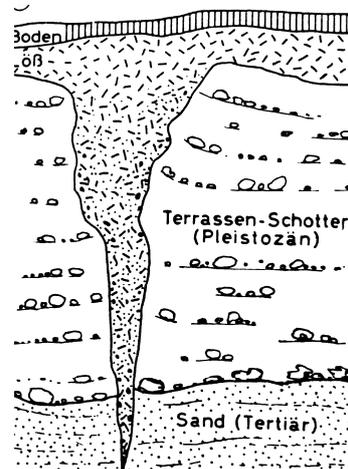
### Grat

Die beschriebenen Grate setzen eine hohe Stabilität an den Kluftwänden voraus, diese Kanten haben sich kaum deformiert. Da sie am Referenzmaterial Fragment als Ergebnis von Kriechung auftraten, scheinen sie eine Regenerierung stabil zu überdauern. Die kontrollierte Kriechung enthielt Wechselzyklen von hoher relativer Luftfeuchtigkeit und Trocknen u. a. bei Minusgraden, entsprechend kann eine sogenannter Eiskeil-Effekt beteiligt sein (Abb. 5.3.1\_3).<sup>889</sup>



Eiskeilspalte, durch Gefrieren des Wassers unter Stauchung erweitert. Beidseitig vom Spalt sind Grate steil aufgerichtet. Die tieferen Lagen – hier bis inklusive Verlehmungszone – keilen gemeinsam spitz nach oben aus.

Abb. 5.3.1\_3



Diese Darstellung zeigt eine im Boden verdeckte, offensichtlich bereits verwitterte Eiskeilstruktur.

Grate kennt man von Lehmböden, also besonders feinteilig hydrophilen Strukturen. Dies deutet auf vergleichsweise kleinmolekulare, besonders dicke Harzfirnis-

<sup>889</sup> Abbildung und Bildunterschriften MURAWSKI 1972, S. 47.

Schichtenfolgen hin, die stark polar gealtert waren und an der Kontaktfläche zu Luft schnell angetrocknet sind, aufgrund ihrer großen Stärke jedoch nur langsam durchtrocknen konnten.

### **Kissen**

Das allen Firniskissen gemeinsame Merkmal „gerundete Kanten“ deutet auf eine gemeinsame Komponente. Nahezu alle Firnisse wiesen bei der Analyse extrem hohe Ölgehalte auf, wahrscheinlich bewirkt die Regenerierung an ölhaltigen Firnis-Schichtenfolgen die gerundeten Kanten, die Art der Ösikkativierung und die Proportion an Harzgehalten modifiziert dann die Oberfläche.

Auch Stelzig beschrieb mehrere deformierte Firnisschichtenfolgen als kissenförmig oder „als sei der Firnis mit bzw. über der dunkleren Schicht zu kissenförmigen Erhebungen zusammengerutscht.“<sup>890</sup> Firniskissen an regenerierten Gemälden haben unterschiedliche Volumina, es gibt prall gefüllte Deformationen mit glatter hoher Mitte, diese deuten an, dass ein geliertes Volumen deplatziert erhalten blieb. Manche Firnis-Kissen zeigen Runzeln, wie man sie von unsachgemäß getrockneten Ölfarben kennt, hier im Profil feinteilig gerundet, in der Fläche homogen eingefaltet und diffus ausgerichtet. Bsp. 5.3.1.1 zeigt sowohl glatte wie gleichmäßig gerunzelte Oberflächen der Firnis-Kissen. Runzeln sind hier ein Merkmal der Oberfläche von Firnis-Schichtenfolge. Dieser Befund korrespondiert mit den analytischen Nachweisen auffällig hohen Ölanteilen (s. Kap. 2.2.2.2 und Anhang 7.3.1). Nach Hess<sup>891</sup> gehen Runzeln auf zu dicken Auftrag von Anstrichen mit Gehalten von viel fettem Öl, zu viel Sikkativ oder Holzöl auch in Kunstharzlacken zurück. An Gemälden müssen daher Einreibung/ Anwischen vor der Übermalung mit sikkativierten Malmitteln/ Firnissen, deren Reaktionsprodukte und die Regeneriersubstanz Copaivabalsam, die diese Produkte lösen kann, als Ursache für Störung betrachtet werden. Holzöl enthält dreifach ungesättigte Ölsäure, trocknet also extrem rasch, ist als „Harzlösung Sommerfeld“ in den 1920er Jahren beliebt gewesen und kann (als „wood-oil“ bezeichnet mit Gurjun-Balsam verwechselt) zur Anwendung bei Regenerierung gekommen sein (vgl. Kap. 1)<sup>892</sup>. Die Wiedererweichung durch Wärme zählte Hess ebenfalls zu den Ursachen für Runzelung, hier wird an entsprechende Effekte von thermoplastischen Mohnölfilmern hingewiesen.

---

<sup>890</sup> STELZIG 1997, S. 45 und Zeichnung S. 51.

<sup>891</sup> HESS 1938, S. 60, 61, mit Holzöl ist das sogenannte chinesische gemeint, Tungöl ist von Natur reich an dreifach ungesättigter  $\alpha$ -Elaeostearinsäure.

<sup>892</sup> Weidner/ Eichner/ Heck/ Unger 1999, S. 453-459.

### **Bowler**

An sehr dicken Firnissschichtenfolgen zweier Gemälde (REMBRANDT, Inv.-Nr. 828B und De VRIES, Inv.-Nr. 803) zeigte sich an der Oberfläche augenscheinlich eine Mischform von Runzeln, Spalten, Buckeln und Graten mit dem Profil-Sonderform Bowler. Der Querschliff wies eine dünne Zwischenlage mit auffälliger Undulation und rosé-farbiger Fluoreszenz auf. Auf diesem Befund basiert die schematische Darstellung in Tabelle 5.3.1.a. Hoch wahrscheinlich ist, dass ein Gehalt an Öl oder Öl/Kopal die Faltung dieser Lagen verursacht. In Zusammenhang mit den übrigen Phänomenen ist es plausibel, dass es sich nicht um einen primär eingetretenen Zustand (nach Auftrag gerunzelt getrocknet), sondern um einen durch Regenerierung deformierten Zustand handelt (eingetreten bei einer Regenerierung mit einem Lösemittel, das die Lagen unterschiedlich deformierte).

### **Furchen**

An einem Holztafelbild (WH PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340) liegen Furchen, die hier auch die Farblagen teilen und am Boden ockerfarbene und oder weiße Grundierlage zeigen. Weitere Beispiele traten bei Firnisdeformationen auf (Bsp. 5.1.3.2, 5.3.1.5, 5.3.1.7, 5.3.1.8, 5.3.1.10). Das Rollen textiler Bildträger verursacht ähnlich parallele Sprünge, diese Ursache kann an Holztafeln ausgeschlossen werden. Nach Stelzig traten an deformierten Gemäldestrukturen in dünnen Lagen Risse häufig in Furchen des Pinselduktus auf und wären dann parallel angeordnet.<sup>893</sup>

Zu beachten ist hierbei, dass im Begriff (Frühschwund-)Riss bisher ausschließlich als Folge eines maltechnischen Fehlers interpretiert wurde. Zu klären bleibt, ob in regenerierten Gemälden der physikalische Prozess des Reißens ebenfalls eintritt, jedoch nach sekundärer Quellung bzw. Verflüssigung gealterter, nachträglich erweichter Substanz. Der Mechanismus Rissverhaltens an gealterter, wieder verflüssigter natürlicher Gemäldestruktur wird vorläufig mit dem Begriff **Spalt** (ebenfalls V-förmiges Profil) beschrieben und muss weiter untersucht werden.

Bereits Frimmel<sup>894</sup> und Hertel<sup>895</sup> sprachen von Furchen, speziell an Holztafeln. Hess erläuterte und fotodokumentierte furchenartige Filmunterbrechung, klassifizierte sie jedoch unter anderer Bezeichnung.

---

<sup>893</sup> STELZIG 1997, S. 79.

<sup>894</sup> FRIMMEL 1904, S. 95-97,100.

<sup>895</sup> HERTEL 1853, S. 210.

Hess bildete neben Anstrich-Referenzproben dazu eine Vergrößerung in 10-facher Vergrößerung ab und wählte zur Bezeichnung Rillen oder Rinnen (s. Abb. 5.3.1\_3).<sup>896</sup> Dieser Schaden war an einem Bildträger aufgetreten, „in dem Feuchtigkeit im porösen System lange zurückgehalten worden war.“



Abb. 5.3.1\_3

[Text und Abb. 51 B von Sprungtyp No. 8 aus HESS 1953, S. 298. Der runde Ausschnitt weist auf eine mikroskopische Aufnahme, er wird hier im Maßstab 1:1 reproduziert.]

Neben unregelmäßigen und linearen Sprüngen erläuterte Hess als dritte Art Filmunterbrechung:

„Sigmaförmige (sigmoide) Sprungbildung, bei der die Brüche in der Filmoberfläche ein Muster bilden, das aus Kurven besteht, die sich treffen und überschneiden, gewöhnlich in großem Ausmaße“. (vgl. Tabelle 5.1.4b).

Hess' Erläuterungen waren zögerlich, zum einen wurde hier:

„normaler Filmzerfall [...] mit Alterung und Auswitterung [als Ursache angeführt, Risse] zunächst auf der Oberseite [...] graben sich allmählich tiefer. [Bei] großer Reißfestigkeit [folgten die Sprünge/ein Reißen zwangsläufig bis auf] die darunter befindliche Grundfläche [...] entsprechend der Ausdehnung und Zusammenziehung der Fläche, auf die das Anstrichmittel aufgetragen ist [...] schrumpft und löst sich] von den Kanten der Risse [...] kann sich nach außen ringeln, ohne dass sich die Risse dabei verbreitern.“<sup>897, 898</sup>

Als weitere immanente Faktoren zählte er Zusammenziehung durch Alterung oder übermäßige Verseifung. Hess differenzierte weiter:

„Das Auftreten von Rissen, die bis auf den Anstrichträger durchgehen, beweist allein jedoch nicht, dass Ausdehnung und Zusammenziehung Ursache der Risse sind. H. Wagner beschreibt Reißbildung in Filmen entlang bestehender

<sup>896</sup> HESS 1953, S. 296-299, im Kapitel „Reißen aller Art, hauptsächlich bei Öllacken und -farben (Sprünge, Haarrisse, Craquelierung), Nachlassen der Elastizität“. Um den Schaden zu erklären wurden auch externe Faktoren herangezogen, Temperaturschwankungen (an Metallen) und der Feuchtigkeitsgehalt (des Holzes) sie zu Volumenänderungen mit Spannungen zwischen Träger und Film führten. Damit hat Hess 1953 die von Pettenkofer und Valentini angesprochenen Effekte der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten konkret bestätigt und das komplexe Zusammenwirken angedeutet.

<sup>897</sup> HESS 1953, S. 301 mit Verweis auf H. P. Walker und E. F. Hickson, Paint Manual. With Particular Reference to Federal Specifications, Building Material and Structures Report, B.M.S. 105, U.S. Department of Commerce, S. 113-115 und S. 306 Rinnen, Rillen.

<sup>898</sup> HESS 1953, S. 301 mit Verweis auf Zinkoxidfarbfilme nach A. V. Blom, in Farbenzeitung No.20, 1937, S. 485. Vgl. A. V. BLOM, Grundlagen der Anstrichwissenschaft, Basel/Stuttgart 1954, S. 243 zitiert nach STELZIG 1997, S. 67.

Ritzen oder Auskehlungen z. B. in Holz oder einem Füllgrund. Ist die Überzugschicht in einem solchen Fall elastisch genug, so wirkt sie überbrückend, und anstelle von [vollständig trennenden] Rissen bilden sich im Film nur Rillen [...] Rinnen.“<sup>899</sup>

Mit Copaivaöl regenerierte ölhaltige Firnis-Filme sind sehr wahrscheinlich elastisch genug und können aufgrund ihrer geschwächten Vernetzung Furchen bilden. Diese ungewöhnlichen Filmunterbrechungen sind möglicherweise indirekte Indikatoren der Erweichung. De Willigen (1999) hat über Rissbildung an Malerei promoviert und die dafür nötigen mechanischen Schwachstellen erläutert. Der Autorin erscheint plausibel, dass die dort ausgeführten mechanischen Gesetzmäßigkeiten an regenerierten Firnis-Schichtenfolgen zu neuen Schwundspalten bis in die Malschicht hineinwirken können. Wahrscheinlich entweichen angesammelte mobile Komponenten erst beim Regenerieren (vgl. Kap. 4, Eluieren, Fraktionieren).

### **Flexur**

Der geologische Begriff Flexur geht zurück auf den Geologen J. W. Powell, der 1873 mit „monoclinial flexure“ eine „s-förmige Schichtenverbiegung ohne Bruch“ bezeichnete.<sup>900</sup> Flexuren sind also Faltungen, die mehrere Lagen oder Schichtenfolgen gleichzeitig betreffen. Faltungen können durch zu frühes Berühren einer dicken Lage frisch aufgetragenen Firnisaustrages in noch weichem, nur an der Oberfläche getrocknetem Zustand auftreten. Eine augenscheinliche Faltung an der Oberfläche ist also kein sicheres Indiz einer Regenerierung.

Flexuren sind per Definition Schichtfolgen, die ohne Bruch als gesamtes Gefüge – also nachträglich – deformiert sind, damit sind Flexuren immer Ergebnis einer reaktiven Erweichung der (bereits vorhandenen) Schichtfolge. Dieses Merkmal trat an regenerierten Gemälden in Kassel und in Berlin auf.

### **Sonderform: Lippe**

1977 hat Stout geränderte („rimmed“) Farbschollen als Klassifikationsmerkmal beschrieben.<sup>901</sup> Abgebildet hat er Malschichtschollen im Profil, an den Kanten Wulstartig erhöht, supergerundet (180°). Wie gezeigt, können in regenerierten Firnisoberflächen solche Rundungen an einem Block von mehreren Schollen auftreten (Randbildung nur an den Außenkanten).

Eine 180° runde Erhöhung **innerhalb** der Firnis-Spalten wird als Wulst, **parallel** angeordnete runde Erhöhung **der Kanten selbst** werden als Lippe

<sup>899</sup> HESS 1953, S. 301.

<sup>900</sup> MURAWSKI 1972, S. 67.

<sup>901</sup> STOUT 1977 zitiert nach WILLIGEN 1999, S. 18.

bezeichnet (Abb. 5.3.1\_1). Dabei können die Profile im Querschnitt geringere Winkel einnehmen und Kanten tragen, die vom Zustand vor der Quellung erhalten blieben. Eine sehr eigentümliche Deformation wird im Schadenskatalog vorgestellt (Bsp. 5.3.1.4 am Gemälde PIJNACKER Inv.-Nr. 340 (WH)). Brammer verfolgte 1997 an einem Gemälde von Berchem die Hypothese, dass sein Auftrag von Terpentinöl im Bereich der Inventarnummer des 18. Jh.s in der einmal erweichten Farblage retendiert worden ist und diese erneut anlösen konnte. Stelzig hat das Gemälde BOL Inv.-Nr. 238 (WH) ebenfalls untersucht und zu einem mehrfachen Wulst eine Handzeichnung in instruktiv schräger Ansicht aus der Vogelperspektive gezeichnet.

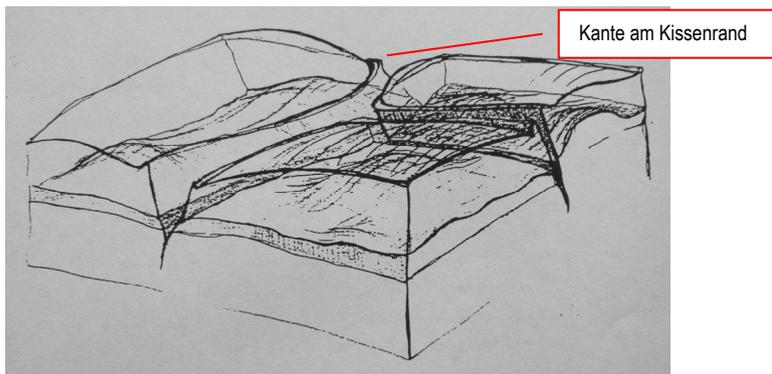


Abb. 3.4.1\_4 [Reproduktion von Abb. 31 STELZIG 1997, S. 39–51]

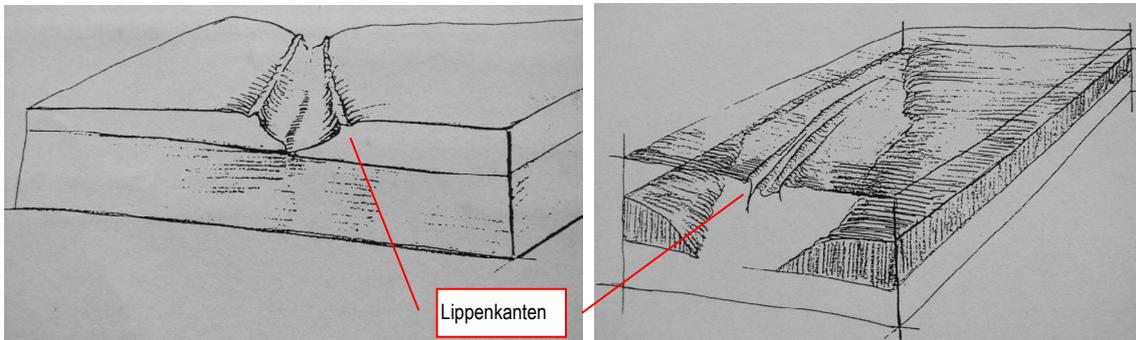


Abb. 3.4.1\_5 und Abb. 3.4.1\_6 [Reproduktion von Abb. 31 und Abb. 22.II und Abb. 34 STELZIG 1997, S. 39–51]

Die Abbildungen 3.4.1\_4-6 bestätigen den Erhalt der Kanten/Grate als Lippenkanten. Das deformierte Lippenprofil in Abb. 3.4.1\_6 spricht dafür, dass wulstig erhöhte Kanten (rimmed borders) überdehnt bleiben und in diesem Zustand bleibend einsinken können. Der ungleichmäßige Verlauf der Faltung und der Niveauunterschied sprechen dafür, dass zwischenliegende Firnisse, ggf. auch mit gequollenen Farblagen (Imprimatur) verzögert Volumen verloren. Mit dem Versatz der gesamten Schichtfolge kommt es zur Deformation an der Oberfläche. Ein solcher Prozess wird in der Geologie als Seitenverschiebung bezeichnet.<sup>902</sup>

<sup>902</sup> <http://www.files.ethz.ch/structuralgeology/jpb/files/struk/3Verwerf.pdf> am 13.8.2016.

### 5.3.2 Firnisauflösung

#### Definition

Gruppe: Firnisveränderungen  
 Art: Firnisauflösung  
 Varianten: mit Luftblasen, mit Phasentrennung, mit Brodeltopf,  
 mit turbulent verteilten Partikeln und Auflösung

Es kamen Firnisschichten mit einer Abfolge von bis zu sieben Firnislagen vor, und solche, die bei gleicher Gesamtstärke von ca. 30-60 µm keinerlei Schichten mehr erkennen ließen. Die vollständig verflossenen Schichtfolgen lassen sich logisch aus einer bis heute stabilen Regenerierung herleiten – wie gezeigt werden muss, ist die optisch erfolgreich und dauerhaft erzielte Transparenz keine Garantie für einen ungestörten, also gut erhaltenen Zustand der Malerei/Firnisse (BORCH, *Ein Trompeter überbringt einen Brief*, Inv.-Nr. 206 (AP), QS 206.4, WOUWERMAN, *Vor den Ausritt zur Falkenjagd*, Inv.-Nr. 1034 (AP)).

- 5.3.2.1 Firnisauflösung mit Luftblasen  
 BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)  
 Feld A9
- 5.3.2.2 Firnisauflösung mit Phasentrennung  
 WOUWERMAN, *Vor den Ausritt zur Falkenjagd*, Inv.-Nr. 1034 (AP), QS 1034.3
- 5.3.2.3 Firnisauflösung mit Partikelstreuung  
 SCHLICHTEN, *Eine Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160 (AP)  
 TENIERS (Kopie), *Landschaft mit Staffage*, Inv.-Nr. 1211 (AP)  
 BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)
- 5.3.2.4 Firnisauflösung mit Brodeltopf  
 BORCH, *Ein Trompeter überbringt einen Brief*, Inv.-Nr. 206 (AP),  
 QS 206.4
- 5.3.2.5 Firnisauflösung, mit Tasche  
 REMBRANDT, *Selbstbildnis als Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526 (WRM), QS Probe 6a

#### Erläuterung 5.3.2 Auflösung der Firnisschichtfolge

In der Gruppe der untersuchten regenerierten Gemälde überwiegen jene Firnis-Schichtfolgen, die ungewöhnlich dick sind. „Der andere Farbauftrag“ der Holländer erforderte besondere Vorsicht bei der Restaurierung, weil ihr Farbauftrag „zarter,

dünnere und mehr fließend sei“.<sup>903</sup> Im Jahr 1828 galten fünf „Feinmaler“, Mieris, Netscher, van der Werf, Huysum und Ostade, als „zarteste Malereien“.<sup>904, 905</sup> Bei Firnisabnahme provozierte Wassergehalt im Weingeist Trübung. Ganz offenkundig zögerten an diesen Gemälden die Restauratoren früh, die Firnisse ganz abzunehmen, und zogen es vor, immer neue Überzüge aufzutragen. Besonders starke Firnislagen sind demnach auf besondere Umsicht zurückzuführen.

Direktor Foltz in München hingegen hielt „die leicht untermalten und alla prima übermalten Kunstwerke, [...] wie Brouwer, Teniers, Wouwermans [...] namentlich für die Regeneration [...] am] geeignetsten“,<sup>906</sup> weil das Verfahren daran augenscheinlich schnelle Erfolge brachte und eine extrem große Menge an Behandlungen anstanden.

In Gemäldefirnissen in allen drei Sammlungen sind Ölanteile nachgewiesen. Pettenkofer nahm den Copaivabalsam oder dessen Öl hinzu, um solche alkoholunlöslichen Lagen mit zu erweichen. Paradoxe Weise war also eine umsichtige Haltung Auslöser für den Einsatz des problematischen Weichmachers Copaivaöl.

Die daraus resultierende Restaurierungsproblematik wird an einem Querschiff (Bsp. 5.2.3.5 ROGHMAN Inv.-Nr. 228 (WH)) besonders anschaulich: hier überwölbt eine deformierte pigmentierte Lage Teile eines Cirrus. Bei einer Firnisabnahme würde sich der frei migrierte Teil mit ablösen und vermutlich weiteren Auftrieb erhalten (reaktivieren) – der begrenzende Anteil stabil deplaziert stehen bleiben oder weiter deformiert.

---

<sup>903</sup> GUETLE, 1793, S. 78-90.

<sup>904</sup> PRANGE 1828, S. 466.

<sup>905</sup> DÉON 1853, Teil 2, Kap.5, S. 106-112, 202-209. „bei einem holländischen oder flämischen Gemälde [...] werden [...] die feinen und leichten Tuschen bei dem geringsten Reiben angegriffen. Der schlechte Zustand dieser Gemälde, der so oft unsere Augen betrübt, kommt am Öftersten von den Reinigungen her, die von ungeschickten Händen ausgegangen sind.“

<sup>906</sup> MK 14260 Stellungnahme Foltz am 18.4.1867.

### 5.3.4 Erhaltene Krepierung

#### Definition

Gruppe: Firnisveränderungen  
 Art: Erhaltene Firnis-Krepierung, irisierende Bruchkanten und Lagentrennung,  
 Vergleich natürlicher und künstlicher Krepierung

In den untersuchten regenerierten Gemälden fanden sich vielfach kleinteilige Trübungen, die entweder vom Vorzustand verblieben sind oder sich neu gebildet haben. In diesem Abschnitt werden auf zwei Seiten Merkmale von eindeutigen Krepierungen und fraglichen Krepierungen verglichen. Andere Ursachen für Trübungen werden in der Erläuterung angesprochen. Eingangs wird eine junge künstliche Krepierung mit alter, natürlicher Krepierung, wohlgermerkt beide an gealterter Firnisschicht, als optisches Referenzmaterial vergleichend vorgestellt. Für einen exakten Vergleich bleibt bei der künstlichen Krepierung die Alterung abzuwarten. Eine vorzeitig beendete und eine nicht wirksame Regenerierung hinterlassen Luft und damit Blasen oder Trübung durch Lichtbrechung in der Firnis-Schichtenfolge. Intersektionale Filmunterbrechungen liegen auch in sich abgeschlossen vor und werden bei einer kurzen Dauer von Lösemitteldampf/unzureichender Verflüssigung nicht erreicht.<sup>907</sup> Regenerierte Firnisschicht altert (ggf. forciert) weiter. Mithin stellen verbliebene und fortgesetzte Firnis-Krepierungen die systematisch erste mögliche Ursache für aktuelle Trübungen in regenerierten Gemälden dar und werden hier als eigenes Phänomen geführt. Wie in den Querschliffen lagen an zwei Gemälden (SNYDERS, *Küchenszene*, oh. Nr. (KP) und PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340 (WH)) lokal deutlich ausschließlich Firnis-Krepierungen vor. Bruchkanten und Lagentrennung scheinen vorerst die sichersten Merkmale einer natürlichen Krepierung zu sein (Bsp. 5.3.2.2). Mikrokristallisation (wie Schnee) scheint ein Merkmal an regeneriertem Firnisschotter junger Weichharze zu sein (s. Kap. 3).

- 5.3.4.1 Erhaltene Krepierung  
 Feld A8  
 SNYDERS, *Küchenstillleben*, ohne Inv.-Nr. (KP)
- 5.3.4.2 Erhaltene Krepierung  
 PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340 (WH)

<sup>907</sup> HERRSCHAFT 2012, S. 376, Abb. 12.

## Auswertung/Erläuterung: 5.3.2 Erhaltene Krepierung

Versuche an Dummies sind nicht gut geeignet, das Verhalten gealterter viellagiger Firnissschicht bei Krepierung und Regenerierung zu simulieren. Die Abbildungen vom Versuchsmaterial-Fragment sind die ersten Nahaufnahmen von definiert erzeugter gealterter Firnissschichtfolge. Wichtige Merkmale sind die Größenordnung und Gestalt der Mikrofrakturen. Die Größenordnung der Hohlräume hat Einfluss auf die Lichtbrechung, damit sind Probleme der Probenaufbereitung in der Diagnose bei REM-Untersuchungen verbunden.<sup>908</sup> Als kritische Größe für die Sichtbarkeit stellte Michels 0,3  $\mu\text{m}$  (300 nm) fest, unterhalb dieser Größe trübt sich das Abbild. In Kapitel 3 hat die Autorin die künstlichen Krepierungen und die Effekte bei Regenerierung detailliert vorgestellt. Die Weite konstaterter Klüftungen ließen sich an den Querschliffen der Proben aus dem Fragment und einigen Gemäldeproben messen, sie liegen in der Größenordnung von menschlichen Flaumhaaren (Dicke 10-30  $\mu\text{m}$ , vgl. Haupthaar ca. 120  $\mu\text{m}$ ):

- an Versuchsmaterial Fragment: mit Schleifmehl gefüllte Kluft 16  $\mu\text{m}$ , Tasche 10  $\mu\text{m}$  (Feld A 9.2, Form wie Krückstock),
- an Gemäldeproben: ca. 15  $\mu\text{m}$  (AP NECKER Probe 1557.3), ondulierende horizontale Kluft 7-12  $\mu\text{m}$  (AP SCHLICHTEN Probe 2160.1), Fiederspalten 3  $\mu\text{m}$  dick und bis 47  $\mu\text{m}$  lang (WH BOL Probe 238.1C2), diagonale ondulierende Spalte 7-20  $\mu\text{m}$  dick (WH PIJNACKER Probe 340.6), Spalten im Firnis bis zu 30  $\mu\text{m}$  (GG DYCK Nf B18.1), Spalt in gesamter Struktur 10-30  $\mu\text{m}$  (GG VRIES Probe 803.1).

Zahlreiche Klüftungen im Gefüge der Firnis-Schichtenfolge sind kleiner, konnten jedoch von der Autorin nicht vermessen werden.

---

<sup>908</sup> Michels 1995, S. 23.

## 5.4 Andersartige Befunde

Als letzte Gruppe werden zwei andersartige Befunde geführt.

Erkennbar erschienen stabile Trübungen anderer Ursache 5.4.1. Ungeklärt blieb die Ursache für eine interessante Sonderform von Farberhebungen (Türmchen 5.4.2), die als mögliches Regenerier-Phänomen zur Diskussion gestellt wird.

### 5.4.1 Stabile Trübungen

Definition

Gruppe: Andersartige Befunde  
Art: Stabile Trübungen

Vielfach muss bei der mikroskopischen Oberflächen-Untersuchung offenbleiben, ob eine Krepierung oder eine Entfärbung vorliegt (siehe Kapitel 3). Der Schadenskatalog zeigt zwei Gemälde, an denen zunächst fälschlich Krepierungen diagnostiziert worden sind. In einem Fall zeigte die Aufsicht, am anderen ein Querschliff Indizien, die sicher auf Entfärbung hinweisen: die Lage und Konsistenz blieben normal, Filmunterbrechungen und Deformationen traten nicht auf; Farbton und Füllstoff waren in tiefer liegenden Partikeln noch erkennbar. Hess zählte 1953<sup>909</sup> UV-Eintrag und hohen Füllstoffgehalt als Hauptursache für weiße Eintrübung. Groen ergänzte die Hypothese von Emulsionsbindemitteln, aus denen originale Lösungsmittel verzögert ausdunsteten und im Laufe der Zeit sukzessive stetig ausgewaschen werden (Lösemittel-Extraktion).<sup>910</sup> Untersuchungen von Van Loon 2008 mit Verweis auf Van den Weerd deuten auf photooxidative Prozesse hin, die beispielsweise eine Wandlung von Beinschwarz in Knochenweiß nahelegen. Am selben Gemälde fanden sich auch Bleichlorid- und Oxalatkrusten.<sup>911</sup> Soweit es im morphologischen Repertoire der Regenerierschäden möglich war, werden die Befunde in Aufsicht und Querschliff als Indizien zur Differenzierung interpretiert.

<sup>909</sup> Hess 1979, S. 190–193,196 mit Verweis auf VOLTZ, H. G. KAMPF, G. FITZKY, H. G. 1970, Fatiepec Congress Book, S. 107.

<sup>910</sup> GROEN 1988, S. 67.

<sup>911</sup> LOON 2008, S. 146; REMBRANDT, *Stehender Herr*, Inv.-Nr. 239.

- 5.4.1.1 Stabile Trübung – Indizien zur Differenzierung  
PIJNACKER, *Landschaft mit Torbogen*, Inv.-Nr. 787 (HAU)
- 5.4.1.2 Stabile Trübung – Indizien zur Differenzierung  
REMBRANDT Schule, *Frau an geöffneter Obertüre*, Inv.-Nr. 828B (GG),  
QS 828B.4
- 5.4.1.3 Stabile Trübung durch Zwischenlage  
BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)

#### Erläuterung 5.4.1 Stabile Trübungen

Bei dem ersten Beispiel handelt es sich um stabile Trübungen, deren Ursache mit den gegebenen Mitteln nicht sicher zu klären ist. Es wird zum Anlass genommen, inzwischen diagnostizierte Arten von stabilen Trübungen zu referieren. Das zweite Beispiel kann durch morphologischen Vergleich hinreichend sicher interpretiert werden. Entfärbte Farblacke, mobile Fettsäuren, Verseifungsprodukte und remineralisierte Verseifungsprodukte erzeugen amorphe bis kristallin fleckige Trübungen.<sup>912</sup> Die Ergebnisse von Van Loon sind ein wichtiger Meilenstein – wesentlich erscheint, dass einerseits viele bekannte, aber noch unscharfe Bestimmungen, z. B. Entfärbung, Bindemittelkrepierung, Bleiweißverseifung mit Transparenzsteigerung, wuchernde, teiltransparente Akkumulationen in Bleizinn gelb, Farbverlust von Smalte und Indigo bestätigt und besser erklärt werden, andererseits zumindest im Ansatz der Einfluss von vorangegangener Restaurierung von Seiten der Naturwissenschaften thematisiert wird. Nachfolgend werden dazu Beispiele angeführt, die Maler innerhalb der Reihenuntersuchung betreffen. In dieser Dissertation stützen wesentlich morphologische Vergleiche an Querschliffen von Rekonstruktionen und Gemälden die Interpretation. Das dritte Bsp. 5.4.2.3 zeigt flach gewölbte Schollen eines trüben Films innerhalb der Firnissschichtenfolge, es können Reste eines Proteinfirnisses sein.

Grundlegend können bei Trübungen auch Hohlräume unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze auftreten.<sup>913</sup> Beim Verdunsten der Regeneriermittel können auch Lösemittelbläschen unter ungelösten Filmen hängen bleiben, die eine schaumartige Struktur hinterlassen. Poren können auch auf Extraktion beruhen, sowohl dem Lösen von Zuckergehalt in Proteinfirnis als auch löslichen Komponenten in gealterter Malschicht. Lokalisierung und Gestalt von Bruch und Lagentrennung und ihre Größenordnung lassen sich in der Aufsicht als Merkmale einer Krepierung

<sup>912</sup> SKALIKS 1999, Van LOON 2008, S. 151.

<sup>913</sup> HERRSCHAFT 2012, S. 376, Abb. 12 mit Verweis auf MICHELS 1995.

(Mikrobruch) optisch nicht sicher, aber als sinnvoller erster Schritt von mikrokristallinen Strukturen unterscheiden.

Pettenkofer hatte nicht nur Firnis-Krepierungen als Verlust des molekularen<sup>914</sup> Zusammenhangs definiert, sondern auch chemische Ursachen für Trübungen bedacht (Kap.1: Entfärbungen, Beteiligung von Strukturänderungen in Pigmenten,<sup>915</sup> optische Störungen im Bindemittel der Farben, ölhaltige Firnisse und solche, die Malmittel -Mischungen aus Mastix und bleizuckerhaltigen Ölen- verursachen).

Im 19. Jh. sind zwei weitere mögliche Ursachen für Trübung auffällig oft thematisiert worden, Proteinfirnis und Überschüsse von Trocken-Ölen, sowohl in Farben, besonders aber **in Firnissen**. Schütz (1999) hat diese Argumente systematisch auch morphologisch geordnet, Bartsch (1991) und Schaa (2004) haben sie ergänzt. Die Autorin fand weitere Hinweise in Malanweisungen und Anstrichlexika. Eastlake hat bereits eine Remineralisierung von Verseifungsprodukten erwogen. Zu beachten ist der amphiphile Charakter der Seifen, der die Verbindung mit polaren und unpolaren Bestandteilen erlaubt und so ganz offensichtlich die schädliche Bewegung der Verseifungsprodukte, aber auch die schädliche Wirkung von Feuchtigkeit in der Gemäldestruktur fördert.<sup>916</sup> Skaliks (1999) untersuchte Effloreszenz von mobilen Fettsäurekomponenten und stellte eine erste systematische Ordnung nach deren Gestalt vor. Eastlake erinnerte daran, dass ein Maler des 17. Jh.s, Mijtens, bereits Ausblühungen kannte.<sup>917</sup> Nach Mijtens sollte man gegen bläuliche Trübung unter Feuchte mit dem Tuch reiben oder einen zweiten solchen Firnis auftragen (mit 1/8 Leinöl in der Sonne gebleicht und trocknend). Dies legt nahe, dass auch sehr alte nicht originale partielle Überzüge, mithin **Konservierungsmittel** Quelle für migrierende Substanzen in Gemälden sein können. Restaurierfirnisse sind bislang in der Untersuchung von Trübungen zu wenig bedacht worden.

Keune<sup>918</sup> und Van Loon<sup>919</sup> haben Entfärbung und einige trübende Verseifungsprodukte analysiert, ihre Bildung aus originalen Grundier- und Farblagen, deren Migration an die Oberfläche sowie deren Remineralisierung an/auf der Oberfläche bestätigt. Zusätzlich zu diesen ersten chemischen Nachweisen werden die eindrucksvollen Abbildungen bei Skaliks und Van Loon empfohlen, sie stellen in Aufsicht und Querschliff (Rasterelektronenmikroskop) wichtige Grundlagen für eine

<sup>914</sup> Relativ große Moleküle aus recht vielen Atomen erreichen einen Durchmesser im Bereich von 1 nm. Aufgrund der Lichtstreuung kann man „in ein Glas Milch nur etwa 1 mm weit hineinsehen.“ ATKINS 1999, S. 634.

<sup>915</sup> PETTENKOFER 1902, S. 15; grüne Erde, Ultramarin, Tonerde-Gehalt.

<sup>916</sup> Eine entsprechende Zurückhaltung muss bei der Anwendung von Tensid- und Seifenlösungen besonders an spröden Gemälden des 17. Jh.s gelten.

<sup>917</sup> Eastlake in der deutschen Übersetzung durch Julius Hesse 1907, S. 290.

<sup>918</sup> KEUNE 2005.

<sup>919</sup> LOON 2008.

erweiterte morphologische Kennerschaft dar. Van Loon hat die aktuellen Diagnose-Möglichkeiten vorgestellt. Sie können genutzt und weiterentwickelt werden.

Einen Anhaltspunkt für Farbschichtporositäten durch Lösemittelextraktion ermittelte Groen. Getrübte, grüne Partie (DUGHET klassische Landschaft Fig. 11) enthielt zahllose Löcher  $\varnothing$  0,5  $\mu\text{m}$  (500nm), an einem anderen Gemälde desselben Malers Poren mit nur  $\varnothing$  3  $\mu\text{m}$  (DUGHET, *Landschaft bei Rom*, Fig. 20). Groen ging davon aus, dass ältere Firnisse zu viskos waren, um Poren dieser Größenordnung zu füllen.<sup>920</sup> Sie erläuterte Schritt für Schritt das Entweichen von originalem Verdünnungsmittel (Terpene) durch Nadelstiche (engl. „pits“/ (engl. pin-holes), dabei mitgeführten feinteiligen Füllstoffen und Pigmentanteilen, die bei jeglicher Belastung durch Luftfeuchtigkeitswechsel, besonders aber feuchten Bearbeitungen (Reinigung, Kleisterdoublierung) fortgesetzt und forciert wirksam wurden.<sup>921</sup> Nach Extraktion/Verquellung von Bindemittel sind sehr wahrscheinlich auch Glaspulver und Smalte (Asche) als trübende Komponenten relevant (5.2.4.5 WH ROGHMAN 228).

Bei der Gestalt von Trübungen sind eine vorausgegangene Durchfeuchtung und ein möglicher damit einhergehender mikrobiologischer Abbau zu berücksichtigen. Sogenannte Biofilme (Bakterien-Schleim) können bei flüssigem Wasser in wenigen Stunden entstehen, denkbar ist dies in Gemälden, wenn in Porenräumen Luftfeuchtigkeit kondensiert bzw. bei Kleisterdoublierung. Solche Biofilme sichern das Überleben der Bakterien, beeinflussen den Transport durch Poren (Diffusion bei 100-300nm  $\varnothing$  und turbulente Strömung durch Superporen 10-50  $\mu\text{m}$   $\varnothing$ ), indem Salzbildung und pH-Werte inhibiert, organische und anorganische Substanzen sorbiert/verzehrt und die Migration der Bakterien selbst an die Oberfläche des Biofilms gesteigert werden.<sup>922</sup> All dies geschieht in dem selbst produzierten Biofilm mit ausgedehntem Kanalsystem und erheblichen Inhomogenitäten. Interessant ist dessen Weite von durchschnittlich 28  $\mu\text{m}$ , also genau der Größenordnung und Struktur von Sprüngen in Firnisschichtenfolgen und einem Wassermolekül.

Bei Gegenwart von flüssigem Wasser kann dank Byoncy-Kräften auch unpolare Flüssigkeit aktiv über weite Strecken transportiert werden, dies ist ein wichtiger Transportmechanismus bei Erdölmigration in Erdmantel, könnte aber auch bei Petrolprodukten (vgl. dunkelbraunen Lasuren/Imprimaturen) in senilen/schotterartigen Gemäldestrukturen eine Rolle spielen. Wie weitere Beispiele im Schadenskatalog zeigen, kann Trübung ausschließlich optisch bisher nicht sicher diagnostiziert werden – eine ausgereifte vorbildliche Klassifikation ähnlicher Morphologie liegt in der

<sup>920</sup> Groen 1988, S. 57,63. Nach der Regenerierung der rekonstruierten Emulsionsfarbfilm mit Dimethylformamid blieben die Poren erhalten, waren aber gefüllt, sie nahm an, dass es verflüssigtes, aus der Emulsion entmischtes Bindemittel war.

<sup>921</sup> Groen (1999, S. 63)

<sup>922</sup> STRATHMANN 1999, S. 5-16.

Meteorologie bei Schnee vor (Meteor, Hydrometeor, Aerologie). Hier sind Gehalte an relativer Feuchtigkeit, Kältegrade und die (Wind-) Geschwindigkeit bei Genese formbestimmend; Flocken bilden sich bei zyklischen Wechseln in einem bestimmten Temperaturbereich, Graupel (Art von Schnee) schließen Luft ein und bildet optisch markant kugelförmige Agglomerate sehr kleiner gefrorener Tröpfchen.

Auch bei Firniskrepiierungen sind die Parameter: Gehalt an relativer Feuchtigkeit und Kälte relevant. Ein analoges, optisch diagnostizierbares Repertoire an Gestalten in Trübungen von Gemäldestrukturen und Firnisschichtenfolgen hätte nicht allein den Umgebungsfaktor Luft, sondern die komplexe Zusammensetzung und Zustand dieser „Umgebung“ zu berücksichtigen.

Trübungen in Gemälden sind vor Pettenkofer beschrieben worden (Kap.1), die damals diskutierten Ursachen hat die Autorin angesprochen.<sup>923</sup> Für die Ausprägung der konstatierten erhaltenen Trübungen bleiben alle diese Ursachen relevant, signifikante Äußerungen vom 19. Jh. bis zum 21. Jh. zu Trübungen, insbesondere der Anstricktechnik und physikalischen Chemie, sollten in die aktuelle Forschung einbezogen werden. Als Reaktionsprodukt fand man inzwischen Calciumoxalat, das von Mikroorganismen gebildet wird (Patinen an Marmorskulpturen), aber auch aus organischer Substanz entstehen kann.<sup>924</sup> Bleichloride sind schwach Wasserlöslich und können aus Atmosphäre, Grund oder Farbe stammen, Wassertransport mobilisiert sie. Am Gemälde von REMBRANDT, *Stehender*, Inv.-Nr. 239 (WH, Einsatz von Copaiva dokumentiert) zeigte ein Querschliffen einer braunen Todfarbigen Imprimitur eine 5 µm dicke Zone weiß verändert, darin wurden beide genannte Reaktionsprodukte nach gewiesen (Abb. Loon 4.5.3). Dank eines morphologischen Vergleichs wird interpretiert, dass dieselben amorphen Bleichloridteilchen in Grundierung und in der Oberflächenzone liegen. Da diese an den vertikalen Sprüngen konzentriert auftraten, wurde dies als Strom/ Fließen des hydrophilen Reaktionsproduktes gewertet. Opak weiße Oxalatkrusten, die Schmutzpartikel einschlossen (Abb. Loon 4.6.8, 4.6.9), fanden sich auch an REMBRANDT, *Homer*, Inv.-Nr. 584 (MH erstmals in Italien restauriert um 1800). Für ihre Entstehung wird angenommen, dass aus dem Glasfüllstoff/ den verlackten Farblasuren in Bleiweiß- und Smalte-reichen Lagen gelöste Pottasche durch verseifte Farbe hindurch an die Oberfläche wandert, wobei das Bleiweiß nahezu vollständig transformiert.<sup>925</sup> Nach thermodynamischer Umwandlung an der Atmosphäre und wechselseitiger Reaktion mit Metallseifen bleiben Oxalatkrusten erhalten, die unlöslich sind. Diese zu mechanisch anzutragen, würde

---

<sup>923</sup> SCHMITT 1990, S. 30-33.

<sup>924</sup> LOON 2008, S. 146-150.

<sup>925</sup> Ebd., S. 150-163; gilt für den ganzen Absatz.

auch gut erhaltene Bereich schädigen. Am *Stehenden* blieb unklar<sup>926</sup>, in wie weit frühere Restaurierungen und Aufbewahrungsbedingungen zur Bildung der Reaktionsprodukte beitrugen, an Homer<sup>927</sup> wurden direktes Sonnenlicht und frühere Restaurierungen so bewertet, dass sie den Abbauprozess beschleunigt/ gesteigert haben.

---

<sup>926</sup> LOON 2008, S. 150.

<sup>927</sup> Ebd., S. 162.

## 5.4.2 Türmchen

### Definition

Gruppe: Andersartige Befunde  
Art: Türmchen

Den Begriff Türmchen prägte Hans Brammer für ein Phänomen an einem Gemälde (WH BOL 238). Der Begriff löste die Umschreibung „wie kleine Stielchen“ ab, nachdem kleine Pilze, mit Hut und Stiel, als eigenes Phänomen erkannt waren. Säulchen/Türmchen werden international zur Beschreibung kleiner, vorwiegend vertikal erstreckter Teile von Wolken verwendet und dienen dort als Merkmal zur Kennzeichnung einer Art. Auch wenn es sich hier um eine Farbschichtdeformation handelt, wird der anschauliche Begriff beibehalten. Einerseits scheint der Bildungsprozess eines Diapirs (Salzformation/Halokinese) Regenerierphänomenen und Türmchen gleichermaßen eigen zu sein. Andererseits sind Türmchen nur an diesem Gemälde beobachtet worden. Sie sind kein typisches Regenerier-Phänomen und wurden daher als andersartiger Befund eingeordnet. Für dieses Phänomen wird an den wahrscheinlichsten Prozess erinnert: Einer Regenerierung ging eine Krepierung voraus, mithin eine Durchfeuchtung, die beim Abtrocknen eintrübte. In Gemäldestrukturen sind zahlreiche Mineralien verarbeitet, darunter die Erdalkalien Calcium, Magnesium und Barium, vorwiegend als Füllstoffe in Grundierungen und Farben. Diese bilden in wässriger Lösung Hydrogencarbonate, also Salze der Kohlensäure. Fotosynthese kann die Kohlensäure aus der Lösung austreiben, es bilden sich beim Verdunsten die Carbonate. Dies ist der natürliche Prozess, der Salzkrusten an Gewässern entstehen lässt, diesen Prozess vermutete bereits Eastlake als Ursache von getrübbten Gemäldestrukturen. Für die Verfasserin ist dies ein gutes Beispiel, dass geologische Prozesse zur Erklärung von Strukturschäden in Gemälden erfolgreich herangezogen werden können. Solange keine Analysen in Auftrag gegeben werden können, bleibt die morphologische Diagnose ein sinnvoller machbarer Weg, die Ergebnisse sind nicht vollkommen sicher, erscheinen aber wegweisend. Dieses Phänomen kann und muss vorerst ausschließlich nach seiner Gestalt benannt bleiben.

- 5.4.2.1 Türmchen  
BOL, Dame mit einer Nelke in ihrer Hand, Inv.-Nr. 238 (WH)
- 5.4.2.2 Türmchen – ebda., QS 238.27
- 5.4.2.3 Türmchen – ebda., QS 238.26, QS 238.27  
– ohne Erläuterung –

### 5.5 Auswertung der Ergebnisse aus der Reihenuntersuchung

Wie die Reihenuntersuchung mit Schadenskatalog zeigt, können dank der zahlreichen Beobachtungen, Vergleiche und abgesicherter Referenzen sehr kleine Veränderungen als reicher Fundus an hilfreichen Indizien gewertet werden. Die konstatierten Phänomene sind in vier Gruppen vorgestellt worden, die der Lage und dem Grad der Schädigung entsprechen. Diese einfache Ordnung nach primärer Morphologie war so grundlegend, dass sie ohne nähere Kenntnis der Schadensursachen bei einer Voruntersuchung als grobe Richtschnur befolgt werden kann. Aus didaktischen Gründen war diese einfache Gruppierung eingangs erforderlich. Nach der umfangreichen Präsentation können nun qualifiziertere Gruppierungen getroffen werden. Ausgewertet werden 29 Gemälde<sup>928</sup>, die im Schadenskatalog und im Katalog der untersuchten Gemälde vertreten sind, über die Abbildung im Schadenskatalog hinaus werden alle bei der Reihenuntersuchung festgestellten Phänomene mit berücksichtigt.<sup>929</sup> Für die Gesamtauswertung werden verschiedene Gesichtspunkte korreliert, zum einen werden die Gemälde nach der Qualität der historischen Belege in die Kategorien I bis III unterteilt, zum anderen werden die Phänomene nach ihrer Qualität in die Kriterien A (durch Experimente als spezifisch erwiesen) und B (systematisch ähnlich) getrennt. Für eine Auswertung des Zustandes ist darüber hinaus wesentlich, ob ein Bezug zu Copaivabalsam besteht, dieses Merkmal wird in drei Qualitäten unterschieden:

- eine aus dem historischen Kontext gegebene hohe Wahrscheinlichkeit der Anwendung
- eine Nennung in den historischen Restauriernotizen und
- ein analytischer Nachweis von Copaivabalsam<sup>930</sup>

Zunächst werden die Kategorien und Kriterien erläutert und anschließend die Phänomene<sup>931</sup> nach den Kategorien, den beiden Kriterien A und B und dem Bezug zu Copaiva korreliert. Tabelle 5.5a untergliedert die Gemälde aus der Reihenuntersuchung in Kategorien.

<sup>928</sup> Zuzüglich der Holztafel aus dem Kölnischen Stadtmuseum, die im Schadenskatalog mit Firniswulst vertreten ist.

<sup>929</sup> Die Erfassung laut Protokollen wird vollständig geleistet, außerhalb der Protokolle können weitere Phänomene an den Werken vorliegen. Das Gemälde MIJTENS, *Frans I* (MH) wurde zwar im Schadenskatalog als Beispiel für Körner erfasst, jedoch nicht von der Verfasserin untersucht und daher von der Auswertung ausgeschlossen.

<sup>930</sup> Die Analyseergebnisse „Gehalt möglich“, bei mindestens einer Analyse des Gemäldes Marker gefunden gelten als positiv (+), bei allen Analysen zu einem Gemälde keine Marker gefunden gelten als negativ (-).

<sup>931</sup> Bei allen Regenerier-Phänomenen wird eine erhebliche Trübung vorausgesetzt. Soweit morphologisch unterscheidbar wurden Mikrofraktionen als Krepierung bezeichnet und vorausgesetzt, dass diese durch Zyklen von Durchfeuchtung bei niedrigen Temperaturen im Wechsel mit Trockenheit eingetreten sind.

Tabelle 5.5a Einteilung der ausgewerteten Gemälde nach Kategorie – in chronologischer Folge ihrer historischen „Regenerierung“			
Kategorie I			
Inv.-Nr.	Besitz	20 Gemälde mit belegter historischer „Regenerierung“	(Untergruppen)
2160	AP	SCHLICHTEN, <i>Eine Lautenspielerin</i> (Eisen)	Untergruppe Ia „originale“ Behandlung
206	AP	BORCH, <i>Der verweigerte Brief, sog. Trompeter</i>	
1034	AP	WOUWERMAN, <i>Vor dem Ausritt zur Falkenjagd</i> [Schimmelknecht]	
1211	AP	TENIERS (Kopie) <i>Landschaft mit Staffage</i> [ehem.: Holländer, <i>Drei Bauern in einer ...</i> ]	
WAF 11	AP	ADAM (19.Jh.), <i>Bildnis des Feldmarschalls Radetzky zu Pferde</i> [nicht im Schadenskatalog]	
1557	AP	NECKER, <i>Blumenstück</i> [ehem.: <i>Verschiedene Blumen in einem Glase</i> ]	Untergruppe Ib 19. Jh.
1035	AP	WOUWERMAN, <i>Pferdestall</i> , (Kupfer)	
819	GG	KONINGH, <i>Geistlicher in Studierzimmer</i> , [1861: F. BOL, <i>Der Schreiber</i> ]	
803	GG	VRIES, <i>Bildnis eines Mannes mit rotem Samtbarett</i>	
812	GG	REMBRANDT Schule, <i>Saskia v. Uylenburgh</i> [ehem.: REMBRANDT zug.]	
238	WH	BOL, <i>Dame mit Nelke</i> , sog. Böhmisches Prinzessin	
228	WH	ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen</i>	
234	WH	REMBRANDT, <i>Bildnis eines federscheidenden Mannes</i> [nicht im Schadenskatalog]	
239	WH	REMBRANDT, <i>Bildnis eines stehenden Herrn in ganzer Figur</i> [nicht im Schadenskatalog]	Untergruppe Ic 20. Jh.
236	WH	REMBRANDT, <i>Saskia van Uylenburgh im Profil, in reichem Kostüm</i>	
146	MH	REMBRANDT, <i>Anatomiestunde des Dr. Tulp</i>	
2526	WRM	REMBRANDT, <i>Selbstbildnis als Zeuxis</i>	
855B	GG	OSTADE, <i>Bauerngesellschaft im Wirtshaus</i> [ehem. Bauerngesellschaft]	
828H	GG	REMBRANDT, <i>Joseph und Potiphars Frau</i>	Untergruppe II
828	GG	REMBRANDT, <i>Jacob ringt mit dem Engel</i> [nicht im Schadenskatalog]	
Kategorie II			
Inv.-Nr.	Besitz	Vier Gemälde mit wahrscheinlicher historischer „Regenerierung“	
897	GG	PIJNACKER, <i>Wasserfall mit gebirgiger Landschaft</i> [ehem.: <i>Landschaft mit ...</i> ]	
B18	GG	DYCK Nachfolger, <i>Mann in Rüstung</i>	
787	HAU	PIJNACKER, <i>Landschaft mit Torbogen</i>	
340	WH	PIJNACKER, <i>Angelnder Hirte</i>	
Kategorie III			
Inv.-Nr.	Besitz	Das Fragment und sechs Gemälde ohne Angabe einer historischen „Regenerierung“	
Feld 14	WH	NN Fragment (Vorzustand)	
o. Nr.	KP	SNYDERS, <i>Küchenstillleben</i>	
GS009	FH	N. N., <i>Porträt eines alten schreibenden Mannes</i>	
828B	GG	REMBRANDT Schule, <i>Frau an geöffneter Obertüre, sog. Hendrikje Stoffels</i>	
807A	GG	ROGHMAN, <i>Gebirgslandschaft</i>	
273	GG	MAZZOLINO, <i>Der zwölfjährige Christus im Tempel</i>	
1940-129	KSM	WEDIG, <i>Bürgermeister Lyskirchen</i>	

Legende: gelbe Markierung meint historisch dokumentiert mit Copaiva behandelt,

gelbe Schrift meint historische Behandlung mit Copaiva vom Kontext her wahrscheinlich, grünes Feld kennzeichnet das Fragment.

**Kategorie I** umfasst alle Gemälde, an denen eine Regenerierung historisch belegt ist. Dies wird untergliedert in „originale“ Behandlungen an der Alten Pinakothek in München als Untergruppe Ia sowie historisch belegte Behandlungen, Untergruppe Ib im 19. Jh. und Untergruppe Ic im 20. Jh. **Kategorie II** bilden Gemälde mit wahrscheinlicher historischer Regenerierung und **Kategorie III** jene ohne eine solche Information (s. Tabelle 5.5a). Gruppe 5.4 fasste die beiden andersartigen Befunde zusammen und ordnete bereits nach einem qualitativen Merkmal. Daher reicht es aus, die Regenerierungsphänomene der Gruppen 5.1 bis 5.3 in diese Kategorien zu sortieren.

Referenz-Phänomene stellen **Kriterium A** dar, sie sind evidente Effekte der Varianten von Pettenkofers Verfahren, da sie im Nachvollzug kontrolliert erzeugt wurden. Als Kriterium B dienen Phänomene, die hinreichend ähnlich bewertet werden. Diese Merkmale werden nachfolgend erläutert. Anschließend werden Kategorien und Kriterien korreliert, die Größenverhältnisse der Phänomene beschließen dieses Unterkapitel.

Kriterium A umfasst die 10 Arten Referenz-Phänomene, die beim experimentellen Nachvollzug provoziert worden sind: **Effusionen** (5.1.1), **Pilz** (Turbation)(5.1.3), **Undulation** inklusive **Brodeltopf** (5.1.5), **Stratus** (5.2.1), **Cumulus** (5.2.2), **Cirrus** (5.2.3), **Tupfen** (5.2.5), **Pustel** (5.2.6), **erhaltene Krepierungen** (5.3.3) und **Firnisauflösung mit Luftblasen** (5.3.2.1). Bei der kontrollierten Krepierung traten besondere Referenz-Phänomene auf, dazu zählen **Schwemmsaum**, **keilförmiger Spalt**, **Firnisspalt mit Grat**, **Kraterlöcher** durch Explosionen kleiner gebänderter Strukturen (Faszien) und Zerklüftung von großen Körnern.<sup>932</sup>

**Kriterium B** umfasst sämtliche Phänomene, die an sicher regenerierten Gemälden auftraten (Kategorie I).<sup>933</sup> Auch ohne Beweis durch Nachvollzug sind sie zum einen durch Auftreten an sicher historisch regenerierten Gemälden abgesichert, zum anderen erscheinen sie systematisch ähnlich. Diese Ähnlichkeit betrifft die sekundäre Morphologie zu den Referenz-Phänomenen und wird in folgender Weise interpretiert:

- Ringwall deutet auf starke Erweichung einer unterliegenden Lage. Dass solche Deformationen erhalten blieben, ist ein deutliches Indiz für indirekte Einwirkung von Lösemitteln. Die Steigerung zur Aufstülpung setzt voraus, dass eine dicke gelöste Firnissschichtung vorhanden ist, die vertikale Erstreckung des Phänomens erlaubt. Daher sind beide Phänomene plausible Effekte von der Kombination des Weichmachers Copaivabalsam und Bedampfen (indirekte Einwirkung von Lösemitteln).
- Wulst ist wie Pilz eine Protrusion, die Lage(n) übersteigt und auf Dehnung beruht. Beide bleiben als Film kohärent, diese Merkmale haben sie gemeinsam. Sie unterscheiden sich in der Ausbreitung, punktförmig und länglich erstreckt aufsteigend.

<sup>932</sup> Fett gekennzeichnete Phänomene erschienen in den nachfolgenden Tabellen.

<sup>933</sup> vgl. Kap. 4, S. 228.

Bei beiden Arten wird dies systematisch gleichartig fremd bestimmt, beim Pilz durch einen Kanal und beim Wulst durch eine Kluft. Wulste sind stets prall gerundet, was auf hohe Viskosität deutet. Pilze fanden sich auch mit sehr flachen „Hutformen“. Dies kann auf niedrige Viskosität deuten, könnte aber auch eine erzwungen flache Ausbreitung unterhalb unlöslicher Firnislagen sein.

- Kondensstreifen können systematisch als Zwitter zwischen Effusion und Wulst gelten. Sie sind zerfasert wie eine Effusion, aber größer, linear und folgen wie ein Wulst den Schollenkanten – jedoch höher gelegen und zerfasert, in Auflösung begriffen. Die gezeigten Firnisdeformationen deuten auf extreme Quellung und setzen voraus, dass einzelne Lagen sich gleichzeitig stark unterschiedlich bewegten. Dies ist bei Regenerierung von Ölfirnissen mit wasserhaltigem Weingeist besonders plausibel, da hier Nichtlöser die größten Effekte haben können (vgl. Pockenbildung), Lösefraktionierung und plötzliche Schrumpfungsprozesse, die Risse in gelierten Lagen bewirken, wurden angesprochen.
- Flexuren deuten auf eine starke Erweichung von Schichtenfolgen oder sogar des gesamten Gefüges, hierzu sind die „Pannen“ am Gemälde von SCHLICHTEN, Lautenspielerin, Inv. Nr. 2160 gutes Anschauungsmaterial und indirekte Referenz.

Mit Bezug zu Copaiva gehören zum Kriterium B die Arten Ringwall (5.1.2.2), Wulst (5.1.4), Kondensstreifen (5.2.4.1) sowie Firnisdeformation (5.3.1, Kissen, Buckel (5.3.1.2), Bowler-artig, Riss in mittlerer Firnislage, Profil mit Hohlkehle und Flexuren (5.3.1.10). Ohne Bezug zu Copaiva gehören zum Kriterium B Deformationen an Farbe<sup>934</sup> und besonders an Firnis.<sup>935</sup> An Gemälden, die im 20.Jh. behandelt worden sind, traten diese und zusätzliche Farbauflösung auf, in gesteigerter Form wie Schwemmsaum und Quellkuppe bzw. Firnisdeformation als exteriorer Wulst und Furche. Diese Differenzierung innerhalb der Kategorie Ic scheint mit den genannten, stark lösenden, alternativen Regeneriersubstanzen zusammenzuhängen (Benzol, Äthylenglykol). Das häufige Auftreten von Phänomenen nach Kriterium B in nahezu allen Gemälden der ersten Kategorie bestärkt, auch sie als typische Merkmale regenerierter Gemälde zu führen.

---

<sup>934</sup> Ringwall 5.1.2.5; Lippe 5.1.1.4;

<sup>935</sup> Firnis-Buckel 5.3.1.2; Firnis-Kissen, Flexur von Farb- und Firnis-Schichtenfolge 5.3.1.10; Phasentrennung 5.3.2.3;

Aus den Kriterien A und B ergeben sich folgende relative Häufigkeiten<sup>936</sup>  
(Tabelle 5.5b):

Tabelle 5.5b Liste der Regenerier-Phänomene mit Angabe der Häufigkeit in den Protokollen der Reihenuntersuchung		
Gruppe	Art der Phänomene (mit Sonderformen)	Häufigkeit des Auftretens in Protokollen
5.1	<b>Effusion</b> (5.1.1)	an Feld A7, A10 sowie an 7 Gemälden
	Ringwall (5.1.2)	an 7 Gemälden
	<b>Pilz</b> (5.1.3) Spirale Turbulenz	an Feld A9 sowie an 8 Gemälden
	Wulst (5.1.4)	an 3 Gemälden
	<b>Undulation</b> (5.1.5) Tasche Injektion Intrusion	an Feld A4, A7 sowie an 10 Gemälden
5.2	<b>Stratus</b> (5.2.1)	an Feld A9.2 sowie an 5 Gemälden
	<b>Cumulus</b> (5.2.2)	an 4 Gemälden
	<b>Cirrus</b> (5.2.3)	an Feld A9.2 sowie an 10 Gemälden
	Kondensstreifen (5.2.4.1)	an 2 Gemälden
	<b>Tupfen</b> (5.2.5)	an 10 Gemälden
	<b>Pustel</b> (5.2.6)	an Feld A8 und A9.2 sowie an 7 Gemälden
5.3	<b>erhaltene Krepierungen</b> (5.3.3) <b>keilförmiger Spalt,</b> <b>Firniskluft mit Grat,</b> <b>Kraterlöcher</b> <b>Zerklüftung</b>	an Feld A8 sowie an 4 Gemälden
	Firnisodeformation (5.3.1) Buckel Bowler-artig Firnswulst Kissen Flexur Spalt, geweitet Furche Profil mit Hohlkehle	27 Einträge an 15 Gemälden    4x
	<b>Firnisauflösung mit Luftblasen</b> (5.3.2.1) mit Grat mit Brodeltopf mit Phasentrennung mit Partikelstreuung u. a. Schwemmsaum und Quellkuppe	an Feld A9 sowie an 10 Gemälden 4x 3x
	<b>Konzentration</b>	an 5 Gemälden

Legende: **fett** = Kriterium A / Referenz-Phänomen

Weitaus am häufigsten wurde Firnisodeformation protokolliert, dicht gefolgt von vier gleich häufigen Arten: der stärkeren Farbdeformation (Undulation, Cirrus und Tupfen) sowie Firnisauflösungen. Im Mittelfeld rangierte Farbdeformation, angeführt von Pilz, gleich häufig folgen Effusion und Pustel. Kondensstreifen fanden sich selten.

<sup>936</sup> Die Häufigkeit bezieht sich ausschließlich auf diese Reihenuntersuchung und kann keine statistische Relevanz haben.

### 5.5.1 Korrelation der Phänomene mit den Gemälden nach Kategorien, Kriterien und Bezug zu Copaiva

In den nächsten drei Abschnitten werden die Gemälde nach Kategorie getrennt und die erste zusätzlich nach chronologischen Untergruppen differenziert.

Im Anhang 7.1.2 finden sich die Belege dazu in Tabellen zusammengestellt.<sup>937</sup>

Die bereits besprochenen andersartigen Phänomene (identisch mit Gruppe 5.4) werden vorgezogen.

Stabile Trübungen zeigten:

- PIJNACKER, *Landschaft mit Torbogen*, Inv.-Nr. 787 (HAU);
- REMBRANDT Schule, *Frau an geöffneter Obertüre*, Inv.-Nr. 828B (GG), QS 828B.4
- BOL, *Dame mit einer Nelke*, Inv.-Nr. 238 (WH), ausschließlich Letzteres wies auch Türmchen und einen historischen Kontext zur Verwendung von Copaiva auf – zu allen drei Gemälden gibt es positive Copaiva-Nachweise.

#### 5.5.1.1 Kategorie I – historisch belegte Regenerierung

Auswertung der Kategorie Ia (s. Anhang 7.1.2, Tabelle 7.1.2.1):

Die Gruppe der historisch belegten „originalen“ Behandlungen an der Alten Pinakothek München umfasst sieben Gemälde, es sind die frühesten Behandlungen von 1863 bis 1865. Dazu gibt es vier Belege für die Verwendung von Copaiva und fünf positive Nachweise. Fast alle zeigen Phänomene beider Kategorien, Ausnahme bildet das Gemälde des 19.Jh.s, es zeigt ausschließlich Referenz-Phänomene.

Drei historische Belege von Copaivabalsam, konkrete Nennungen als Regeneriersubstanz (BORCH, *Brief*, Inv.-Nr. 206, WOUWERMAN, *Schimmel*, Inv.-Nr. 1034, ADAM, *Radetzky*, Inv.-Nr. WAF11) wurden von Analysen bestätigt. Zusätzlich gab es positive Nachweise für zwei Regenerierungen von Frey: die Kupfertafel von WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 und das maroufflierte und auf Holz kaschierte Blumenstillleben NECKER, *Blumen*, Inv.-Nr. 1557. Beide Werke zeigen auch zahlreiche Arten Phänomene, ohne dass historisch konkret Copaiva benannt worden ist. In beiden Fällen kann man folgern, dass Frey undokumentiert Copaivabalsam benutzt hat. Eine Erklärung kann sein, dass Frey Copaivabalsam auch zum Niederlegen und/oder Retuschierbindemittel genutzt hat.

---

<sup>937</sup> Tabellen nach Kategorien getrennt 7.1.2.1-5 und 7.1.2.6 zusammengefasst. In Hinblick auf die Listen und zugunsten der Lesbarkeit werden Gemälde im nachfolgenden Text verkürzt mit Maler und Inventarnummer bezeichnet.

Interessant an diesen fünf positiven Nachweisen ist, dass die Zusammenstellung der Marker an keinem Gemälde übereinstimmt. Die Marker K3, L5 und L8 treten jeweils an drei Gemälden auf. L1 und K2 treten an jeweils zwei Gemälden auf.

Dass K2 fast immer mit K3 auftritt und L1 immer mit L5 und L8, weist auf den Einsatz von mindestens zwei Balsamarten hin. Pettenkofer erwähnte zwei Handelssorten, an ADAM, Inv.-Nr. WAF 11 berichtete er von jährlichen Behandlungen rückwärtig. An diesen „originalen“ Behandlungen können daher mehrere Sorten unterschiedlicher Zusammensetzung angewandt worden sein.<sup>938</sup> Die damals Teniers zugeschriebene Holztafel, Inv.-Nr. 1211 zeigte keinen positiven Nachweis. Daher kann es sein, dass die historisch empfohlene Anwendung von Copaiva unterblieb; dennoch zeigt das Bild sechs Arten typischer Phänomene (zu 50% Referenz-Phänomene). Hohe Ölgehalte in der Firnischabprobe bestätigen, dass eine historisch vermutete Ölnahrung vorlag. In dieser Untergruppe zeigten alle Gemälde des 17. Jh.s fünf bis neun Phänomene, im Durchschnitt sechs pro Gemälde. In Anbetracht der bestätigenden Copaivagehalte ein starkes Indiz, dass Copaivakomponenten die artenreichste Schädigung provozierte.

#### Auswertung der Kategorie Ib (s. Tabelle 7.1.2.2)

Zu dieser Gruppe zählen drei Werke an der Gemäldegalerie in Berlin und fünf an der Staatlichen Gemäldesammlung in Kassel, insgesamt acht Gemälde. Zu sechs dieser Gemälde gibt es einen historischen Kontext für Copaiva als Regeneriermittel und zu vier Gemälden positive Nachweise. Auch in dieser Untergruppe weisen fast alle Gemälde Phänomene beider Kategorien auf, zwei mit positivem Nachweis zeigen ausschließlich Referenz-Phänomene (KONINGH, Inv.-Nr. 819 und VRIES, Inv.-Nr. 803, beide GG). Diese historisch belegten Regenerierungen datieren noch in das 19. Jh.

An den sechs Gemälden aus Kassel (davon fünf in dieser Kategorie) sind Einträge von Copaivabalsam zusätzlich 1929 wahrscheinlich, da die Gemälde von BOL, Inv.-Nr. 238 und ROGHMAN, Inv.-Nr. 228 damals noch Rembrandt zugeschrieben worden sind.<sup>939</sup>

Beide Porträts der Saskia von REMBRANDT (Inv.-Nr. 236 WH und Schule Inv.-Nr. 812 GG) und die Landschaft von ROGHMAN, Inv.-Nr. 228 ergaben keinen positiven Nachweis von Copaivamarkern, betroffen sind davon 1885 Boehms „pettenkofern“ in drei Schritten und die Regenerierung von Vater und Sohn Hauser in Kassel (respektive der Copaivaeintrag 1929). Beide Porträts und die Landschaft weisen Deformationen und Auflösungen der Farbe auf, das Gemälde in Berlin in hoher Vielfalt (fünf Arten).

<sup>938</sup> Analysen gaben bisher keinen Nachweis für den Einsatz von *C. m. Hayne*.

<sup>939</sup> Eine Gruppe von zwölf Rembrandtbildern wurde 1883 und 1929 regeneriert; 1883 Hauser sen./jun.: Regenerierung mit Alkohol (ggf. ohne Copaivabalsam); 1929 Doerner/Wehlte empfahlen wiederholte Aufträge von viskosem Copaivabalsam, (Rizinusöl und CaO im Mastixfirmis); 1940er: ggf. Chloroform; Äther und Lavendelöl; vgl. BRAMMER 1999, S. 177, 178.

Nachweis von Copaivabalsam war an fünf von neun Werken dieser großen Untergruppe positiv, am Fragment war er neu eingebracht zwangsläufig.

Positive Nachweise betreffen zwei Regenerierungen in Berlin (Xeller und Boehm), wie zwei Behandlungen in Kassel, daher sind weitere Copaivavorkommen bei beiden Museen zu erwarten (gleiche Marker K2 und K3 an Gemälden beider Sammlungen). Demnach sind die Empfehlungen im Jahr 1929, in Kassel viskosen Copaivabalsam mehrfach wiederholt anzuwenden, durchgeführt worden. Vier von sechs copaivahaltigen Gemälde(-strukturen) zeigen zahlreiche bis extrem viele Arten der Phänomene (überwiegend Referenz-Phänomene).

Beide männlichen Porträts von Rembrandt in Kassel zeigten keine Phänomene in der originalen Farbschicht, trotz Copaivagehalt in REMBRANDT, *Federschneider*, Inv.-Nr. 234. Das Porträt von Saskia in Kassel wies ohne Nachweis von Copaivagehalt wenige, aber deutliche Farbdeformationen auf. Die Annahme, Rembrandts Gemälde überstünden eine Regenerierung „unbeschadet“, da sie kein Harz als originales Bindemittel enthielten, ist insoweit widerlegt.<sup>940</sup>

Xellers Fixierung des Firnisses 1861 an KONINGH, Inv.-Nr. 918 kann aufgrund des positiven Nachweises von Copaivabalsam als Imprägnierung mit Copaivabalsam gewertet werden. Die in den braun pigmentierten, explodierten Perlen nachgewiesene Mischung aus Leinöl und Copaivabalsam deutet zwar auf eine Lasur, diese Vermengung kann aber auch bei der Eruption aus Regeneriersubstanz/Festigungsmittel? (Fixieren) und braunem Pigment gebildet worden sein. Auch dieses Gemälde weist wenige, aber deutliche Referenz-Phänomene auf.

#### Auswertung der Kategorie Ic (s. Tabelle 7.1.2.3)

Die Untergruppe der historisch belegten Regenerierungen im 20. Jh. ist mit fünf Gemälden kleiner, es sind drei Werke an der Gemäldegalerie in Berlin und je eines am Wallraff-Richartz-Museum Köln und am Mauritshaus in Den Haag, vier von fünf Gemälden stammen von Rembrandt. Zusätzlich gemeinsames Merkmal ist, dass es für historische Anwendung von Copaiva keinen Beleg gibt, dennoch ist an einem Gemälde ein Gehalt von Copaiva „möglich“ (REMBRANDT, *Joseph*, Inv.-Nr. 828). All diese Gemälde zeigen Referenz-Phänomene, zwei auch nach Kriterium B bei negativem Copaivanachweis. Zwei von drei Copaivanachweisen waren negativ, dennoch zeigen alle fünf Gemälde Regenerier-Phänomene, zumeist in wenigen Arten, insbesondere an OSTADE, *Wirtshaus*, Inv.-Nr. 855B ausschließlich Referenz-Phänomene, die als Metamorphosen von Körnern interpretiert werden. Das deutet darauf, dass die

<sup>940</sup> BRAMMER 1999, S. 180.

historisch belegte „leichte“ Regenerierung dieses Gemäldes entsprechend schwache Effekte provoziert.

An zwei Gemälden von Rembrandt traten überwiegend Referenz-Phänomene auf, diese in großer (*Joseph*, Inv.-Nr. 828H) und in extremer Vielfalt (*Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526), und zwar an vielen verschiedenen Farbbereichen und der Firnischichtfolge. Zwei sehr potente Lösemittel wurden für zwei Gemälde Rembrandts genannt, Benzol und Äthylenglykol. Die Regeneriersubstanz von Müller 1928 (an *Zeuxis* in Köln) ist nicht bekannt, das sehr hohe Ausmaß der Schäden ist sehr vergleichbar mit den beiden vorgenannten. Dies deutet darauf, dass sein Regeneriermittel ähnlich schädlich war.

Die geringe Anzahl der Phänomene an Rembrandts Werken in anderen Städten muss erläutert werden: Zu den über zwei Dutzend Restauriereingriffen an der *Anatomiestunde*, Inv.-Nr. 146 zählen weitreichende Firnisabnahmen, damit wurden spezifische Merkmale von Regenerier-Phänomenen weitestgehend getilgt; das Gemälde in Berlin, *Jacob*, Inv.-Nr. 828 stand nur für relativ kurze Zeit zur Untersuchung zur Verfügung und war stark, aber so unübersichtlich geschädigt, dass sich keine vergleichbare Erfassung einzelner Phänomene realisieren ließ.

#### 5.5.1.2 *Kategorie II – historische Regenerierung aus dem Kontext wahrscheinlich*

Mit vier Gemälden ist diese Kategorie die kleinste Gruppe und enthält drei Werke von Pijnacker, zwei Werke an der Gemäldegalerie in Berlin und je eines in Kassel und am Herzog-Anton-Ullrich-Museum Braunschweig (s. Tabelle 7.1.2.4). Zwei von ihnen zeigen Phänomene beider Kategorien bei positivem Copaivanachweis.

Nach Krause<sup>941</sup> können Gemälde am Museum in Braunschweig in mehreren Epochen potenziell regeneriert worden sein: 1857–1919 von Hauser junior sowie in den 1890er Jahren bzw. vor und nach 1900 durch den Enkel Hauser (3). Ebenso kommt eine Regenerierung durch Böhm aus Berlin infrage wie auch Anfang des 20. Jh.s ab 1914. Bekannt ist, dass ca. 300 Gemälde 1925–1939 durch Schnügel behandelt worden sind, der überwiegend regeneriert hat. An dem Gemälde aus dieser Sammlung liegt beides vor, ein positiver Nachweis von Copaivabalsam und mehrere Arten von Phänomenen, darunter auch Referenz-Phänomene.

Für die beiden Gemälde in Berlin gibt es weder positive Nachweise von Copaivabalsam noch zeigen sie viele Arten an Phänomenen. Im positiven Fall wie im Ausschluss zeigt sich eine Proportionalität von Bezug zu Copaivabalsam und hoher Schädigung.

<sup>941</sup> KRAUSE 1999, S. 22-26.

### 5.5.1.3 Kategorie III – ohne Information über eine historische Regenerierung

Diese Gruppe ist mit sieben Gemälden so groß wie Kategorie Ia und enthält keine weiteren Gemeinsamkeiten. Drei Werke stammen von der Gemäldegalerie in Berlin und je eines aus anderem Besitz, davon zwei Museen, dem Herzog-Anton-Ullrich-Museum Braunschweig und dem Mauritshaus im Haag (s. Tabelle 7.1.2.5). Obwohl diesen Bildern gemeinsam ist, dass man keine konkreten historischen Restaurierungen kennt, zeigt eines einen positiven Nachweis und fast alle Referenz-Phänomene.

Zwei Gemälde (MAZZOLINO, *Christus*, Inv.-Nr. 273 und SYNDERS, *Küche*, o. Nr.) zeigen ausschließlich ein Referenz-Phänomen bei negativem (oder ungeprüftem) Nachweis, darin entsprechen diese beiden Gemälde der Kategorie Ic (20. Jh.); zwei Gemälde (REMBRANDT, *Hendrikje*, Inv.-Nr. 828B und ROGHMAN, *Gebirge*, Inv.-Nr. 807A) zeigen Phänomene beider Kategorien, und zwar mit positivem (oder noch ungeprüftem) Nachweis, darin entsprechen diese beiden Gemälde der Kategorie Ia und II (originale Behandlung bzw. Kontext von Regenerierung); zwei Gemälde (N.N., *Schreibender*, Inv.-Nr. GS009 und WEDIG, *Lyskirchen* Inv.-Nr. 1940-129 KSM) weisen ausschließlich Phänomene nach B-Kriterien auf, beide ohne Nachweise. Bei Vorliegen nur weniger Indizien/Arten von Referenz-Phänomenen ist die morphologische Auswertung allein nicht zuverlässig. Ohne historisch belegte Regenerierung konnte eine Analyse nur durchgeführt werden, wenn zahlreiche Phänomene vorlagen. Im Fall von Rembrandts *Hendrikje*, Inv.-Nr. 828B haben zwei Überprüfungen den positiven Nachweis von Koller nicht bestätigen können. Die extreme Vielfalt an Referenz-Phänomenen deutet dennoch weiterhin auf eine Regenerierung.

Hier gilt dieselbe Schlussfolgerung wie bei den vergleichbaren Gemälden aus Kategorie Ib (19.Jh.) Rembrandts Porträts der *Saskia*, Inv.-Nr. 812 (Schule) in Berlin und Inv.-Nr. 236 in Kassel, die Landschaft von ROGHMAN, *Ziegen*, Inv.-Nr. 228 ebenda sowie beide Werke von REMBRANDT in Kategorie Ic (20. Jh.) *Joseph*, Inv.-Nr. 828H in Berlin und *Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526 in Köln.

Zum einen können an anderen Stellen Copaiwabestandteile enthalten sein. Zum anderen kann Bedampfen entweder besonders oft wiederholt, lange eingewirkt haben, wurde unter ölhaltigen Firnissen extrem retendiert oder es sind alternative Löse-/Regenerierungsmittel undokumentiert eingesetzt worden. Wie in Kapitel 4 ausgeführt, sind weitere physikalische Prozesse (Eluieren, Fragmentieren, Genese von Gelen/Verdickungen durch Konformationsänderungen wie Verknäulen, Verhaken) denkbar.

Betrachtet man die Kategorien, Kriterien und Copaiwabezüge übergreifend (vgl. Tabelle 7.1.2.6), wird deutlich, dass Gemälde mit Phänomenen nach beiden Kriterien

überwiegen. Besonders deutlich treten sie kombiniert mit historischen Belegen/Kontext mit Copaivabalsam und fast ausschließlich mit positiven Nachweisen auf. Referenz-Phänomene ausschließlich traten in allen Kategorien selten auf, mit positivem oder negativem Copaiwanachweis. Wesentlich ist, dass **ein negativer Nachweis von Copaivabalsam nicht bedeutet, dass Copaivabalsam als Ursache ausscheidet**: Ein temporärer Gehalt von reinem und schließlich flüchtigem Copaivabalsamöl kann eine Gemäldestruktur stark bis extrem erweichen, die erniedrigte Glastemperatur bleibt bestehen und verstärkt damit die nachfolgende Einwirkung von Temperatur, mechanischen Einwirkungen und Lösemitteln. Entsprechend wichtig sind die nunmehr evidenzbasierten Indizien für eine Diagnose und die Prognose künftiger Restaurierungen – normale Restaurierungsvorhaben, sowohl der Einsatz von Lösemitteln wie eine mechanische Trennung, erscheinen extrem riskant bis nicht machbar.

### 5.5.2 Differenzierung des Bezugs zu Copaiva

Die Kurzform „Copaiva“ steht bewusst sowohl für alle potenziell historisch verwendeten Komponenten und die bei der Analyse nachgewiesenen stabilen Harzkomponenten.

Am Versuchsmaterial Feld 14 trat kein Marker auf, der nicht zum daran verwendeten Balsam 2 gehört. Dies zeigt an, dass das Fragment vor den Experimenten nicht durch ältere Restaurierungen in Kassel oder Paris mit Copaivabalsam kontaminiert war. Die tetrazyklischen Kauran-Marker K2 und K3 können als Indiz für Typ B, *C. Langsdorfii* L. gelten, L1, L5 und L8 kamen in beiden botanischen Arten der frischen Balsame 1 und 2 vor.

Konkrete Angaben über detektierte Marker betreffen ausschließlich Kategorie I, die Übereinstimmungen zeigt Tabelle 5.5.2 an.

Tabelle 5.5.2 Positive Analyse-Ergebnisse in Kategorie I	
Besitz Inv.-Nr.	Marker gefunden
WH <b>Feld 14</b>	K2 K3 L8 L1 C1
AP <b>206</b>	K2 K3 L8
AP <b>1034</b>	K2 K3 L5
AP <b>WAF11</b>	L5 L8 L1
WH <b>238</b>	K2 K3 L8
WH <b>340</b>	K2 K3 L5
AP <b>1557</b>	L5 L8 L1
AP <b>1035</b>	K3
GG <b>803</b>	K2 K3

Legende: **fett** = Referenz-Phänomen vorhanden = Kriterium A;

Bezug zur Copaivabalsam: **Inv.-Nr.** = historisch belegt; **Inv.-Nr.** = wahrscheinlich; **Inv.-Nr.** = Marker nachgewiesen;

**Feld 14** wurde mit Balsam 2, Fa. Schachinger, Typ B: *C. langsdorfii* L. behandelt; (L1, L2, K2, K3, L8, C1 stabile Marker in Balsam B)<sup>942</sup>

Von den 30 ausgewerteten Gemälden sind an 20 chemische Analysen zum Nachweis von Copaivabalsam unternommen worden, von diesen erbrachten insgesamt 13 (65%) positive Resultate. Sieben positive Nachweise stellen eine Neuigkeit dar, an den betroffenen Gemälden war kein Bezug zu Copaiva bekannt und sie verteilen sich auf alle drei Kategorien, die Untergruppen und drei Museen (1x Braunschweig, 2x München, 3x Berlin).

Die knappe Mehrzahl von acht positiven Nachweisen gehört in die erste Kategorie und bestätigt an sechs Gemälden historische Bezüge zu Copaivabalsam – konkret drei von vier Belegen (75%) an der Alten Pinakothek (Ia) und drei von sechs (50%) der wahrscheinlichen Behandlungen im 19. Jh. in Kassel und Berlin (Ib). Die zum Vergleich herangezogenen Gemälde aus Kategorie III sind überwiegend nicht analysiert worden. In beiden Kategorien II und III erbrachten die wenigen Analysen jeweils einen positiven Nachweis.

Mit diesem sehr hohen Prozentsatz an positiven Nachweisen sind Copaivagehalte ein hoch relevantes Merkmal der untersuchten regenerierten Gemälde. Auch ohne historischen Bezug gibt es eine fast 50%ige Wahrscheinlichkeit, dass Copaiva in solchen Gemälden vorhanden ist.

<sup>942</sup> SCHMITT/WERF 2000, S. 14:

Typ A = Fa. Bizarri = Balsam 1 = *C. m. Hayne* L1, L2, L5, L9, L10, L11

Typ B = Fa. Schachinger = Balsam 2 = *C. Langsdorfii* L. L1, L2, L8, K2, K3, K4 (alterungsstabile Marker jeweils unterstrichen).

### 5.5.3 Größenverhältnisse der Phänomene

Im Folgenden werden die Größenverhältnisse pro Phänomen aufgelistet:

#### Effusion

- RTS (5.1.1.4) A7 und A 14 (ausführliche Maße siehe Anhang Katalog Versuchsmaterial)  
 Gemälde (5.1.1.1) breit 60 µm, breit; klaffende Spalte 120 µm, sonst 45 µm,  
 Lippe / beidseitige Effusion  
 (5.1.1.2) Länge 80 µm, ggf. länger gewellt  
 (5.1.1.5) 25 µm breit, beidseitig als Lippe  
 (5.1.3.1) Effusion 60 µm breit

#### Ringwall

- RTS trat nicht auf  
 Gemälde (5.1.2.1) Mulde Ø 50-100 µm und Wall ca. 9 µm dick  
 (5.1.2.2) Aufstülpung ca. 250 µm, kleine ca. 50 µm, Ringwälle ca. 30 µm dick  
 (5.1.2.3) Mulde ca. 60 µm, Wall ca. 12 µm  
 (5.1.2.4) Ringwall ca. 30 µm dick, Mulde ca. Ø 150 µm,  
 (5.1.2.4) Faszie 15 µm dick (auf Mulde)

#### Pilz

- RTS (5.1.3.4) vgl. A9 Kap. 3 (ausführliche Maße siehe Anhang Katalog Versuchsmaterial)  
 Gemälde (5.1.3.1) sehr großer Pilzkopf Ø 280 µm, Luftblase  
 (5.1.3.2) Pilzhut Ø 130 µm  
 (5.1.3.4) Sonderform Perlen Ø 110 µm

#### Wulst

- RTS trat nicht auf  
 Gemälde (5.1.4.1) Wulst schwarz ca. 1 cm lang, 400 µm breit, Wulst grün 550 µm lang, max. 140 µm  
 breit  
 (5.1.4.2) Firnisstärken: gesamte Schichtung 30-40 µm; 3 µm Schmutzlage, 6 µm heller  
 Firnis darunter, ca. 20 µm hellblau fluoreszierender Firnis darunter

#### Undulation

- RTS (5.1.5.3) A7 und A4 (ausführliche Maße siehe Anhang Katalog Versuchsmaterial)  
 Gemälde (5.1.5.2) Saum an Kante der Undulation 40 µm  
 (5.1.5.3) Injektion in Undulation 4-5 µm dick, 10 µm lang  
 (5.1.5.4) Firnis-Schichtung gesamt 30 µm, weiße Farblage 13 µm  
 (5.1.5.5) bis zu 35 µm dicke Schmutzlage eingewürgt, summiert sich zu einem 90 µm  
 dicken Brodeltopf  
 (5.1.5.6) Taschen bis zu 25 µm breit

#### Stratus

- RTS (5.2.1.3) A7.1 und A7.2 (ausführliche Maße siehe Anhang Katalog Versuchsmaterial)  
 Gemälde (5.2.1.1) Löcher im Stratus Ø 150-300 µm

#### Cumulus

- RTS (5.2.2.2) A9 Cumulus (ausführliche Maße siehe Anhang Katalog Versuchsmaterial)  
 Gemälde (5.2.2.1) besonders großer Cumulus Ø 500 µm (Solitär aus Fehlstelle)  
 (5.2.2.3) ohne Maße, feine farblose Partikel im Firnis mit Brodeltopf

#### Cirrus

- RTS (5.2.3.3) A9 (ausführliche Maße siehe Anhang Katalog Versuchsmaterial)  
 Gemälde (5.2.3.1) Cirrus mit schmalen faserigen Spuren je 50 µm lang über eine Breite von 100 µm  
 (5.2.3.5) Cirrus, gelappt Ø 400 µm, eine gelappte Kuppe ca. 60 µm, Effusion ca. 35 µm,  
 Harzbrocken, gesotten (?) ca. 40 x 100 µm, Faszie ca. 30 x 250 µm

#### Tupfen und Schleier (in relativ freier Ausbreitung)

- Gemälde (5.2.5.1) Tupfen in Aufsicht 160-240 µm  
 (5.2.5.2) Tupfen als Schwarm 450 x 750 µm Fläche, ein Tupfen Ø 150 µm  
 (5.2.5.3) Tupfen, diverse kleine Ø 25 µm, mittlere Ø 47 µm und große 150 Ø µm,  
 Schleier ab Ø 150 µm

#### Pustel

- Feld (5.2.6.1) A8 und A9 (ausführliche Maße siehe Anhang Katalog Versuchsmaterial)  
 Gemälde (5.2.6.2) transparente Kuppe einer Pustel Ø 250-300 µm  
 (5.2.6.3) Effusion 67 µm, zerflossenes weißes Reflexlicht Ø 400 µm  
 (5.2.6.4) solitäre große weiße Pustel 200 µm

Phänomen-Konzentration

Gemälde (5.2.7.3) Cirrus und Effusion 60 µm breit, Schwemme bis zu 240 µm  
 (5.2.7.1) Schwundrisse und Schleier über 100 µm (sind keine Effusion mehr)

Firnisodeformation

Gemälde (5.3.1.4) Firniswulst 190 µm dick  
 (5.3.1.5) Firnislage, unterbrochen mit einem 150 µm breit erweiterten Spalt  
 (5.3.1.10) Flexur, mit Farblack je max. 30 µm und Firnissen 26, 13, 13-20, 2 und 5 µm

Firnisauflösung/Verlust der Schichtung

Feld (5.3.2.1) A9 (ausführliche Maße siehe Anhang Katalog Versuchsmaterial)  
 Gemälde (5.3.2.1) Luftblase Ø 55 µm  
 (5.3.2.2) Kuppe einer Intrusion 10 µm hoch, knapp 30 µm breit  
 (5.3.2.3) weit verstreute Partikel, tlws. zusammengeballt mit Ø >100 µm  
 (5.3.2.4) Brodeltopf mit Schmutzlage Ø ca. 35 µm, Einschnürung 11 µm

Stabile Trübung

Gemälde (5.3.3.3) blasige Schollen ca. 130 x 250 µm, Löcher darin Ø 15 µm

Türmchen

Gemälde (5.4.2.1) ca. Ø 170 µm

Die meisten beobachteten Regenerier-Phänome rangieren in der Größenordnung von Nebel- und Wolken-Partikeln (10-100 µm, Meteore) bzw. Sand (fein 63-200 µm) oder Schluff/Silt (grob 20-63 µm und mittel 6,3-20 µm).

Für den Schadenskatalog sind aus didaktischen Gründen die seltenen, besonders großen Exemplare ausgewählt worden, die hier noch einmal gruppiert genannt werden:

Tabelle 5.5.3 Beispiele für große Exemplare von Phänomenen		
Art	100-200 µm	ab 200 µm
Pilz	Pilzhut Ø 150-280 µm, Perle Ø ca. 170 µm	
Wulst	Firnis-Wulst, 140 µm breit	Farbwulst, - extern ca. 1cm lang, 400 µm breit, - intern 550 µm lang, 140 µm breit
Ringwall		Aufstülpung ca. 250 µm
Stratus	Löcher im Stratus Ø 150–300 µm	
Cirrus	gelappt Ø 160 µm	bis 400 µm Ø, 230 µm lang
Cumulus	Ø 500 µm (Solitär aus Fehlstelle)	
Tupfen und Schleier	Tupfen große Ø 150 µm Schleier ab Ø 150 µm	sehr große Ø bis 240 µm
deformierte Firnisoberfläche	Firniswulst 185 µm dick, Super-Flexur, mit Farblack 240 µm, schleierartige Schuppen ca. 130 x 250 µm	
Pustel	transparente Kuppe Ø 250-300 µm, zerflossen Ø bis 400 µm	
Türmchen	Ø 173 µm	
Konzentration der Phänomene	Stratus über 100 µm (keine Effusion mehr)	

## 5.6 Schlussbetrachtungen

Zu Beginn dieser Untersuchungen in den 1980er Jahren galten Gemälde des 17. Jh.s als relativ stabil und das Bindemittel überwiegend als reine Ölfarbe, die eher zu spröde (fest) geworden ist. Seitdem werden zahlreiche Schäden an Gemäldestrukturen des 17. Jh.s untersucht und hoch entwickelte Analysetechniken erlauben Rückschlüsse auf beteiligte Materialien. Bisher wurde in chemischen Analysen das Malmaterial fokussiert, insbesondere ob Komponenten darauf deuten, dass die Zubereitung und Verwendung der Malmaterialien stabil genug war. Das hohe Niveau der heutigen Auswertung von naturwissenschaftlichen Analysen wurde maßgeblich von den historisch adäquaten Rekonstruktionsversuchen gesteigert, die wiederum auf Quellenstudien beruhen.<sup>943</sup> Als Ergebnis dieser Perspektive werden Schäden als Instabilität des Malmaterials und der Auftragsweise diskutiert.

Der Einfluss von Konservierungseingriffen wird bislang zu wenig in die Forschung einbezogen. In dieser Hinsicht haben wenig restaurierte Gemälde einen besonders hohen Stellenwert.<sup>944</sup> Es wird deutlich, dass Restaurierungen jeglicher Art wie Doublierung, Einsatz von Lösemittel und in besonderem Maße auch massenhaft überregional praktizierte Regenerierung stärker als Schadensursachen diskutiert und untersucht werden müssen. Prägnante Einzelinformationen über historische Regenerierungen liegen vor, müssen aber systematisch aus Jahresberichten und Korrespondenzen herausgefiltert und zusammengeführt werden. Die wesentlichen Rechercheergebnisse zeigen, wie sehr es sich lohnt, sie im restaurierhistorischen internationalen Kontext auch des europäischen Kunsthandels und der individuellen Materialgeschichte auszuwerten.

### *Ergebnisse und bemerkenswerte Aspekte*

Der erste Kritiker des Verfahrens, Kunstjournalist Pecht führte als negative Effekte des Pettenkofer'schen Regenerations-Verfahrens an, dass es gegenüber Trübungen durch (bereits vorhandene ältere) Öleinreibungen unwirksam sei. Der Eintrag flüssiger Substanz wäre grundlegend schädlich und Gemälde mit Firnis im Bindemittel würden beschädigt und dabei die Farben leicht übersättigt (gläsern transparent statt subtil differenziert in Graden von Opazität). Außerdem bestünde das Risiko reaktiver Risse in

---

<sup>943</sup> HART-Projekt (Historically Accurate Reconstructions of Oil Painter's Materials) stellte für das DeMayerne-Projekt unter der Federführung von Dr. Leslie Carlyle Referenzmaterialien her.

<sup>944</sup> Oranjezaal-Project, vgl. LOON 2008, m.w.N.

der Gemäldestruktur. Vorteilhaft erschienen ihm lediglich der wasserabweisende Effekt, die Steigerung des Tiefenlichts dunkler Partien, ein erzielbarer seidenmatter Glanz, die Dichte der Oberfläche („wird nie porös“) sowie die Möglichkeit, Copaivabalsam sehr dünn aufzutragen. Tatsächlich provozierte Pettenkofers Agent Vogt 1864 an einem Gemälde des 19. Jh.s mit der Bedampfung (über Nacht) beides, extreme Dehnung mit Faltenbildung und neue Schwundrisse. Dies wird für Pettenkofer Anlass gewesen sein, in eigenen Experimenten so starke Effekte zu rekonstruieren, ihm gelang die spontane Provokation von Rissen und mit dem Verfahren auch das Erzeugen von Runzeln.

Obwohl Radlkofer ein Mikroskop für sein Gutachten benutzt hat, sind die vielfältigen Gestalten der durch das Verfahren provozierten Schäden damals nicht an den Gemälden erkannt worden. Offenbar standen für die Flächenuntersuchung nur Lupen zur Verfügung. Wie sich heute zeigt, waren jene Kritiken und Sorgen berechtigt, erst die in der professionellen Restaurierungspraxis üblich gewordene hohe Vergrößerung erlaubt uns heute, das Ausmaß der Schäden zu erkennen.

Copaivabalsam wurde in den späten 60er Jahren des 17. Jh.s in großer Menge besonders in die Niederlande eingeführt und in den auch für die Malerzunft tätigen Apotheken als Medizin (Einnahme, Verbandsklebstoff) und als Lampenbrennstoff gehandelt. Der maltechnische Gebrauch dieses Balsams ist erst ab dem 18. Jh. belegbar, und zwar zunächst als Firniskomponente.

Hauser junior schrieb 1883 in Dresden dem „Copaiva“ Verspröden zu, also bereits 20 Jahre nach den umfänglichen Anwendungen in München. Schirmer verwandte Copaivabalsam 1856 in Dresden für intensive Tränkungen und applizierte an diesen kontaminierten Gemälden bis in die 1870er Jahre wiederholt flüssigen Spiritus. Bisher bestand wenig Aussicht, den Zustand dieser Gemälde in Hinblick auf historische Behandlungen auszuwerten,<sup>945</sup> die hier neu vorgelegten Referenz-Phänomene bieten die Möglichkeit, deren Zustand neu zu prüfen und die wichtige restaurierhistorische Evaluation zu erweitern.

Chemiker Eibner folgerte 1909 im Rahmen seiner maltechnischen Experimente mit Öl aus Parabalsam eine Migration dieses Öls an die Oberfläche und fand, dass eine Überdosierung dieser Harzlösung verstärkten Volumenschwund, Riss- und Porenbildung im Farbfilm erzeugen konnte. 1920 widerrief er seinen positiven Eindruck von Copaivaöl aus Pará, er schätzte zwar die damit erreichbare buttrige Konsistenz,

<sup>945</sup> Stehr wies auf Schäden hin, die mit alkalischen Seifen im 19. Jh. zwangsläufig gewesen seien. Wiederholt trafe man Beschädigungen von oberen Malschichten und Lasuren an, dazu nannte sie exemplarisch zwei Gemälde. Weitere aktuelle detaillierte Angaben zum Zustand der vergleichbaren Gemälde, die Schlesinger in Berlin und Schirmer in Dresden bearbeitet haben, sind bisher nicht publiziert. STEHR 2011, S.102; vgl. SCHÖLZEL 2012, S. 333.

hatte aber einen gestörten Trockenprozess festgestellt. 1920–1940 konnte er noch nicht differenzieren, dass das „Scheintrocknen“ bei Zimmertemperatur ein Effekt ausschließlich des Copaivaöls ist. Büttner-Pfänner zu Thal mischte Copaivabalsam mit Vaseline oder Kolophonium, Lucanus verwendete verseiften Copaivabalsam im Putzwasser, Hampel hat Copaivabalsam mit Mohnöl gemischt. Hertel vermischte Copaivabalsam mit Wachs als Rückseitenschutz.

Diese sehr unterschiedlichen Anwendungen, Modifikationen und besonders auch auf dem Markt erhältliche unkontrollierbare Verfälschungen haben ebenfalls ihre Wirkung hinterlassen.

### *Konservierungsspezifische Bewertung*

Für die heutige Diagnose ist wesentlich und verwirrend, dass Vorschädigungen, Maltechnik und vielfältige Konservierungs- und Restaurierungsmaßnahmen und – Materialien die hier beschriebenen und erörterten Phänomene überlagern können. Das Schadensbild einer historischen Regenerierung wird durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren variiert und ist dadurch nicht immer eindeutig: Entfärbungen, mobile Alterungsprodukte (kleinteilige Spaltprodukte, Ausblühungen, Aggregate, Remineralisierungen), resistente Firniskrepiierungen, Effekte von Konservierungseingriffen, Ölkomponenten in der Firnisschichtung, inklusive Zwischenlagen aus (vorbehandeltem/aufbereitetem) Kopal, die besonders stark und ggf. dauerhaft in Weingeist quellen können, Rückstände sowohl von Proteinfirnissen als auch von Pasten, mit denen sie abgenommen worden sind, und schließlich auch graduelle Erosionen und heute vergessene Firniszusätze sind zu bedenken. Insofern war es von besonderer Bedeutung, gealterte Gemälde substanz für Versuche zur Verfügung zu haben und etliche seit Pettenkofers Behandlung wenig weiter behandelte Gemälde untersuchen zu können. Im Zuge zukünftiger Restaurierungen werden weitere Entdeckungen von Regenerierschäden auftreten und zu Korrekturen der vorliegenden Auswertung führen können.

In der Praxis erfolgt bis heute eine Kontrolle der Wirkung des Regenerierens rein optisch anhand der erreichten Transparenz. So zwingend dieses Kriterium der ästhetischen Wirkung gerecht wird, so unzureichend ist es als Maßstab für eine vergleichende kritisch-technische Prüfung der Methode. Die gemessenen Effekte der Regenerierung unterscheiden sich bereits nach den eingesetzten Substanzen und ihrer Kombination. Die Wirksamkeit des originalen Pettenkofer-Verfahrens erscheint am realen Gemälde schwerlich vorhersehbar und in der Praxis nicht ausreichend kontrollierbar.

Dank des historisch adäquaten Nachvollzugs der Varianten von Pettenkofers Verfahren ließen sich die Effekte der Weingeistbedampfung und der Harz- und Ölanteile aus dem Copaivabalsam getrennt bewerten: Ab einer Dauer von 15 Min. Einwirkungszeit zeigte sich beginnende Farbpartikelmigration (Effusion), auch bei ausschließlicher Verwendung von Weingeist (90%iger Alkohol) bei Zimmertemperatur, die prinzipiell als bleibende Strukturschädigung bewertet werden muss. Die mit Varianten von Pettenkofers Verfahren erzeugten Migrationen an Referenzmaterial können mit Recht als „Pettenkofer-Phänomene“ gelten und bei der Diagnose von realen Gemälden als Kontrollreferenz dienen. Untermuert von analytischen Nachweisen und nachvollziehenden Experimenten zeigt diese Arbeit, dass ein beachtlicher Teil der gewonnenen Indizien spezifisch auswertbar ist. Die Auswertung der historischen Restaurierungsdokumente hat sich als wesentliche Bereicherung der Faktenlage bis hin zum entscheidenden Faktor für die Interpretation der chemischen Analysen herausgestellt (siehe Kap. 4, S. 294). Die Landesgrenzen überschreitende Recherche schloss wesentliche Lücken in der Kenntnis über Verbreitung und Verwendung des Verfahrens. Der historisch adäquate Nachvollzug erlaubte zudem zum ersten Mal, den Prozess des Regenerierens fotografisch an natürlich gealterter Substanz zu dokumentieren und grundlegendes Referenzmaterial für Messungen und Analysen herzustellen. Diese Versuche ergaben erste belastbare Erkenntnisse über differenzierbare Effekte des Verfahrens.

Pettenkofers Regeneriersubstanzen selbst nehmen hinsichtlich ihres Verbleibs und einer Nachweismöglichkeit eine Zwitterstellung ein. Für eine seriöse Bewertung des Effektes sind die Variablen von Dauer und Wiederholung fast nie ausreichend dokumentiert worden. Zudem ist hier Art und Menge zu unterscheiden, Weingeist mit Wassergehalt und Copaivaöl verdunsten; Weingeist wirkte am Versuchsmaterial auf gealterten Naturharzfirnis langsamer als reiner Alkohol und 2-n-Propanol doppelt so schnell. Alkoholdampf allein kann Effusion erzeugen. Das Copaivaöl hat einen überraschend stabilen Effekt gegen Feuchtigkeit (3 Stunden lang, gemessen in 24 Std.), macht aber, wie erwartet, dabei dauerhaft weich. Copaivaöl kann die Festigkeit dauerhaft herabsetzen, schon weit unterhalb der Glasktemperatur der Gemäldestruktur. Seine Wirkung in Gemäldestrukturen, die Wachs oder modifiziertes Kopal enthalten, bleibt speziell zu klären. Ein Gehalt von Copaivakomponenten als Regenerierungssubstanz verstärkt den Effekt einer Regenerierung nachweislich erheblich. Das Diterpenharz des Copaivabalsams verbleibt permanent im Gemäldegefüge und neigt dann, wie alle Harze dieser Gruppe, zum Verspröden. Je nach Gehalt an Copaivaöl (und Reinheit) kann Copaivabalsam also beides bewirken, ggf. ein Erweichen/Verflüssigen und zusätzlich (nachfolgend) eine Versprödung, ggf.

Verbräunung. In den nachzuvollziehenden Experimenten kontrolliert erzeugtes, abruptes Aufsteigen von Partikelwolken sowie nachgewiesene erhebliche Migrationen aus unteren Lagen bis unter, an und über die Oberfläche sind die größten sichtbaren Folgeschäden.

Beim Alternieren traten spontan eruptive Effekte, zusätzlich auch verdeckte vertikale Strukturschäden auf. Einige zusätzliche Merkmale erwiesen sich als zuverlässige Indikatoren entweder der vorangegangenen Krepierung oder als Begleiterscheinungen: Undulierte Ränder der Schollenkanten und Explosion von weißen Körpern aus der Grundierlage sind Verformung, die schon unter (kontrollierter) Krepierung auftraten. Eingeschlossene Luftblasen entstanden während des Bedampfens.

Wiederholungen der Bedampfung, der Einsatz von aggressiveren Lösemitteln (schnelleres Verdampfen oder längere Retention), insbesondere die Gegenwart von multipler Firnissschichtenfolge konnten die Risiken steigern. Dabei kann unbemerkt Regeneriersubstanz behindert oder retendiert worden sein und führte zu extrem komplexen Deformationen. Da Weingeist in der Dampfphase die Erweichung durch einen mehrere Jahre alten Copaivagehalt reaktiviert, sind entsprechende Risiken bei jeglicher Anwendung ähnlicher flüssiger Lösemittel zu erwarten und zu prüfen.

Die Messungen der Glasübergangstemperaturen zeigten deutliche Auswirkung von frischen und alten kombinierten Behandlungen. Dies gilt es zu bedenken unabhängig davon, zu welchem Zweck Copaivabestandteile eingebracht worden sind, ob als Mal- oder Konservierungsmittel. Die Absenkung der Glastemperatur gilt auch bei der Anwesenheit von Copaivabalsam als Bindemittel, als Zusatz zu Firnissen oder Mittel zum Konsolidieren. Diese Beimengungen können als Lasuren aus dem Anfang des 19. Jh.s stammen oder – als Anteil in Tubenölfarben bis in die 1960er Jahre – beim Retuschieren eingetragen worden sein. Substanziell im Gemälde nicht mehr nachweisbar ist Copaivabalsam und sein Öl temporär eingebracht als Komponente in historischen Lösemittelmischungen, aber auch dann ist von einer bis heute wirksamen Erniedrigung der Glastemperatur des damit kontaminierten originalen Gefüges auszugehen. Für die Erweichung machten die Varianten von Pettenkofers Verfahren keinen prinzipiellen, sondern nur einen graduellen Unterschied. Die hier vorgestellten Messungen zur Quellung und Erweichung sind die ersten vergleichbaren Daten über dieses viel praktizierte und umstrittene Verfahren und liefern relevante Faktoren für das Verhalten der komplexen Gemäldestruktur.

Diese essenziellen Ergebnisse erklären die bisher beobachteten Verformungen, lösen scheinbare Widersprüche und laden zu fortgesetzten Studien über hier nicht verfolgte Aspekte ein.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe dienten bei der Reihenuntersuchung als Referenzen und bestätigten, dass in regenerierten Gemälden entsprechende Strukturschäden vorliegen, kontrolliert erzeugte und in Gemälden beobachtete Schäden entsprachen sich in ihren primären und sekundären morphologischen Merkmalen. Das genaue Studium lieferte überwiegend sehr kleine, aber deutliche und mehrheitlich **spezifische** Deformationen und Auflösungserscheinungen, aber auch Metamorphosen von Schäden, die bereits vor der Regenerierung eingetreten waren oder nachträglich verstärkend wirkten.

Abgesehen von den erheblichen Unterschieden in der Größendimension bestehen morphologisch augenfällige Ähnlichkeiten mit geologischen und meteorologischen Strukturen, – der Beschreibung nach – auch mit einzelnen Anstrichschäden. Von der abstrakten Grundform her sehen Regenerierschäden thermodynamisch bedingten Gestalten der Wolken und Bodenstrukturen, die bei Frost/Auftau-Zyklen deformiert sind, so ähnlich, dass vorrangig aus diesen Disziplinen Begriffe adaptiert und zu einem erweiterten Wortschatz entwickelt wurden. Diese muss sich nun in der Anwendung bewähren.

Firnissabnahmen können die spezifische Morphologie von Regenerierphänomenen tilgen. Sehr wahrscheinlich implizieren sie an solchen erweichten Gemälden zusätzlich Schäden der Gemäldestruktur, ggf. bewirken Lösemittel ein Reaktivieren unter der sichtbaren Oberfläche. Soweit erhalten, können charakteristische Migrationen mit dem heutigen technischen Standard der Mikroskopie in Aufsicht erkannt und unaufwendig mit kleinen Proben der Firnisschichtung im Querschliff belegt werden. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse und mit der erweiterten Terminologie lässt sich heute das Schadensbild zügig morphologisch diagnostizieren, kartieren und so die komplexe Aufgabe, eine angemessene Entscheidung für oder wider einen Eingriff zu treffen, stark unterstützen. Auf diese Weise konnte inzwischen mehrfach bei aktuellen Gemälderestaurierungen evidenzbasiert beraten werden.<sup>946</sup> Gestützt auf reichem Quellenmaterial und Experimenten sowie durch vielseitige Vergleiche erscheinen die Effekte des Verfahrens und die resultierenden Phänomene hinreichend deutlich darstellbar. In der Vermittlung der erkannten Indizien liegt also die Hoffnung, mit dieser Studie zu einer dringend erforderlichen sachkundigen Diagnose in der Praxis beizutragen.

---

<sup>946</sup> Dies gilt beispielsweise für REMBRANDT *Zeuxis*, Inv.-Nr. 2526 im Wallraff-Richartz-Museum und HALS, *Regenten van het St. Elisabeth's Gasthuis*, Inv.-Nr. OS I-114 am Franz-Hals-Museum in Haarlem.

## Ausblick

Die naturwissenschaftliche Forschung der letzten Jahrzehnte hat sich intensiv und grundlegend Alterungsprozessen gewidmet. Diese Ergebnisse sind aber noch viel zu wenig mit den national unterschiedlichen Daten aus der Restauriergeschichte korreliert worden; Zahlreiche äußerst wertvolle Studienarbeiten warten dringend auf Publikation. Ausgedehnte und von Analysen begleitete Versuche zu Krepierung und Regenerierung unter Berücksichtigung der sehr differenzierten und komplexen historischen Konservierungspraxis wären nötig, um daraus weitere sichere diagnostische Erkenntnisse und Bewertungskriterien für eine Anwendung von künftigen Regenerierungen zu ziehen.

Die gealterten, mehrfach, mehrlagig und lokal unterschiedlich konservierten Strukturen sind noch lange nicht hinreichend ergründet. Sie bleiben heute im Einzelnen zu erkennen und zu bewerten, im Zweifel sollten wir sowohl lösliche wie unlösliche Umformungen originaler Gemäldesubstanzen respektieren, vor allem und zunächst alle Ursachen für ihre Entwicklung verstehen und vermeiden. Gerade im Hinblick auf die historisch gegebene internationale Provenienz<sup>947</sup> der Gemälde bleibt ein weiteres Zusammentragen und der Austausch von Informationen eine Anforderung. Provenienzen aus dem europäischen Kunsthandel bleiben hinsichtlich der Materialgeschichte eines Gemäldes stärker zu berücksichtigen, die Praxis des Kunsthandels und der externen Bearbeitungen wurden angesprochen und sollten verfolgt werden. Die verflochtenen Beziehungen, die aus Archivakten, Restaurierungsanweisungen, der Wirksamkeit von Restauratoren und ihren Netzwerken und aus den Protokollen der Gemäldebearbeitung von verschiedenen deutschen Sammlungen aufgeklärt werden konnten, führte zur Neubewertung der Methode wie der Leistung der beteiligten Restauratoren. Die erarbeiteten Informationen zum Kontext sind mittelbar, die Verfahren und Materialien unmittelbar bis in die Bildsubstanz und bis heute wirksam. Die hier zusammengeführten restaurierhistorischen Hintergründe, die Untersuchungsergebnisse, das Bildmaterial und die vorgeschlagene Benennung sollen die Voruntersuchung an Gemälden in der alltäglichen Praxis unterstützen und möchten als ein engagiertes Plädoyer verstanden werden, hierfür mehr Zeit und Mittel zu investieren, als ihr gegenwärtig – auch in Museen – eingeräumt wird.

Eine reflektierte Konservierungspraxis wird sich den Beobachtungen stellen müssen.

---

<sup>947</sup> Verstärkter europäischer Kunsthandel ab 1770 Prange (1828, S. 468).

## 6 Literaturverzeichnis

Atkins, P. W.: Physikalische Chemie, Weinheim 1990

ALTMAYER 2007, online: <http://www.enzyklopaedie-dermatologie.de/artikel?id=3414> abgerufen 5.2.16, Prof. Dr. med. Peter Altmeyer, Gudrunstraße 21, 44791 Bochum oder Verlag: [webmaster@springer.com](mailto:webmaster@springer.com).

Baij, L., Hermans, J. J., Keune, K., Iedema, D. P. D. (2018). Time-Dependent ATR-FTIR Spectroscopic Studies on Solvent Diffusion and Film Swelling in Oil Paint Model Systems, in: *Macromolecules*, 51(18), 7134-7144. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00890 abgerufen 15.2.2019

Bartell, F. E., Loo, M. van, J.: Physical Chemistry. 1924, **28**, S.161

Bartsch, M.: Der Firnis als Schlußüberzug auf Tafel- und Leinwandgemälden. Ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte des Gemäldefirnisses von den Anfängen bis zum Ende des 19. Jahrhunderts. Dipl. Arb. MS an der Staatl. Akademie der Bildenden Künste Stuttgart. Stuttgart 1991

Basch-Bordone, J.: Handbuch der Konservierung und Restaurierung alter Gemälde. München 1921

Beltinger, C.: Historischer Abriss der Verwendung von Lösemitteln in der Gemälderestaurierung unter besonderer Berücksichtigung der Zeitspanne von 1860 bis 1960. Unveröffentlichte Dipl. Arb. MS an der Schule für Gestaltung, Fachklasse für Konservierung und Restaurierung Bern. Bern 1987

Bensi, P.: Storia della Diagnostica e appunti di Chimica nelle vicende del Metodo Pettenkofer in Italia, in: Perusini, G. (Hrsg. und Autorin): Atti del Convegno Internazionale di Studi "Giuseppe Umberto Valentini (1819–1901) e il metodo Pettenkofer", Udine Tricesimo 16./17.11.2001. Udine 2002

Berg, K.J. van den, Pastrova, I., Spetter, L., Boon, J.J.: state of Oxidation of Diterpenoid *Pinacea* Resins in Varnish, Wax Lining Material, 18<sup>th</sup> century Resin Oil Paint and a Recent Copper Resinate Glaze, in: Preprints of the 11th Triennial Meeting, 1. - 6. September Edinburgh, 1996, 2 Bde.

Berns, H., Stahlkunde für Ingenieure, Gefüge, Eigenschaften, Anwendungen, Berlin Heidelberg 1991

Blom, V.: Grundlagen der Anstrichwissenschaft, Basel/Stuttgart 1954, S. 243

Böhm, H. Dr. [Hrsg.]: Die Praxis des Restaurators, Vollständige Anleitung zur Erhaltung, Reinigung und Wiederherstellung der Gemälden, Aquarellen, Kupferstichen etc. von Dr. Fr. G. H. Lucanus, Apotheker in Halberstadt, neu bearbeitet, (fotomechanischer Nachdruck der 5. Auflage durch das Zentralantiquariat der DDR 1977), Berlin 1929

Böhm, (ohne Vorname) in: TMfM 1891, Nr. 120-121, S. 66

Boon, J. J., Och, J. van, 'A mass spectrometric study of the effect of varnish removal from a 19<sup>th</sup> century solvent-sensitive wax-oil painting'. *ICOM Committee for Conservation preprints*, 11<sup>th</sup> Triennial Meeting, 1 - 6 September 1996, J., Edinburgh. 1996, S. 197-206

Bouvier, M. P. L.: Manuel des Jeunes Artistes et Amateurs en Peinture, Paris 1827

- Brammer, H.: Durch Restaurierungsmaßnahmen beschädigte Gemäldeoberflächen. 2 Beispiele aus der Kasseler Gemäldegalerie, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Heft 1, 1987, Heft 1, S. 95-104
- Brammer, H.: Firnissschichtungen – Beobachtungen an Farbfirnisquerschnitten von vier Gemälden der Kasseler Gemäldegalerie, in: Firnis: Material – Ästhetik – Geschichte; internationales Kolloquium, Braunschweig 15.-17.6.1998; Herzog-Anton-Ulrich-Museum Braunschweig 1999 (Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren, AdR) [Hrsg.], AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik; 1999), S. 174-182
- Brammer, H.: Rembrandts ganzfiguriges Herrenportrait. Eine Stellungnahme zur jüngsten Restaurierung und ein Bericht über neue Erkenntnisse, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jg. 6, Heft 2, 1992, S. 223-240
- Brasholz, A.: Lexikon der Anstrichkunde München 1987, 2 Bde.
- Brock, Th. , Groteklaas, M., Mischke, P.: Lehrbuch der Lacktechnologie, 4. Aufl., Hannover 2012
- Bruyn, J., Haak, J., Levie, S. H., van Thiel, P. J. J., Wetering, E. van de: A Corpus of Rembrandt Paintings Vol. I-IV, in: Rembrandt Research Foundation, 2015
- Buchheister, G. A.: Handbuch der Drogisten - Praxis, 3. Aufl., Berlin 1893
- Büttner Pfänner zu Thal, F.: Handbuch über Erhaltung, Reinigung und Wiederherstellung der Oelgemälde nach den neuesten Forschungen, München 1897
- Büttner Pfänner zu Thal, F.: Ueber Erhaltung, Reinigung und Wiederherstellung der Ölgemälde nach den neuesten Forschungen, in: Technische Mitteilungen für Malerei 13. Jg., 1896/97, Nr. 15, S. 3-6; Nr. 16, S. 3-6; Nr. 17, S. 4-6; Nr. 18, S. 4-6; Nr. 19, S. 5-6
- Buchheister, G.F.: Leitfaden für die Drogistengehilfen, Berlin 1893
- Burtin, François Xavier de, Traité théorique et pratique des connoissances qui sont nécessaires à tout amateur de tableaux et à tous ceux qui veulent apprendre à juger, apprécier et conserver les productions de la peintures, 2 Bde., Brüssel 1808
- Carlyle, L.: The Artist's Assistant. Oil Painting Instruction Manuals and Handbooks in Britain 1800–1900. With Reference to Selected 18<sup>th</sup> Century Sources, London 2001
- Casadio, F., Keune, K., Noble, P., van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S., Osmond, G. [Hrsg.], Metal Soaps in Art Conservation and Research, Cham 2018
- Castro, S., Hofmann, S.: Exemplarische Firnisbehandlung an zwei Gemälden Gerhard Dous mit Quellungserscheinungen an Farb- und Firnissschichten, Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut, Nr. 2, 2006, S. 89-97
- Castro, S., Reden, A. von, Baumer, U., Dietemann, P., Stege, H., Fiedler, I., Tilenschi, C., Klaas, J.: Examinations of two 17th century Dutch paintings with respect to colour alteration and grey paint layers, in: ZKK 2009, Jg. 23, Heft 2, S. 177-195
- Cohen, N. S., Odlyha, M., Foster, G. M.: Measurement of shrinkage behaviour in leather and parchment by dynamic mechanical thermal analysis, in: Thermochemica Acta 6367, Vol. 365, Issue 1-2, December 29th; London 2000, S. 1-7

Corkery, R.W., On the Swelling of Amphiphiles in Water, The ACS Journal of Surfaces and Colloid 12, Nr. 23, S. 5528-5529

Demuth, P.: Regenerieren von Firniscrepierungen, Beiträge zu Verfahrenstechniken unter Einsatz von Lösemitteldämpfen, Seminararbeit in zwei Teilen, Hochschule für Bildende Künste Dresden, (unveröffentlichtes Manuskript, Referent: Prof. Winfried Heiber), 2000

Déon, H.: De la Conservation et de la Restauration des Tableaux, Paris 1851

Deutscher Wetterdienst (DWD) [Hrsg.]: Internationaler Wolkenatlas, 2.Aufl., Vorschriften und Betriebsunterlagen Nr.12, Teil 1 Offenbach am Main 1990 (Lizenzausgabe des Internationalen Cloud Atlas, Vol. 2, Genf (World Meteorological Organisation 1987 Hrsg.)

Dieterich, K.: Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie, 2. Aufl., neu bearbeitet von E. Stock, Berlin 1930

Doerner, M.: Malmaterial und seine Verwendung im Bilde, München 1921

Doerners fünfseitiges Protokoll als Anhang des Briefes von Luthmer, Staatliche Kunstsammlungen, Hessisches Landesmuseum, Gemäldegalerie J. Nr. 121/29 an den Oberpräsidenten der Provinz Hessen-Nassau in Kassel am 21.3.1929

Döring, E.: Handbuch der Münz-, Wechsel-, Maß- und Gewichtskunde, Koblenz 1854

Dreme, G.: Der Firniß - und Kittmacher eine, aus vielen Versuchen und den Lehren der Chemie entwickelte, Anleitung zur vortheilhaftesten Bereitung der besten Lack - und Oelfirnisse für Metall, Holz, Leder und andere Stoffe, auch zur Verbesserung des Verfahrens bei der Darstellung der Kupfer - und Buchdruckerfarben, verbunden mit einer Anweisung zur Verfertigung guter Kitte, Brünn 1821

Duijn, E.: Restauratoren uit het verleden: Dr. I. Angelinus Martinus de Wild – Schilderijenrestaurator, chemicus, onderzoeker, kunstkenner en docent, in: Cr [Interdisciplinair tijdschrift voor Conservering en Restauratie], 1, 2007, S. 37-39

Eastlake, C. L.: Materials for a History of Oil - Painting, Bd. 1, London 1847

Eastlake, C. L.: Report of the Director of the National Gallery to the Lords Commissioners of Her Majesty's Treasury, dated 17. January 1865. London 1865

Ehrenstein, G. W, Riedel, G., Trawiel, P.: Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen, München 1998

Eibl, M.: Lernen aus der Geschichte. Historisches Klima in Museen, (2011) 36, in: Kongressakten, "Climate for Collections" München 2012, 217-232

Eibner, A.: Ueber Copaivabalsame und Copaivaöle, in: Technische Mitteilungen für Malerei 24, Jg. 1907/08, Nr. 22, S. 193-195; Nr. 23 S. 205-208; Nr. 24 S. 219f.; 25. Jg., 1908/09, Nr. 1 S. 1-4

Eibner, A.: Malmaterialienkunde als Grundlage der Maltechnik, Berlin 1909

Eibner, A.: Ueber Copaivabalsame und Copaivaöle, in: Technische Mitteilungen für Malerei 24. Jg. 1907/08, Nr. 22, S. 193-195; Nr. 23 S. 205-208; Nr. 24 S. 219f.; 25. Jg., 1908/09, Nr. 1 S. 1-4

Eibner, A.: Volkstümliche Vorträge an der Versuchsanstalt für Maltechnik, in: Technische Mitteilungen für Malerei 36. Jg. 1919/20, Nr. 6 S. 88-94; Nr. 8 S. 111-119, Nr. 9 S. 126-131; Nr. 10 S. 139-143, Nr. 11 S. 149-151. – geführt als EIBNER 1999/20 (a-e) –

Eibner, A.: Die Ölfarbe in Kunst - und Handwerk, in: Technische Mitteilungen für Malerei 37. Jg., 1921, Nr. 1 S. 4-8; Nr. 23-25; Nr. 3 S. 34-38; Nr. 4 S. 48f.; Nr. 5 S. 57-59; Nr. 6, S. 68-70; Nr. 7 S. 83f.; Nr. 8, S. 93-96; Nr. 9, S. 106-108; Nr. 10, S. 117-119; Nr. 11 S. 130f.; Nr. 12, S. 143f. – geführt als EIBNER 1921(a-l) –

Eibner, A.: Über fette Öle, Leinölersatzmittel und Ölfarben, Beitrag zur Normalfarbenfrage, München 1922

Eibner, A.: Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei, München 1928

Eikema-Hommes, M. van, Fife, G. R., M; van Och, J.: Vier schilderijen van Ferdinand Bol; onderzoek en behandeling, 100 jaar Vredespalais, Cr[ Interdisciplinair tijdschrift voor Conservering en Restauratie], 8 (2), 2007, S. 27-29

Eisbacher, G. H.: Einführung in die Tektonik, Stuttgart 1991

Eissenhauer, (Hrg.): Rembrandt- Bilder, Die historische Sammlung der Kassler Gemäldegalerie, Staatliche Museen Kassel, Kassel 2006 – geführt als Aus.-Kat. Kassel 2006 –

Elias, H. - G.: Makromoleküle, Bd. 2 (Physikalische Strukturen und Eigenschaften) Weinheim 2001, Bd.4 (Anwendungen) Weinheim 2003

Emile-Mâle, G.: Inventaires et restauration au Louvre de tableaux conquis en Belgique septembre 1794 – février 1795. Académie Royale de Belgique, classe des Beaux - Arts, Collections in 3e série, Bd. VIII, Brüssel 1994

Emile-Mâle, G.: Survol sur l'histoire de la restauration des peintures du Louvre, In: Geschichte der Restaurierung in Europa Bd. I., (Kongressakten Bern, 30.11. - 2.12.1989), Worms 1991, S. 84-96

Engert, Erasmus, Das Pettenkofersche Regenerationsverfahren, in: Recensionen und Mitteilungen über bildende Kunst, Wien 4. 6. 1864, Heft 23, S. 181-182; – „bereits vor drei Monaten eingereicht“ (S.181 Anm. der Redaktion) – geführt als ENGERT 1864 (a) – (vgl. Abdruck in: FÖRSTER 1870, S. 41-47 eingereicht von Pettenkofer, zusammen mit seiner Entgegnung, s. dort)

Engert, Erasmus, Replik des Direktor Engert über das Pettenkofersche Regenerationsverfahren, in: Recensionen und Mitteilungen über bildende Kunst, Wien, Heft 25, S. 184-200; vgl. Abdruck in: FÖRSTER 1870, S. 47-69, dort datiert auf 18. 6. 1864 – geführt als ENGERT 1864 (b) –

Fabian, A.: Die Verwendung des Kopaivabalsams in der Konservierungs- und Restaurierungstechnik, Seminararbeit (unveröffentlichtes Manuskript, Referent: Prof. Winfried Heiber) Hochschule für Bildende Künste Dresden 1996

Fernbach, F. X.: Die enkaustische Malerei, Ein Lehr- und Handbuch für Künstler und Kunstfreunde, München 1845

Fernbach, F. X.: Über Kenntnis und Behandlung der Ölfarben, München 1834

Ferrucci, F.: Il metodo della rigenerazione dei dipinti e la sua diffusione in Italia: Valentinis, Secco Suardo, Forni, in: Kermes 36, 1999, S.11-19

Field, G.: Chromatographie, (dt. Übersetzung) Weimar 1836, (engl. Erstausgabe London 1835)

Field, George: Rudiments of the Painter's Art, or a Grammar of Colouring, Applicable to Operative Painting, Decorative Architecture, and The Arts. With coloured Illustrations and Practical Instructions Concerning the Modes and Materials of Painting, etc., London 1850

Fielding, T. H.: On Paintings in Oil and Water Colours, for Landscape and Portraits; including the Preparation of Colours, Vehicles and Varnishes, etc. Method of Painting in Wax, or Encaustic; also on the Chemical Properties and Permanency of colours, an on the best Methods of Cleaning and Repairing Old Paintings, etc. London 1839

Fischer, H.L., Die Technik der Ölmalerei, Wien 1898

Förster, C.: Über den Verfall der Restauration alter Gemälde in Deutschland und Protest gegen das Pettenkofersche Regenerationsverfahren. München 1870

Frimmel, Th. von: Handbuch der Gemäldekunde, Leipzig 1894; 2. Aufl. 1904

Frimmel, Th. von: Geschichte der Wiener Gemäldesammlungen, Leipzig 1901

Frimmel, Th. von : Risse und Sprünge in Gemälden, in: Frimmel, Th. von [Hrsg.]: Studien und Skizzen zur Gemäldekunde (Zeitschrift), Bd.4, Wien 1918

Gardon, J.L., Teas, J.P.: Solubility Parameters, in: Myers, R.R., Long, J. S. [Hrsg.]: Treaties on Coatings 2, (2), 1976, S.414-471

Geismeier, I.: Gustav Friedrich Waagen – Ein Museumsdirektor in der preußischen Hauptstadt, in: Jahrbuch der Berliner Museen 37, 1995, S. 7-21

Georgy, W.: Die Baustoffe Bitumen und Teer, Braunsfeld 1963

Götz, E.: Trockenproblematik von Ölfarben, Diplomarbeit FH Köln, Fachbereich Kunstwissenschaften, Köln 2003

Graaf, J. A. van de: Het De Mayerne manuscript [Pictoria, sculptoria & quae subalternarum artium spectantia?] als bron voor de schildertechniek van de Barok ... Proefschrift, etc., (Turquet de Mayerne, Théodore, Baron, Das Mayerne MS., British Museum, Sloane MS 2052

Grammatke, C: Drei spanische maltechnische Texte des Barock. Kommentierte Übersetzung ins Deutsche der Passagen aus [...] Francisco Pacheco, Arte de la Pintura (1649), Dissertation am Studiengang Kunsttechnologie, Konservierung und Restaurierung von Kunst - und Kulturgut, Fachbereich II, Hochschule für Bildende Künste Dresden (HBK), 2009 (Elektronische Ressource)

Grannas, M.: Naturwissenschaftliche Untersuchung von Grundierungen auf Leinwand – und Tafelgemälden – Zum Stand der Forschung: Ein Methodenvergleich zur Erfassung von Möglichkeiten und Grenzen als Grundlage für weiterführende Untersuchungen, Materialanalysen und eine zusammenfassende systematische Auswertung vorhandener Einzelergebnisse von niederländischen Gemälden des 17. Jhs., Semesterarbeit im Fach Chemie, Prof. Dr. E. Jägers, Fachbereich Kunstwissenschaft an der Fachhochschule Köln, Juni 1997

Grober, B.: Teer und Teerpech in der Malerei, unveröffentlichte Diplomarbeit an der Fakultät für Kulturwissenschaften am Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft der Fachhochschule Köln 2005

Groen, K.: Investigation of the Use of the Binding Medium by Rembrandt, Chemical Analysis and Rheology, in: ZKK 1997, Nr.11, Heft 2, S. 207-227

Groen, K.: Scanning Electron-Microscopy as an Aid in the Study of Blanching, in: Hamilton-Kerr-Bulletin, 1, 1988, S. 48-63

Gündter, (Vorname nicht bekannt), in: Findbuch Dr. Süre, Aktenkonvolut ohne Bezeichnung, Verzeichnis restaurierter Gemälde, 1840

Guette, J. C.: Gründlicher Unterricht zur Verfertigung guter Firnisse nebst der Kunst zu Lackieren und zu Vergolden nach richtigen Grundsätzen und eigener Erfahrung für Künstler, Fabrikanten und Handwerker, bearb. v. Johann Conrad Guette, Nürnberg 1793

Hackert, Ph.: Ueber den Gebrauch des Firnis in der Malerey, Dresden 1800

Hager, H.: Hagers Handbuch der Pharmaceutischen Praxis für Apotheker, Arzneimittelhersteller, Ärzte, Drogisten und Medizinalbeamte, Berlin 1919, 5.Auflg., Berlin 1938

Hager, H.: Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, 4. Bd.: Chemikalien und Drogen (Ci - G), Berlin u. a. 1973

Hanbury in: Natural History Museum London (<http://www.nhm.ac.uk/researchcuration/library/index.html>) SHELVES 582.4P6 HAN

Haller, U.: Über den Umgang mit Lösemitteln in der Restaurierung, in: ZKK 1998, Jg. 12, Heft 1, S. 156-161

Haller, U.: Alternative Anwendung von Lösungsmitteln: Gele – Pasten – Kompressenmaterialien, (Internes Seminarmanuskript 27. - 28. Oktober 2006) Stuttgart 2006

Hauff, Th. et al. [Hrsg.]: Landscape – Lexikon der Geowissenschaften, Heidelberg/Berlin 2002

Hauser, A.: Anleitung zur Technik der Oelmalerei, Berlin 1885; 2. Aufl., München u. a. 1889

Hegnauer R.: Chemotaxonomie der Pflanzen, Bd.11, Basel 1994

Herrschaft, J.: Firniskrepiierung, Ansätze zur Behandlung des Schadensbildes mit niedermolekularem Kohlenwasserstoffharz Regalrez, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Restaurierung, 2012, Jg. 26, Heft 2, S. 367-387

Hertel, A. W. [Hrsg. und Übersetzung]: Horsin Déon, von der Erhaltung und Restauration der Gemälde. Elemente der Kunst des Restaurators (= Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke 203), Weimar 1853

Hess, M.: Häufige Anstrichmängel und Anstrichschäden, ihre Ursachen und Verhütung, Berlin 1938, 2. dt. Aufl., Stuttgart 1953

Hess (Vorname unbekannt „in Petersburg“) Ueber die Naphta, No.5 am 20. Jan 1816 in: Pharmaceutisches Centralblatt für 1836, 7. Jg., Bd.1, Leipzig (Verlag Leopold Voss) S.66-68

Hesse, Dr. J.: Beiträge zur Geschichte der Ölmalerei / von Charles Lock Eastlake. Ins Dt. übertr. von Julius Hesse, Materials for a History of Oil Painting, Wien und Leipzig 1907

Hilbert, G.S.: Sammlungsgut in Sicherheit, Würzburg 1996

Hohl, R. [Hrsg.]: Die Entwicklungsgeschichte der Erde : Nachschlagewerk Geologie ; mit einem ABC der Geologie, 5. Aufl., Hanau am Main 1981

Hopman, A. W.: Over Olieverven en het Conserveren van Schilderijen voor de Regeneratie-Behandling. Naar het Hoogduitsch van Professor Max von Pettenkofer vertaald door W. A. Hopman, met einige Opmerkingen van de Vertaler, Amsterdam 1871

Hopmann, Ch., Einführung in die Kunststoffverarbeitung, München 2017

Hoppe-Harnoncourt, A.: Geschichte der Restaurierung an der K. K. Gemäldegalerie Teil 1 und 2, in: Jahrbuch der Kunsthistorischen Sammlungen in Wien, Bd. 2 Wien 2001, S. 168-181

Horie, C. V.: Materials for Conservation, London 1986; 5. Aufl. , Oxford 1995; 2. Aufl., London/ New York 2010

Incerpi, G.: Da Forni a Valentini: Il metodo Pettenkofer nelle Regie Gallerie di Firenze, in: PERUSINI 2002, S. 126-150

Jahn, J. Q.: Abhandlung über das Bleichen und die Reinigung der Oele zur Oelmalerey; wie auch über die Grundstoffe, die Farben, die Erhaltung der Oelgemaelde und die noethigen Firnisse. Nebst einem Beytraege über die Ausbesserung, das Auffrischen und das Abziehen alter Gemälde. Als ein Anhang zu Hackert's Sendschreiben über den Gebrauch des Firnisses in der Malerey, Dresden 1803

Jantsch, C.: Rückblicke und Ausblicke zur Entwicklung der heutigen Restaurierungstechnik, Technische Mitteilungen für Malerei Nr. 21 (25.11.1939) 1939, S. 163-166, 177-173

Jantsch, C.: Über Kopaivabalsam, in: Technische Mitteilungen für Malerei 54. Jg., 1938, Nr. 18, S. 163-166; Nr. 19, S. 171-173

Keune, K.: Binding Medium, Pigments and Metalsoaps characterized and localized in Paint Crosssections, (Dissertation im Rahmen des De Mayerne Programms des niederländischen Wissenschaftsministeriums (NWO) in Kooperation mit dem Institut für Atomare und Molekulare Physik (FOM) [Hrsg.], Amsterdam 2005

Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Stuttgart, 2. Aufl., Bd. 1, 1998; Bd. 2 2006; Bd. 4, 2007

Klose, B.: Meteorologie: eine interdisziplinäre Einführung in die Physik der Atmosphäre, 2. Aufl., Heidelberg 2008

Köster, Chr.: Über Restauration alter Oelgemälde, Heidelberg 1827–1830 (Nachdruck Berlin 2001)

Krämer, Th.: Zur Schadens- und Restaurierungsproblematik von Ferdinand Bols Bildnis einer jungen Frau mit Nelke in: ZKK, 2009, Jg. 23, Heft 1, S. 24-40

Krämer, Th.: Zur Restaurierungsgeschichte der Kasseler Gemäldegalerie Alte Meister, Erhaltungszustand und Bearbeitung der Firnisse in schriftlichen Quellen, in: ZKK, Bd. 1, Heft 1, 2012, S. 36-54

Krämer, Th.: Riss- und Borkenbild an historischen Gemäldefirnissen. Befunduntersuchungen von zwei Werken der Kasseler Gemäldegalerie Alte Meister, in: Restauro 2013, Jg. 119, Heft 3, S. 32-43

Krämer, TH., Original and historical varnishes on paintings of the Old Masters Picture Gallery Kassel – layer sequence, damage forms and causes, restoration issues, in: ENCoRE (European Network for Conservation – Restoration Education) [Hrsg.], Abstracts from The Ulrich Schiessl PhD Colloquium Dresden 24-25 November 2014, E-newsletter 5/2014, S.18. ([www.encore-edu.org](http://www.encore-edu.org)).

Krause, H.: Helfende Hände – 200 Jahre Restauratorenarbeit an der Herzoglichen Sammlung Anton Ulrichs, in: Firnis: Material – Ästhetik – Geschichte; Internationales Kolloquium, Braunschweig, 15. - 17.6.1998, S.22-26

Kudrjawzew, E. W.: Die Technik des Gemälderestaurierens, Leipzig 1945

Hermann Kühn, Untersuchungen zu den Malgründen Rembrandts in: Jahrbuch der Staatlichen Kunstsammlungen in Baden-Württemberg, 2. Band, 1965, S. 189ff.

Kühn, Hermann, Untersuchung zu den Pigmenten und Malgründen Rembrandts, durchgeführt an den Gemälden der Staatlichen Kunstsammlungen Kassel, in: Maltechnik Restauro 1,1976, S. 25-33

Kuhn, J. A.: Pettenkofer's Regenerationsverfahren und seine Stellung zur Gemälde - Restauration und Conservierung. Braunschweig 1864

Ladenburg, A., Engel, M.: Andreas Sigismund Marggraf, Pharmazeut und Chemiker, in: Neue Deutsche Biographie, Bd. 16, 1990, S.165-167

Languri, G. M., Berg, J. van den, Boon, J.J.: Effects of additions of mastic, Copaiba balsam, asphalt or earth pigments on the chemical drying, in: Deterioration of artists' paints – effects and analysis : a joint meeting of ICOM – CC Working Groups Paintings 1 & 2 and The Paintings Section, UKIC, British Museum, London, 10th and 11th September 2001 extended abstracts of presentations

Languri, G. M.: Molecular studies of Asphalt, Mummy and Kassel earth Pigments, their Characterisation, identification and effect on the drying of traditional oil paint. Dissertation im Rahmen des Molart - Forschungsprogramms des niederländischen Wissenschaftsministeriums (NWO) in Kooperation mit dem Institut für atomare und molekulare Physik (FOM) [Hrsg.], Amsterdam 2004

Laurie, A. P.: The Painters Methods and Materials, the handling of pigments in oil, tempera, watercolour & in mural painting, the preparation of grounds & canvas, & the prevention of discolouration, together with the theories of light & colour applied to the making of pictures, London 1926; Dover-Reprint 1967 der unveränderten Ausgabe von 1960

Lier, H. A.: Waagen, Gustav Friedrich, in: Allgemeine Deutsche Biographie 40 (1896), S. 410-414 [Onlinefassung]; URL:<http://www.deutsche-biographie.de/sfz84155.html>

Linné, C. von (Linneus, Caroli):, *Species Plantarum (Exhibentes Plantas Rite Cognitas, Ad Genera Relatas ; Cum Differentiis Specificis, Nominibus Trivialibus, Synonymis Selectis, Locis Natalibus, Secundum Systema Sexuale Digestas Species Plantarum* Stockholm 1753

Llewellyn, H. M., Some Reasons for Failure in the Painting of Plaster, Vortrag am 6.2.1946, in: *Ref. Paint Man.* 1946, **16**, Nr. 2, S. 43.

Lloyd, J. U.: *Copaifera officinalis*, in: *The History of the Vegetable Drugs of the U.S.P.*, 1869 (Nachdruck 1911)

Loo, M. van: *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, S. 267

Loon, A. van: *Color Changes and Chemical Reactivity in Seventeenth-Century Oil Paintings*. Dissertation im Rahmen des De Mayerne – Forschungsprogramms der niederländischen Wissenschaftsministeriums (NWO) in Kooperation mit dem Institut für atomare und molekulare Physik (FOM) [Hrsg.], Amsterdam 2008

Lorenz, G.: *Mit Lösungsmitteln Rechnen*, Hamburg 1998

Lucanus, F. G. H.: *Anleitung zur Restauration alter Oelgemälde und zum Reinigen und Bleichen der Kupferstiche und Holzschnitte*,  
1. Aufl. Leipzig 1828 (Nachdruck Stuttgart 1996);  
2. Aufl., Halberstadt 1832 mit geändertem Titel: *Gründliche und vollständige Anleitung zur Erhaltung, Reinigung und Wiederherstellung der Gemälde in Oel-, Tempera-, Leim-, Wasser-, Miniatur-, Pastell- und Wachsfarben zur Bereitung der beim Malen und Ueberziehen dienlichen Firnisse, so wie auch zum Bleichen, Reinigen und Aufziehen der Kupferstiche, Steindrücke, Holzschnitte usw.*;  
3. verb. u. verm. Aufl., Halberstadt 1842 mit geändertem Titel: *Vollständige Anleitung zur Erhaltung, Reinigung und Wiederherstellung der Gemälde, zur Bereitung der Firnisse, so wie auch zum Aufziehen, Reinigen, Bleichen und Restaurieren der Kupferstiche etc.* Neue billige Ausg. d. 3., vielfach verb. u. verm. Aufl. Halberstadt 1856; – wahrscheinlich von Pettenkofer benutzt und als vierte Auflage gewertet, in dem er die „demnächst erscheinende 5. Auflage ankündigt –  
4. Aufl. Halberstadt 1881;  
5. Aufl. Berlin 1929 mit geändertem Titel: *Die Praxis des Restaurators* (neu bearbeitet von Dr. Hans Böhm), Reprint der 5. Aufl., durch das Zentralantiquariat der DDR 1977 und Nachdruck, Böhlau 1982.

Ludwig, H.: *Die Technik der Oelmalerei im Auftrag des Königlich Preussischen Ministeriums*, 2 Teile, Leipzig 1893

Lühr, Chr., : *Charakterisierung und Klassifikation von fossilen Harzen*, (Dissertation an der Universität Duisburg-Essen), Duisburg - Essen 2004

Lukas, A.: *Ancient Egyptian Materials and Industries*, 3. Aufl., London, 1962, S. 307-377

Macquer, P. J.: *Chymisches Wörterbuch oder Allgemeine Begriffe der Chymie nach alphabetischer Ordnung*, 3. Ausg.; 2 Theile; Leipzig 1806/1807

Mandt, P.: *Alois Hauser d. J. (1857–1919) und sein Manuskript „Über die Restauration von Gemälden“*, in: *ZKK* Jg. 9, Heft 2, 1995, S. 215-231.

Mandt, P.: *Der Fall Aubel – ein Restaurierungsskandal?*, Restaurierungen an der Gemäldegalerie Kassel im letzten Drittel des 19. Jahrhunderts, in: *ZKK* 2005, Jg.19, Heft 1, S. 92-101

Marggraf, G.: *Historia Rerum Naturalium Brasiliae* (Die Naturgeschichte Brasiliens), Lyon/Amsterdam 1648

Martin, W.: *Altholländische Bilder*, Leipzig 1918; 2. erweiterte und verbesserte Aufl., Berlin 1921

Marvelde, M. te: (unpubliziertes MS zu: How Dutch is „The Dutch Method“? A history of wax-resin lining material in its international context), Amsterdam 2001

Mecklenburg, M.F., Charola, A.E. Koestler, R.J. [Hrsg.]: *New Insights into the Cleaning of Paintings, Proceeding from the “Cleaning 2010” International Conference*, Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute, Smithsonian Institution Scholarly Press, Washington D.C. 2013

Mecklenburg, M.F., Tumosa, Ch. S., Vicenzie, P.: *The Influence of Pigments and Ion Migration on the Durability of Drying Oil and Alkyd Paints*, S. 59-68, in: Mecklenburg et al. Valencia 2013

Menges, G., Habersrtoh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E.: *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6.Aufl., München 2011

Mérimée, J. F. L.: *De la Peinture á l’ Huile*, Paris 1830; engl. Übersetzung: *The Art of Painting in Oil*, London 1839

Meyer, Julius: *Die Münchner Pinakothek*, in: *Süddeutsche Zeitung* 479, 21.9.1863

Michalski, S. A.: *Physical Model of the Cleaning of Oil Paint*, in: *Cleaning, Retouching and Coatings – Technology and Practice for Easel Paintings and Polychrome Sculpture. Preprints of Contributions to the IIC Congress*, Brüssel 1990, S. 85-92

Michels, J. (heute Allmann): *Trübungen transparenter Überzüge und Farbschichten an Staffeleigemälden. Phänomenologie, Terminologie und mögliche Ursachen*, unpublizierte Diplomarbeit an der Schule für Gestaltung, Bern 1995

Middelkoop, N. [Hrsg.], Broos, B., Broer, L., Noble, P., Wadum, J. (Autoren): *Rembrandt under the Scapel. The Anatomie Lesson of Dr. Tulp Dissected* (Begleitband zur Ausstellung 1998–1999) Den Haag, Amsterdam 1998

Mills, J. S., White, R.: *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London u. a. 1987

Montabert, M. P. de: *Traité complet de la Peinture*, 8 Bde. , Paris 1829

Morell, R. S.: *Varnishes and their components*, London 1923

Mulder, G. J.: *De Scheikunde der Droogende Olieën en hare toepassing*, Rotterdam 1865

Murawski, H.: *Geologisches Wörterbuch*, 5. Aufl., Stuttgart 1963; 6.Aufl., Stuttgart 1972

Oberthaler, E., Haag, S., Pénot, S. [Hrsg.]: *Vermeer (1632–1675), Die Kunst der Malerei*, Ausstellung im Kulturhistorischen Museum, Wien 26. 1. - 25.4. 2010

Opeña, M., Jägers, E.: *Effects of Solvents on the Physical Properties of Polymeric Films*, in: Fuster-López et al. [Hrsg.]: *Cleaning 2010. New Insights into the Cleaning of Paintings*, Internationales Kolloquium in Valencia 2013, S. 165-171

Pascale, E. de, Giannini, Chr. (Hrsg.): Giovanni Secco Suardo (1798–1873), Fonti strumenti materiali di Ricerca, Bergamo 1995

Pecht, F.: Die Pinakothek, in: Süddeutsche Zeitung Nr. 415 vom 16.8.1861 – geführt als PECHT 1861(a) –  
Forts, in: Nr. 417 vom 17.8.1861 – geführt als PECHT 1861(b) –  
Nr. 420 vom 19.8.1861 – geführt als PECHT 1861(c) –

Pecht, F.: Das Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren. Unkommentierter vollständiger Abdruck aus den Wiener Recensionen u. s. w. für bildende Kunst aus der Feder Friedrich Pecht's, in: Süddeutsche Zeitung (Abendblatt) Nr. 446 vom 3.9.1863 – geführt als PECHT 1863 (a) –

Pecht, F.: In Sachen des Gemälderestaurationswesens, in: Süddeutsche Zeitung Nr. 496 vom 30.9.1863 – geführt als PECHT 1863 (b) –

Pecht, F.: Beitrag, in: Münchner Neueste Nachrichten, Nr.171, 1863 (zitiert nach KUHN 1864, S.36) – geführt als PECHT 1863 (c) –

Pecht, F.: Mißstände der bayerischen Kunstverwaltung, in: Recensionen und Mittheilungen über bildende Kunst (Wien) 3. Jg. Nr. 9 vom 27.2.1864, S.65-67 – geführt als PECHT 1864 (a) –

Pecht, F.: „Das Pettenkofer'sche Regenerationsverfahren“, in: Beilage zur Allgemeinen Zeitung (Augsburg) Nr. 121 vom 30.4.1864, S. 1962–1963 – geführt als PECHT 1864 (b) –

Pecht, F.: „Die Berliner Museumsverwaltung“, in: Beilage zur Allgemeinen Zeitung, (Augsburg) Nr. 41 vom 10.2.1868, S. 610-612 – geführt als PECHT 1868 (a) –

Pecht, F.: „Moderne Restaurationsmethoden und das Pettenkofer'sche Verfahren“, in: Beilage zur Allgemeinen Zeitung (Augsburg) Nr. 77 vom 17.3.1868, S.1165-1166 – geführt als PECHT 1868 (b) – Forts, in Nr. 78 vom 18.3.1868, S. 1182-1182 – geführt als PECHT 1868 (c) –

Pecht, F., Förster, C.: Über der Verfall der Restauration alter Gemälde und Protest gegen das Pettenkofersche Regenerationsverfahren, in: Süddeutsche Presse Nr. 279 vom 28.11.1869

Pecht, F., Becker, U.: Das Pettenkofersche Regenerationsverfahren, in: Zeitschrift für Bildende Kunst, 5, 1870, S. 273-278

Pecht, F.: Aus meiner Zeit. Lebenserinnerungen. 2 Bde., München 1894

Pereira, J(onathan): The elements of materia medica, 2 Bde., London 1843

Perusini, G. [Hrsg.]: Atti del Convegno Internazionale di Studi "Giuseppe Uberto Valentinis (1819-1901) e il metodo Pettenkofer", Udine Tricesimo 16./17.11.2001. Udine 2002

Pettenkofer, M. von, Gutachten vom 26.6.1863, BayHStA MK 14259, transkribiert in: SCHMITT 1990, S. 63-64 – geführt als PETTENKOFER 1863 (a) –

Pettenkofer, M. von, Mauritii, G. T., Stollnreuther, K.: Die Münchener Pinakothek und ein neues Verfahren zur Herstellung alter Bilder, in: Süddeutsche Zeitung (Frankfurt), Nr. 505 vom 5.10.1863 – geführt als PETTENKOFER 1863 (b) –

Pettenkofer, M. von: Zur Restaurationsfrage der Münchener Pinakothek, in: Beilage zur Allgemeinen Zeitung (Augsburg) Nr. 146 vom 25.5.1864, S. 2373-2374. – geführt als PETTENKOFER 1864 (a) – Forts. in Nr. 147 vom 26.5.1864, S. 2389-2390. – geführt als PETTENKOFER 1864 (b) –

Pettenkofer, M. von: Antwort des Professors Pettenkofers auf das Engert'sche Gutachten, München 5.3.1864, in: Recensionen und Mitteilungen über bildende Kunst, Wien 4.6. 1864, Heft 23, S. 182-184; – geführt als PETTENKOFER 1864 (c) – eingereicht von Pettenkofer, zusammen mit Engerts Kritik, vgl. Abdruck in: FÖRSTER 1870, S. 41-47

Pettenkofer, M. von: Über Ölfarbe und Conservierung der Gemälde-Gallerien durch das Regenerationsverfahren. Braunschweig 1870; vgl. [http://books.google.com/books?id=0Y4DAAAAYAAJ&hl=&source=gbs\\_api](http://books.google.com/books?id=0Y4DAAAAYAAJ&hl=&source=gbs_api); unveränderter Neudruck 1872; 2. Aufl., Braunschweig 1902;

Pettenkofer, M. von: Sitzungsbericht der Deutschen Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren: Vortrag über ein Mittel zur schnellen und sicheren Entfernung alter, verhärteter und verschmutzter Ölfirnisse, mit Demonstrationen', in: TMfM 1888, 5.Jg., Nr. 40, S. 2-7

Phenix, A.: Effects of Organic Solvents on Artist's Oil Paint Films: Swelling, S. 69-76, in: MECKLENBURG et al., Valencia 2013

Pieh, G.: Restaurierung, in: Bilder im Blickpunkt, Der Mann mit dem Goldhelm. Eine Dokumentation der Gemäldegalerie in Zusammenarbeit mit dem Rathgen-Forschungslabor SMPK und dem Hahn-Meitner-Institut Berlin [Hrsg.], Berlin 1986

Pietsch, A.: Lösemittel, Ein Leitfaden für die restauratorische Praxis, erschienen in der VDR - Schriftenreihe zur Restaurierung, Bd. 7, Stuttgart 1998

Pilz, K.: Rembrandt Harmensz van Rijn Selbstbildnis als Zeuxis, Untersuchung zu Originalsubstanz und Erhaltungszustand sowie Entwicklung eines Konservierungs- und Restaurierungskonzeptes, unpublizierte Diplomarbeit Fachhochschule Köln, Fb Kunstwissenschaft, Köln 2006

Pilz, K., Schäfer, I., Saint-George, C. von: Rembrandts Selbstbildnis als Zeuxis, Neues zum Original, zur Erhaltung und zur Frage der Restaurierung, in: ZKK 2011, Jg. 25, Heft 2, S. 285-323

Plenderleight, H. J.: The Conservation of Antiquities and works of Art. Treatment, Repair and Restoration, 2. Aufl., London, New York, Toronto 1971

Pomet, P.: Der aufrichtige Materialist und Specerey - Händler, Weinheim 1987 (Neudruck der Ausgabe Leipzig 1717; Ders.: Histoire générale des drogues, traitant des plantes, des animaux, et des mineraux, Paris 1694 (franz. Original-Ausgabe)

Prange, C. F.: Bouvier's vollständige Anleitung zur Ölmalerei für Künstler und Kunstfreunde, aus dem Französischen übers. v. C. F. Prange, Nebst einem Anhang über die geheimnißvolle Kunst, alte Gemählde zu restaurieren. Halle 1828, 2. Aufl., Halle 1938

Raaf, J. J.: Über das Konservieren [Rentoilieren] von Gemälden, in: Die Kunst, IV, Bd.11, S. 450-455, 1905

Raft, K.: Reforming, eine Methode der Firnisabnahme an Gemälden, in: Maltechnik Restauero, 1971, S. 1-4

Rebber, W.: Einsatz von verschiedenen Lösungsmitteln in Form ihrer Dampfphase zur Regenerierung von Harzüberzügen auf Holzobjekten, unpublizierte Diplomarbeit an der Fachhochschule Köln, 1997 (unpubliziertes Manuskript, Betreuer Prof. Dr. Jägers/ Prof. Dr. Hellwig)

Rebber, W., Lösemittel in der Regenerierung, Eine wissenschaftliche Langzeitstudie zu ihrer Wirkung, in: Restauero 2, 2007, S. 118-129

Rees Jones, S.: Ein technischer Beitrag zum Problem der Firnisabnahme, in: Straub R. E. [Hrsg.]: Über die Erhaltung von Gemälden und Skulpturen. Schweizerisches Institut für Kunstwissenschaft. Zürich u. a. 1963, S. 49-57

Riedel, E.: Anorganische Chemie, 8.Aufl., Berlin/New York 2011

Ruhemann, H.: The cleaning of paintings, problems and potentials. London 1968

Savoy, B.: Patrimoine annexé, Les Biens naturels saisis par la France en Allemagne autour de 1800, (Passagen, Deutsches Forum für Kunstgeschichte, Bd. 5) Paris 2003, 2 Bde.

Schaa, A.: Der Firnis im 19. Jahrhundert. Eine quellenkundliche Recherche maltechnischer Literatur zu Abschlussfirnissen von Harz - /Ölgemälden im deutschsprachigen Raum, unpublizierte Semesterarbeit, Fachbereich Konservierungswissenschaft, Fachhochschule Köln 2004

Schedel, J. C.: allgemeines Waaren-Lexicon für Kaufleute, Fabrikanten und Geschäftsleute überhaupt, 6. Aufl., Bd. 1, Leipzig 1863

Schiessl, U. [Hrsg.]: Christian Philipp Koester: Über Restauration alter Ölgemälde, Hrsg. und mit einer Einleitung versehen von Thomas Rudi. Reihe: *Bücherei des Restaurators*, Bd. 5. Seemann Verlag, Leipzig 2001

Schiessl, U.: „Apape Satanas! Apape Copaiva!“ - Über Materialmoden in der Restaurierungsgeschichte, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jg.1, Heft 1, 1987, S. 165-175

Schiessl, U.: Der Maler und Restaurator Jakob Schlesinger (1792–1855) und seine kleine Abhandlung „Ueber Temperabilder und deren Restauration“, in: Die Kunst und ihre Erhaltung, Festschrift Rolf E. Straub zum 70. Geburtstag, Worms 1990, S. 97-117

Schilling, M. R.: The Glass Transition of Materials Used In Conservation, in: Studies in Conservation, 34, 1989, S.110-116

Schmitt, S.: Das Pettenkofersche Regenerationsverfahren. Eine Studie zur Geschichte einer Methode und ihren Auswirkungen, unpublizierte Diplom - Arbeit am Institut für Technologie der Malerei an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart 1988

Schmitt, S.: Das Pettenkofersche Regenerationsverfahren. Eine Studie zur Geschichte einer Methode und ihren Auswirkungen (Auszüge aus der Diplomarbeit), in: Zeitschrift für

Kunsttechnologie und Konservierung, 1990, Jg. 4, Heft 1, S. 30-76  
– geführt als: SCHMITT 1990 (a) –

Schmitt, S.: Examination of paintings treated by Pettenkofer's process, in: Mills, J. S. und Smith, P. [Hrsg.]: Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the IIC Congress, 3. - 7. 9. 1990 in Brüssel (Belgien), London, S. 81-84  
– geführt als: SCHMITT 1990 (b) –

Schmitt, S.: Ein Forschungsdesiderat. Das Pettenkoferverfahren und seine Auswirkungen, unveröffentlichtes Manuskript zum Vortrag am Stichting Restauratie Atelier Limburg (SRAL) anlässlich des Symposiums: The causes of cracks in paintings and the effect of craquelure upon the perception of the pictorial image 14. - 15. Juni 1996 in Maastricht, NL

Schmitt, S.: The Reprint of Professor Max von Pettenkofer's 1870 publication 'Über Ölfarbe', ICOM Kongressakten Lyon 1999, Vol. I, S.188-193

Schmitt, S.: Progress in research of the Pettenkofer Process. Beitrag auf dem Kongress "Art et Chimie – La couleur", Congressakten Paris 16.-18.-September 1998, in: Goupy, J., Mohen, J. - P. [Hrsg.]: Techne. Sonderdruck der Zeitschrift des Centre national de la recherche scientifique (CNRS) Paris 2000, S. 137-140, Fig. XI

Schmitt, S.: Il Metodo Pettenkofer in Germania e nei Paesi Nordici, Kongressakten Udine 2001, Convegno Internazionale di Studi nell' Università degli Studi di Udine, Facoltà di Lettere e Filosofia, Dipartimento di Storia e Tutela dei Beni Culturali, 16./17. November 2001. Udine 2002, S. 345-359

Schmitt, S.: Effekte des Pettenkofer - Verfahrens, Exposé (Selbstverlag) 2003

Schmitt, S.: Research on the Pettenkofer Method and the historical understanding of paint film swelling and interaction, in: Stoner, J.H. Rushfield, R. [Hrsg.]: Conservation of Easel Paintings, New York 2012, S. 492-496

Schmitt, S., Pettenkofer Process – A Study of the History of Restoration, Experiments on its Effects and Analysis of Pigment Migration in Regenerated Paintings of the 17<sup>th</sup> Century, in: ENCORE (European Network for Conservation – Restoration Education) [Hrsg.], Abstracts from The Ulrich Schiessl PhD Colloquium Dresden 24-25 November 2014, E-newsletter 5/2014, S.18. ([www.encore-edu.org](http://www.encore-edu.org)).

Schnackenburg, B.: Gesamtkatalog Gemäldegalerie Alte Meister, Staatliche Museen. Kassel, Mainz 1996 – geführt als Aus.-Kat. Kassel 1996 –

Schölzel, Chr., Das Wirken Pietro Palmarolis in Dresden, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 1994, 8, Heft 1, S. 1-24

Schölzel, Chr., Gemäldegalerie Dresden: Bewahrung und Restaurierung der Kunstwerke von den Anfängen der Galerie bis 1876, Görlitz, 2012

Schönbein, Chr. F.: Einige Bemerkungen über die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärische Luft und die Rolle, welche es bei langsamen Oxydationen spielen dürfte, 3. R., 65, 1845

Schönemann, A., Frenzel, W., Unger, A., Kenndler, E.: Investigation of the Fatty Acids Composition of New and Aged Tung Oil, in: Studies in Conservation 51, 2, S. 99-110.

Schroeder, D.: Bodenkunde in Stichworten, Unterägeri 1984

Schütz, W.: Sikkative in der Ölmalerei des 19. Jahrhundert, unveröffentlichte Dipl.Arb. an der Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart 1990

Secco-Suardo, G.: Il restauratore dei dipinti, 2 Bde. (= Manuali Hoepli 23). 2. Aufl., Mailand 1894 (1. Aufl., Mailand 1866, nur Bd. 1 erschienen)

Seuffert, K.: Literaturstudie zu Copaivabalsam, Anwendung und Folgen für Maltechnik und Restaurierung, unpublizierte Semesterarbeit an der Fachhochschule Köln, Fb Kunstwissenschaft, WS 1992/93

Seymour, K: Materials y metodos en los tratamientos de refuerzo de pintura sobre lienzo mediante entelados a la gacha: documentacion, function y conservacion. Paste Lining Project: Experimental 2013–2014; Crack Observations SRAL 2014, S. 1-28, published online 2015, (accessed Jan 2015)

Sinapius, D., Thiele, O.W., Über die Methylenblaubindung von Lipiden, (Artikel 13.11.1964 eingereicht), in: Histochemie 4, S. 553-562 (1965)

Skaliks, A.: Blooming. Auswandern von Bindemittelbestandteilen aus ölhaltigen Farbsystemen, unpublizierte Diplom-Arbeit an der Fachhochschule Köln, Fb Kunstwissenschaft, Köln 1999

Sleen, G. van der: Quelques recherches à propos du nettoyage des tableaux de Frans Hals à Haarlem, Haarlem 1921

Stauff, J., Kolloidchemie, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960

Stehr, U.: Die Gutachten von Johann Jacob Schlesinger (1792–1855) über Schriften von Friedrich Lucanus und Friedrich Knirim, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Restaurierung, 2010, Jg. 24, Heft 2, S.337-352

Stehr, U.: Johann Jacob Schlesinger (1792–1855) Künstler – Kopist – Restaurator, in: Jahrbuch der Berliner Museen 2011 (Beiheft)

Stelzig, S.: Schwundphänomene in Malschichtungen und deren plastische Deformierungen – Erscheinungsformen in Gemälden von 1400 bis 1800, (unveröffentlichtes MS) Seminararbeit im Studiengang Restaurierung, Fachbereich II, Hochschule der bildenden Künste Dresden (HBK), Dresden 1997

Stout, G. L.: Trial Description of disrupted laminae, in: Reprints of the American Institute of Conservation, Washington 1977, S. 119-121

Stoye, D.: Paints, Coatings and Solvents, Weinheim 1993

Strathmann, M.: Herstellung und Untersuchung von Hydrogelen als Biofilm-Modelle, Diplomarbeit II, 1999, Gerhard-Mercator-Universität, Gesamthochschule Duisburg, Fb 6 (Chemie/Geografie, Prof. Dr. H.-C. Flemming), [http://biofilmforschung.de/pdfs/diplomathesis\\_ms.pdf](http://biofilmforschung.de/pdfs/diplomathesis_ms.pdf) am 23.6.2011

Sutherland, K. R.: Lösemittelextrakte aus Ölfarbfilmern, Diss. University of Amsterdam 2001, (FOM) [Hrsg.], Amsterdam 2001

Sutherland, K.: Solvent Leaching Effects on Aged Oil Films, S. 45-50, in: MECKLENBURG et al., Valencia 2013

- Sutherland, K, Price, B., Lins, A., Passeri, I.: Extended Abstract – Oxalate-Rich Surface Layers on Paintings: Implications for Interpretation and Cleaning, S. 85-88, in: MECKLENBURG et al. Valencia 2013.
- Tieke, B.: Makromolekulare Chemie – eine Einführung, Weinheim 2014
- Timm, I.: Ein Vorschlag des Apothekers Lucanus an die Berliner Akademie der Künste zur Einführung von Kopaiva - Balsam als Malmittel und das Gutachten des Malers Wach. Ein Beitrag zur Maltechnik des 19. Jahrhunderts, in: Beiträge zur Erhaltung von Kunstwerken 2, Berlin Ost 1984, S. 75-84
- Tschirch, A.: Handbuch der Pharmakognosie, 3 Bde., Leipzig 1909–1925
- Ure, A.: Recent Improvements in Arts, Manufactures, and Mines: Being a Supplement to his Dictionary, London 1844
- Valentinis, G. U.: La rigenerazione dei dipinti per Pettenkofer. Memoria [Lesung an der Akademie Udine in der Sitzung 5.5.1872], in: Akten der Akademie (atti dell'Accademia), Serie II, Nr. II, 1868 - 1872
- Valentinis, G. U.: Il restauro e la rigenerazione dei dipinti ad olio di Massimiliano de Pettenkofer, Udine 1874
- Valentinis, G. U.: La rigenerazione e le regie pinacoteche, Udine 1875
- Valentinis, G. U.: La rigenerazione dei dipinti per Pettenkofer: Memoria, Udine 1873
- Valentinis, G. U.: La rigenerazione e le regie pinacoteche, in: Il Diritto 15. 9. 1873 (Vorabdruck?)
- Valentinis, G. U.: La riparazione ai dipinti secondo il metodo Pettenkofer, Udine 1891
- Valentinis, G. U.: Il governo razionale delle Pinacoteche, desunto dalle teorie e pratiche di Massimiliano de Pettenkofer, Udine 1892
- Vibert, J. G.: La Science de la peinture, 6. Aufl., Paris 1891; Previati, G. (Übersetzung und Vorwort): La Sienza della Pittura, Mailand/ Buenos Aires 1886; Turin 1892
- Vries, A. B. de, Toth-Ubbens, M., Froentjes, W.: Rembrandt in the Mauritshuis, an interdisciplinary study, Alphen am Rhein 1978
- Waagen, G. F., Der bedauerliche Zustand der Münchner Pinakothek, in: Wiener Recensionen Nr.12, 1865
- Waals, D. van der: Over de Continuïteit van den Gas – en Vloeïstoftoestand (Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands), Universität Leiden, 1873
- Weber, K. H.: Die Sixtinische Madonna, in: Maltechnik Restauro, Jg. 90, Heft 4, 1984, S. 9-28
- Weerdt, J. van der: Imaging of FT-IR of Paintings, in: Applied Spectroscopy, Bd. 56, Nr. 3, march 2002, S. 275-283 – geführt als WEERDT 2002 (a) –
- Weerdt, J. van der: Microspectroscopic Analysis of Traditional Oil Paint, Dissertation an der Universität Amsterdam, (FOM) [Hrsg.], Amsterdam 2002 – geführt als WEERDT 2002 (b) –

Weidner, T., Eichner, U., Heck, G., Unger, A.: Die "Harzlösung Sommerfeld" ein Berliner Holzfestigungsmittel der dreißiger Jahre, in: *Restauro* 105, 1999, S. 453-459

Welsch, Fr.: Vollständige Anweisung zur Restauration der Gemälde in Oel-, Wachs-, Tempera-, Wasser-, Miniatur- und Pastellfarben, Quedlinburg u. a. 1834

Werf, I. D. van der, Schmitt, S., Berg, K. van der, Boon, J. J.: Molecular characterization of copaibabalsam as used in painting techniques and restoration procedures, in: *Studies in Conservation*, 2000, 45, S. 1-18

Wiesner, J. von: Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. Versuch einer technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches. Leipzig 1873, 2 Bde., 2.Aufl., 1900

Wiesner, J.: Einleitung in die technische Mikroskopie nebst mikroskopisch-technischen Untersuchungen, Wien 1867

Wülfert, St.: Der Blick in Bild. Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten 1999 (Bd. 4 in der Reihe Bücherei des Restaurators)

Zumbühl, St. et al: Rissig und blind werden in relativ kurzer Zeit alle Harzessenzfirnisse: Untersuchungen zur oxidativen Degradation von Dammar- und Mastixfilmen, in: *ZKK* 1998, Jg.12, Heft 2, S. 205-219

Zumbühl, St., Hons, S., Stockhausen, J. v.: Migrationsprozesse freier Fettsäuren in Malmittelfilmen - I. Induzierte Migration durch Wasserstoffpermeation, II. Thermodynamische Diffusion durch heterogene Dichtefluktuatation, in: *ZKK* 18, Heft 1, 2004, S. 61-70

Zumbühl, St.: Illusion mit System, das Lösemitteldreieck in der Praxis, Aspekte zur Charakterisierung der Wirkung von binären Lösemittelmischungen, in: *ZKK* 2005, Jg. 19, Heft 2, S. 253-263

Zumbühl, St.: Einfluss der Oxidationsprodukte auf das mechanische Filmverhalten von Naturharzfirnissen I, in: *ZKK* 2010, Jg. 24, Heft 1, S. 76-87

Zumbühl, St., Scherrer, N., Ferreira, E., Hons, S., Müller, M., Kühnen, R., Navi, P.: Accelerated ageing of drying oil paint, an FTIR study on the chemical alteration; problems of accelerated ageing under variable conditions of light, temperature and relative humidity, in: *ZKK* 2011, Jg. 25, Heft 2, S. 339-351

Zumbühl, St.: Lösungsmittlempfindlichkeit von modernen Farbsystemen  
Parametrisierung der Lösemittelsensitivität von Öl-, Alkyd- und Acryl-Künstlerfarben,  
Promotionsschrift (Staatlichen Akademie der Künste) [Hrsg.], Stuttgart 2011

Zumbühl, St., Ferreira, E.S.B., Scherrer, N.C., Schaible, V.: The Nonideal Action of Binary Solvent Mixtures on Oil and Alkyd Paint: Influence of Selective Solvation and Cavitation Energy, 97-107, in: *MECKLENBURG et al. Valencia* 2013

**Arzneibücher, Handbücher, Taxen, pharmazeutische Wörterbücher und Lexika**

Pharmacopoea für das Königreich Württemberg, Neue Bearbeitung 1847 (Nachdruck Hrsg. Dt. Apotheker Verlag) Stuttgart 1989.

Nebel, D.: „Disputatio de Balsamo Copayba, Heidelberg 1710 (Original an der Universitätsbibliothek Heidelberg)

Brockhaus Konversationslexikon, Leipzig, Berlin und Wien, 14. Aufl., 1894 - 1896

Brockhaus' Kleines Konversations-Lexikon, 5. Aufl., Bd. 2., Leipzig 1911

Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis für Apotheker, Ärzte, Drogisten und Medizinalbeamte (vollständig neu bearbeitet und hrsg. von Fischer, B. in Breslau und C. Hartwich, C. in Zürich) 1938, Bd.1, 2. berichtiger Neudruck

Kerkhoff, P. von der, Haagen, H.: Lackschadenkatalog, Würzburg 1995; (Sonderdruck: Fehlstellenkatalog - Hrsg. HERBERTS Automotive Systems GmbH Wuppertal (ehemaliges Subunternehmen der Hoechst Gruppe), 2. Auflage Wuppertal 1996; (Aufnahmen von Thomas Hasse, Peter von den Kerkhoff und Petra Matzner)

Lide, David R. [Hrsg.]: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90. Aufl. (Internet-Version: 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, *Dipole Moments*, S.9-58.

Meyers Konversationslexikon, [sogenannte Nullte Aufl.] 1840–1852 mit Zusatz 1856, Meyer jun. H.J. [Hrsg.]: 1. Aufl., 1857–1860 /1861; 2. Aufl., Meyers Neues Konversationslexikon 1861–1867 / 1865; 4. gänzlich umgearbeitete Aufl., Leipzig 1885–1890 16 Bde./ 1882 Bde. 17-19 [vgl. <http://www.retrobibliothek.de>]; 5. gänzlich neu bearbeitete Aufl., 1893–1897 15 Bde./ 1901 Bde. 18-21; Meyers Enzyklopädisches Lexikon, 9. Aufl., Mannheim, Wien, Zürich 1971–1979/1985;

<https://www.msmanuals.com/de-de/profi/erkrankungen-der-haut/untersuchung-des-dermatologischen-patienten/beschreibung-von-haut/Läsionen> abgerufen 5.8.2015

Murawski, H., Meyer, W.: Geologisches Wörterbuch, 11. Aufl., München 2004

Noback, C. und Noback, F. [Hrsg.]: Allgemeine Enzyklopädie für Kaufleute, Fabrikanten und Gewerbetreibende: oder Vollständiges Wörterbuch über das Gesamtgebiet des Handels u. d. Industrie, Leipzig 1859

Römpp, H.: Chemie-Lexikon, 6. Aufl., Stuttgart 1966

Smallwood, I. M.: Handbook of organic solvent properties, London 1996.

Ure, A.: Recent Improvements in Arts, Manufactures, and Mines: Being a Supplement to His Dictionary, London 1844

Wildhagen, K., Héraucourt, W. [Hrsg.]: Englisch-Deutsches Wörterbuch, London/Wiesbaden 1967

**Archivalien:**

BSGS, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Personalakten und Inventarbände

BSB, Bayerische Staatsbibliothek, Handschriftenabteilung, Pettenkoferiana I und II

GHA, Geheimes Hauptarchiv München, Akten des Ministeriums für Inneres, Kirchen - und Schulangelegenheiten, verschiedene Signaturen

MK3/14132 1868 II. Kunstsammlungen (enthält Beträge über jährliche Zahlungen an Günther (ca.1000) , Ignatz Frey (ca. 900) und die „Zahlungen für die Erwerbung des Dr. v. Pettenkoferschen Gemälde Regenerationsverfahrens (ca. 2500 per anno) den in Schleißheim tätigen Zwengauer (ca.800); 1870 war in Schleißheim auch Conservator Freiherr Heinrich von Pechmann tätig (800)

MK3/14170 Kgl. Akademie der bildenden Künste in München, Vorträge über die Erhaltung in Reinigung von Gemälden)

MK3/14259 Die Restauration und Konservierung der Gemälde und die Einrichtung einer Restauratorenschule Bd.1, 1833–1864

MK3/14260 ditto, Bd.2, 1865–1920

MK3/14311 Zentral Gemälde Galerie in München, Bd. 6, 1835–1861

MK3/14312 Zentral Gemälde Galerie in München, Bd. 7, 1862–1874

MK3/14313 Zentral Gemälde Galerie in München, Bd. 8, 1875–1912

MK3/14369 Gemäldegalerie Alte Pinakothek Neubau Bd. 3, 1859–1867

MK3/14369 Gemäldegalerie Alte Pinakothek Neubau Bd. 4, 1868–1880

MK3/14460 Zentral-Gemälde-Galerie Kupferstichkabinett, Pettenkofer-Verfahren, Zustand der Alten Pinakothek, Stellungnahme Direktor Foltz zum Pettenkoferverfahren 1869 - 1879

SMPK, ZA, Stiftung Museen Preußischer Kulturbesitz, Zentralarchiv, verschiedene Signaturen: I/ KFM 38, act 833 de 65 (1865)

## 7.1 Daten zur Restauriergeschichte

### 7.1.1 Katalog der untersuchten Gemälde

Vorbemerkungen zum Katalog	S. 1
Übersicht mit vollständigem Titel, in Gruppen nach Besitz, Seitenverzeichnis (Tabelle)	S. 2 S. 3
Gemälde in alphabetischer Folge, mit Angaben zu Bildträgern und positivem Copaivanachweis (Tabelle)	S. 4
Katalog	S. 5-45

#### Vorbemerkungen zum Katalog

Die Abfolge der Gemälde in diesem Katalog der untersuchten Gemälde ist in Gruppen geordnet nach Orten.

Innerhalb einer Sammlung folgen die Gemälde alphabetisch nach Maler, Werke eines Malers aufsteigend nach Inventar-Nummer. Die Vergleichsbilder folgten alphabetisch nach den Städten bzw. den Besitzern.

Zur Orientierung gibt es vorweg zwei Listen, eine in der vorgenannten Abfolge mit Seitenverzeichnis und eine in alphabetischer Abfolge nach Malern mit Bildträgern. In den Listen wurden zwei Gemälde blau gedruckt, da sie außerhalb des 17. Jhs. datieren.

In Anhang 7.1.2 finden sich weitere Listen, in denen Gemälde nach systematischen Gesichtspunkten geordnet zusammengestellt sind, dort finden sich auch jene Phänomene, die zur Vermeidung von Wiederholungen nicht im Schadenskatalog aufgenommen worden sind.

Die Schreibweise der Maler, die Titel und Nummern der Gemälde änderten sich im Lauf der Zeit mehrfach, soweit möglich sind die Konkordanzen in Zusammenarbeit mit den Wissenschaftlern in den jeweiligen Häusern geklärt worden. Im Katalog werden die Titel, Inventar-Nummern und Maße – soweit vorhanden – nach den verwendeten Bestandskatalogen der jeweiligen Sammlung vollständig angegeben, entsprechende Kurzbelege folgen jeweils bei der Nennung.

In den Kopfdaten sind Maler und Titel vollständig angegeben, inklusive früherer, hier relevanter Zuschreibungen und Bezeichnungen. Bei der Nennung von Gemälden in Text und Anhang, also auch im Katalog, werden durchgängig die Titel zur Vereinfachung als Kurzform verwendet: das ausgewählte *Schlagwort* wird kursiv gedruckt, Maler werden ohne Vornamen und Präfix in Kapitälchen angegeben. Das Layout dieses Katalogs zwingt dazu, Literaturverweise in knapper Form im Text darzustellen (AUTOR, Jahr, Seite), gegebenenfalls als Fußnote ohne hochgestellte Ziffer in Klammern.

Vielfach werden Abkürzungen benutzt. Alle Abkürzungen wurden, wie üblich, am Ende der allgemeinen Einleitung erläutert, zur Erleichterung werden sie als Legende unter den ersten zwei Listen wiederholt.

Abkürzungen der Museen entsprechender Kodierung der Gemälde/ Proben aus der Arbeitsphase:

Bayerische Staatsgemäledammlungen München, BSGS	– AP (Alte Pinakothek)
Herzog-Anton-Ullrich-Museum Braunschweig, HAU	– HAU
Museen des Landes Hessen Kassel, MLH	– WH (Schloss Wilhelmshöhe)
Stiftung Sammlung Preußischer Kulturbesitz Berlin, SMPK	– GG (Gemäldegalerie)
Wallraff-Richartz-Museum Köln, WRM	– WRM
Mauritzhaus Den Haag, MH	– MH
Köln Fachhochschule (heute TH), FH	– FH
Köln Privatbesitz, KP	– KP

Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung, die im Schadenskatalog relevant sind, werden in diesem Katalog – jeweils als letzter Eintrag – als Tabelle zusammengefasst, Zellen mit positiven Nachweisen von Copaiva-Bestandteilen werden grau schattiert. Belege zu den Analysen finden sich in Anhang 7.3. In der ersten Spalte steht die Signatur aus dem Schadenskatalog. In der zweiten Spalte folgen die Koordinaten der beobachteten Positionen in cm, die wichtigsten Positionen sind zusätzlich in der Abbildung kartiert. Die dritte Spalte führt die Phänomene an, entnommene Proben werden mit der Kodierung genannt, die sich aus „Inventarnummer. laufende Nummer“ zusammensetzt. Zu Querschliften präparierte Proben tragen die Präfix QS.

In den Abbildungen im Kopfteil finden sich folgende Kartierungen der Entnahmestellen:

- rote Punkte kennzeichnen Proben, die chemisch analysiert worden sind,
- graue Kreise kennzeichnen Proben, die zu Querschliften verarbeitet wurden,
- gestrichelte kennzeichnen Bereiche, die auf der Rückseite beprobt worden sind,
- Vierecke kennzeichnen größere Entnahmebereiche.

### Übersicht über die im 29 Katalog aufgeführten Gemälde, mit vollständigem Titel (1)

#### Sieben Gemälde aus der Bayerischen Staatsgemäldesammlung BSGS (AP= Alte Pinakothek)

ADAM (19.Jh.), *Bildnis des Feldmarschalls Radetzky zu Pferde*, [nicht im Schadenskatalog], Inv.-Nr. WAF11 (AP)  
 BORCH, *Der verweigerte Brief, sog. Trompeter*, Inv.-Nr. 206 (AP)  
 NECKER, *Blumenstück* [ehem.: *Verschiedene Blumen in einem Glase*], Inv.-Nr. 1557 (AP)  
 SCHLICHTEN, *Eine Lautenspielerin*, Inv.-Nr. 2160 (AP)  
 TENIERS (Kopie) [Holländer], *Landschaft mit Staffage* [ehem.: *Drei Bauern in einer...*], Inv.-Nr. 1211 (AP)  
 WOUWERMAN, *Vor dem Austritt zur Falkenjagd* [Schimmelknecht], Inv.-Nr. 1034 (AP)  
 WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035, Inv.-Nr. 1035 (AP)

#### Elf Gemälde aus der Stiftung Museen Preußischer Kultur SMPK (GG = Gemäldegalerie)

DYCK Nachfolger, *Mann in Rüstung*, Inv.-Nr. B18 (GG)  
 KONINGH, *Geistlicher in Studierzimmer (1861: F. BOL, Der Schreiber)*, Inv.-Nr. 819 (GG)  
 MAZZOLINO (16.Jh.), *Der zwölfjährige Christus im Tempel*, Inv.-Nr. 273 (GG)  
 OSTADE, *Bauerngesellschaft im Wirtshaus* [ehem. *Bauerngesellschaft*], Inv.-Nr. 855 (GG)  
 PIJNACKER, *Wasserfall mit gebirgiger Landschaft* [ehem.: *Landschaft mit...*], Inv.-Nr. 897 (GG)  
 REMBRANDT Schule, *Saskia v. Uylenburgh*, Inv.-Nr. 812 (GG)  
 REMBRANDT, *Jacob ringt mit dem Engel* [nicht im Schadenskatalog], Inv.-Nr. 828 (GG)  
 REMBRANDT Schule, *Frau an geöffneter Obertüre , sog. Hendrikje Stoffels*, Inv.-Nr. 828B (GG)  
 REMBRANDT, *Joseph und Potiphars Frau*, Inv.-Nr. 828H (GG)  
 ROGHMAN, *Gebirgslandschaft*, Inv.-Nr. 807A (GG)  
 VRIES, *Bildnis eines Mannes mit rotem Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG)

#### Sechs Gemälde aus den Museen des Landes Hessen MLH (WH = Wilhelmshöhe)

BOL, *Dame mit Nelke, sog. Böhmisches Prinzessin*, Inv.-Nr. 238 (WH)  
 PIJNACKER, *Angelnder Hirte*, Inv.-Nr. 340 (WH)  
 REMBRANDT, *Bildnis eines Federschneidenden Mannes* [nicht im Schadenskatalog], Inv.-Nr. 234 (WH)  
 REMBRANDT, *Saskia van Uylenburgh im Profil, in reichem Kostüm* [ehem. REMBRANDT zug.], Inv.-Nr. 236(WH)  
 REMBRANDT, *Bildnis eines Stehenden Herrn in ganzer Figur* [nicht im Schadenskatalog], Inv.-Nr. 239 (WH)  
 ROGHMAN, *Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen*, Inv.-Nr. 228 (WH)

#### Fünf Gemälde zum Vergleich aus verschiedenem Besitz

PIJNACKER, *Landschaft mit Torbogen*, Inv.-Nr. 787 (HAU)  
 N. N., *Porträt eines alten schreibenden Mannes*, Inv.-Nr. GS009 (FH)  
 REMBRANDT, *Anatomiestunde des Dr. Tulp*, Inv.-Nr. 146 (MH)  
 REMBRANDT, *Selbstbildnis als Zeuxis*, Inv.-Nr. 2516 (WRM)  
 SNYDERS, *Küchenstillleben*, oh. Nr. (KP)

Zu der Holztafel, WEDIG, *Porträt des Bürgermeisters Lyskirchen*, Inv.-Nr. 1940-129 (KSM), gibt es keine Berichte über frühere Regenerierungen, es ist mit nur einer Detailaufnahme in Schadenskatalog vertreten und ist nicht in diesem Katalog enthalten.

(1) Die Kürzel für die Sammlungen in Klammern werden in der Dissertation verwendet.

Tabelle 7.1.1a Seitenverzeichnis der im 29 Katalog aufgeführten Gemälde,				
Besitz	Künstler	Titel (Schlagwort) – Schlagwort aus dem Titel:	Inv.-Nummer	Seite
AP	ADAM (19.Jh.)	<i>Radetzky</i> [nicht im Schadenskatalog]	WAF11	5
AP	BORCH	<i>Brief</i>	206	6
AP	NECKER	<i>Blumen</i>	1557	7
AP	SCHLICHTEN	<i>Lautenspielerin</i>	2160	8
AP	HOLLÄNDER, heute: TENIERS (Kopie)	<i>Landschaft</i>	1211	9
AP	WOUWERMAN	<i>Schimmel</i>	1034	10-11
AP	WOUWERMAN	<i>Pferdestall</i>	1035	12
GG	DYCK Nachfolger	<i>Rüstung</i>	B18	13
GG	KONINGH	<i>Geistlicher</i>	819	14
GG	MAZZOLINO (16.Jh.)	<i>Christus</i>	273	15
GG	OSTADE	<i>Wirtshaus</i>	855B	16
GG	PIJNACKER	<i>Wasserfall</i>	897	17
GG	REMBRANDT Schule	<i>Saskia (GG)</i>	812	18
GG	REMBRANDT	<i>Jacob</i> [nicht im Schadenskatalog]	828	19
GG	REMBRANDT Schule	<i>Hendrikje</i>	828B	20-21
GG	REMBRANDT	<i>Joseph</i>	828H	22
GG	ROGHMAN	<i>Gebirge</i>	807A	23
GG	VRIES	<i>Samtbarett</i>	803	24
WH	BOL	<i>Prinzessin</i>	238	25
WH	PIJNACKER	<i>Angelnder</i>	340	29
WH	REMBRANDT	<i>Federschneider</i> [nicht im Schadenskatalog]	234	31
WH	REMBRANDT	<i>Saskia (WH)</i>	236	32
WH	REMBRANDT	<i>Stehender</i> [nicht im Schadenskatalog]	239	33
WH	ROGHMAN	<i>Ziegen</i>	228	34-35
HAU	PIJNACKER	<i>Torbogen</i>	787	36
FH	NN	<i>Schreibender</i>	GS009	37
KP	SNYDERS	<i>Küche</i>	ohne	38
MH	REMBRANDT	<i>Dr. Tulp</i>	146	39-40
WRM	REMBRANDT	<i>Zeuxis</i>	2526	41-45

## Legende:

- AP = Alte Pinakothek (BSGS), München;  
 GG = Gemäldegalerie Berlin (SMPK);  
 HAU = Herzog-Anton-Ullrich-Museum Braunschweig;  
 KP = Köln Privatbesitz;  
 FH = Fachhochschule Köln (heute TH);  
 MH = Mauritshaus Den Haag;  
 WH = Schloss Wilhelmshöhe, Sammlung alter Meister Kassel (MLH);  
 WRM = Wallraff-Richartz-Museum Köln;  
 blau = nicht 17.Jh.

Tabelle 7.1.1b 29 im Katalog aufgeführte Gemälde, in alphabetischer Folge der Maler, mit Angaben zu den Bildträgern				
Museum	Bildträger (Zusatzinfo)	Künstler	Schlagwort aus Titel	Inv.-Nummer
AP	Lwd	ADAM (19.Jh.)	<i>Radetzky</i>	WAF11
WH	Holz	BOL	<i>Prinzessin</i>	238
AP	Holz	BORCH	<i>Brief</i>	206
GG	Lwd d	DYCK Nachfolger	<i>Rüstung</i>	B18
GG	Lwd	KONINGH	<i>Geistlicher</i>	819
GG	Holz	MAZZOLINO (16.Jh.)	<i>Christus</i>	273
AP	(Holz)	NECKER	<i>Blumen</i>	1557
KFH	(1)	NN	<i>Schreibender</i>	GS009
GG	(1) Holz	OSTADE	<i>Wirtshaus</i>	855B
WH	Lwd	PIJNACKER	<i>Angelnder</i>	340
HAU	Lwd	PIJNACKER	<i>Torbogen</i>	787
GG	Lwd	PIJNACKER	<i>Wasserfall</i>	897
WH	Lwd	REMBRANDT	<i>Federschneider</i>	234
WH	Holz	REMBRANDT	<i>Saskia (WH)</i>	236
WH	(2)	REMBRANDT	<i>Stehender</i>	239
GG	Holz *	REMBRANDT Schule	<i>Saskia (GG)</i>	812
GG	Lwd dK	REMBRANDT Schule	<i>Hendrikje</i>	828B
GG	Lwd	REMBRANDT	<i>Joseph</i>	828H
GG	Lwd	REMBRANDT	<i>Jacob</i>	828
WRM	(1) Lwd dK	REMBRANDT	<i>Zeuxis</i>	WRM 2526
DH	(1) Lwd dW	REMBRANDT	<i>Dr. Tulp</i>	146
WH	Lwd dK	ROGHMAN	<i>Ziegen</i>	228
GG	Lwd	ROGHMAN	<i>Gebirge</i>	807A
AP	Fe	SCHLICHTEN	<i>Lautenspielerin</i>	2160
KP	(1) Lwd dK	SNYDERS	<i>Küchenstillleben</i>	ohne
AP	Holz	TENIERS (Kopie)	<i>Landschaft</i>	1211
GG	Holz	VRIES	<i>Samtbarett</i>	803
AP	Holz	WOUWERMAN	<i>Schimmel</i>	1034
AP	Holz	WOUWERMAN	<i>Pferdestall</i>	1035

## Legende:

AP = Alte Pinakothek, München (BSGS);

HAU = Herzog-Anton-Ullrichmuseum, Braunschweig;

FH = Fachhochschule Köln (heute TH);

WH = Schloss Wilhelmshöhe, Sammlung alter Meister (MLH);

GG = Gemäldegalerie, Berlin (SMPK);

KP = Köln, Privatbesitz;

MH = Mauritshaus, Den Haag;

WRM = Wallraff-Richartz-Museum, Köln;

(1) keine eigene Recherche; (2) nicht im Schadenskatatlog;

Lwd = Gewebe (Leinen?); d = doubliert;

Holz bzw. (Eiche) Holz\* = Mahagoni

dK = doubliert mit Kleister;

(H) = Lwd kaschirt auf Holz

dW = doubliert mit Wachs-Harz;

Cu = Kupfer; Fe = Eisen;

## Katalog der einzelnen Gemälde

Die Gemälde sind nach Städten gruppiert, innerhalb dieser Gruppen in alphabetischer Folge

### AP München, Bayerische Staatsgemäldesammlung

Maler	ADAM, Albrecht	
Titel	Bildnis des Feldmarschalls Radetzky zu Pferde, 1848	
Datierung	19. Jh.	
Inventarnummer	WAF 11	
Museum	BSGB, Neue Pinakothek (AP)	
aktueller Standort	Depot	
Größe	61,5 x 78,6 cm	
Bildträger	Lwd	
Provenienz	1854 durch König Ludwig I. vom Künstler erworben	
Zusätzliche Informationen	Lebensdaten (1786-1862) Kopfdaten aus: <a href="http://www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/QtX2y6gE4X">www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/QtX2y6gE4X</a>	
Gesamtaufnahme	Reproduktion des SW-Abzugs [BSGB]	

Recherche SCHMITT 1988	Kodierung: AP ADAM WAF11 – Schlagwort aus dem Titel: Radetzky Information/Quellen: 1864, Juli (Pettenkoferiana I.5.14), Beilage zum Bericht über den Erhaltungszustand der Gemälde in der Neuen Pinakothek am 20.7.1864 erwähnt „verschimmelten Himmel“; zählt nicht zu den 38 damals behandelten Gemälden. Die Beilage erwähnt annähernd 140 Gemälde, 2 Monate darauf wurde über die Behandlung von 141 Gemälden (des 19. Jh.s) ein Vertrag geschlossen, mit der Auflage, die Regeneration und Restaurierung 1865 abgeschlossen zu haben. 1870 PETTENKOFER 1870, S. 47; Pettenkofer stellte die Frage nach der Beschaffenheit des verwendeten Materials und weist auf die hartnäckige Wiederkehr der Trübung hin, die jährlich behandelt werden musste. Schließlich wurde es beidseitig mit <b>Copaivabalsam</b> behandelt [imprägniert]. 1905 Inventar 1930 Restaurierungsakte: „gereinigt und regeneriert von Müller“; Demnach war die Aufhellung – möglicherweise Entfärbung von Knochenschwarz – mit den bisherigen Maßnahmen nicht behoben;
Konservierung	Zustand (1988 Schmitt): Die kühle Farbigkeit und verschiedentlich erodierte Stellen belegen eine (teilweise) Abnahme älterer Firnislage(n), wahrscheinlich 1930. Auffällig ist der Abrieb im Gesicht und der umgebenden Partie sowie an mehreren speziellen Farbtönen (lasierende Farbtöne schwarz, dunkelbraun, rot); Im Gesicht fehlt die Feinmodellierung, im umgebenden Wolkenhintergrund und am Hut sind die gestuften Höhungen der Grundierung freigelegt; Zwischenzeitlich wurde (mindestens) einen Firnisabtrag aufgetragen, der heute merklich gegilbt ist. In der gesamten Fläche des Himmels liegt eine diffuse Verdunkelung vor, die das feine Sprungnetz säumt und so optisch verbreitert. Am linken Bildrand ist diese Verfärbung flächig verdichtet, innerhalb des 4 cm breiten Streifens Ton-in-Ton dunkler;
Mikroskopische Untersuchung	(1988 Schmitt) mit geringer Vergrößerung (15x): Verfleckungen entlang dem Sprungrändern (in Himmel) und Cirrus in orangerot (Satteldecke); [SCHMITT 1990 (a)] 1999 Schmitt Probenentnahme (s. u.); Verfleckung augenscheinlich unverändert; UV- Fluoreszenz zeigt im Himmel und am Boden großflächige Bereiche deutlich abgegrenzt; an der linken Seite deutlich andersartige Verfleckung bedingt durch Nähe/ Kontakt zum Keilrahmen, dort in der Mitte des 4 cm breiten Streifens auch Erosionen;
Entnahme	1999 Jan Schmidt, BSGS: Probenentnahme: Acetonauszug in Wattebausch von der Rückseite; (Fläche ca. 2 x 12 cm, 30-41 cm v. li., 6-7 cm v. ob. - - -); Annebeth Kerkhoff (AK 2000) Ergebnis: <b>Copaiva- Marker positiv: L1, L5, L8;</b> zusätzlich relativ hoher Gehalt an Ölen (Gehalt an Öl- Fettsäuren in Firnisprobe)

Signatur	ohne, da keine Abbildung im Schadenskatalog
Phänomene	Lokalisierung/ Beschreibung
Erosionen	im Gesicht und der umgebenden Partie sowie an mehreren speziellen Farbtönen (lasierende Farbtöne schwarz, dunkelbraun, rot)
dunkle Säume an Sprungkanten	im Hintergrund, besonders entlang der linken Keilrahmenleiste, wahrscheinlich durchgedrungen nach rückwärtiger Imprägnierung mit Copaivabalsam
Cirrus	In der roten Satteldecke am Sattelknauf

Maler	BORCH, Gerard ter d. J.	
Titel	Der verweigerte Brief, sog. <i>Trompeter</i>	
Datierung	um 1655/58 (signiert: G T Borch)	
Inventarnummer	206	
Museum	BSGB, Alte Pinakothek München (AP)	
aktueller Standort	Galerie, AP OG Kabinett 19	
Größe	46 x 46,5 cm	
Bildträger	Holz (Eiche)	
Provenienz	Aus der Kurfürstlichen Galerie München	
Zusätzliche Informationen	Lebensdaten (1617-1681) Kopfdaten aus: <a href="http://www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/QKGB3bE4Bb">www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/QKGB3bE4Bb</a>	
Gesamtaufnahme	Reproduktion des SW-Abzugs [BSGS]	

Recherche SCHMITT 1988	<p>Kodierung: AP BORCH 206– Schlagwort aus dem Titel: Brief</p> <p>Information/Quellen:</p> <p>1863, Mai sah Pettenkofer das Gemälde zum ersten Mal (laut Kommentar Gündter 20.12.1864, Pettenkoferiana I.5.18); 1863 Inventar „von Pettenkofer regeneriert“; 1863, Juni Gutachten Pettenkofer 27.6.1863, zusätzlich zu Bedampfung Dammar aufgetragen;(siehe SCHMITT 1990, Anhang); 1863, Sept. siehe PECHT 1864 (Beilage 121 zur AZ); 1864, Feb. vgl. KUHN 1864, S. 24;</p> <p>1864, Mai siehe PETTENKOFER 1864 (Beilage 146 und Beilage 147 zur AZ), schließlich wiederholt Bedampfung und Copaivabalsam angewendet, wobei Trübungen verbleiben; 1865 ohne Übermalung als regeneriert ausgestellt; vgl. PETTENKOFER 1870, S. 54;</p> <p>Wolters erkannte 1955 deformierte Retuschen im Bereich des Bettbaldachins und vermutete weitere Schäden aufgrund des Pettenkofer- Verfahrens; nach mündlicher Mitteilung von Lohe senior an die Verfasserin sind wiederkehrende Trübungen mit Hilfe von Frottagen mit einem Ledertuch nahezu jährlich nötig gewesen; Pettenkofers Regenerierung 1863 im Juni war eine partielle Bedampfung mit Weingeist bei Zimmertemperatur; die ganzflächige Bedampfung folgte nach erworbener Erfahrung im September desselben Jahres, erreichte aber nur eine allgemeine Klärung. Die verbliebene Trübung im Bettvorhang (wahrscheinlich eine Entfärbung) hoffte man mit einem zusätzlichen Überzug von Dammarharzlösung beseitigen zu können; trotz wiederholter Behandlung mit Weingeistdampf und Copaivabalsam erreichte Frey keine vollständige Transparenz, weshalb das Gemälde schließlich nach Entschied des neuen Direktors Dr. Foltz am Januar 1865 ohne Retusche und Übermalung ausgestellt wurde;</p>
Konservierung	Zustand (Schmitt 1988): Baldachin und gelbe Jacke des Boten weisen Deformationen der Farblagen aus, in den dunklen Partien und im Gesicht der Dame wie in vielen weiteren Bereichen äußerst kleinteilige Unschärfen;
Mikroskopische Untersuchung	Schmitt 1988 und 1999: Beobachtung von Phänomenen Tabelle 7.1.2.1. Entfärbung, augenscheinlich verblasstes Inkarnat;
Analyse	Firnisschabprobe entnommen Jan Schmidt 1999; AK 2000: Ergebnis: in einer der Proben Copaiva- Marker vorhanden;

Signatur	Pos.	↑ cm	→ cm	Phänomen	Bemerkung
5.1.1.1	23	↑ 14	→ 11,4	Effusion, grau	Hosenbein des Boten
5.1.1.2	1	↑ 9,9	→ 17,4	Effusion, grau	Rand der Stiefelstulpe der Boten
	21	↑ 25,4	→ 21,6	Effusion, gelb	Ärmelaufschlag/Hemd/Handgelenk des Boten
5.1.5.1	17	↓ 20,3	← 20	Undulation, hautfarben horizontal (Hinweis auf gekippten Pinselduktus an Sprungkante)	Filmunterbrechung im Inkarnat unduliert, zusätzlich Effusion einer (Komponente von) Grundierung in Firnis
5.1.5.1	18	↓ 18,4	← 18,5	Undulation der Sprünge in dunkler Farbe mit Trübung/ Aufhellung, punktiert (retuschiert?)	Bettvorhang links neben Haube, vgl. Trübung im Baldachin, blau
5.3.3.3	6	↑ 0,4	→ 0	Verlust Firnisschichtung, Fremdkörper (?) QS 206.4	Brodeltopf und chaotisch verteilte Partikel im Firnis;
Entnahme	5	↑ 0	→ 0,5	Schabprobe 206.1;	Bereich Fußboden, Ecke links unten; dunkelbraune Substanz im Firnis eingebettet
				Ergebnis AK 2000: keine CB-Marker;	
	6	↑ 0,4	→ 0	Firnisschabprobe 206.2 dunkelgelber Firnis	
				Probe 206.3 einzelnes Bruchstück ●; Ergebnis AK 2000: <b>Copaiva- Marker vorhanden K2, K3, L8.</b>	
				206.4 Splitter für Querschleif abgeteilt	

Maler	NECKER, R.S. de	
Titel	Blumenstück (ehem.: Verschiedene Blumen in einem Glase)	
Datierung	Ohne [17. Jh.]	
Inventarnummer	1557	
Museum	BSGB, Alte Pinakothek München (AP)	
aktueller Standort	Depot	
Größe	35,5 x 26,3	
Bildträger	Holz [Leinwand auf Holztafel kaschiert]	
Provenienz	1799 aus der Galerie Zweibrücken	
Zusätzliche Informationen	Kopfdaten aus: <a href="http://www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/6kLa1eol8V">www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/6kLa1eol8V</a>	
Gesamtaufnahme	Reproduktion des SW-Abzugs, BSGB	
	Pos. 7 Distel	
	Pos. 20 Kröte	
	grüne historische Markierung	
	Pos. 18 in roséfarbener Rose	

Recherche SCHMITT 1988	<p>Kodierung: AP NECKER 1557 – Schlagwort aus dem Titel: Blumen</p> <p>Information/Quellen:</p> <p>1863, Feb. Pettenkoferiana I.5.28 Wortlaut Messung (s. u.) in Brief von Herrn Schlör an Pettenkofer, datiert 9.2.1863, Rückseite;</p> <p>1864 Inventar: „1864 durch Conservator Frey konserviert“.</p> <p>1865, Feb. Pettenkoferiana I. 5.11 „als wertloses Objekt zu Versuchen dienen, ob das Regenerierungsverfahren vorhandene Sprünge vergrößern und neue hervorrufe. [...] genaueste Messung mit dem Mikroskop ließen aber weder an diesem, noch an anderen Bildern ein derartige Wirkung erkennen [...] Stellen protokollarisch bezeichnet.“ (in Abb. kartiert)</p> <p>Pettenkoferiana I.5.39.4 kommt aus Schließheim;</p> <p><b>Einsatz Copaivabalsam wahrscheinlich erst nach Messungen im Zuge der Konservierung Frey, der grüne ringförmige Markierung liegt unter Firnis (sic) an Alterssprung – nicht jedoch an Schwundrissen.</b></p>
Konservierung	ehemals auf Holztafel kaschiert;
Untersuchung	Schmitt 1988 mit dem Mikroskop: Phänomene festgestellt, s. un.;
Analyse	Firnisschabprobe entnommen Jan Schmidt 1999 (s. u.); AK 2000, Ergebnis: Ergebnis: sehr hohe Ölteile im Firnis (YES), Copaiva-Marker positiv; Koeffizient Nonandisäure zu Stearinsäure 2,2;

Signatur	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.1.5	1	↑ 15,2	← 12,4	Effusion/ Lippe, hellgrau	Roséfarbige Rose
5.1.2.1	9	↑ 13,9	← 11,4	Ringwall, weiß mit Mulde Farblack, rot	roséfarbige Rose
	20	↑ 7,4	→ 8,4	Ditto, ockerfarben mit Mulde Farblack(?)	Rücken der Kröte
5.1.2.3	16a	↓ 4,2	← 9,6	Ringwall, rostrot mit dunklen Mulden Ringwall, orangerot mit Mulde Rotlack	rot-weiße Nelke rechts oben
5.1.2.8	28	↓ 0,5-0,8	→ 6,2-6,3	Pilz, rostrot über Firnis	QS 1557.3 (Symbol in Abb. = ○)
5.1.5.4	14	↓ 9,4	→ 7,4	Undulation, orangerot durch Rosé	Distel, Grundierung platzt auf und unduliert Untermalung (deckender Farblack nur noch in Resten vorhanden)
5.2.1.3	8	↑ 15,4	← 12,2	Stratus lenticularis bis Cumulus, orangerot	Übergang von Hintergrund zur roséfarbener Blüte, Untermalung übersteigt alle Farblagen
	9	↑ 13,9	← 11,4		roséfarbige Rose
5.2.2.1	18	↑ 13,8	← 10	Cumulus, orangerot (kleine Cumuli ‚Schäfchenwolken‘ ~ Schleier)	
5.2.3.3	19	↑ 7	→ 6,6	Cirrus, ockerfarben	Kröte, linker Schenkel, opake Farblage (‚Lichter‘)
5.2.3.4	9	↑ 13,9	← 11,4	Cirrus, rostrot	Untermalung (mischfarbig?)
5.2.4.2	25	↓ 4,8	← 6,7	Kondensstreifen, orangerot	Untermalung durchsteigt Weiß und Rotlack
5.2.6.4	15	↓ 2,2	← 7,9	Pustel, hell – hier nur noch Kraterand, undulierend	rot-weiße Nelke rechts oben
Entnahme	26	↓ 0,5 – 0,8	→ 6,2–7,3	Firnisschabprobe 1557.1 (Fläche ca. 3 x 11 mm), Ergebnis AK 2000: <b>sehr hohe Ölteile im Firnis (YES), Copaiva- Marker positiv: L1, L5, L8 ●</b>	dunkler Hintergrund
	27	↑ 13,3	← 10,2	Querschliiff 1557.2 aufsteigendes Orangerot	in weißem Blütenblatt mit Resten von Rotlack
	28	↓ 0,5 – 0,6	→ 6,2-6,3	Splitter von Schabprobe separiert für Querschliiff 1557.3, s. o.	Querschliiff 1557.3 ○ vgl. Signatur 5.1.2.8

Maler	SCHLICHTEN, Johann Philipp von der	
Titel	Lautenspielerin	
Datierung	17. Jh.	
Inventarnummer	2160	
Museum	BSGB, Alte Pinakothek München (AP)	
aktueller Standort	Depot	
Größe	454,5 x 33,5 cm	
Bildträger	Metall [Eisenblech]	
Provenienz	1799 aus der Galerie Mannheim	
Zusätzliche Informationen	Lebensdaten (1681-1745)	
Gesamtaufnahme	Reproduktion des sw Abzugs, BSGB Kopfdaten aus: <a href="http://www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/A0G0MzaKxd">www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/A0G0MzaKxd</a>	

Recherche SCHMITT 1988	<p>Kodierung: AP SCHLICHTEN 2160 – Schlagwort aus dem Titel: Laute</p> <p>Information/Quellen: 1863, Feb. Kommissionsbericht (Pettenkofer 1870, Beilage A, S. 96): „an den regenerierten Stellen [1865] noch so klar, als es anfangs [1863] war;“ Beispielhaft angeführt für das anhaltende Regeneriererergebnis nach 21 Monaten Erfahrung; „nur teilweise regeneriert ... eines der ersten“ 1870, S. 10; 1863, Juni, Gutachten Radlkofer 12.6.; Gutachten Pettenkofer 26.6.1863; 1865, Feb, Pettenkoferiana I.5.11, I.5.39.3 und I.5.39.4; 1864 Inventar: „1864 von Conservator Frey regeneriert“; 1905 Inventar: „guter Zustand ...zeitweilig in Passau, Speyer und der Alten Pinakothek München ausgestellt“;</p> <p>Das Gemälde war bereits im März für die Regenerierung vorgesehen, im Juni beschrieb Radlkofer die ‚irisierende Oberfläche‘ der krepiereten Partien und die, je nach Farbpartie unterschiedliche Adhäsion der Firnissschichtung. Während er folgerte, dass primär keine Veränderung der Farbe die Flecken verursachten, so schrieb Pettenkofer, sie hätten an Hand eines Malschichtenschnittes festgestellt, dass die Farblagen „bis auf den Grund“ durch Schichtentrennung undurchsichtig geworden. Nach der Regenerierung erschien die Farbe wieder völlig klar und „in ziemlicher Reinheit“. Besonders von der Trübung betroffen waren die „Kontouren der Hauptfigur und der Rand des Vorhanges“, gemeint ist der Teppich. Sie nahmen an, diese Partien wären „starker untermalt“, gemeint war damit wohl die Überlappung mehrere Farbschichten, z. Bsp. Haare, Inkamat und Hintergrund. Nach zeitweilig wenig sorgfältiger Aufbewahrung „einige Monate bei den Akten“ hatten sich auch nach 7 Jahren keine erneuten Trübungen eingestellt. Mit dieser Angabe bezog sich Pettenkofer auf eine Behandlung im Mai 1863, die aber damals laut Kommissionsbericht nur stellenweise ausgeführt worden ist. Die eigentliche Behandlung erfolgte erst 1864 durch Frey.</p>
Konservierung	Zustand 1988 Schmitt: gelber Firnis hochglänzend, im Inkamat und den Notenblättern verlaufen senkrechte, schlierenartige Verbräunungen; an der Figur zwei horizontale Kerbungen, offenbar in erweichtem Zustand eingesunkene Kanten (eines Regenerierkastens?); mehrfach im Hintergrund flächige Veränderungen (Ausflocken/ Übermalungen?), die sich durch eine etwas mattere Oberfläche bemerkbar machen; Zierrahmenfalz unseitig in (nochweichen) Firnis eingedrückt, etwas helles Grundmaterial (des Zierrahmens?) klebt fest; augenscheinlich deutliche Schäden in der Perlenkette und im Décolletée (Kerbung durch Nagelprobe?); die Rückseite der Tafel ist mit kleinen Rostausbildungen übersät und mit einem stark wasserabweisenden Überzug eingelassen worden sowie Reste eines Anstrichs, der sowohl von Hitze verpresst wirkt und von Rost durchfressen ist;
Mikroskopische Untersuchung	<b>1988 und 1999 Schmitt:</b> Erfassung der Phänomene (s. u.)
Analyse	Firnischabprobe entnommen Jan Schmidt 1999 (s. u.); AK 2000, Ergebnis: Copaiva negativ;

Signatur	Pos	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
				Flockung, tlws. extrem, Bildträger sichtbar;	im Hintergrund verteilt
5.1.3.1	21	↑ 11,3	→ 7	Pilz, rostrot über Weiß;	Teppich
5.2.3.3	6	↑ 20,4	→ 14,2	Cirrus und Effusion	Schleife des Lautenbandes
5.3.1.2	11	↓ 17	← 6	Firnis- Buckel	Nelke rechts mittig
5.3.1.10	1	↓ 16,1	← 16,8	Flexur von Farb- und Firnis- Schichtung	Decolltée
	10	↓ 16,4	← 7,2		ihr linkes Handgelenk
5.3.2.3	22	↑ 3 - 8	→ 4 - 7	Firnisauflösung mit Partikelstreuung	(s. QS)
5.3.3.4	22	↑ 3 - 8	→ 4 - 7	Firnis- Schichtenfolge, chaotisch und Sonderlagen	Querschiff 2160.2
Entnahme	22	↑ 3 - 8	→ 4 - 7	Firnischabprobe 2160.1 entnommen von Jan Schmidt 1999; ● Ergebnis AK 2000: sehr starker Anteil von Ölgehalt (YES); Gehalt von Triterpenen (Dammar);	Ecke links unten, Splitter für Firnisquerschiff abgeteilt;

Maler	TENIERS, David d. J. (Kopie nach)	
Titel	Landschaft mit Staffage [Drei Bauern in einer Landschaft]	
Datierung	17. Jh. <span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">Pos. 7</span>	
Inventarnummer	1211	
Museum	BSGB, Alte Pinakothek München (AP)	
aktueller Standort	Depot <span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">Pos. 6</span>	
Größe	34 x 45 cm	
Bildträger	Holz [Eiche]	
Provenienz	1799 aus der Galerie Zweibrücken	
Zusätzliche Informationen	Lebensdaten (1610.1690) Kopfdaten aus: <a href="http://www.sammlung.pinakothek.de/">www.sammlung.pinakothek.de/</a> <a href="http://de/bookmark/artwork/gR4kNRmNGE">de/bookmark/artwork/gR4kNRmNGE</a>	
Gesamtaufnahme	Reproduktion des SW-Abzugs [BSGS]	<span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">Pos. 13</span>  <span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">Pos. 12</span>  <span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">Pos. 10</span>

Recherche SCHMITT 1988	<p>Kodierung: AP TENIERS 1211 – Schlagwort aus dem Titel: Landschaft</p> <p>Information/Quellen:</p> <p>1863, März MK 14259 Kostenvoranschlag für Regenerierung</p> <p>1863, Dez. Pettenkoferiana I.5.2 (gehört zur 2. Lieferung aus Schleißeheim), wird als ‚Teniers‘ geführt; „einige Flecke und graue Stellen, im Ganzen trüb. Hier und da mit Öl eingerieben. Querrisse, auch vertikal; die Farbe beginnt abzuspringen.“</p> <p>1864, April Pettenkoferiana I.5.2 (nach der Regenerierung am 8.4.1864)* noch mit Copaivabalsam zu behandeln, zu firnissen, schlechtes Bild.“ [der Qualitätsmangel kann sich auf den schlechten Erhaltungszustand beziehen oder auf Schlagschatten, die nicht konsequent in eine Richtung weisen].</p> <p>1864 Inventar: „1864 von Pettenkofer regeneriert.“</p> <p>1905 Inventar: „ziemlich guter Zustand“ zeitweilig im der Pinakothek ausgestellt, ansonsten deponiert in Schleißeheim</p> <p>Das Gemälde ist nach erworbener Routine eines von 10 Gemälden, die Pettenkofer mit Weingeist bei Zimmertemperatur bedampft hat. Wo (alte?) Öleinreibungen den Effekt behinderten, erfolgte offenbar hier nachträglich eine Einreibung mit Copaivabalsam, danach noch zusätzlich eine Firnisauflag.</p>
Konservierung	Zustand (1988 Schmitt): Pinselduktus in allen Partien sehr gut erhalten, gegilbte Firnislage(n), besonders in den Vertiefungen des Impasto; in allen tiefbraunen Partien wirkt die Firnis- Schichtung aufgrund unruhiger Oberfläche matter als in der Umgebung Öleinreibungen?);
Mikroskopische Untersuchung	1988 Schmitt: Kondensstreifen, Cirrus, Tupfenschwam, farblose Lage obenauf enthält Partikel; siehe Schadenskatalog
Analyse	Firnisprobe entnommen 1999 Jan Schmidt (s. u.); AK 2000, Ergebnis: keine Copaiva- Marker gefunden

Signatur	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.1.3 5.1.1.6	10	↑ 10,5	← 0,3	Effusion, weiß oder hellgrau	Grundierung, obere (= helle Imprimitur?)
5.2.3.2	21	↑ 14,8	→ 19	Cirrus, orangerot	Schusswunde 2 im Hasen
5.2.4.1	1-3	↑ 9	← 11-13,5	Kondensstreifen, weiß	Grundierung
5.2.5.4	16	↑ 2,8	→ 15	Tupfen, weiß	Grundierung
5.3.2.3	12	↑ 11-11,7	← 0-2	Firnis-Schichtung, chaotisch und Sonderlage	Splitter abgeteilt von Schabprobe
Entnahme	7	↓ 0	→ 0,4-0,1	Schabprobe 1211.1 dunkles Material von der Rückseite. Ergebnis AK 2000: Ölanteile im Firnis, evt. Schellack ● CB-negativ	Oberkante
	6	↓ 1,5-1,9	→ 0-1	Firnisprobe 1211.2 (Fläche ca. 4 x 10 mm), Firnis mit hellbraunen Agglomeraten darin. Ergebnis AK 2000: sehr hohe Ölanteile (unbehandelt) im Firnis, Triterpene (Mastix) enthalten ● Wahrscheinlich Mastix/Ölfirnis, Agglomerate vmtl. Schellack; CB-negativ	Himmel linke obere Ecke
	12	↑ 11-11,7	← 0-2	Firnisprobe 1211.3 (Fläche ca. 7 x 20 mm), Verdacht auf Ölüberzug. Ergebnis AK 2000: sehr hohe Ölanteile (unbehandelt) im Firnis ● wahrscheinlich Einreibung mit Leinöl; CB-negativ	Mitte der rechte Kante im Bereich Landschaft

Maler	WOUWERMAN, Philips (zugeschrieben)		
Titel	Vor dem Ausritt zur Falkenjagd [Schimmelknecht]		
Datierung	17.Jh. (ante 1668)		
Inventarnummer	1034		
Museum	BSGB, Alte Pinakothek (AP)		
aktueller Standort	Depot		
Größe	33,3 x 36,4 cm		
Bildträger	Holz [Eiche]		
Provenienz	Aus dem Nachlass König Max I. Joseph		
Zusätzliche Informationen	Lebensdaten(1619-1668) Kopfdaten aus: <a href="http://www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/5347Klwo49">www.sammlung.pinakothek.de/de/bookmark/artwork/5347Klwo49</a>		
Gesamtaufnahme	Reproduktion des SW-Abzugs [BSGB]		
			Pos. 4
			Pos. 1 + 3
			Pos. 13
		Pos. 16	

Recherche SCHMITT 1988	Kodierung: AP WOUWERMAN 1034 – Schlagwort aus dem Titel: Schimmel Information/Quellen: <b>1863</b> , März MK14259 Kostenvoranschlag; Inventar: „No. 393 [...] 1863 von Pettenkofer regeneriert“; PECHT 1863, Münchner Neueste Nachrichten Nr. 171: Regenerieren steigert Risse; <b>1864</b> (KUHN 1864, S. 22- 26): „nach der Regenerierung waren alle Details vollständig „durchs ganze Bild Sprünge gitterartig ...deutlich und bestimmt...Retouchen und mangelhaften Ausbesserungen“ ebenso sichtbar geworden; Commission übergab Pettenkofer Gemälde [ohne Protokoll]; (ebd., S.36; „Piloty konstatierte sehr starke Firnisrisse [...] die so tief gingen, dass die Untermalung bloßgelegt war...die vorhandenen Fissuren verlaufen nach verschiedenen Richtungen hin [...] und [...] folgen...genau den verschiedenen Strichen des aufgetragenen Firnisses, so dass sie ...gegen die Mitte ...hin ganz horizontal ziehen, sich gleich oberhalb der Mitte brechen und schief, ja fast vertikal verlaufen, [...]hat] das Ansehen einer Mosaikarbeit“ und erzeugt störende Reflexe an den „gelben Rändern der Erhöhungen“. Vom Falz geschützt Bereiche zeigen auch nach der Regenerierung keine Risse; (PECHT 1864, Beilage 121 AZ): „jene Verwischung der Schärfe des Striches, speziell an dem Vordergrund...des sonst so energischen Wouwerman in hohem Grade [...], sodass es ganz verwischt aussieht [...] Heilmittel [...]das Überstreichen ...mit Copaiva auf den Firnis hinauf hat es nicht nur gelb gemacht, ohne die Sprünge zu beseitigen, sondern muss auch das Reißen notwendig in einiger Zeit noch steigern.“ (PETTENKOFER 1864, Beilage 147 AZ.) Erwiderung: Nach Genehmigung zur Regenerierung durch Hefner von Alteneck „in wenigen Tagen geschehen [...] das Bild wieder das treffliche Aussehen erlangte, dessen es sich jetzt erfreut.“ <b>1865</b> , Feb Pettenkoferiana I.5.11 restauriert und von der Kommission ausgestellt, zusätzlich gefestigt und „zahlreiche kleine Stellen ergänzt, ohne eine andere Stelle zu übermalen“. Pettenkoferiana I.5.19 kommt aus Schleißheim; <b>1905</b> Inventar: zustand gut, zeitweilig ausgestellt in de Pinakothek, Speyer und Rottenburg; 1911 in Schleißheim;
Konservierung	<b>1864</b> (KUHN 1864, S. 22- 26): Farbe ohne jegliche Haftung, Himmelpartie „tobt und völlig verkommen...ganze Szenerie unklar“, <b>1870</b> (PETTENKOFER 1870,S. 98): Frey verwandte bei der Ergänzung ein „Bindemittel, das nicht nachdunkeln kann“. Copaivabalsam? (Ebd., S. 61): referiert Kritik Eigner und Klarstellung Kuhn; (Ebd., S. 82): referiert Kritik Pecht und rechtfertigt sich: „wurde schon 1863 von Frey auf diese Art [mit Copaivabalsam] behandelt; demnach ist im Inventar nur die eigenhändige Regenerierung Pettenkofers vermerkt, nicht aber die Restaurierung von Frey; Pettenkofer bestätigt hier den Einsatz von Copaivabalsam durch Frey – der Zusammenhang deutet darauf hin, dass Frey Copaivabalsam hier auch als Retuschierbindemittel nutzte; Zustand (Schmitt 1988): Wolkenpartien inklusive Grundierung weitgehend durchscheinend, Holz scheint durch; Schwundrisse im Firnis noch immer erkennbar, in zwei Bereichen: nördlich des Schimmels (im oberen Firnis) und links am Bildrand (unter diesem Firnis?), jeweils zwischen Silhouette der Berge und Beginn der hellen Wolken (Ölfirnis?); die Firnischichtung wirkt (unter UV- Strahlung) heute mechanisch reduziert; offensichtlich ist (erweichte) Malschicht im Falz des Zierrahmens festgeklebt; Laubpartien wahrscheinlich lasiert; starke malerische Überarbeitungen unter dem Firnis (?), besonders am Reiter und Pferdegeschirr, Wolken und Landschaft;
Mikroskopische Untersuchung	Schmitt 1988: Phänomene konstatiert, s. u.; in Anbetracht des gedreht deckungsgleichen Abdrucks verflüssigter Himmelsfarbe am selben Bild wird zweierlei deutlich: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. eine Verflüssigung der originalen Farbe;</li> <li>2. relativ sorgloses Vorgehen (wahrscheinlich ist das Weingeistreservoir (Flanellpöppchen) zunächst in die Farbe gesunken und dann dasselbe Kästchen an anderer Stelle aufgesetzt worden, wobei der Abdruck zustande kam).</li> </ol>
Analyse	Firnischabprobe entnommen Jan Schmidt 1999 (s. u.); AK 2000: Ergebnis: Copaiva- Marker vorhanden, <b>L8</b> ; abweichend von allen übrigen Proben, die 2000 analysiert worden sind, zeigen beide Proben einen extrem hohen Koeffizienten Nonandisäure zu Stearinsäure (C9diAcid: C18, indiziert <b>ungewöhnlich hohen Oxidationsgrad</b> ) von 5.02 (1034.1) und 6.27 (1034.2) , die Werte der übrigen Proben betragen in der Regel Werte knapp1 bis max. 3.84; einen vergleichbar hohen Wert (6.56) erzielte nur eine weitere Probe GG VRIES 803.4; zusätzlich zeigten sich <b>Ölanteile</b> („yes“) in den Firnisproben, der Koeffizient Palmitin- zu Stearinsäure (P/S-Ratio) mit dem Wert 2.15 (1034.2) lag höher als Leinöl (max.1.5) und mit 3.10 (1034.1) im Bereich von Wallnussöl. Die Abweichung der Kennwerte innerhalb desselben Gemäldes erklärt sich durch verschiedene Entnahmestellen, im Himmel lag der Wert von Wallnussöl vor. Im braunen Erdreich entspricht der Wert einer Abweichung, die in dieser Untersuchung auffällig oft vorlag: durchschnittlich 2,2 in 61% (13 von 21) der Vergleichs- Werte (AK 2000).

Fortsetzung zu AP WOUWERMANN 1034

Signatur	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.2.7.2	4	↓ 2 - 4	→ 10-19	Konzentration: Effusion und Schleier	Schimmel, Fehlstelle mit weiche zerflossenen Konturen, vgl. Abdruck 5.3.1.9
5.3.1.1	4	↓ 2-4	→ 10-19	Firnis- Kissen	Wolke im Himmel
5.3.1.9 5.3.1.10	16	↑ 10,1	→ 17,7	Flexur von Farb- und Firnis- Schichtung	verflüssigte (sic) Himmelsfarbe am Bauch des Schimmels, an anderer Stelle wieder aufgedrückt
5.3.2.2	3	↓ 7,9	← 0,2-0,4	Fehlende Firnis- Schichtung und Phasentrennung	QS 1034.3
5.4.6.4	28	↑ 16,3	← 13,4	Schwundrisse und Schleier	im Auge des Schimmels
Entnahme	1	↓ 7,3-8	← 0,2-0,4	Firnisschabprobe 1034.1 (2x7 mm) entnommen Jan Schmidt 1999 ●; AK 2000, <b>Copaiva- Marker positiv: L8</b>	rechte Kante oben, Himmel siehe Datenblätter Annebeth Kerkhoff (AK)
	2	↑ 0-1	→ 8,3	s. o. 1034.2; Ergebnis; CB neg. AK 2000 ●	Unterkante, Erdboden
	3	↓ 7,9	← 0,2-0,4	Splitter aus Schabprobe separiert für Querschliff 1034.3	rechte Kante oben, Himmel

Maler	WOUWERMAN, Philips	
Titel	<i>Pferdestall</i>	
Datierung	17.Jh. (ante 1668)	
Inventarnummer	1035	
Museum	BSGB, Alte Pinakothek München (AP)	
aktueller Standort	Depot	
Größe	29,4 x 35,8 cm	
Bildträger	Kupfer	
Provenienz	1826 aus dem Nachlass des Königs Max. I. Joseph von Bayern ersteigert	
Zusätzliche Informationen	Lebensdaten (1619-1668) Kopfdaten aus: <a href="http://www.sammlung.pinakothek.de/bookmark/artwork/Dj4ma03145">www.sammlung.pinakothek.de/bookmark/artwork/Dj4ma03145</a>	
Gesamtaufnahme	Reproduktion des sw Abzugs, BSGB	

Recherche (SCHMITT 1988)	Kodierung: AP WOUWERMAN 1035 – Schlagwort aus dem Titel: Pferdestall Information/Quellen: 1865, Feb. Pettenkoferiana I.5. 11 „Cat.-No. 403...getrübt und stellenweise zersprungen...“ restauriert und von der Kommission als regeneriert ausgestellt; Demnach nach erworbener Routine von Frey regeneriert (die Kombination von Weingeistbedampfung und Copaivabalsam war bereits üblich); Pettenkoferiana I.5.39 kommt aus der Pinakothek; Inventar 1865: 1865 durch Conservator Frey regeneriert; PETTENKOFER 1870, S. 98,100; Inventar 1905: Zustand gut, zeitweilig ausgestellt in Speyer und Rothenburg o. T.;
Konservierung	keine zusätzlichen Angaben recherchiert oder erhalten;
Mikroskopische Untersuchung	1988 Schmitt Phänomene festgestellt, s. u.; die orangeroten Wangen des Knechtes wirkten zunächst wie eine Lasur – bei mikroskopischer Betrachtung wirkt orangerotes Pigment aufgestiegen; In der linken oberen Ecke eine auffällige Firnisverdickung □, sehr wahrscheinlich eine Primär- Dokumentation von der Verwendung eines Probekästchens 2 x 2 cm zum Regenerieren, die Testschachtel von Pettenkofer hatte etwas größere Maße); dieser Bereich ist 1988 fotodokumentiert worden; Zwischenzeitlich ist die Firnisschicht abgenommen worden (2011 Durchführung im Museum), sie war in Ethanol nicht löslich. Die weißen Tupfen sind exemplarisch zuvor und danach fotodokumentiert worden und blieben demnach erhalten. Dem Augenschein nach (2018 Verfasserin) können Veränderungen der Phänomene nicht sicher diagnostiziert werden, eine erneute ausführliche mikroskopische Untersuchung steht aus.
Analyse	Entnahme Firnischabproben Jan Schmidt 1999; AK 2000, Ergebnis: <b>Copaiva- Marker vorhanden, K3</b> ; (s. 7.3).

Signatur	Pos	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.2.5.3	8	↓ 2,7- 6,8	→ 2,3 – 7,5	Tupfen, weiß	Grundierung in tiefen Schatten des Heubodens , links und rechts mittig
	3	↓ 9,4	← 6,3	Tupfen, weiß gesteigert zu Schleier	
5.2.5.4	5a	↑ 2,3	← 14,9	Tupfen, weiß gesteigert zu Schleier	braunes Huhn Vordergrund
5.3.1.2	32	↑ 16,2	→ 15,7	Firnisbuckel	
5.2.6.4	./.	./.	./.	Pustel, hell	
Entnahme	6	↓ 0 -2	← 7,2- 7,9	1035.1 (Fläche 2x7 mm) entnommen 1999 Jan Schmidt → GC-MS; Ergebnis: <b>Copaiva- Marker positiv, K3</b> ●	Oberkante, im Innern des Stalls siehe Datenblätter Annebeth Kerkhoff (AK)
	2	↑ 14,5	← 0	1035.2 (offenbar nicht zur Analyse tauglich;) ●	

## GG BERLIN Gemäldegalerie Stiftung Preußischer Kulturbesitz

Maler	DYCK, Nachfolge	
Titel	<i>Mann in Rüstung</i>	
Datierung	17. Jh.	
Inventarnummer	B 18	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Depot	
Größe	127 x 102 cm	
Bildträger	Lwd, doubliert	
Provenienz	erworben 1936	
zusätzliche Information	nach J. Ksnezow (mdl. 1969) viell. von Piero della Vecchia 1605-1678	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 947	

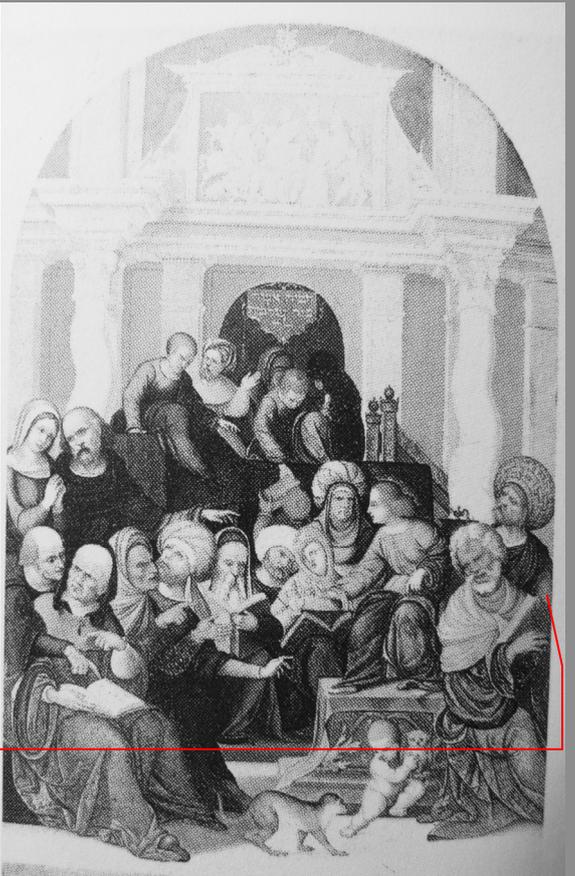
Recherche	Kodierung: GG DYCK Nf B 18 – Schlagwort aus dem Titel: Rüstung Information/Quellen: keine eigene Recherche, Hinweis U. Stehr
Konservierung	<u>Werkstattdokumentation, auf weißer Din A4 Karte (nach 1936):</u> ohne Datum „... beginnender Schimmel...“ Auswertung Schmitt 1997: Eintrag vermutl. aus den 1940er Jahren, das Bild ist erst 1936 angekauft worden. Mit bloßem Auge keine Spuren von ‚Schimmel‘ / Trübungen erkennbar; Firniss unter losem Staub sehr klar und stark gegilbt, Firnis wirkt in keiner Weise reduziert und sehr glatt; Hypothese.: vor Ankauf behandelt, zumindest poliert; [Behandlung und Methode unklar]
Mikroskopische Untersuchung	1997 Schmitt, Entnahme von Proben
Analyse	Entnahme von zwei Proben Schmitt: ein Querschliff, eine Probe für Analyse geteilt; Ergebnis FOM-Institut: Py-GCMS Annebeth Kerkhoff (AK2000) und FTIR Lance Moore

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.5.3	2	↑16,2	→14,7	Undulation, orangero	Aufsicht: aufplatzende orangefarbiger Untermalung mit entfärbtem Rotlack
	1b	↑3,3	→17,6	Undulation, orangero Injektion in deckendes Rostrot	Querschliff: erodierte Untermalung injiziert in frühe rostfarbene Übermalung
5.2.1.2	1b	↑3,3	→ 17,6	QS B18.1 Schleier, gesteigert zu mehrfacher Schichtwolke Rotrot und Rotlackpartikel in Firnissschichtung	Reaktives Pigmentgemenge in Firnissschichtung
Entnahme	1a	↑1	→ 18	B18.2 Firnissschabprobe ●	AK 2000: CB-negativ
	1b	↑3,3	→ 17,6	B18.1 Querschliff ○	
				B18.3 Farbprobe (abgetrennt von B18.2) ● (wahrscheinlich frühe Übermalung)	AK 2000: CB-negativ Eine geringe Oxidation der Farbschicht und Gehalt von Benzoesäure erregen den Verdacht einer nicht originalen orange bis rostbraunen Farblage. FTIR: Verdacht auf Komponenten von Kölner Erde, evt. Amber.

Maler	KONINGH, Salomon van (1861: ehem. BOL, Ferdinand)	
Titel	<i>Geistlicher in Studierzimmer</i> (1861: Der Schreiber)	
Datierung	keine Angabe im Katalog	
Inventarnummer	819	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Studiogalerie	
Größe	136 x 165 cm	
Bildträger	Lwd	
Provenienz	Aus den kgl. Schlössern	
zusätzliche Information	Lebensdaten 1609-1659; 1861 war das Gemälde Ferdinand Bol zugeschrieben (1), damit dient es als Vergleich zu dem Gemälde von Bol in Kassel;	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 1397	

Recherche	Kodierung: GG KONINGH 819 – Schlagwort aus dem Titel: Geistlicher Quellen: ZA Berlin, I/ KFM 38, Jahresverzeichnis 1860 (1)
Konservierung	1861 Xeller: "...Firniss fixiert..." [Methode unklar, möglicherweise unter Verwendung von Copaivabalsam]
Untersuchung	Erster Eindruck in Studio Galerie: sehr dunkles Bild, noch dicke alte Firnisse vorhanden, zumindest in den dunklen Bereichen wirkt das Bild kaum gereinigt. <b>Untersuchung Schmitt 28. August 2006:</b> Das Bild hängt inzwischen in der Galerie, der gelbe Firnis ist noch erhalten; Glänzender Firnis mit matten Stellen im Hintergrund (große Verletzungen?); im Reflexlicht relativ matt, leichte Orangenhaut; Schollenkanten gerundet, partiell leichte Kissenbildung im Firnis
Mikroskopische Untersuchung	<b>Schmitt 23. November 2006:</b> Gedächtnisprotokoll Dunkel Bereich an unteren Bildrand lassen sich nicht sicher diagnostizieren, vielfach erschienen orangerote Stellen, an denen die dunkle Farbe aufgeplatzt und von Schleiern umgeben scheint. Vereinzelt zeigen sich verwehte lackrote Partikel – ggf. ist die untere Zone in 4-8 cm Höhe verquollen? Die dunkle Farbe wirkt sehr feinteilig und kompakt ('dicht'), dies deutet auf eine Übermalung. Entlang der Unterkant 0-4 cm von Mitte liegen zahlreiche Fehlstellen, Ausbrüche am Umspann, die gekittet worden sind. Beim Vorversuch durch Absprengen erweist sich die obere Firniszone transparent, die untere Firniszone milchig dunkelbraun (pigmentiert durch Übermalung? (vgl. Nachweis: Copaivagehalt in Leinöl/ Kolophonium gebundener brauner Substanz). Für die Probenahme finden sich unter UV Strahlen nur zwei Stellen, an den ungestört eine stärkere Fluoreszenz auf das Vorhandensein auch unterer Firnislagen hinweisen. Bei der Probenahme auch im Fehlstellenbereich flach Material abgetragen, da die Übermalung Copaiva als Bindemittel enthalten könnte. Für einen Querschliff sind 2 Schollen dieser pigmentierten Lage in einem separaten Probenglas abgeteilt;
Analysen	Entnahme Firnisschabprobe Schmitt Nov. 2006, unterer Teil der Schabprobe enthält evt. Übermalung; HvK 2007: Keulen(E-Mail mit Diagramm (gg918 pearls-ohw.bmp) Ergebnis: Copaiva enthalten, ebenso in braunen Perlen, zusammen mit Kolophonium und Leinöl.

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.3.4	15	↑ 1,5	← 94,5	Perlen, braun ●	explodieren aus unterer Lage über Oberfläche
5.2.5.1	14a	↑ 7,1	→ 62,5	Tupfen, rotrot	Vorstufen von Bleiseifenagglomeraten aus hell(-grauer) und roter Grundierung?
	9	↑ 37,8	← 12,3	Tupfen, hell(grau)	
5.2.6.2	7A	↑ 35,2	← 13,3	Pustel, rund plastisch erhaben	Metallseifenagglomerat (?) krepirt und regeneriert
	6	↑ 20,3	← 13,2	Pustel gewuchert mit verlossener semitransparenter roter Farblage	
5.2.6.4	10	↑ 8,8	← 56,3	Pustel, hell löst sich in Firnis auf	Tischtuch, Borte
Entnahme	16	↓ 1,5	→ 76-79	unterer Teil der Schabprobe enthält evt. Übermalung ●	HvK 2007: Copaiva positiv, K2, K3, L4

Maler	MAZZOLINO, Lodovico	
Titel	<i>Der zwölfjährige Christus im Tempel</i>	
Datierung	Um 1524, Bez. In der Nische mit hebräischen Buchstaben: das Haus, das Salomon Gott errichtet hat	
Inventarnummer	273	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Werkstatt	
Größe	46,8 x 30,4 cm	
Bildträger	Pappelholz	
Provenienz	Wahrscheinlich 1815 in Paris erworben;	
Zusätzliche Information	Lebensdaten um 1480 - 1528/30, tätig in Ferrara	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus: Gemäldegalerie Berlin, Gesamtverzeichnis/ Staatliche Museen zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz - Berlin: Nicolai, 1996, Abb. 2127	
	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">           Pos. 4            Entnahme für Querschliff            und Analyse         </div>	

Recherche	Kodierung: GG MAZZOLINO 273 – Schlagwort aus dem Titel: Christus Information/Quellen: keine eigenen Recherche, auf Wunsch Helmkampff untersucht und beprobt
Konservierung	Ohne Jahresangabe eigenhändig von Schlesinger restauriert; Verzeichnis 1825-1830; STEHR 2011, S. 151
Kommentar	Helmkampff hält die Schwundrisse für einen Sekundäreffekt, also nicht maltechnisch, sondern konservierungsbedingt.
Untersuchung	1997, 9.4. Schmitt: Erster Eindruck in Werkstatt: Stark gereinigt, Totalretusche, glänzender Firnis (neu) Fragen und Beobachtungen: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Gegabelte Risse im ‚Hahnentritt‘- Muster im Inkarnat vorhanden? Im Inkarnat der Maria am rechten Bildrand; ausgeprägte Schwundrisse in der Kinnpartie, Schattenseite der Nase und an ihrer linken Augenhöhle, ebenso an ihrem linken Handrücken mittig, am Fingeransatz;</li> <li>2. Risse im Ockerfarbton unter den gold schraffierten Gewändern? Wegen starker Retuschen an den drei Gelehrten rechts unten, mittig rechts und mittig links an dem Gelehrten rechts unten ist der Zustand der originalen Farbschicht nicht zu erkennen;</li> <li>3. Risse in Grünpartien? Transparentes Grün auf opakem Hellgrün, gut erhalten, nicht verbräunt; unten rechts Risse am Gelehrten mit roten Strümpfen, fleckig durch starke Restaurierungen an Fehlstellen und starke Pastositäten der hellgrünen Unterlegung; an den Ärmeln der Maria recht außen andersartiges Grün - Übermalung? Gelbe ‚Lichter‘ aufgesetzt, Grün flächig fast schwärzlich;</li> <li>4. Schwundrisse im opaken Hellrot (Zinnober?) und/ oder transparentem Rot? Großteiliges Rissnetz z. B. in der Kappe des bebrillten Lesenden rechts;</li> <li>5. Augenzeichnung? Eher lineare Zeichnung, einige Gesichter haben lasierend schattierte Augenhöhlen, z. B. der Gelehrte mit roten Strümpfen; Augenhöhle rotbraun lasiert, Lider eher in feinen Linien gegeben (schwer zu vgl. wegen der unterschiedlichen Dimensionen!). Die Inkarnate der Personen in der linken Hälfte wirken wie sehr glatte opake Ölmalerei, das feine Schwundrissmuster zeigt sich hier nicht (übermalt?)</li> <li>6. <b>Schwundrisse im Futter der blauen Stoffe?</b> In den Falten des Umhanges der Maria ist ein leuchtendes tiefes Blau ohne Weißausmischung (sic), darin liegen breite Schwundrisse, das Zentrum der Zwischenräume ist zu <b>steilen Borken</b> zusammengezogen, in den Böden der Risse sind keine blauen Pigmente mehr zu sehen (Kantenflucht), eine rötlich-braun verfärbte Lage ist so transparent und dünn, dass man die helle Grundierung erkennt (Firnis oder Bindemittel?).</li> </ol>
Mikroskopische Untersuchung	Schmitt 1997: - Mikroschwundrisse (‘Hahnentritt‘-Muster) und extreme Borkenbildung
Analysen	AK 2000, Ergebnis: <i>Copaivanachweis negativ</i> (siehe Anhang 7.3)

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.5.5	4	↑ 13,6	← 7	Undulation, Blau enthält eingewürgten Schmutz (Brodeltopf)	in Farblage ist Oberflächenschmutz eingewürgt

Maler	OSTADE, Adrien van	
Titel	<i>Bauerngesellschaft im Wirtshaus</i>	
Datierung	kein Eintrag im Katalog, bez. A. v. OSTADE	
Inventarnummer	855 B	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Depot	
Größe	35 x 43 cm	
Bildträger	Eiche	
Provenienz	erworben 1879	
zusätzliche Information	Lebensdaten 1610 Haarlem - 1685 Haarlem	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 1499	

Recherche	Kodierung: GG OSTADE 855B – Schlagwort aus dem Titel: Wirtshaus Information/Quellen: keine eigenen Recherche, Hinweis Ute Stehr
Konservierung	<u>Werkstattokumentation, auf weißer Din A4 Karte (nach 1936):</u> ohne Datum Hell: „Befund: krepierter Firnis. Das Bild ist seinerzeit ungleich gereinigt worden: die Figuren der Mitte z. T. beinahe verrieben, die Ränder weisen noch alten grün opaken Firnis auf, der z.B. das Gebälk u. a. nicht erkennen lässt. Leicht regeneriert, dann den grauen Firnis rundum entfernt geringfügige Wachs... [festigung?] Retusche dünner Schlußfirnis: Mastix.Terp. Wachs.[...] Hell“ kein Vermerk über frühere Maßnahmen, höchstwahrscheinlich seit den 1930ern unverändert;
<p><b>Schnitt 1998 Untersuchung</b>, erster Eindruck in Werkstatt: dunkel; Oberfläche: Gleichmäßig seidenmatte Oberfläche, starke waagrechte Schleifspuren im Reflexlicht deuten auf ein Polieren (mit Leder?). Die Schollenränder sind minimal gerundet, offenbar eher auf eine Politur als auf Regenerierung zurück zu führen. Insgesamt nicht zu dick (+). Unter UV sind drei zusammenhängende Bereiche dickerer Firnislagen noch anhand einer starken milchigen Fluoreszenz erkennbar:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>heller gemauerter Absatz links vom niedrigen Gatterort exklusiv dem Fass mit Krug</li> <li>beschattete Person rechts von Mittelstütze bis zum Fenster,</li> <li>Kaminabzug; ansonsten ist der Firnis stark berieben</li> <li>unter dem Hund bis hin zu den schwarzen Steinen.</li> </ol> <p>Sprungnetz: Sehr feinteiliges Sprungnetz im Firnis senkrecht, regelmäßig rechteckige Schollen, sehr dicht parallel angeordnet, quer zur horizontal welligen Oberfläche (Holzstruktur). Bereiche die noch immer oder erneut leicht getrübt wirken:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Blatt am Kamin fleckig grau</li> <li>- Korb in der Bildmitte</li> <li>- Korb links an Mittelstütze</li> <li>- Heu in der Garbe unterm Dach</li> </ul> <p>Die Notizen von Johannes Hell sind sowohl mit ‚leicht‘ regeneriert, wie die Fluoreszenz betreffend unverändert zutreffend, ggf. hat Hell abschließend stark gerieben bzw. poliert.</p>	
<p><b>Schnitt 1995/8:</b> Mikroskopische Untersuchung im Notrahmen; Dieses Bild weist auffällige Farbvermengungen in ‚Lichtern‘ und Mischönen auf, die Unterscheidung von originaler beabsichtigter Mischung ist unsicher, auch Lösemittel könnten die Strukturen verwischt haben. Der transparente Untergrund und der gegilbte Firnis lassen ohne Querschliff keine genauere Aussage zu. Möglicherweise hat Ostaede mehrfach nass-in-nass gearbeitet und /oder Zwischenlagen angelegt, mehrfach erscheinen Pinselstriche ‚marmoriert‘ (gelb und transparent) ohne deformiert zu wirken; Die Malerei ist vielfach stark berieben, stellenweise zeigen sich Restkrepierungen oder die Farbschicht wirkt diffus milchig-grau und gleichzeitig unnatürlich homogen vermischt (Verseifung durch Salmiakgeist?) An diversen Stellen Tupfen in Schwärmen:</p> <p>Pos. 2 ↑ 3-5 cm/ ← 11,3 – 13 cm liegender Tontopf auf dunklen Boden gemalt, Henkel in changierenden Farben, gelbe, rote und rosa Lichter, dunkel transparente Schatten (Lack?), nass-in-nass gemalt (?); oberste Kuppe verputzt, darin dkl. Untermalung sichtbar; Tupfen von hellroten Pünktchen überall, scheinbar vereinzelt im Firnis und abgehoben von Farbschicht schwebend, evt. zinnoberrote Farbpartikel vollständig aufgelöst?</p> <p>Pos. 3 ↑ 4,3 cm/ ← 13,3 cm hellstes rotes Licht an der Lippenkante des Topfes rosa Licht neben hellroter Pastosität; Oberfläche erodiert erscheint. Die freigelegte Kuppe aus rotem Farblack zeigt eine helle kristalline Stelle, vmtl. eine Krepierung (oder eine Farbspur verputzt?). Auch ein (vmtl. tiefer liegendes) Rosa erscheint weißlich kristallin, über beiden Stellen der oben beschriebene Teppich aus isolierten zinnoberroten Partikeln, hier noch besser zu erkennen als Pos.2</p> <p>Pos. 4a ↑ 10,45 cm/ ← 4,7 cm Sitzender Bauer recht außen hält mit einer Zange ein Stück glühende Kohle als Zünder für seine Pfeife: in der Hand sind die Erhebungen weißlich, die untere Handkante markiert durch weißes ‚Licht‘, dieser originale Farbtupfer erscheint wie diffus eingesunken in das Inkarnat; ebda. Pos. 4b 1mm höher: Aufhellung nicht punktförmig sondern kristallin (Krepierung?), setzt sich fort entlang dem ‚harten Holz‘ (Winterwachstumszone im Holz), dito im Daumen. roter Tupfenteppich auch hier sowie bei seiner rechten Hand, Pfeife haltend.</p> <p>Pos. 5a ↑ 1,5 cm/ ← 6 -11 cm Vergleich von dicken und beriebenen Firnisstellen: grau-braune Erde mit grauen Schlieren drin, rechts schwarz-graue Steine, hier zeigt sich Tupfennebel (zentrischer Nebel = Schleier)</p>	
Analysen	Keine

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.2.5.2	2b	↓ 5	← 12,5	Tupfen als Schwarm, weiß, rot (verlackte Farbe?)	Vorstufe von Bleiseifenagglomeraten(?), weißer Grundierung und dispergierte Partikel transp. Roter Farbe, die affin begleiten oder behindern (?)
5.4.6.4	5a	↑ 1,5	← 6-11	Pustel, weiß	extrem groß (2 mm)

Maler	PIJNACKER, Adam	
Titel	<i>Wasserfall mit gebirgiger Landschaft</i>	
Datierung	1654	
Inventarnummer	897 (Hofstede de Groot 52)	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	(ehemals Berlin Ost) heute Studiogalerie	
Größe	205 x 168 cm	
Bildträger	Lwd	
Provenienz	Schloss Oranienburg, vermutlich schon seit 1655	
zusätzliche Information	Lebensdaten 1621 bei Delft - 1673 Amsterdam	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 152	

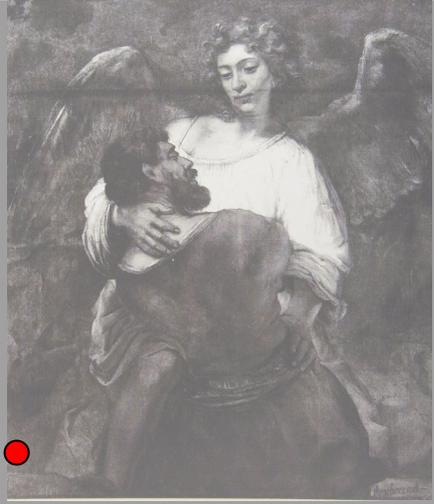
Recherche SCHMITT 1998	Kodierung: GG PIJNACKER 897– Schlagwort aus dem Titel: Wasserfall Quellen: ZA Berlin, I/KFM 38, Jahresverzeichnis 1861
Konservierung	1862 Xeller: "...Laubwerk blau geworden..." [Ausführung und Art der Behandlung unklar ] [Behandlung (und Methode) unklar, aber wahrscheinlich Einsatz von Copaivabalsam]
Untersuchung	Schmitt 1998: (Standort Raum 48 Studiogalerie) Laubwerk hellblau, Zweige rechts unten blau gemalt, dkl. Blätter zeigen angegriffene (geputzte?) dunkle Schicht darauf (Lasur, Retusche oder Firnis?); großer Bereich über dem Hirten sehr fleckig, freigelegte Krepierungen im Wasser an den Sprungkanten; Neuere Maßnahmen bekannt? Im Hintergrund rechts oben quer verlaufend starke Firnislaufspuren; Schmitt 2006: Firnissschichtung ganz abgenommen, neu gefirnisst; wirkt in Teilen stark erodiert, gut erkennbar ist der maltechnische Aufbau der Wasserflächen.
Analysen	keine

Signatur	Pos.	Phänomen	Bemerkung
Nicht in Schadenskatalog aufgenommen	A	stehender Hirte	Entfärbung einer Mischkomponente oder Erosion?
	E	Wasserfall	blaugrüne streifige Imprimitur sichtbar, sie ausschließlich stellt das strömende Wasser dar (Todfarbe?); Schaumkronen in deckendem Weiß;

Maler	REMBRANDT Schule	
Titel	Saskia van Uylenburgh (1612-42)	
Datierung	Bez. rechts über der Schulter: Rembrandt f 1643 dat.	
Inventarnummer	812	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Galerie	
Größe	75,2 x 60 cm	
Bildträger	Mahagoni	
Provenienz	Aus den kgl. Schlössern	
zusätzliche Informationen	Beim Galeriebesuchen 1995 und 1998 an einem weiteren Werk Rembrandts, ‚Susanna und die beiden Alten‘, Inv.-Nr. 828 E sehr gelben Firnis festgestellt. Dieses Werk eignet sich ggf. als Vergleichsstück; In der Studiogalerie in R 47 hing Abraham van DYCK ‚Tobias mit dem Engel‘, Inv.-Nr. 828N, das ebenfalls dicker ältere Firnislagen aufweist. Hier liegen unten rechts dicke braune Firnistrieler vor, in der roten Jacke von Tobias und im Inkarnat des Engels ist der Farbauftrag runzelig. könnte ein Vergleich hinsichtlich eines Bezuges zwischen Trockenproblem und Zustand wäre maltechnisch und analytisch interessant.	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 1545	

Recherche	Kodierung: GG REMBRANDT Schule 812 – Schlagwort aus dem Titel: Saskia (GG)
Schmitt 1998	Information/Quellen: s.u.
Konservierung	1885 Boehm: „...pettenkofem...“ in: ZA Berlin, N. L. Meyer, S. 15  <u>Werkstattokumentation, auf weißer Din A4 Karte:</u> 1932 ohne Namen „27. VI. 32.: Krepier- Risse im Firnis scheinen in ihrer Richtung [durch Astmaserungen] beeinflusst. <u>Firnis</u> dunkelgelb, stark krepiert. Sonst Erhaltung scheinbar tadellos.“ [Kommentar: Wagte man keine neuerliche Regenerierung nach der Erfahrung mit Rembrandts Joseph und Potiphars Frau 1931/2? Jenes Bild erforderte 2 x 15 min. Bedampfung und zwischendrin Reinigung mit Benzol (Hinderung der polaren Lösemitteldämpfe durch unpolaren Überzug (Wachs – Ruß?) - Übermalungen im Hintergrund sind damals offenbar nicht wahrgenommen worden.) ohne Datum: „Böhm“ [dessen Signatur oder ein Nachtrag?] „schmutziger, trüber gelber Firnis [keine] ernsthafte Schädigung [...] <b>Firnis</b> mit normalen Lösungsmitteln <b>entfernt</b> [...] Mastixfirnis“ 1981 Pieh: „Die Firnisoberfläche war milchig-grau und verdeckte, ähnlich wie ein Filter, in großen Teilen die Malerei vorwiegend in den dunklen Partien...weder Krepierung noch eine Verschmutzung [sondern] Krakelesprünge... Der alte Firnis ist sehr vergilbt und wurde von Hr. Böhm – wie bei ihm üblich – nur in den Inkarnatbereichen gedünnt. Auf den übrigen Partien ist der Firnis unberührt. Der unangenehme Oberflächencharakter des Bildes könnte beseitigt werden durch ein vorsichtiges Regenerieren sprich Anquellen mit einer Mischung aus Terpentin, <b>Äthylenglykol</b> und Dammarfirnis. Pieh.“
Mikroskopische Untersuchung	<b>Sommer 1995 Schmitt:</b> am oberen Bildrand: liegt eine Probefläche etwa 2 x 6 cm groß, in der die großflächige braune Übermalung abgenommen worden ist. Dort wurde eine tiefer liegende originale Schicht freigelegt, ihr fleckig helles, nahezu hellgraues Aussehen deutet auf eine starke Veränderung im Bindemittel (Entfärbung/ Trübung – Verputzung). Unklar ist, ob das verwendete Lösemittel selbst die poröse Oberfläche der Malerei angegriffen hat. Die Übermalung ist im Ton wärmer, hellbraun bis olivfarbenen und feinkörniger. Zwischen den rel. breit klaffenden Sprüngen liegen inselartige Schollen, ist dies originale Malschicht, die unter der getrübt/ aufgehellten Oberfläche oder eine olivgrüne Untermalung in den Sprüngen aufgestiegen? Die verfügbare Vergrößerung erlaubt keine weitere Aussage.  <b>Untersuchung fortgesetzt Nov. 2006</b> Besonders im Vergleich zu ‚Saskia in Kassel‘ sind die Schäden an diesem Bild extrem – offenbar wirkte die Äthylenglykolbehandlung gravierend verformend; Anlässlich der erneuten Probennahme erneute mikroskopische Begutachtung und Gedächtnisprotokoll: Bei der Beprobung wurde zum Auffangen der Partikel Alufolie dicht an der Entnahmestelle ausgelegt. Offenbar ist unbemerkt Acetondampf unter die Alufolie gekrochen und hat die Folie an einer Stelle mit dem obersten Firnis verklebt. Interessant ist die dadurch einsehbar gewordene Transparenz der unteren Firnislagen, über der Übermalung liegen transparente Firnisse, die Oberfläche ist durch feinste Sprünge eingetrübt. Nachtrag 2019: Nach Auskunft der Mitarbeiterin C. Laurence haben sich zwischenzeitlich an dieser Stelle neue Bläschen gebildet.
Analyse	Entnahme Firnisprobe Schmitt 2006: H. v. Keulen (HvK) 2007 ICN (heute RCE), Amsterdam (Diagramm gesandt per E-Mail), Ergebnis: Copaiva neg.

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.5.2	11	↑11,5	←11,2	Undulation, Gelb unduliert durch Rot, transparent	Untermalung unduliert Rot, transp., ihr linker Ärmel
5.2.5.5	16	↓ ca. 15	← ca.33	Cumulus calvus in Weiß; daneben liegt eingeschlossen in roter Lasur ein weißer Tupfen, wirkt wie eine Kugel	linke obere Ecke der Brosche
5.2.7.2	14	↓14,5	←32,6	Schwemmsaum, dunkel über aufgelöst aufgestiegenem Gelb	Farblack (Haar/ Samt?) überschwämmt gequollene Farbe (Metalleinfassung der Brosche am Kopf) partiell extreme Farbaufösungen
Entnahme	17	↓2-3	→ 0,5-0,7	Schabprobe (10 x 2 mm) ●	HvK 2007: Copaiva negativ

Maler	REMBRANDT Harmensz Van Rijn	
Titel	<i>Jacob ringt mit dem Engel</i>	
Datierung	um 1659/ 60	
Inventarnummer	828	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Werkstatt	
Größe	137 x 116 cm	
Bildträger	Leinwand	
Provenienz	Vermutl. Verst. J. B. Horion, Brüssel, 1.9.1788. Erworben mit der Sammlung Solly, 1821	
zusätzliche Information	Lebensdaten (1606 – 1669) bez. re. un. auf angestückter Leinwand: Rembrandt f. (die Bez. aus dem vermutlich früher größeren Bild ausgeschnitten und in das verkleinerte wieder eingesetzt);	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 1542	

Recherche	Kodierung: GG REMBRANDT 828 – Schlagwort aus dem Titel: Jacob keine eigene Recherche, Untersuchung auf Wunsch der Kollegen, keine Angaben zur Restauriergeschichte; <u>Werkstattdokumentation, auf weißer Din A4 Karte (nach 1936);</u> Regenerierung mit Äthylenglykol in den 1970er Jahren; Untersuchung Graf 1981
Untersuchung	Nach der Ausstellung im Herbst 2006 steht das Gemälde für einige Tage in der Werkstatt zur Begutachtung zur Verfügung, da der ästhetische Genuss des Bildes durch Gilbung und Fleckigkeit erheblich gestört ist. B. Hartwig stellt einen schwer zu entziffernden Mischzustand fest. U. Stehr sondiert einige besonders verwirrende Partien.
Mikroskopische Untersuchung	23.11.2006 <b>Schmitt</b> (nachträgliches Gedächtnisprotokoll) 30 min. Untersuchung, um zu klären, ob erhebliche Verquellungen vorliegen. In der kurzen Zeit und der geringen Vergrößerung (OPMI 01 LEICA) kann ein Mischzustand bestätigt werden, verbliebene starke Trübungen mischen sich mit unpräzisen Übermalungen. Besonders in der Zone am oberen Bildrand betrifft die Trübung überwiegend farbschwache Schichten. Unklar bleibt, ob es sich um Firnisse und/ oder <b>entfärbte Farbschichten handelt und ob diese original oder sekundär sind.</b> Die Farbschichten sind in meist großen Schollen schüsselförmig verwölbt und den Kanten beschliffen. Diese Schadbereiche geben zwar Einblick in untere Lagen der Malschicht, erscheinen aber <b>ebenfalls stark verändert</b> (wahrscheinliche Faktoren: Lösemittelangriff, Imprägnierung mit Pflegemitteln und Firnissen sowie Licht). Pos.1 Nahe am Bildrand liegt eine hell fleckige Zone mit Hintergrund. Am unteren Bildrand umfängt eine felsige Landschaft die Figuren, dies deutet darauf hin, dass die Szene im Freien dargestellt ist. Demnach sind in Pos. 1 leicht gekräuselte, in Auflösung begriffene Wolken in gerötetem, dämmerigen Himmel gemalt. Der ganze Bereich ist durch milchkaffee-farbene, weitflächig ausgebreitete Fleckigkeit gekennzeichnet; schwach rötlich lasierend setzt sich ein horizontaler Streifen von ca. 4 cm Breite und 15 cm Länge ab, der sich am rechten Ende gabelt; hier scheint die Färbung durch transparentes Rot noch erhalten zu sein, ich bewerte diese Partie als relativ lichtstabilen Pinselstrich, original - oder eine künstlerische schwingvolle sekundäre Übermalung (des frühen 19.Jh.s?); stellenweise ist die Fleckigkeit mit ‚lockerem Stich‘ schwingvoll übermalt: den Farbauftrag kennzeichnet eine gut flüssige Farbe in ähnlich rötlicher Pigmentierung, er verrät den leichthändigen Gebrauch eines breiten langhaarigen Pinsels. Etwas weiter in der Bildfläche (12 cm von oben) liegt eine feinteilige Pigmentierung direkt unter der Oberfläche, der Farbton entspricht gebrannter Siena, jedoch eher opak. Auch in den Sprüngen liegt pigmentiertes Material. Verwirrend ist der Befund an den abgeriebenen Schollenkanten, jeweils zwei getrennte Lagen in der Abfolge von 4 Lagen ähneln einander im Farbton: Eine oberste Schicht (4) ist nur in der Mitte der Scholle vorhanden und im Farbton grau bis brü – dieser Farbeindruck lässt sich von einer tieferen grauen Zwischenlage (2) kaum unterscheiden. An den hochgebogenen Rändern ist der Farbton auf der Oberfläche (3) nicht getrübt und entspricht dem Farbton ungebrannter Siena, an der beriebenen Schollenkante zeigt sich diese, den Farbton an der Oberfläche der Malschicht bestimmende Lage, als sehr dünn – dieser Farbeindruck lässt sich von der unter Grau befindlichen Lage (1) kaum differenzieren. Beide unteren Lagen, grau (2) auf rötlich (1) sind gleich dick und opak pigmentiert, das spricht dafür, sie als zweilagige Grundierungsschicht zu interpretieren. Der Farbton der Lage (1) erscheint weniger als rote Erde, sondern wie ungebrannte Siena der Lage (3). Die vermutlich getrübt/entfärbte Substanz in der Schollenmitte (4) erscheint ähnlich grau wie die untere Lage (2). Die oberste Schicht (4) kann eine erodierte, originale, entfärbte Lasur sein, ggf. kombiniert mit einer Mulde alter, trüber Firnisschichtung. Ohne weitere Anhaltspunkte (längere Untersuchung, weitere Positionen, höhere Vergrößerung und oder Querschleiff) kann nicht geklärt werden, ob in wie weit <b>originale oder sekundäre Substanzen vorliegen – und ob und wie weit Diffusion/ Migration zum Zustand beitragen. Dringend anzunehmen ist ein hoher Grad von Auflösung der Schichtung, wie er für hochgradige Regenerierschäden charakteristisch ist.</b> Bedacht werden muss, dass ggf. Lagen partiell und zu unterschiedlichen Zeitpunkten verschieden tief reichend reduziert oder entfernt worden sind, zwischenzeitlich abgenommene Lagen, die gegen Entfärbung schützen, können punktuell gut erhaltene Oberflächen frei legen. Migrationen schreitet ggf. in alle Richtungen und/ oder punktuell durch Klüftung/Kanäle fort. Die einfache Logik, von oben/außen angreifender Schädigung wird dadurch aufgehoben oder ins Gegenteil verkehrt.

Analyse	Entnahme Ute Stehr 24.11.2006 Firnisabprobe (ca. 3x10 mm), 828.1 Wattebausch, 828.2 Schabprobe H. v. Keulen 2007 ICN (heute RCE), Amsterdam (Diagramm gesandt per E-Mail), Ergebnis: <b>Copaiva möglich</b>			
	vertikal	horizontal	Art	Ergebnis
Entnahme	↑ 43,5	→ 0,5	Schabprobe (ca. 3 x 10 mm) ●	<b>HvK 2007: Copaiva „possible“</b>
Ohne Ortsangabe				an zahlreichen Bereichen: Firnisauflösung, hochgradig; partiell auch Farbauflösung (Anteil Original/Übermalung undeutlich);

Maler	REMBRANDT, Schule des	
Titel	<i>Junge Frau an geöffneter Obertüre (Hendrickje Stoffels?)</i>	
Datierung	Um 1656/57	
Inventarnummer	828B	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Galerie	
Größe	88,5 x 67 cm	
Bildträger	Lwd	
Provenienz	Verst. T.G. Graham White, London; 23.3.1878, Nr. 39, Verst. John Wardell, London; 10.5.1879, Nr. 34, an E. Warneck, Paris; erworben 1897	
zusätzliche Information, Verweise	s. Untersuchung Schmitt	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 1540	

Recherche Schmitt 1998	Kodierung: GG REMBRANDT 282B – Schlagwort: Hendrikje																																													
Konservierung	<p>keine eigene Recherche, Untersuchung auf Wunsch Dipl.-Restauratorin B. Graf, keine Angaben zur Restauriergeschichte; <u>Werkstattdokumentation, auf weißer Din A4 Karte (nach 1936):</u> 1964 Lobodzinski/ Böhme „Terpentinöleinreibungen“ 1968 Lobodzinski: ... Mastixfirnis... wie immer selbst angesetzt“</p> <p>Mikroskopische Untersuchung: <b>Nov.1992 Graf:</b> Untersuchungsbericht in 6 Seiten Anlage mit systematischen Querschnittsskizzen (Beatrix Graf) - Grate an den Rändern der Firnissschollen, eingeschlossene Luftblasen über Malschichtsprüngen, über klaffenden Malschichtsprüngen schmaler klaffende Firnisrisse - dicke runde Kissen („Hügel“) im Firnis jeweils höchste Wölbung in Schollenmitte (sic) über Inkarnat - über Rot „aufgewehtes Pigment“ im Zentrum von Firnisserhebungen, steile „Grate“ am Firnis - über Weiß „Klumpen, teilweise ausgewaschen, teilweise weiße Partikel enthaltend“ Hinweis auf Bleicarbonatagglomerate, sehr gute Charakterisierung in Skizze (sic). - mindestens 5 Lagen Firnis erhalten (GRAF 1992, S.4, 5): „Firnis zeigt ‚partiell kleine Inseln, Hügel [...] starkes Firnis craquelée, seltsam dick, borkige Oberfläche (siehe Skizzen) [...] Auffällig sind Runzelungen (Kanten der Firnisprünge) hochgezogen [...] Farbränder mit hochgezogen [...], runde Anhäufungen, die von unten hoch zu quellen scheinen (vgl. Brammer 1987,1, S.95). Zusammensetzung und Ursache ungeklärt [...] in großen Bereichen schwimmt im Firnis Farbe, die im Craquelée an die Oberfläche quillt [...], fein pigmentierte originale [...] Farbschicht (quillt) aus dem Craquelée und (scheint) sich in Wolken im Firnis auszulösen.“</p> <p><b>Makroaufnahmen H. Schmidt 25.8. und 14.9. 1992:</b> 1 – 14 entsprechen den</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Pos.</th> <th>H/Br in mm</th> <th>Farbton/ Beschreibung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>100/430</td> <td>Gelb/ Ocker/ Weiß: in Brocken aufgelöste Farbschicht, Schlieren in der Harzverdickung</td> </tr> <tr> <td>1B</td> <td>110/ 45,5</td> <td>Firnisspalt, geweitet (ggf. nach Regenerierung gespalten)</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>125/440</td> <td>Stelle retuschiert</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>145/535</td> <td>Gelb/ Ocker/ Weiß: Farbe in Schlieren (zw. 2 Firnislagen?)</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>182/540</td> <td>Orange/Rot: Schlieren im Firnis</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>108/575</td> <td>Stelle retuschiert</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>560-70/465-75</td> <td>„zusammengezogener“ Firnis, Oberfläche runzelig (Zoom 0,6)</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>?</td> <td>(vgl. Pos. 4) Orange/Rot: Schlieren im Firnis (Zoom 1.0)</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>350/575-80</td> <td>Rot/Braun Aufstülpung in Firnisprüngen, rotes Pigmente darin (Zoom 1.0)</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>310-20/485-95</td> <td>dkl. Braun auf Schwarz und Orange, Aufstülpung gerunzelt</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>270-80/515-525</td> <td>w. o.</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>255-60/495-505</td> <td>w. o.</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>200-210/590-600</td> <td>w. o.</td> </tr> <tr> <td>13</td> <td>115-125/225-235 335-350/200-250</td> <td>Inkarnat mit Freilegeprobe, Grau (Farbe?) abgeschabter Farbschicht Oberfläche des angesetzten Randes</td> </tr> </tbody> </table>	Pos.	H/Br in mm	Farbton/ Beschreibung	1	100/430	Gelb/ Ocker/ Weiß: in Brocken aufgelöste Farbschicht, Schlieren in der Harzverdickung	1B	110/ 45,5	Firnisspalt, geweitet (ggf. nach Regenerierung gespalten)	2	125/440	Stelle retuschiert	3	145/535	Gelb/ Ocker/ Weiß: Farbe in Schlieren (zw. 2 Firnislagen?)	4	182/540	Orange/Rot: Schlieren im Firnis	5	108/575	Stelle retuschiert	6	560-70/465-75	„zusammengezogener“ Firnis, Oberfläche runzelig (Zoom 0,6)	7	?	(vgl. Pos. 4) Orange/Rot: Schlieren im Firnis (Zoom 1.0)	8	350/575-80	Rot/Braun Aufstülpung in Firnisprüngen, rotes Pigmente darin (Zoom 1.0)	9	310-20/485-95	dkl. Braun auf Schwarz und Orange, Aufstülpung gerunzelt	10	270-80/515-525	w. o.	11	255-60/495-505	w. o.	12	200-210/590-600	w. o.	13	115-125/225-235 335-350/200-250	Inkarnat mit Freilegeprobe, Grau (Farbe?) abgeschabter Farbschicht Oberfläche des angesetzten Randes
Pos.	H/Br in mm	Farbton/ Beschreibung																																												
1	100/430	Gelb/ Ocker/ Weiß: in Brocken aufgelöste Farbschicht, Schlieren in der Harzverdickung																																												
1B	110/ 45,5	Firnisspalt, geweitet (ggf. nach Regenerierung gespalten)																																												
2	125/440	Stelle retuschiert																																												
3	145/535	Gelb/ Ocker/ Weiß: Farbe in Schlieren (zw. 2 Firnislagen?)																																												
4	182/540	Orange/Rot: Schlieren im Firnis																																												
5	108/575	Stelle retuschiert																																												
6	560-70/465-75	„zusammengezogener“ Firnis, Oberfläche runzelig (Zoom 0,6)																																												
7	?	(vgl. Pos. 4) Orange/Rot: Schlieren im Firnis (Zoom 1.0)																																												
8	350/575-80	Rot/Braun Aufstülpung in Firnisprüngen, rotes Pigmente darin (Zoom 1.0)																																												
9	310-20/485-95	dkl. Braun auf Schwarz und Orange, Aufstülpung gerunzelt																																												
10	270-80/515-525	w. o.																																												
11	255-60/495-505	w. o.																																												
12	200-210/590-600	w. o.																																												
13	115-125/225-235 335-350/200-250	Inkarnat mit Freilegeprobe, Grau (Farbe?) abgeschabter Farbschicht Oberfläche des angesetzten Randes																																												

<p>Fortsetzung GG REM Hendrickje 828B Untersuchungen</p>	<p><b>Mikroskopische Untersuchung Schmitt 1997:</b> Beschränkung auf eine Nachuntersuchung der 14 Positionen von Graf; Entnahme von Proben. In Pos. 8c Entnahme eines ‚Wulstes roter Farbe in Firnis‘ 828B.3; dabei 2 Partikel für Querschliffe (828B.2 ‚alle Lagen mit rotem Pigment‘ und 828B.4 nur Firnislagen‘, und ein Splitter, also sehr wenig Material) für die Analyse investiert. Kleisterdoublierung (vgl. HESS 1938, S. 23) Unter dem Stichwort Absetzen führt Hess aus, dass Füllstoffe in organischen Farblacken absetzen könnten und das Verdünnen von Lacken mit ungeeigneten Mittel (z.B. Leichtbenzin für Dammar enthaltende Farblacke zu einem Ausscheiden des Bindemittels führen könne und „gegebenenfalls mit dem Pigment eine zähe Masse“ bilden könne. Die Autorin postuliert hier eine Analogie zwischen Absetzen frischer Farben und wieder aufgeweichter Farbfilme. Nach Aussage Ernst van de Wetering anlässlich der Begutachtung des ‚Xeuxes‘ im WRM im März 2007 hat Rembrandt gerade rote Partien u. U. auffällig dick mit transparentem Rot gemalt (vgl. CHECK sein Artikel 1994)</p>
<p>Auswertung Restauriergeschichte</p>	<p>Über die Provenienz bekannt sind die Versteigerungen London 1878 und 1879 an E. Warneck, <b>Paris</b>; Erworben wurde das Bild für die Gemäldegalerie 1897. Demnach kommt auch eine lösemittelreiche schädliche Behandlung vor dem Ankauf, in London oder Paris in Frage. In London war das PRV als Patent anerkannt, der Gebrauch sogar an der National Gallery üblich. Zu prüfen bleiben die in Paris 1880 – 1900 üblichen Methoden im Kunsthandel.  Alkohol (und Copaivabalsam ?) ist 1865-75 im Museum in Berlin wahrscheinlich nicht zum Regenerieren verwendet worden, Xeller testete Eigners Geheimfirnis. Um 1900 äußerte Hauser junior Zurückhaltung gegenüber CB als Regenerierhilfe. ‚Pettenkofern‘ wurde erst danach üblich (Stübbe).  In der Gemäldegalerie Berlin Dahlem ist bis ca. 1960 Mastix, danach Dammar als Gemäldefirnis aufgetragen worden.  (Kunstharzfirnisse ?) Üblich war es, die alten gegilbten, getrübbten Firnisse möglichst n i c h t abzunehmen sondern ggf. aufzufrischen. Nach dem Krieg bis in die 70er Jahre waren Regenerierungen mit Äthyglykol- (Ethylenglykol-monoethylether), [auch (Ethyl-) Cellosolve bezeichnet] und Aufträge von sog. ‚Picture-Cleaner‘ von Windsor&amp; Newton (PC) üblich, die nicht nachgereinigt wurden, sondern unter neuen Firnisaustragen verblieben.  1992 konstatierten Graf und Koller Vermengung von originaler Farbe und Überzügen und auffällige Runzelungen und Agglomerate/Borken (transparent-gelblichtrübe-braun) in dem sehr dicken (bis zu 5 Lagen) Firnisschichtung und schreiben insbesondere die Bildung von Verquellungen (Wülste in Sprüngen) zurückliegenden Behandlungen mit Pettenkofers Verfahren (PRV) in Kombination mit PC Aufträgen zu.</p>
<p>Analysen</p>	<p><b>Koller 25.11.1992:</b> Untersuchungsbericht 6 Seiten ms., 3 Anlagen.  Proben: Firnisabproben Nr.1 (ca. 15 x 20 mm) linke Rand mittig, daneben Nr.2, schwarzer Überzug auf Papier- Kaschierung; daneben Nr.3 am Türrahmen (Schabung Firnis unten); Nr. 4 am Handrücken, (ca. 10 x 20 mm); Nr. 5 ,6 am roten Ärmel (ca. 10 x 15 mm) oberer Firnis mit starken Sprüngen, dort „quillt die rote Malschicht hervor“, Sprünge reichen bis in die MS, starkes Impasto. Die Höhen sind ziegelrot [...] in den Vertiefungen liegen dunklere „Schlieren“.  Ergebnisse (KOLLER 1992,S.5); Nr.6 „unter Probe 5“ [gemeint sind die tieferen Lagen Firnis]  „b) Leinölbestandteile: dominant in allen Proben [...] Alle Grade der Alterung vorhanden ausschließlich nicht erhitzt, (als Firnisbestandteil waren nur erhitzte Öle üblich und brauchbar)  c) <b>Copaivabestandteile: in allen Proben vorhanden</b>, Konzentration und Zusammensetzung vergleichbar, relativ hohe Anteile‘, mehr schwerlösliche Anteile als lösliche, entsp. dem frischen ‚picture-cleaner‘ (zus. Aminoverbindungen und Benzylalkohol) bei Wirkung der Reinigung mit Picture Cleaner: auf porösen Oberflächen „dringen penetrationsfähige Bestandteile, hier vor allem das Leinöl und der Copaivabalsam ein. Reforming-Prozess... [ohne Firnisabnahme führt ein wiederholter Auftrag zu veränderter Firniszusammensetzung: ] bei jeder Reinigung werden wertvolle, leichtlösliche Komponenten des Firnisses entfernt. Zurück bleiben nur schwerer lösliche Komponenten.“ [Eingetragenes Leinöl werde unlöslich]. Copaivagehalt [...] schädlich [...] sorglose Anwendung von Lösemitteln [...] vergrauter, völlig nutzloser Firnis [ist verblieben und kann sich] bei künftigen Restaurierungen [...] nachteilig auswirken.“  d) Dicke der Firnislagen und ihre Folgen: dicke Lagen entwickeln Spannungen, die zu Rissen führen, bes. bei ungleichmäßiger Stärke „Leinöl- und Copaivabalsam verstärken“ dies. Sie binden „größere Mengen des ‚picture-cleaner‘ die geeignet sind, die Oberfläche von Ölmalschichten aufzuweichen und anzulösen. Bildung von Zwischenschichten“  e) Pettenkofer-Behandlung: „Malschicht- und Grundierungswülste sind sichere Hinweise auf vorausgegangene Pettenkoferbehandlungen. Auf Ölgemälden führen (sie) aber zu ähnlichen Schäden wie die hier beschriebenen PC-Folgeschäden.. frühere Missgriffe“.  Fazit: „Firnissschicht zu dick“, belassen bedeute, dass der Firnis „aushärtet und daher noch stärkere mechanische Schäden zeigt und schließlich schwer ablösbar wird. Geeignete Methode zur Entfernung unklar.“  A. Kerkhoff, FOM 2000 und H. v. Keulen 2007 ICN (heute RCE), Amsterdam (Diagramm gesandt per E-Mail), Ergebnisse s.u.</p>

Signatur	Pos	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
	Zone D (laut Graf)			Pusteln	Weiß bis transparent-bräunlich, eingebettet in aufgewölbte bzw. ausgedünnte Farbe
5.1.4.2	8C	↑ 37	← 9,0	Wulst, roter entfärbter Farblack in Firnis	
5.3.1.3	8A	↑ 35	← 9,5	Firnis-Grate	
5.3.1.5	1B	↑ 11	→ 45,5	Firnis (Lyogel?), zerrissen und gefaltet;	entspricht Dia 1 GRAF
5.3.1.6	8B	↑ 35,5	← 9,0	Firnis (Lyogel?), (‚Bowler‘) und freigelegt (ohne Firnis)	Firnis nicht orogenetisch
5.3.1.10	8	↑ 35	← 5,8	Firnisflexur von Farb- und Firnis- Schichtung	QS 828B.4
5.4.1.2	8	↑ 35	← 5,8	Stabile Trübung durch Entfärbung einer roten Lasur	
Entnahme	Nr. 1,2,3			Schabprobe (linker Bildrand, brauner Türrahmen) ■	<b>Koller 1992: CB positiv</b>
	8	↑ 35	← 5,8	Firnispartikel 828B.1 – 828B.4, Entnahme Schmitt ○ ●	AK 2000: CB negativ
	---			2006 Entnahme Ute Stehr: Wattebausch und Schabprobe, 828B.5 und 6 ●	HvK 2007, 27.4.: CB negativ

Maler	REMBRANDT, Harmensz Van Rijn	
Titel	Joseph und Potiphars Frau	
Datierung	bez. Re. un.: f.1655	
Inventarnummer	828 H	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Galerie	
Größe	113,5 x 90 cm	
Bildträger	Lwd	
Provenienz	Versteigert Lord Willoughby London 1820; Slg. Sir Th. Lawrence, London; Verst. Lawrence London 1830; Slg. Sir John Neeld, Grittleton House. Erworben 1883	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 1538	

Recherche	Kodierung: GG REMBRANDT 828H – Schlagwort aus dem Titel: Joseph keine eigenen Recherche, untersucht auf Wunsch der Kollegen
Konservierung Regenerierungen Restaurierungen frühere Untersuchungen	1931 Danzas Karteikarte: „17.II.31 <u>Grund der Restaurierung</u> : Der Firnis durch unzählige feine Risse zersetzt ('krepieri'). Das Bild dadurch wie mit einem Schleier überzogen, der die Dunkelheiten trübt und aufhellt. Foto 1 zeigt sie im oberen Viertel, Foto 2 [...] Schaden über die ganze Fläche ausgedehnt hat. Foto 3 zeigt ein Detail in Originalgröße. Ein waagrechter Streifen ist hier schon durch 'Pettenskofern' regeneriert.“ [Streiflichtaufnahme] <u>Zustand</u> : Firnis [...] viel zu dicke, gelb bräunliche Schicht von Firnis überzogen, aus dem <b>nur die höchsten Gipfel der Pastositäten wie aus einem See herausragen</b> . [Kommentar: demnach war die Firnissschichtenfolge bereits verflüssigt, wahrscheinlich durch frühere Regenerierung – ggf. vor Ankauf in Großbritannien (?)] Retuschen Foto 1 verm. auspunktete Craqueluren [...] im Quarzlicht. [...] der dicke Firnis hindert. Von einer Entfernung des Firnisses wird vorläufig abgesehen. Ich mache nur winzige Putzproben: im rosa Gewand und im blauen Vorhang. (Diese lasse ich nach d. Wiederherstellung des Firnisses unverdeckt stehen)“ <u>Behandlung</u> : Regenerieren. Entfetten durch Abreiben mit <b>Benzol</b> . Regenerieren m. reinem Alkohol (ca. 15 min.) Erfolg nicht gleichmäßig auf der ganzen Fläche Trocken Abreiben einer ganz dünnen Firnissschicht. Jetzt macht neuerliches Regenerieren (ca. 15 min.) die feinen Risse gleichmäßig zusammenschmelzen. Der Firnis wird klar u. durchsichtig und sehr blank. Firnissen. [...] 13. I. 32 [...] Einreiben mit stark verdünntem Mastix, matt reiben (v. Danzas).“
Zustand (Augenschein)	Untersuchung 1998 Schmitt: Erster Eindruck in Galerie: brettartig steif (doubliert?), Figuren vorn rel. hell, offenbar partiell gereinigt; Gemälde ansonsten sehr dunkel, blau des Vorhangs überhaupt nicht erkennbar;
Mikroskopische Untersuchung	<b>1995 und 1998 Schmitt</b> : Kartierung der Pos., Bild im Zierrahmen untersucht, bei Vermessung zu beachten. <b>Untersuchung fortgesetzt Nov. 2006</b> : Im Bereich ‚regenerierter Streifen‘ mikroskopisch untersucht und keine Abweichung vom Zustand sonst erkannt. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass die übrige Fläche entsprechend (und nicht geringer oder stärker) behandelt worden ist. Allerdings war die verfügbare Vergrößerung bei dieser Untersuchung gering (Zoom 16).
Analysen	Entnahme Firnissschabprobe 828H.1 Wattebausch und 828H.2 Schabprobe, entnommen von Schmitt (ca. 3x10mm) Pos. 20 ↓29,5 cm/ → 0,7 cm (Dia ante Entnahme linker Rand oben); Ergebnis: am 24. April 2007 H. v. Keulen, ICN (heute RCE): „Copaiva negativ“ (kein Bericht, ohne Diagramm)

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.2.1.1	14C	↑ 18	← 33,6	Stratus lacunosus orangerot	Untermalung (?) weit aufgestiegen (wirkt wie horizontal abgewandert)
5.2.5.4	16	↑ 31,6	← 20,3	Tupfen, hellgelb in Schwärmen Cirrus/Flocken (opak hell), unterhalbgeformt als Tasche, gefüllt mit transparenter Farbe	opake hellgelb/blau gemischte Farbe (Licht) löst sich auf;
5.3.1.4	17	↑ 28,6	← 38	Firniswulst	Klarer transparenter Firnis quillt über die Oberfläche
5.1.1.6 5.4.5.1	1B	↑ 39,7	← 20,2	Tupfen und Effusionen, rot-weiß an Pastosität	auswandernde Komponenten aus original nass-in-nass gemischter Farbe (rot-weiß)
Entnahme	.I.	↓ 29,5	→ 0,7 cm	Schabprobe (ca. 3 x 10 mm) ●	HvK 2007: Copaiva negativ

Maler	ROGHMAN, Roeland	
Titel	<i>Gebirgslandschaft</i>	
Datierung	bez. re. un.: R	
Inventarnummer	807 A	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Studiengalerie Raum 48	
Größe	117,5 x 174,3 cm	
Bildträger	Lwd	
Provenienz	erworben 1867 (Kat. Gemäldegalerie Berlin Gesamtverzeichnis SMPK 1996)	
zusätzliche Information, Verweise	Lebensdaten Maler 1621 Amsterdam – 1697 ebd.  Nach Wurzbach gehen seine Werke vielfach unter Rembrandts Namen	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Kat.Nr. 807 A, Abb. 1557	

Recherche	Kodierung: GG ROGHMAN 807A – Schlagwort aus dem Titel: Gebirge
SCHMITT 1998	Quellen: ZA, N. L. Meyer, 195 Blatt 2
Konservierung	1881, Böhm, Okt. – Dez.: „Arbeiten verfertigt [...] gereinigt und regeneriert“ gez. Böhm“
Untersuchung	Schmitt 28. August 2006 bei unzureichender Beleuchtung betrachtet; insgesamt rel. matt, harmonisch gelblich getönt, im Himmel jedoch mittig kühl; ggf. nur dort Firnissschichten reduziert; Digitalaufnahme ohne Leiter 28.08.06;
Mikroskopische Untersuchung	Schmitt 2006: Mikroskopische Untersuchung und Gedächtnisprotokoll (Mikroskop: OPMI 01, Zoom 2,5 und 4,0 mit Kamera analog)  Der Gesamteindruck des Gemäldes erinnert stark an die Leinwandgemälde des Bayerischen Nationalmuseums: Bei einem seidenmatten Glanz liegen vielfach tee-braune Trieler und Höfe um Pastositäten vor (J. Haag: typische Merkmale an zahlreichen Gemälden im BNM). Vielfach treten kleine stark glänzende Tropfen hinzu. Die gleichmäßige Gilbung rührt offenbar nicht allein von dicken Firnislagen, sondern einer Imprägnierung mit einer öligen (?) dunkelbraunen Substanz (belassener Picture – Cleaner?)
Analyse	Entnahme Firnissschabprobe Pos. 1 ↑ 0,5-0,8 / → 16-17 cm (3x10 mm) durch S. Schmitt, Protokoll 2007 Information via E-Mail von Henk v. Keulen ICN, Amsterdam (heute RCE) ●

Signatur	Pos	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.2.2	4	↑ 24	→ 48,6	Ringwall gesteigert zu Aufstülpung orangerot mit Trog roter Lasur	Rotlack auf Untermalung nur noch in einzelnen Mulden vorhanden, die tief in Untermalung eingesunken sind, an der Schulter der Magd
5.1.2.3	2	↓ 24	→ 58	Ringwall (Lippe mit Taschen) mit Brodeltopf	Reaktive Verformung in Erweichtem Zustand nach Entstehen eines Kraterlochs (?), im Himmel
5.2.5.6	5,6	↑ 19,4 und 20,3	→ 48,7	Tupfen entwickelt zu Schleier	Reflexlicht an Büchse am Gürtel
Entnahme	1	↑ 0,5-0,8	→ 16-17	Schabprobe (ca. 3 x 10 mm) ●	HvK 2007: Ergebnis mit Diagramm: <i>Copaiva negativ</i> ; Gehalte von Leinöl, Pinusharz und Bienenwachs;

Maler	VRIES, Abraham de	
Titel	Bildnis eines Mannes mit rotem Samtbarett	
Datierung	ohne Angabe	
Inventarnummer	803	
Museum	SMPK, Gemäldegalerie (GG)	
aktueller Standort	Depot	
Größe	lichtes Falzmaß 64 x 46,5 cm (im Katalog fälschlich mit diesen Maßen angegeben) 26,5 x 20,7 cm	
Bildträger	Eiche	
Provenienz	erworben 1835 od.36	
zusätzliche Information, Verweise	Lebensdaten um 1590 Rotterdam - 1650/62 Den Haag (?), Kat. Gemäldegalerie Berlin SMPK 1996. S.128)	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Katalog Gemäldegalerie Berlin 1996, Gesamtverzeichnis, Abb. 1667	

Recherche	Kodierung: GG VRIES 803 – Schlagwort aus dem Titel: Samtbarett
SCHMITT 1998	Information/Quellen: ZA Berlin, SMPK, Akt N. L. Meyer, S.11
Konservierung	1884 Okt. – Dez. Boehm: „gereinigt und regeneriert...“
Untersuchung	<p>1998 Schmitt: Erster Eindruck in Werkstatt :</p> <p>Farbauftrag: sehr stark vertriebene Farben; Farbigkeit: bis auf wenige Bereiche (leuchtend rotes Barett) sehr dunkles Bild, dunkle Töne erscheinen übersättigt, ohne Binnenzeichnung. Keine relevanten Veränderungen am Bildträger; Breite Ausbesserung entlang einer Holzfuge rechts senkrecht; Sprünge z. Tl. im Verlauf von denen des Firnis abweichend, mehrfach feinteiliger (sic); vielfach Bereiche runzelig, besonders in der weißen Bluse, dort zwischen den Runzeln Ansammlungen von warmtonig gegilbtem Firnis; weitere stark gerunzelte Zone seitlich außerhalb der Schultern; Runzeln mit Schwundrissen liegen rechts und links der Wangen; Runzeln und Borkenbildung im Barett. Oberfläche insgesamt seidenmatt, vielfach Bereiche trübe, leichter Schwund an jeder Scholle; vmtl. stark gebürstet (feine Schleifspuren); Kuppen blank poliert (Wachshaltiger Überzug?);</p> <p>Fluoreszenz: offenbar sind folgende Bereiche ‚herausgeputzt‘: das Reflexlicht im Barett, das Gesicht, der Ausschnitt mit der Bluse; sonst zusammenhängende ungestörte Bereiche, die Fluoreszenz ist grünlich opak.</p> <p>Überwiegend sind die Firnisse in dicker Schicht erhalten; die Sprünge sind nicht an der Holzfaser orientiert, verlaufen unruhig, partienweise deutlich ausgeprägt und klaffend geöffnet, vielfach reichen sie bis hinunter in die Malschicht;</p>
Mikroskopische Untersuchung	<p>1998 Schmitt: erste Entnahme von Proben für Analysen und Querschliff (Nachweis anhand sehr kleiner Splitter: Copaiva negativ)</p> <p>Fortsetzung 21.11.2006: Mikroskopische Untersuchung, sämtliche Positionen von Rahmeninnenkante aus gemessen;</p>
Analysen	keine

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.3.5 5.1.3.6 5.1.3.7	19	↑ 12,6	→ 16,1	Pilz, schwarz durch hellgelbe Farbe, Zwischenfirnis und Firnis	Brokateinsatz im Wams QS 803.2 VIS mit und ohne Polfilter QS 803.2 UV in div. Vergrößerungen
5.1.5.2	14	↓ 3,4	← 17,5	Undulation, Orange onduiert durch Rotlack	Untermalung durch Rotlack
5.2.1.1	20a	↑ 13,6	→ 16	Schleier, löchrig hellgelb;	Deckende Farbtupfer („Licht“) an der Kette auf der Brust horizontal abgewandert? Löcher durch transparente Bleiseifenagglomerate?
5.4.6.2	19a	↑ 12,6	→ 15,9-16,1	Pustel, groß, hellgelb mit transparentem Pilz	an gewuchertem Hellgelb sitzt transparente Masse halbkugelig auf (separate Reaktion einer Komponente aus der Pustel?)
Entnahme	8	↑ 22,5	→ 15,3	Pilz/ Wulst, schwarz	Firnis kann rote Lasur enthalten, weißes Hemd, an der Kante zum schwarzen Wams; 803.1 zerbrochene Schuppe für Analyse 11.2.2001 ●
	19	↑ 12,6	→ 16,1	gelbes deckendes Pigment bildet löchrige Schleier (durch transparente Bleiseifenagglomerate?) und Pilz mit Turbation an enger Stelle im Sprung	Schwarz steigt auf, gegilbter Firnis umschließt Schwarz, beide Lagen gleiten gemeinsam spiralförmig; QS 803.2 Querschliff, goldgelbes Brokatmuster/Kette? ○ deckende Farbtupfer („Licht“) horizontal abgewandert
	19b	↑ 12,6	→ 16	viel Mohnöl P/S 3.21; stark oxidiert IDOX 2.49;	QS 803.3 (obere Lagen Firnis und rote Lasur?) ● Entnahme wie 803.2
	19b	↑ 12,6	→ 16	Firnischabprobe viel Nussöl P/S 2.73; extrem oxidiert IDOX 6.56;	QS 803.4 (untere Lagen mit roter Lasur?) separierte Splitter, die bei Entnahme der Probe anfielen (Symbol in Abb. ○) Entnahme wie 803.2
	22	↑ 0,3-0,6	→ 18-19	803.5 Wattebausch und 803.6 Schabprobe AK 2000: , Ergebnis: Copaivabalsam enthalten K2, K3, L5	803.5 Wattebausch und 803.6 Schabprobe entnommen von Schmitt 20.11.2006 ●

## WH Kassel, Schloss Wilhelmshöhe, Staatliche Gemäldegalerie alte Meister heute Museen des Landes Hessen (MLH)

Maler	BOL, Ferdinand In der Literatur bis 1969 als Werk Rembrandts verzeichnet. K. Bauch schlug bereits 1966 fragweise eine Zuschreibung an F. Bol vor.	
Titel	<i>Dame mit einer Nelke</i> (auch: <i>Junge Frau</i> , Inv. 1749ff, Nr.2: „Rembrandt van Ryn, Eine böhmische Princess...“)	
Datierung	um 1640; unter dicken Firnislagen sehr schwach sichtbare Signatur wurde 1987 in der Gemälde-restaurierungswerkstatt entdeckt“ Mitte rechts: Bol. fecit 164. (??)	
Inventarnummer	GK 238; Bredius Nr. 353	
Museum	MLH, Schloss Wilhelmshöhe (WH)	
aktueller Standort	Werkstatt	
Größe	72,2 x 59 cm	
Bildträger	Eichenholz	
Provenienz	„Erworben vor 1649 durch Wilhelm VIII: Inv. 1749 Nr. 2 als Rembrandt.“ In : Kat. Kassel, 1996, S. 64 (vgl. AK Kassel 2006, S. 80-84, dort geführt als Kat. Nr. 2)	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus 34 Gemälde ‚Rembrandts‘ in Kassel! – Die historische Sammlung von Landgraf Wilhelm VIII. 20. Mai – 17. Sept. 2006, (Aus.-Kat. Kassel 2006), S. 81, dort geführt als Kat. Nr. 2]	

Recherche (SCHMITT 1988)	<p>Kodierung: WH BOL 238 – Schlagwort aus dem Titel: Prinzessin</p> <p>Quellen: Auswertung der Archivalien in der Abteilung Gemälde-restaurierung, siehe Kapitel 4</p> <p>Zur Maltechnik: KÜHN 1965, S. 189ff; KÜHN 1976, S. 25-33; BRAMMER 1987, S. 95-104; BRAMMER 1992, S. 223-240; BRAMMER 1995, S. 66f; SCHMITT 1988 und SCHMITT 1990 (a); Aus.-Kat. Kassel 2006, S. 80-84;</p> <p>Analysen zur Maltechnik: 1976 führte Kühn seine Untersuchung am Doerner– Institut durch, technische Unterlagen (u. a. Querschliffe S. 28) wären dort verblieben. Die Pigmentuntersuchung beschränkte sich auf den Metallgehalt, Emmissionsspektralanalyse (ESA): Intensität der Spektrallinien schätzte er dreistufig, die Reihenfolge Fettdruck, kursiv, normal zeigt eine nach geordnete Intensität an. Zusätzliche Röntgenfeinstrukturanalyse nach Debye- Scherrer (DB), die Bestimmung der Pigmente erfolgte mikroskopisch. Bindemittel bestimmte er mikrochemisch auf Gehalt an Stickstoff und Verseifbarkeit. Ausdrücklich wird eine Anwesenheit von verseifbaren Harzen nicht ausgeschlossen, festgestellte Verseifbarkeit führt dennoch zu der Bezeichnung ‚in Öl‘.</p> <p>Kühn fand an der ‚Prinzessin‘ weiße proteingebundene Kreidegrundierung, die leichte Gelbfärbung führte er auf die Imprägnierung mit Farbenbindemittel zurück. ESA: Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn, Pb, (Cu,Ag,Na,Sr,Ti); DB: CaCO<sub>3</sub> (Calzit), Kreide;</p> <p>Drei Farbproben aus Perle, Quaste („Licht“) und Blau aus dem Kleid. Perle: ESA: Pb, Mg, Cu, Ag, Si, Al, (Ca) DB: 2 Pb CO<sub>3</sub> Pb(OH)<sup>2</sup> Quaste: ESA: Pb, Sn, Mg, Si, Al, Cu, Ca, (Ag) DB: Pb<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Kleid: ESA: Cu, Mg, Si, Ca, Al, Sn, Pb, (Fe) DB:– Azurit, max. Partikelgröße 30µ, mittlere 10µ, heterogenes Korn</p> <p>Kühn 1965(s. o.) fand in den Rembrandtgemälden, zu denen dieses Bild damals noch zählte, Bleiweiß, Blei-Zinn-Gelb, verschiedenfarbige Ocker in Gelb-, Rot- und Brauntönen, sparsam Zinnober, roter Farblack, Azurit, Smalte, Schwarz von Knochen und Pflanzen. Bleiweiß (basisches Bleicarbonat) fand sich „in 16 untersuchten Proben [darunter weiße Perle an GK 238] weißer Malfarbe, [...] außerdem in wechselnder Menge in fast allen anderen Farben. Im Querschnitt unter dem Mikroskop erscheint es – vor allem wenn es als Zusatz in anderen Malfarben enthalten ist – in Form größerer, oft halbtransparenter Klumpen. Dies ist eine Merkmal älterer, nach dem sog. holländischen Verfahren hergestellter Sorten.“</p> <p>Kupfer- und Silberspuren (Cu, Ag) traten im gleichartigen Verhältnis wie bei allen holländischen Bildern auf (Elektronenemission) und deuteten auf einheitliche Fundherkunft bzw. Reinigungsverfahren hin. Kühn interpretiert die Bleiweißzumischung als Trockenhilfe. [Die starke Textur des Rembrandt’schen Farbauftrags führte damals zu der Hypothese einer Quarzzugabe in entsprechenden Farben, zumindest habe Rembrandt best. Pigmente gezielt Struktur erhöhend beigemischt.]</p>
--------------------------	---

Recherche zu WH Bol 238 (Forts.)	Als ungewöhnlich stellte Kühn heraus, dass konkret an der ‚Prinzessin‘ Bleizinnigelb Typ I von Calcium, Magnesia, Aluminium, Silizium, Kupfer und Silber begleitet ist, mithin wie bei der Hl. Familie eine Quarzzugabe vorliege. Brammer bestätigte Quarz im Polarisationsmikroskop (Pos. 36). Kühn fand in diesem Bild keinen Anhaltspunkt für Cobalt, der auf Smalte hinwies, aber Azurit als kühle Nuance im Weiß und auch als Blau (s. o.) und als geringer Zusatz im Weiß. Smalte wies er nur in drei von zwanzig Rembrandtbildern, jedoch allein als Beifügung zu Weiß, Schwarz oder Rot (zusammen mit Rotlack) Weiter führt er aus, dass gelber Ocker „wasserhaltige Eisenoxid Goethit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O)...Braune Ocker enthalten zusätzlich Manganoxid.“ [Kühn 1965, S. 27,28]. Demnach fehlt dem gelben Ocker diese trocknungsfördernde Komponente. Pflanzenschwarz finde sich häufig, in geringen Mengen Beinschwarz, meist mit Rotlack und Smalte nuanciert; in zwei Rembrandtgemälden erkannte Kühn teerartige Bestandteile (Bister?)
Konservierung	<p>Auswertung der Archivalien in der Abteilung Gemälderestaurierung</p> <p>Lt. Archivalien sind keine konkreten Regenerierungen bekannt. Bis 1960 galt diese Bild jedoch als Werk Rembrandts. Alle Kassler Bilder diese Meisters sind mehrfach ‚Wiederherstellungen unterzogen worden. Aus den allgemeinen Berichten (u. a. Schreiben des Direktor Luthmer) und aus dem Befund am Gemälde ist jedoch zu schließen, dass im 18. und 19. Jh. „<b>mehrmals dickflüssige Ölfirnisse</b>“ aufgetragen worden sind. 1924 trugen Gutachter Sorge wegen Trübungen aufgrund jährlicher Forstperioden und gaben die Empfehlung von Regenerierungen, die nach einer Dauer von 3-5 Jahren zu wiederholen seien. 1929 Zurückhaltung vor Firmisabnahmen und Alkoholregenerierung wegen Ölfirnissen und deren innigem Kontakt zum Original. Doerner und Wehlte empfahlen Einreibungen „<b>mit eben streichbarem Copaivabalsam</b>“. Bis in die 1930er Jahre behandelte man die Gemälden der Galerie fortlaufend. Restaurator Haag konstatierte Vermengung von Farbe und Firnis seit den 1960er Jahren. Brammer stellte fest, dass Terpentinöl bestimmte Bereiche quillt und Farbe anlöst. Georgiana Languri (GL), Bericht März 2000 „with fatty oils“ bezieht sich auf diese Annahme von Doerner und Wehlte im Jahr 1929.</p> <p>In vier Perioden sind Maßnahmen wahrscheinlich, im 18. Jh. Öleinreibungen (?)</p> <p>1813-15 (Formatänderungen, Reinigung mit ätherischen Ölen?), bei Rückkehr aus Paris wird die Gesamtheit der Gemälde als ‚frisch‘ im Zustand beschrieben, sie müssen daher dort behandelt worden sein. Insbesondere ist zusätzlich plausibel anzunehmen, dass Reinigungen vor 1866 hinsichtlich des Umzuges innerhalb Kassels stattfanden und die Empfehlung 1874 zur Regenerierung von Bode und Schmidt befolgt worden sind;</p> <p><b>1883 Regenerierung mit Alkohol durch Hauser senior und junior (möglicherweise ohne Copaiva)</b></p> <p>Exemplarisch genannt wurden zwei Rembrandtgemälde, ein Tizian und ein Dyck; Brammer vermutet dies auch an der ‚Prinzessin‘ (da sie als Werk Rembrandts galt.) Ihre konkreten Maßnahmen sind nicht bekannt, aus dem 15 Jahre später verfassten Manuskript Hauser junior 1897 -1901 geht die versierte Nutzung des Alkoholdampfes hervor, bereits in seiner Stellungnahme in Dresden 1884 sagte Hauser sen. aus, Copaiva habe sich, als zusätzlicher Aufstrich ‚schlecht bewährt‘, er neige zum blauen, verspröden und gelben, als Mischung mit Salmiak sei er zum Ablösen von Ölfirnissen und Einweichen von alten Krusten aber geeignet. Demnach kamen in Kassel mehrere Überstreichungen mit Copaivabalsam zur Anwendung, danach – den Aussagen 1883 folgend – Mastixharzfirnis; mglw. mit Anteilen von Leinöl, Leinölfirnis, sog. Venetianer Terpentin.</p> <p>1880er Aabel Restaurierung (?)</p> <p><b>1929 Regenerierung mit Parábalsam verdünnt mit Terpentinöl und Copaivaöl (SIC) und Mastixfirnis mit Beigabe von Rizinusöl und CaO</b> an Gemälden Rembrandts (Brammer vermutet dies auch an der ‚Prinzessin‘ (da sie als Werk Rembrandts galt.) In der fünfseitigen Anlage Max Doerner detailliert den Zustand sowie eine Anweisung zur Herstellung des Mastixfirnisses; Mastix kalt in Terpentinöl zu lösen unter einem Zusatz von 5% Rizinusöl und einer kleinen Menge CaO. (1)</p> <p>1940er Jahren Wachs/ Venetianer Terpentin – bzw. Leinöl bzw. <b>Behandlungen mit Chloroform, Äther und Lavendelöl</b> (laut Bestellungen).</p> <p>1960er Jochen Haag stellt erhöhte Löslichkeit des Firnisses fest.</p> <p>1985 Firnisauftrag Dammar in Terpentinöl Hans Brammer (HB),</p> <p>Ante 1999 Versuche zur mechanischen Firnisreduzierung HB,</p> <p>2005 Thomas Krämer (TK) mechanische Firnisreduzierung.</p>
Mikroskopische Untersuchung	<p><b>Brammer 1987:</b> Feststellung der der spontanen Eruption von transparentem Material nach Applikation von Terpentinöl und Safranfädchen im Firnis. Partiiell mechanische Reduktion der stark gelben Firnissschichten.</p> <p>Probe HB1 Pos. 43 (↑ 56 mm/ → 18 mm),</p> <p>Probe HB2 Pos.42, (↓ 52 mm/ → 131 mm),</p> <p>Probe HB3</p> <p><b>Schmitt 1988:</b> Schmitt im Rahmen der Diplomarbeit Zusammenfassung der Aussagen von Brammer und ergänzende Archivinformationen, eigene Mikroskopische Untersuchung, Skizze gedachter Querschnitte;</p> <p>Schmuck: Am Ohring benutzte Bol für den Ring im Ohr läppchen und das unterste Glied eine Mischung aus Orange-gelb und trug sie offensichtlich nass-in-nass und in charakteristisch marmorartiger Vermengung auf. Das Ockergelb ist von intensiv gelber Farbe und sehr dichter, feiner Körnung (siehe Hinweis KÜHN 1976, wasserhaltiges Goethit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O), Orange ist mit sehr feinem zinnoberrotem Pigment gemischt.</p> <p>Perlen: Die Glanzlichter auf den Perlen der Halskette sind eine Nuance dunkler und kühler, Ocker mit einer grau-grünen Nuance gemalt, sie sind gerundet, wie gerade eben steife, nicht stark geschlagene Sahne. Die Glieder der Kette sind in hellerem Gelb gemalt, Ocker, Orange und ein körniges Hellgelb vermischt, jeweils als ein Paar Punkte aufgetupft deuten eine Doppelring-Kette an. Da Bol hier auf Farbreflexe verzichtet wird das Metall – wie die Perlen – matter gewesen sein, möglicherweise in Andeutung eines vielgetragenen Erbstückes.</p> <p>Hintergrund: Der Hintergrund ist undefiniert warm braun (grau-grünlich?), man erkennt feine gemischte Pigmentierung, einige scharfkantige schwarze Partikel bezeichnet Kühn als Kohlesplitter. Die ganz schwach gewellte Pinselstruktur lässt auf einen großen breiten Pinsel schließen. (↓ 7,5cm/ ← 4cm).</p>

(1) *Ricinus communis*, Kastor-Öl, ist ein klares gelbliches dickflüssiges Öl und wurde auch als Zusatz zu Haarspirituss verwendet; CaO Calciumoxid, durch Brennen von Kalkstein CaO<sub>3</sub> gewonnen. Nur beim Brennen unterhalb der Sintergrenze 1200-1400°C entsteht CaO als gebrannter Kalk, der porös und bröckelig ist. Da er begierig Wasser aus der Luft anzieht, wurde er bei feuchten Bedingungen als Trockenmittel verwendet.

<p>Mikroskopische Untersuchung zu WH Bol 238 (Forts.)</p>	<p><b>Koller 1992:</b> Koller Probennahme an diesem Bild für Copaivabalsam Nachweis im Firnis als Referenz zu GK 239 ‚Federschneider‘, s. Zwischenbericht vom 27.7.1992, S. 3 unter II. (Firmisabrieb: Von der mechanischen Dünung des dicken Firnisses stammend) also Pulver, das bei der mechanischen Firnisreduzierung durch Brammer, Mastixpulver mit dem Finger verrieben, entstanden ist. D. h. Firmismehl mit Mastix, kontaminiert mit Handfett ohne Ortsangabe, übergeben am 18./19. 5. Unklar ist, wie lange das Pulver bereits vor lag. Kühn konnte 1992 noch in großen Mengen Mastix nachweisen (Analyse durch R. White in London). S. 5f) „...grundsätzlich... liegen... die gleichen Verhältnisse, wie an Rembrandts ‚Federschneider Mann‘ vor.</p> <p><b>Schichtenfolge am Federschneider Herr nach Koller 1992</b></p> <table border="0"> <tr> <td>Kunstharz.</td> <td><b>obere Zone</b></td> </tr> <tr> <td>Dammarharz (mehrfach)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>große Mengen Copaivabalsam</td> <td><b>untere Zone</b></td> </tr> <tr> <td>Dammarharz (mehrfach)</td> <td>zudem intensiver ‚gelb gefärbt.‘</td> </tr> <tr> <td>Mastixfirnis</td> <td>Mono-, Di- und Sesquiterpene (C15- Einheiten) schreibt er „...zwingend...Copaivabalsam...‘zu, „zumindest teilweise der spritunlösliche Typ“, Copaiva</td> </tr> </table> <p>Demnach fehlten normale ölhaltige historische Firnislagen, zu unterst läge Mastix, darüber mehrfach Dammarlagen. In diese eingebettet läge eine noch weiche Copaiva-Zwischenschicht, obenauf Kunstharz. „Der Firnis besteht aus Dammar- und Mastixharz, sowie aus Copaivabalsam“ – dies ist der erste positive Copaiva- Nachweis an Kasseler Gemälden. Ölbestandteile fehlten auch hier, der Mastixanteil sei jedoch größer. Dieser Umstand hinge wohl mit der Art der Firnisabnahme zusammen. Koller bearbeitete die Proben dieses Bildes mit underivatisierten Methanolauszügen (‚spritlöslich‘).</p> <p><b>Vergleich Fachliteratur:</b> White, R. and Kirby, J.: Rembrandt and his Circle, in: Nat. Gal. Tech. Bul., Vol. 15,1995, p. 66f: Analytische Ergebnisse von Vergleichsbildern: Bei der Untersuchung der ‚Jungen Dame mit Fächer‘ in London stellten White und Kirby am orangebraunen Vorhang eine bindemittelreiche, öl- asphaltalige Lasur fest, o h n e für derartige Partien bekannte Malschichtschäden. Am Gemälde ‚Astronom‘ mochten sie eine Mischung der Ölarten nicht ausschließen und erwogen Anreiben in Nuss- und Vermalen mit Leinöl. An Bildern dieses Kreises träten Nachweise nur teilweise heiß vorgekochter Öle auf, die nach einer gesonderten Erklärung verlangten: mit Bezug auf die britische Quelle des 17. Jhs. Smith und der französischen 18. Jhs. Lebrun gingen sie wiederum von separatem Anreiben aus, vor der Mischung mit Blau/Weiß könne nur das schwarze Pigment separat im heiß vorgekochten Öl angerieben worden sein. In diesem Zusammenhang machten sie auf die Unterscheidung der Termini bei Lebrun aufmerksam: unter ‚trocknendem‘ Öl habe er Ölverkochung mit Mennige und Umbra, unter ‚fettem‘ Öl eine Ölverkochung mit Bleizucker (‚litharge‘...) verstanden, welches 25%ig in reinem Leinöl zu verwenden sei. Auch auf der Palette könne man noch Trockenstoffe zufügen, hier eigneten sich pulverisierte Kupferkalzinate, Grünspan, Mennige, Umbra und gemahlene Glas. Sie beobachteten aber auch dunkle intakte Farbbereiche ohne Borken oder Trieler, an denen ihnen keinerlei Nachweis von heiß-eingedickten Ölen gelang, dort vermuten sie derart kalt zugefügte Trockenhilfen. Asphaltartige oder bituminöse Pigmente unterlägen dem kalten Fluss und erzeugten starke ‚Borkenbildung‘. Diese zeige die schwarzen Schürze der Magd im ‚Astronom‘. Hier wiesen sie heiß vorgekochtes Leinöl nach, dem ein kleiner Zusatz von Koniferenharz beigemischt sei. Derartige unzureichende Trocknung träte wiederholt bei Triterpenen wie Bitumen und Asphalt auf und habe sich in der mikroskopischen Untersuchung bestätigt: Man habe braune transparente Partikel mit niedriger Lichtbrechung und Knochenschwarz gefunden.</p> <p><b>1995 Boon/ IvdWurf:</b> Probennahme Boon zum Copaivanachweis, Pos. unklar, Schabprobe Oberkante <b>Copaiva- Marker Nachweis positiv,</b> Wurf schreibt die Sorte <i>C. langsdorfii</i> zu. Hinweis Boon auf Graph, vgl. WERF 2000,S.11.</p> <p><b>1999 G. Languri:</b> Ein Copaiva- Nachweis ausschließlich anhand von Firnisplittern war negativ; Die Molart Untersuchung sollte vor allem die starke Verquellung der Malschicht klären, Copaiva-Marker nachweisen und auch eingehend die Bindemittel klären. Hierzu wurden auffällig Indizien untersucht:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Risse im Ärmelschatten</li> <li>- Türmchen in Hintergrund und Haar, getrennt der Einschluss und die braune Untermaalung unterhalb eines solchen Einschlusses</li> <li>- Ockergelb, bes. ‚Lichter‘ und weiß- transparente Einschlüsse darin.</li> </ul> <p>Die Probennahmen fanden unter der Leitung von Brammer (HB), Boon (JB) und Schmitt (SS) sowie den Chemikerinnen Inez van der Werf (IvdW) und Georgiana Languri (GL) in zwei Terminen statt: 1996 Jan van der Weerd (JvdW); 1999 GL; Die Auswertung leistete 2000 Annebeth Kerkhoff (AK), die Lichtmikroskopie Muriel Geldof (MG); REM-EDX 2006 Katrien Keune (KK); Die Bearbeitung der chemischen Analysen erfolgte über die Zeitspanne 1995 – 2006. Entnahme von 26 Proben (Malschicht und Firnis) im Rahmen von MOLART, davon 7 Proben DTMS, acht Proben mit Py-GC/MS analysiert, 7 Querschlifff, :davon 22 Proben am 27. und 28. April 1999 an fünf Stellen von Boon genommen, Protokoll GL, Fachbereich: AMOLF, Institut FOM Amsterdam:</p> <p><u>Fünf Fragen gliederten die intensive neuerliche Untersuchung des Gemäldes:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.a. Gibt es Präsenz von Copaiva in Farb- und Firnissschichten? s.: Pos. 53 QS HB1 und Pos. 58 ↓ 5,3←13,1 cm, 238.14 SEM-EDX;</li> <li>1.b. Gibt es ein original instabiles Bindemittel? Dazu ist ein Vergleich dunkler und heller Bereiche nötig,</li> <li>2. Warum ist die Farbe so aufgelöst? Siehe hierzu:</li> <li>3. Art des Holz-Einschlusses im Ärmel? (wird hier nicht ausgeführt)</li> <li>4. Erklärung für kreisrundes Partikel im Ausschnitt (wird hier nicht ausgeführt)</li> <li>5. Erklärung für türmchenartige Erhebung? Eruption oder originale harte Pastosität ( angedicktes BM, körnige Beimengung) oder Veränderung ? (bisher ausschließlich lichtmikroskopische Auswertung, siehe Schadenskatatlog Signatur 5.4.3.1 bis 5.4.3.3)</li> </ol> <p>Ergebnisse: Die Codes der Analysengänge am FOM lauten; msc 599, 601, 602, 603, 605, 607, 609; Zu 1a: <b>Copaiva-Marker K2, K3 und L8</b> zeigten sich ausschließlich in Schabprobe (Oberkante Hintergrund); Zu 1b: <u>Auswertung der Daten Languri 1999:</u> fünf von sechs Proben zeigen Leinöl an, die Angaben für Öltrocknung, Oxidation und heiße Sikkativierung zeigen niedrige Werte für Firnis, aber mittlere Werte in der Farbe auf. Die Farbunterseite zeigt sogar höhere Werte, diese Feststellung betrifft Probe 238.8 (1C3), sie ist also schlecht getrocknet, obwohl sie hoch oxidiert und heiß sikkativiert ist. Dies ist bei Pendant Querschlifff 238.7 (1C2), die als ‚plastic‘, also weiche Farbe aus der dunklen Ärmelfalte protokolliert worden ist, zu bedenken. Sowohl Van Dyck Braun, wie bituminöse Beimengungen sind ausdrücklich nicht anwesend. Keine weiteren Hinweise auf Copaiva- Marker. Dammarharz (DTMS) - Farbscholle 238.10 (2) enthält Bienenwachs.</p>	Kunstharz.	<b>obere Zone</b>	Dammarharz (mehrfach)		große Mengen Copaivabalsam	<b>untere Zone</b>	Dammarharz (mehrfach)	zudem intensiver ‚gelb gefärbt.‘	Mastixfirnis	Mono-, Di- und Sesquiterpene (C15- Einheiten) schreibt er „...zwingend...Copaivabalsam...‘zu, „zumindest teilweise der spritunlösliche Typ“, Copaiva
Kunstharz.	<b>obere Zone</b>										
Dammarharz (mehrfach)											
große Mengen Copaivabalsam	<b>untere Zone</b>										
Dammarharz (mehrfach)	zudem intensiver ‚gelb gefärbt.‘										
Mastixfirnis	Mono-, Di- und Sesquiterpene (C15- Einheiten) schreibt er „...zwingend...Copaivabalsam...‘zu, „zumindest teilweise der spritunlösliche Typ“, Copaiva										

<p>Fortsetzung zu WH BOL 238</p> <p>Mikroskopische Untersuchung</p>	<p>Zu 2: <u>Kommentar</u>: Präsentation of FTIR-maps erst auf der Eröffnungsrede des De Mayerne Projekt Boon: Deutlich kleinere aber ähnliche Zusammenballungen (etwa 1/3 so groß) zeigen sich in der Grundierung, siehe QS 238.14. Die mit dem aufgestiegenen gelben Pigment vermengte transparente Masse, zeigt eine Körnigkeit, die diese Masse als zur Farbschicht gehörig ausweist. Der umgebende Firnis hat eine deutlich abweichende Fluoreszenz, d. h. hier kann folglich auch keine vollständige Vermengung mit diesem Firnis vorliegen! (Liegt ein Bleicarbonatagglomerat vor? Anmerkung Boon März 2000: Bereits die UV-Aufnahme zeigte augenfällige Firnissschichtungen das FTIR Spektrum zeigt keine differenzierten Carboxylat- Bande (Hinweis für Oxidation), d. h. die sichtbaren Unterschiede beruhen <b>nicht</b> auf unterschiedlich starker Oxidation, hier kein möglicher Hinweis auf diverses Alter;</p> <p>Kommentar: Vgl. Weerdt 2002, Fluoreszenz, Carboxylatnachweis und Aufnahmen.</p> <p>Laut De Gruyter 1985, S. 123 bilden sich Carboxylate aus Aldehyden mit Alkohol (Cannizzaro-Reaktion der Carboxylgruppen, d. h. Sauerstoffverbindungen der Carbonsäuren (-COOH werden + OH- zu Carboxylaten -CH<sub>2</sub>-OH-COO). Carboxylat-Bande an regenerierten Bildern könnten ein Indiz für alkoholgeschädigte Bilder sein! Die Glasstückchen (?) im Gelb sind kleiner als die IR-Nachweisgrenze, daher erscheinen die Silikatbande verwaschen. Ein Glasstückchen in der Höhe des Firnisses (aber unterhalb der Oberfläche) ist offensichtlich von gleicher Natur wie die Malschicht.</p> <p>Hypothese Boon: Die Natur der Splitter (im Gelb) könnte auch ‚Flussspat‘ oder ‚künstliches Kupfergrün‘ sein.</p> <p>Kommentar: Muscheliger Bruch weist deutlich auf Glas. CaF<sub>2</sub> kristallisiert in Würfeln, Verwendung für Gläser, manche Vorkommen fluoreszieren (Brockhaus 1958). Vgl. Kühn fand 1976 (ESA) an Kassler Gemälden kein Cobalt in irgendeinem Blau, Smalte nur als Beimischung in Farben (Weiß, Schwarz und Lackrot) als Hinweis auf Smalte, jedoch Kupfer (S.28), welches er als Azurit interpretierte, dies auch aufgrund der mittleren Korngröße von 10 µ (1/100 mm)! Azurit kann – der sandartigen, unregelmäßigen Form nach – hier gleichzeitig vorliegen!</p> <p>Auswertung: Der Hypothese Boon folgend wäre statt Smalte Flussspat enthalten und es fehlen für eine stabile Durchtrocknung erforderliche Metallionen, wie sie in Smalte gegeben wären – darin wäre dann eine Ursache für die leichte Erweichbarkeit gegeben.</p> <p><b>2003 A. Kerkhoff</b>: ausschließlich Splitter Firnismaterial Probe 238.25: Ergebnis: Copaiva- Marker negativ; Ölanteile hoch (YES), P (C16) = 28.83 BB 2.96 und P (C18)= 32.05 BB 3.64; weitere Aussagen aufgrund Anteilen von Handfett nicht möglich; Kommentar: für einen Ausschluss von Copaivagehalt ist die eine Probe aus dem Farbmaterial, zumal Untermaalung, nicht hinreichend; für die Entstehung der Türmchen bleiben Salzgehalte und deren Wasserlöslichkeit zu prüfen (Bildung von Diapiren/ Plutonen in Miniaturformat);</p> <p><b>2006 K. Keune</b>: SEM- EDX- Untersuchung an den Querschliffen 238.14, 238.18a und 238.23; Ergebnis: nachweisen ließen sich prominent Calcium und Silizium in allen Proben; ausschließlich Probe 238.14 prominent zusätzlich Blei (Pb); in Probe 238.18 je nach Lage zusätzlich: - in blauen Splittern prominent Kalium und wenig Cobalt, auch im Braun enthalten; - im Gelb prominent zusätzlich Schwefel und Eisen; In geringen Anteilen in allen drei Proben auch: Kalium, Eisen, Cobalt, Aluminium und Blei sowie Spuren von Magnesium und Arsen; <u>Interpretation</u>: die Grundierung enthält Blei (QS 238.14); ein großer dreieckiger Splitter ist Smalte QS 238.18a; das Fehlen von Metallverbindungen in der Farblagen deutet auf eine langsame/schlechte Trocknung hin;</p> <p>Kommentar: Das Ergebnis <b>bestätigt Kühn 1976</b> (Quaste: ESA: Pb, Sn, Mg, Si, Al, Cu, Ca, (Ag) DB: Pb<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>); Kleid: ESA: Cu, Mg, Si, Ca, Al, Sn, Pb, (Fe) DB:-- Azurit, <b>ergänzt Ocker und Smalte</b>; Silikonknete zur Montage der eingegossenen Präparate schließt weitere Untersuchung der Bindemittel mit SEM- EDX aus. Nach Van Loon 2008 deutet ein hoher Gehalt von Calcium auf eine instabile Verlackung des heute entfärbten, gelben Farblacks;</p>
Analysen	FTIR, DTMS, PY-GCMS, SEM-EDX, Lichtmikroskopie (LM)

Signatur	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.3.3	33	↑ 22,2-22,5	→ 18,5-18,7	Pilz, transparent (Firnis) über Firnis	1.Quaste von innen QS HB2
5.1.3.3	82	↓ 33,5	← 25,5	Ringwall, hellbraun Inkarnat mit Mulde, transparent (Luftblase)	Inkarnat, Kinngrubchen – Foto Th. Kremer 1648,
5.1.5.6	72	↑ 18,7	→ 18,2	Undulation (Injektion) Gelb in Trübung (entfärbter Farblack?)	Ausschnitt des Kleides an ihrer rechten Brust, Untermaalung löst sich auf und unduliert Farblack QS 238.23 (= GL13B)
5.2.2.3	62	↑ 22,2-	→ 18,5	Cumulus, gelb	QS 238.18 (= GL10)
5.2.3.1	81	↓ 2,75	← 2	Cirrus, ockerfarben	Hintergrund, braun - deckende Farblage (hier ‚Lichter‘)
5.2.3.2	76	↓ 27,2	← 25,7	Cirrus, hellbraun	deckende Farblage (hier ‚Lichter‘)
5.2.3.4	77	↑ 22,5	→ 15	Cirrus/ Flockung, gelb-orange	deckende Farblage (hier ‚Lichter‘) . auch 5.2.3.8 und 5.2.3.9
5.2.5.1	80	↓ 3	← 1,5	Tupfen, orange	Hintergrund rechts oben (entspricht HB3)
5.3.1.1 5.3.1.5	75	↓ 27,2	← 25,7	Firnisprofil mit Hohlkehle; Firniskissen	Haare, ihre rechte Schläfe
5.3.2.3	79	↑ 9	→ 4	Firnis- Krepierung?	ihr rechter Ärmel in der Ellenbeuge
	53	↑ 5,3/	→ 1,7	Türmchen, QS HB1	Ihr rechter Ärmel, nahe Bildkante
	62	↑ 17,7-9		QS238.15-19 (10 in Bericht G. Languri)	große Probe für bildgebende Analysen, sog. the ‚brick‘, intensiviert Aussage von QS HB2
5.3.2.3	80	↓ 3	← 1,5	Firnis- Schichtung mit Luftblasen	Hintergrund rechte obere Ecke
5.3.3.4	58	↓ 5,3	← 13,1	Firnis- Schichtung, Sonderlagen, hier originaler Zwischenfirnis	Hintergrund rechte obere Ecke QS 238.14 (=GL 6)
5.4.1.1 5.4.1.2 5.4.1.3	81 76	↓ 2,75 ↓ 27,2	← 2 ← 25,7	Türmchen, hell- und mittelbraun	Hintergrund, re ob. Ecke (Pos. 81 ähnliche Situation wie Probenentnahme QS HB 3 – Foto Th. Kremer 1639, 1640; Aufsicht und QS 238.26 und 238.27
Analysen	s. Bericht				Sechs Proben 1995 – siehe Bericht I. v. d. Werf
	s. Bericht				22 Proben 1999 – siehe Bericht G. Languri
	75	↓ 27,2	25,7←	Entnahme ausschließlich des braunen Materials (Untermaalung unter dem Haar) zur Klärung der ‚Türmchen‘	1 Probe 238.25 (GL14) – siehe Datenblätter Annebeth Kerkhoff (AK): keine Nachweis von Copaiva- Markern (s. o.)
Entnahme	Pos. 46 am oberen Bildrand links			Entnahme I. v. d. Werf 1996, Ergebnis: Copaiva- Marker vorhanden: <b>K2, K3, L8</b> ●	Publikation I. v. d. Werf 2000, S.11, Fig. 5
	SEM- EDX (dt. REM- EDX) 238.14, 238.18, 238.23			Ergebnisse zu Probe 238.23 siehe Schadensatlaslog 5.1.5.6	3 Proben 2005 – siehe Datenblätter K. Keune

Maler	PIJNACKER, Adam	
Titel	<i>Angelnder Hirte</i>	
Datierung	„...Stil und Qualität sprechen doch ohne Zweifel für ein Werk aus der Frühzeit um 1650...“ in: AK Kassel, S. 223, Signiert unten mittig: APynacker	
Inventarnummer	GK 340	
Museum	MLH, Schloss Wilhelmshöhe (WH)	
aktueller Standort	Restaurierungswerkstatt für Gemälde	
Größe	43,5 x 35 cm	
Bildträger	Eichenholz	
Provenienz	„Erworben vor 1806; Inventar von 1816ff, Nr. 1579“ in: Kassel Kat. S. 223	
zusätzliche Information	Sohn eines Glasmalers; Parallele zu Hauser senior, der lt. P. Mandt einer Schule für Glasmalerei vorstand. Bis heute spielt Copaivabalsam in der Glasmalerei eine Rolle als Bindemittel. in: MANDT 1995, S.215-231	
Kunstgeschichte	Lebensdaten: Schiendam 1620/21-1673 Amsterdam. Vermutlich Schüler seines Vaters, des Glasmalers Christian Pijnacker. in: AK Kassel 2006, S. 223	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Kat-Aus. 2006;Reproduktion des SW-Abzugs (MLH)	
Recherche	Kodierung: WH PIJNACKER 340 – Schlagwort aus dem Titel: Angelnder	
Schnitt 1988	Quellen: Auswertung der Archivalien in der Abteilung Gemälderestaurierung;	
Restaurierungen	<p>Brammer schlussfolgerte 1988 aus der allgemeinen Kenntnis der im Hause geübten Praxis dass auch dieses Bild Regenerierungen mit Copaivabalsam erfahren hat. „Harwood erklärt das schlecht erhaltene Bild - vermutlich ohne Autopsie - für nicht mehr beurteilbar [...] Die Schäden entstanden durch übermäßiges Regenerieren im 19. Jh. [...] Aufweichung der Farbschicht. [...] betreffen vor allem die dunklen Partien in der unteren Bildhälfte.“ In: Gesamtkatalog der Gemädegalerie Alte Meister, Staatliche Museen Kassel, Bernhard Schnackenburg Kassel 1996, S. 223</p> <p>Im Jahr 1929, knapp 50 Jahre nach den Regenerierungen von Vater und Sohn Hauser 1883 beschrieben der Direktor Luthmer und Kurt Wehlte, damals Dozent an der Kunstakademie Dresden (sic), tiefe Firnisrisse an den Kasseler Gemälden. Da Alkoholdämpfe alte Ölfirnisse unterkriechen und so alkohollösliche Malschichtbestandteile („mit Harz gemalt“) angreifen, empfahlen sie ausschließlich Einreibungen mit verdünntem ‚Parabalsam‘.</p>	
Mikroskopische Untersuchung	<p>Schnitt 1999</p> <p>Eine Grundierung zeigt sich nur als hauchfeine Lage unten mittig; die unteren dunkel transparenten Farbschichten sind - ggf. nass-in-nass - zweischichtig; Die feinkörnige untere Lage 2 enthält feine rote Partikel; dem Augenschein an den breite klaffenden Schwundrissen nach, ist sie –zumindest heute – nahezu transparent und lässt trotz der hellgrauen Grundierung vielfach den bloßen Holzuntergrund sehen; (eine dünne schlammgrüne Imprimitur?). Lage 3 enthält starke Glassplitter; wie ausgeführt wird es eher die allgemeine Grundfarbe für Wasser sein, die auch den verschatteten Laubpartien als Fond dient; hier stellt sich die Frage, ob die starken Glaspartikel eine beabsichtigte Strukturierung für das Wasser geben sollte (glitzernde Lichtreflexe?) und ob die starke Dunkelheit beabsichtigt den Moder in stillem stehendem Wasser darstellen soll; Wenn sie nass-in-nass aufgetragen worden sind, deuten Buckeligkeit und Schwundrisse auf eine starke Trockenproblematik hin – unklar ist, ob diese primär – oder sekundär verursacht worden ist;</p>	
Analysen	<p>Alle Proben entnommen im Gebüsch unten rechts</p> <p><b>Probe 340.1</b> Probe entnommen im Laubwerk Pos. 6 ↑156-160 mm / ← 82 mm grau-grün-blaue Pigmente im Schwundriss und im Firnisprung hochgepresst? Hier hellbrauner bis olivfarbener Strich schuppig bis flockig zerrennt, spröde Ausbrüche? Ergebnis: FTIR 2000 durchgeführt- ohne Ergebnis;</p> <p><b>Probe 340.2</b> Probe entnommen Pos.19 - 24 ↑ 4 - 7 cm/ ← 6 - 9 cm für DTMS (Ethanolauzug); siehe Bericht GL 2000, Anhang S.2: Der Wattebausch enthält Isooctan und dient der vorherigen Entfernung von Fetten und Schmutz; Ergebnis: Die Oberfläche der Firnisse weist Leinöl, Bienenwachs und Triterpenharz (Mastix od. Sandarak) aus laut GL 2000, Anhang S.2: Tabelle GK 2000</p> <p><b>Probe 340.3</b> Der Bereich für die Schabprobe (nur obere Firnislagen) für CB Nachweis Pos.22 = 4,4-5 cm ↑ / 8,1- 5 ← cm 340.3 = (Gl no.2*) erscheint durch oben und unten schräg abgeplatzte Firnisschuppen rundlich, ist aber nur etwa 2x5 mm groß; Nachweis neg. (= d.h. wahrscheinlich zu wenig Material !) Die Schabprobe ist (anders als der Querschliff mit den 9 Schüppchen) in einer buckeligen Zone genommen; die buckelige Zone liegt, jedenfalls zum Teil, unterhalb des dünnen Strauches, mithin auch im Erdreich und im Bereich des Bretts links der Holzfuge (Flader- oder Tangentialschnitt). Rechts der Fuge ist das Sprungbild im Firnis gitterartig, die Malerei flacher, zeigt aber auch kein durchsichtiges Wasser; Ergebnis: keine Copaiva- Marker</p> <p><b>Probe 340.4</b> An Pos.23 ( ↑ 6.6 cm / ←5,7 cm, siehe Pfeil in Durchzeichnung der Gesamtaufnahme entnommen 27.4.1999 für Bindemittel und Additive im Firnis, ges. 9 Firnisschollen; Schnitt ergänzt in ihrem Protokoll: vermutlich enthalten die Firnisschuppen auch Farbe des grünen Gebüschs und/ oder des braunen Erdreichs und hellgraue Grundierung; Entnahmestelle für die Bindemittelanalyse 340.4 (GL 3*) = 9 Firnis- Splitter abgefallen bei der Entnahme für den QS 340.5 (GL 4*) = hellgrauer Grundierung und graugrüner Farbschicht Ergebnis: keine Copaiva –Marker.</p>	

Fortsetzung zu WH Bol 238 Analysen	<p><b>Probe 340.5 SEM- EDX</b> K. Keune, FOM 2006; Ergebnis: deutet an, dass das Glaspulver ein Quarz – Pottasche Gemisch ist.</p> <p>Dessen Effekt als Trockenstoff ist ungewiss. Querschliff Pos. 19 = 6,6 cm v. un./ 6,4 cm v. re.; Ganz in der Nähe, an der rechten Kante des Baumstumpfes, d.h. in dessen Schlagschatten liegt meine Probenentnahmestelle 340.6 für eine der schlammgrünen Erhebungen bis auf die Oberfläche mehrfach liegen derartige winzige Erhebungen in der Umgebung (4 cm Radius ab Pos.19); in der kraterförmigen kleineren Entnahmestelle links liegt noch die hellgraue Grundierung – sie ist also in meinem QS nicht enthalten, ebenso ist die Kuppe selbst abgesplittert; links neben dem rundlichen Kraterloch meiner Entnahme sitzen unbeschädigt noch zwei Erhebungen des Schlammgrün (, Pilzköpfe);</p> <p>Zusammenfassung der Beobachtung an Querschliffen:</p> <p><u>Firmislagen</u>  F2 unter UV Strahlen hellblau leuchtender (jüngerer) Firmis, fließt an flach schrägen Klüftungen entlang bis zur Malschicht; Indiz für das Alter dieser Firmisprünge, 1929 erwähnt;  F1 rötlich verbräunte transparente Lage, enthält Partikel; Funktion unklar, ggf. frühe Übermalung; Datierung sehr wahrscheinlich ante 1929, s. Firmisprünge. ggf. auch als Lage 7 dem original zugehörig; Hier ist eine weitere mögliche Quelle für Lignitmarker gegeben; die gelbe Fluoreszenz dieser dicken Schicht zeigt sich im UV Filter des DMX-R Mikroskop am FOM an deutlichsten. Die grobe Pigmentierung und das im QS weiße Aussehen verwundern – vor und bei der Probenahme wurde dies in keiner Weise augenfällig – die Schicht ist in der Aufsicht weitestgehend transparent!</p> <p><u>Pigmentierte Lagen</u>  Lage 6 Die goldgelben Farbtupfer sind zuoberst dünn aufgetragen.  Lage 5 Darunter liegt eine Zwischenlage aus fluoreszierendem Bindemittel, wahrscheinlich ein originaler Zwischenfirmis.  Lage 4 Die schwarze, kupferhaltige Schicht in Probe 340.6 ist an den Rändern stark, bis zu 90° aufgewölbt und gibt ihren Querschnitt in der Aufsicht vollständig preis. Sie fluoresziert nicht unter UV, EDX bestätigt einen Gehalt an Cu. Sie enthält einzelne dreikantige Splitter, die ihrer Form nach gemahlene Azurit oder Kupfergrüne Öl-Harzverkochung sein können. Anscheinend handelt es sich bei dieser Farblage um ein feingemahlene Grün-Blau für das Wasser/ Laub, das optisch heute schwarz wirkt (Bindemittelanteil).  Lage 3 Besonders interessant ist die in 500facher Vergrößerung erkennbare Binnenlage gröberer Glassplitter (Smalte?) Lage 4, die separat aufgetragen worden ist. Sie ist ähnlich der schwarzen Lage aufgebogen; Mit Lage 2 ist die vermengt, entweder noch feucht aufgetragen oder sekundär durch Quellung der Imprimitur mit verformt;  Lage 2 Darunter liegt eine dunkle, rötlichbraune hoch-transparente Lage, die stark fluoresziert, aber beige leuchtet. Unter dem Mikroskop erscheint das Innere der Erhebung schlammfarben und ist an dieser Stelle durch alle darüberliegenden Schichten, bis zur Oberfläche hoch gedrungen. Demnach unterliegt diese Innere der stärksten Volumenzunahme/ Quellung.</p> <p><u>Interpretation</u>  Die innere Lage werde ich als schlammfarben Imprimitur / ‚dood varve‘. Auch bei diesen Publikationen ist diese Lage mehrfach erstaunlich dick. Die Vermengung der Lagen 2 und 3 spricht für gleiche Löslichkeit beider Lagen, die Fluoreszenz ist jedoch geringfügig abweichend. (Einfluss der Pigmente oder Indiz für unterschiedliches Bindemittel ?) Wahrscheinlich ist die schlammgrüne Imprimitur als mobilste Lage, die am schlechtesten sikkativierte – mithin die asphalthaltige; da die Lage 3 darüber rel. stabiler ist, deutet das auf eine Trockenkompetenz des Glaspulvers; Hellbraune Cirrose und schlammgrüne Effusionen sind eindeutige Merkmale einer außerordentlichen Verquellung; Die Schwundrisse und die Buckeligkeit der unteren Farbschichten können auf den Asphaltgehalt zurückgeführt werden, sehr wahrscheinlich ist die außerordentlichen Ausprägung aber im Zuge der Verquellung eingetreten.</p>
------------------------------------	--

Signatur	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.3.3	19	↑ 6,6	← 6,4	Pilz, schlammfarben über Blaugrün	QS 340.6
5.3.1.2	7	↑14,1	←7,5	Firmisbuckel	
	31	↑17	←18	Firmisfurchen und Schwundriss in Malschicht	Schwundriss tief und sichelförmig
5.3.1.4	31a	↑16,5	←19	Firmiswulst	
5.3.1.7	13	↑12,7	→15,6-15,8	Firmisfurchen	Pos.13 Ocker, extrem breite Risse (reaktiv?);
	32	↑5	→12,5		
5.3.1.8	23	↑ 6,6	←5,7	Firmiskissen und extrem breite Farbrisse	
5.3.1.10	33	↑32	→ 0-1	Flexur von Farb- und Firmis-Schichten	linker Rand mittig
5.3.2.2	13	↑12,7	→15,6-15,8	Firmis-Trübung	hinteres Ufer des Teichs, Buschwerk
	34	↓2,5	←5		
	9	↑12,7	→ 11,8		
Entnahme 1999	24	↑ 6,6	←5,7	3 - 4 Firmissplitter für Nachweis Copaiva- Marker	Proben 1999, siehe Bericht G. Languri im Hintergrund (Buschwerk) entnommen
	22	↑ 4,4-4,5	←8,5	Schabprobe 2x 5mm für Nachweis Copaiva- Marker	
	23	↑ 6,6	←5,7	9 Firmissplitter aus einer Stelle 2x 2mm für Nachweis Copaiva- Marker	
Entnahme	35	↑ 0-1	←20	Firmis-Schabprobe zum Nachweis von Copaiva Ergebnis: Copaiva-Marker vorhanden: <b>L5, K2 und K3</b> ●	2006 Jan Schmidt: 340.7 (Acetonauszug im Wattebausch) und 340.8 (Schabprobe) Bericht per E-Mail von H. v. Keulen, 21. 5. 2007 mit Diagramm

Nicht im Schadenskatlog

Maler	Rembrandt	
Titel	Bildnis eines Feder schneidenden Mannes	
Datierung	1632	
Inventarnummer	GK 234	
Museum	MLH, Schloss Wilhelmshöhe (WH)	
aktueller Standort	Galerie	
Größe	105 x 85 cm	
Bildträger	Leinwand	
Provenienz	Vor 1734 aus der Slg. Wolff, Amsterdam an V. Röver verkauft; 1739 an Witwe C. v. d. Dussen, Delft; 1750 mit dem Kabinett Röver durch Wilhelm VIII. erworben (Inventar 1749ff); 1807-1815 im Musée Napoléon in Paris, AK Kassel 2006, S. 162-167, dort geführt als Kat. Nr. 19;	
Zusätzliche Information	Klüftungen und Laufspuren sind als charakteristische Regenerier-Phänomene möglich, bisher jedoch fraglich – daher bislang keine Aufnahmen in den Schadenskatlog	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Kat.-Aus. 2006, S. 163	

Recherche	Kodierung: WH REMBRANDT 234 – Schlagwort aus dem Titel: Federschneider Quellen: Keine eigene Recherche – ggf. wie andre Gemälde Rembrandts in Kassel behandelt, d. h. mit viskosem Copaivabalsam regeneriert;
Konservierung	AK Kassel, S. 162-164: „Die ölgebundene Grundierung besteht aus zwei Schichten. [...] Die Malschicht weist ein auffallend feines Alterssprungnetz auf. Die Schattenpartien sind flächig leicht reduziert;“ Abnahme des dicken, mehrschichtigen und stark craquelierten Firnisses durch J. Michels in Zuge der Restaurierung 1997 bis 2001 in Kooperation mit H. Brammer und P.M. Hilsenbeck; Der Firnissschicht zeigte zuvor, besonders in Schwarzen Bereichen, <b>weite Klüftung mit Firniskissen, deren Filmunterbrechungen ein Profil ‚Lippen‘ bildet</b> , vgl. Firnisgrate BA Seite 5.3.1.3 im Bereich der dunkeln Kleidung; stabile Kleisterdoublierung aus Paris belassen, erhaltener Umspann zurück in Bildfläche geführt und traditionell aufgespannt;
Mikroskopische Untersuchung	1993 Lösemittelversuche H. Brammer, 1994 Jochen Haag, 1997 J. Michels 1998 Schmitt 8 Pos. untersucht Schmitt
Analyse	1992 Koller: Gehalt an Copaivabalsam (Methanolextrakte analysiert) positiv, lt. Werkstatt-Dokumentation, dort archiviert s. REMBRANDT 239; Entnahme von Doubliermasse auf der Rückseite 2000 A. Kerkhoff, s. u. (Markierung in Abbildung ---)

Zweck	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
Oh. Abb.	Ohne Angabe			Firnisgrat; Firnisdeformation mit Spalt, geweitet; Firnisverdickungen; Stratus (zwischen Firnislagen, ggf. nicht original)	BRAMMER 1999, S. 177,-178, vgl. Bericht Koller 1992
Entnahme	1b	↑ 63-65	→ 69-71	Fläche 2x2 cm (1) und 2x3cm (3) Firnis- Schabproben Brammer; Ergebnis: <b>Copaivabalsam ist Hauptbestandteil der unteren Firnislagen</b>	brauner Hintergrund rechts mittig Zwischenbericht Dr. J. Koller 1992
	3b	↑ 63-65	→ 74-75		
	2	↑ 63-64,2	→ 81,1	Schabproben Koller ; Ergebnis: in den unteren Firnislagen Dammar und Mastixkomponenten, in Methanolauszügen der Proben vom Umspann „werden Harzbindemittel sowie Trockenöle (gekochte Leinöle) herausgelöst“	brauner Hintergrund am rechten Rand brauner Hintergrund am unteren Rand brauner Hintergrund am linken Rand
	4	↑ 0	→ 32-33		
	5	↑ 59	→ 0		
Entnahme	10	./.	./.	234.1 Farbmaterial, Frage Temperabindemittel / Ursache starke Schwundrisse im Hintergrund?	FTIR Jaap v. d. Weerdt (vgl. WEERDT 2002, S. 58-71)
	8	./.	./.	234.2 Firnisprobe Acetonauszug von entnommen Schmitt 1996; Ergebnis undeutlich;	Hintergrund (Übermalung!) DTMS J. J. Boon
Entnahme	9	↑ 9,8	→ 44	234.3 Entnahme an der Rückseite J. Michels (heute Altmann) 4.9.2000 ---; Ergebnis: keine Copaiva- Marker gefunden IDOX: 0.94; P (C16) = 28.91 BB 2.47* P (C18) = 32.13 BB 2.72 Yes = Marker für Öl- Fettsäuren vorhanden C 16:18 = 2.10; C9diA = 2.9; Triterpene enthalten	(Gemessen ist die linke untere Ecke der Schabprobe <b>Doubliermaterial</b> , Fläche 6 x 10 mm) Bericht G. Languri und Prof. J. J. Boon 1999, 11 Seiten und Datenblätter AK 2000; C16 ist auch im Bienenwachs enthalten, daher keine sichere Aussage über Ölart möglich;

Maler	REMBRANDT Harmensz. Van Rijn (Leiden 1606 – 1669 Amsterdam)	
Titel	<i>Saskia van Uylenburgh im Profil, in reichem Kostüm</i>	
Datierung	um 1634 -1642'(Begonnen zu Beginn seiner Ehe, beendet im Jahr ihres Todes).	
Inventarnummer	GK 236	
Museum	MLH, Schloss Wilhelmshöhe (WH)	
aktueller Standort	Galerie	
Größe	99,5 x 78,5 cm (Format beschnitten und gedünnt)	
Bildträger	Eichenholz, senkrechte Maserung	
Provenienz	Bis 1652 im Besitz Rembrandts in Amsterdam, 1652 , 1702-10 und 1734 Besitzerwechsel in NL, 1750 nach Kassel Landgraf Wilhelm VIII. 1806 – 1815 Paris Beschlagnahme unter Napoléon Savoy 2003, Bd. 2, S.238f., Nr. 532	
zusätzliche Information	Hofstede de Groot 1907-1928, Bd. 6 (1915), S. 258f, Nr. 607; unten links unleserliche Reste einer roten Inventarnummer (Inv. Nr. 1749ff.), Aus.-Kat. Kassel 2006, S. 148 - 155, dort geführt als Kat. Nr. 17;	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Aus.-Kat. 2006,S. 149	

Recherche SCHMITT 1988	Kodierung: WH REMBRANDT 236 – Schlagwort aus dem Titel: Saskia (GG) Auswertung der Archivunterlagen der Abteilung Gemälderestaurierung
Konservierung	Im Hintergrund großflächige, von lasierend bis deckend aufgetragene und nachgedunkelte Übermalungen mit Schwundrissen. Rückwärtiges Parkett vmtl. aus Paris;
Maltechnik	AK Kassel, S. Zunächst wurde die Mitteltafel grundiert und bemalt, der Hintergrund dunkelgrau; noch im Schaffensprozess wurden die seitlichen Streifen angefügt und die Fugen breit gekittet und anschließend erneut bemalt worden. In der Perlenkette hat H. Kühn Bleiweiß und Blei-Zinn gelb nachgewiesen.
Mikroskopische Untersuchung	<b>Kühn 1976:</b> Untersuchung der Grundierung, Weiß und Kreide, proteingebunden; zitiert in Aus.-Kat. Kassel 2006, S.30 <b>1999 Schmitt:</b> Pos. 1: 42,2 v. un./ 36,2 cm v. li.; Brosche an Brustausschnitt; Ringwall gesteigert zu Aufstülpung (mit Luftblase); Pos. 2: 45,3 v. un./ 36 cm v. li. Halsausschnitt des Kleides, unterste Goldborte, Unterkante; helle Pastosität; starke Verseifung, transparente Agglomerate wirken heraus geschält, gelbe Agglomerate wirken abgerutscht von Pastosität; Pos. 3: 45,3 v. un./ 33 cm v. li. dito, Firnis unterhalb der Goldborte; undurchsichtige Stellen = verbliebene Krepierung? Pos. 4: 45,3 v. un./ 30 cm v. li. dito, rotbraune Pigment bilden eine Farbspur nass-in-nass(?), liegen zinnoberrote Pigmente obenauf? Pos. 5: 52,3 v. un./ 36,1 cm v. li. Grau gelb grüne Pinselwischer nass-in-nass? Pos. 7: 35,6 v. ob./ 41,2 cm v. li. ihre Ohrgehänge; weißes Pigment streut aus, Tupfen; Pos. 8: 16,3 v. ob./ 29,4 cm v. li. grüner Wulst in Hintergrund; Pos. 9: 8,2 v. ob./ 33 cm v. li. schwarzer Wulst in weißer Feder, Farblage gerunzelt;
Analyse	Ohne Querschliffe und Analysen

Signatur	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.2.2	1	↑ 42,2	→ 36,2	Ringwall, orange-rot mit Mulde Rotlack	an der Einfassung der Brosche
5.1.4.1	9	↓ 8,2	→ 33	Wulst, Schwarz in Weiß und	Weißer Feder auf dunklem Hintergrund
	8	↓ 16,3	→ 29,4	Grün in Firnisschichtung	Hintergrund
5.2.5.2	7	↓ 35,6	→ 41,2	Tupfen	am Ohrgehänge

Maler	REMBRANDT	
Titel	Bildnis eines stehenden Herrn in ganzer Figur (Andries de Graeff) (Unbekannter stehender Herr) BRUYNING	
Datierung	Signiert links unten: Rembrandt f...t 1636	
Inventarnummer	GK 239	
Museum	MLH, Schloss Wilhelmshöhe (WH)	
Aktueller Standort	Galerie	
Größe	199 x 123,4 cm	
Bildträger	Leinwand	
Provenienz	1639 Slg. Andries de Graeff; vor 1707 Slg. Pieter de Graeff; 1710 an dessen Sohn; 1714-1738 J. Hoof; 1738 vererbt an deren Sohn G. de Graeff; 1752 durch G. Morell in Hamburg von Wilhelm VIII. erworben (Inventar 1749ff); 1806 von Jérôme Napoléon entnommen, 1814 zurück; AK Kassel, S. 195-201, dort geführt als Kat. Nr. 27)	
Zusätzliche Informationen	Auflösungserscheinungen und Quellung von Übermalungen und Firnislagen sind als charakteristische Regenerier-Phänomene wahrscheinlich, photographisch jedoch nicht anschaulich zu dokumentieren – daher bislang keine Aufnahmen in den Schadenskatatlog	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Aus.-Kat. Kassel 2006, S.196	

Recherche SCHMITT 1988	Kodierung: WH REMBRANDT 234 – Schlagwort aus dem Titel: Stehender 1987 H. Brammer fand bei Lösemittelversuchen, dass eine dünne helle Lage an der Oberfläche einer dunkelbraunen Farblage Übermalung provoziert; 1992 H. Brammer erläuterte den Befund, speziell die frei liegende Untermalung mit Todfarbe ( <i>doodverf</i> ) auf typischer zweischichtiger Grundierung, s. BRAMMER 1987 mit Darstellung der Firnis-schichtung im Querschliff; 1992 Hermesdorf und Schnackenburg erläuterten die externe Restaurierung, vgl. BRAMMER 1992, Doublierung durch Schnackenburg thematisiert s. BRAMMER 1992 und Leserbriefe 3/1992S. 149 und 5/1992, S. 326-334 m. w. N.);
Konservierung	laut Kat.-Aus. Kassel 2006, S. 195: „Vermutlich zwischen 1807 und 1815 wurden in Paris alle Bildränder umgeschlagen und auf einen entsprechend kleineren Keilrahmen aufgespannt. Die Aufschrift auf der Rückseite 'Aubel rentoilier' gibt den Hinweis, dass der von 1843 – 1877 tätige Kasseler Galerieinspektor K. Chr. Aubel die Kleisterdoublierung, die bis 1989 bestand, ausgeführt hat. 1989/1990 wurde die Kleiderdoublierung von P.F.J.M. Hermesdorf ersetzt. [...] ölgebundene zweischichtige Grundierung. [...] Die gesamte Malschicht zeigt ein auffallendes feines Rissnetz und in den Schattenpartien besonders stark ausgeprägte Schüssel- und Schollenbildung.“ 1992 Koller: Gehalt an Copaiva (Methanolextrakte) analysiert, lt. Werkstatt-Dokumentation;
Mikroskopische Untersuchung	Auswertung (vgl. Kap. 5.5 und Tabelle 7.1.2.2): Zusätzlich: Entfärbung an Dunkelbraun (Ärmel);
Analysen	- kein Nachweis von Copaiva durchgeführt – <b>2002 J. v. d. Weerd:</b> FTIR Untersuchung zur Klärung der Trübung im schwarzen Bereich; Verdacht auf Krepierung H. Brammer; Ergebnis: Die mikroskopische Untersuchung [am Querschliff] erwies noch dunkle untere Lagen, die Kanten der schalenartig Verformten Schollen und die obere pastellartige Farblage sehen weiß aus. Interpretation: wahrscheinlich Entfärbung, helle Substanz könnte ein thermisches Abbauprodukt des Hydroxyapatits sein( = spezifische Komponente im Knochenschwarz), s. WEERDT 2002 a, b; 2006 A. van Loon: Persönliche Mitteilung an Autorin: Calciumcarbonat als Füllstoff oder entfärbter Farblack auf Kreide gefällt; <b>2008 A. v. Loon</b> – (1) Exzerpt in Auszügen und Übersetzung Schmitt, Literaturangaben hier verkürzt wiedergegeben (NAME Jahr): zusätzliche Untersuchung mit Raman und SEM-EDX; Spezifikation der Entfärbung des Knochenschwarz; <b>Auflösungserscheinungen und Quellung von Übermalungen und Firnislagen wurden festgestellt und konnten einer alten Behandlung mit dem Pettenkofer-Verfahren zugeordnet werden.</b> Eine Kleisterdoublierung des 19. Jh.s wurde bei der letzten Behandlung 1989/90 (außerhalb des Museums) durch eine Wachs-Harz- Doublierung ersetzt werden. Eine Abnahme der zahlreichen Firnislagen und Übermalungen legte beschädigte und schalenförmig verformt Malschicht frei, was besonders in der dunklen Kleidung und dem warm- grauen Hintergrund störend war. Dies ist wahrscheinlich Folge einer aggressiven Reinigung („Cleaning“) in der Vergangenheit und den sehr feuchten Raumbedingungen in den historischen Galerieräumen, in denen das Gemälde hing. Zusätzlich waren große Bereiche der dunklen Kleidung wie auch die meisten Schatten und Halbschatten im Hintergrund, hier blieb monochrome Untermalung unbedeckt – betroffen von einer Aufhellung der Farbe, die sie sehr blass erscheinen lässt. Der zweischichtige Grund ist typisch für Rembrandts Amsterdamer Gemälde (rote Erde unter Hellgrau, Bleiweiß mit feinem Lampenschwarz). Von der dunklen Untermalung sind die obersten 5 µm aufgehell; (FTIR 1430 cm <sup>-1</sup> Calciumcarbonat, homogen verteilt) in noch dunklem und aufgehellten Bereichen der Untermalungsfarbe); weitere Komponenten der Untermalung sind roter Farblack mit Aluminiumsubstrat, etwas roter Erde und wenig Knochenschwarz (Ph, Ca → Hydroxyapatit, neu: thermisch stabil); Interpretation: die hohen Anteile von <b>Calciumcarbonat</b> stammen nicht von Knochenschwarz, sondern <b>sind ein originaler Bestandteile</b> . Häufig schreibt man diese entfärbten Farblacken zu (Schüttgelb, Brasilholz) die auch auf <b>Kreide gefällt</b> worden sind. Kreide kann auch als Füllstoff gedient haben (CARLYLE/ WITLOX Hart- Projekt De Mayerne 2002-2006) oder könnte gedient haben, um die Verstreichbarkeit der Todfarbe zu verbessern. Im entfärbten Bereich der Untermalung zeigten sich kleinere Peaks, bisher als Veränderung von Calciumcarbonat interpretiert (FTIR 1640 und 1320cm <sup>-1</sup> , WEERDT 2002). Die Kombination unterschiedlicher hoher Ausschläge ist sehr spezifisch für <b>Oxalate</b> , die durch Mikroorganismenbefall entstehen können (CARIATA 2000) und wurden inzwischen <b>mehrfach in Oberflächenkrusten nachgewiesen</b> (XRD und GC- MS SUTHERLAND et. al. 2005, SPRING et. al. 2005 HIGITT 2005 et. al.). Oxalate entstehen auch durch Oxidation organischer Substanz. „Der physikalische Zerfall der Farblage an der Oberfläche führte zu Mikrosprünge und Hohlräumen, die das Licht streuen und verstärkte die weißliche Wirkung der Farbe und zeigt sich in den rückgestreuten REM-Abbildungen.“ Dies bestätigt H. Brammer.  (1) Siehe van LOON 2008, S. 146-150

Fortsetzung zu WH REMBRANDT 234 Analysen	<p><b>Bleichlorid ist ein weiteres Alterungsprodukt, ausschließlich an der Oberfläche, das zur Aufhellung beitragen kann.</b> Dem relativen Proportion nach (ein Teil Blei auf zwei Teile Chlorid) könnte es Cotunnit (<math>PbCl_2</math>) sein. Rückstreu-Elektronen-Bilder belegen einer an die Oberfläche gerichteten Diffusion von Bleichlorid, die von der Grenzfläche von dunkler Farbe zu Grundierungslage (–gemeint ist Hellgrau zu Untermaalung–) ausgeht. Es gibt kleine, hellgraue amorphe Partikel in dem Grenzgebiet zwischen dunkelbrauner Farbe und dem oberen bleihaltigen Grund, wo auch geringe Konzentrationen des Chlorids mit EDX nachgewiesen wurden und die eine gleiche /identische Morphologie aufweisen wie die Partikel an der Oberfläche. Chloride können a) natürliche Begleiter des originalen Bleiweißes sein, b) aus der Untermaalung stammen, c) aus der Atmosphäre stammen, an der Grenzfläche der Lagen interagieren oder als Migration entlang der Sprünge gewertet werden. Man geht davon aus („are thought to be“), <b>dass Bleichloride durch Feuchtigkeit mobilisiert werden und sich nahe der Oberfläche neu verteilen.</b> REM-Abbildungen belegen deren Konzentration an Rissen, was korrespondiert mit dem gehäuften Auftreten an Schollenrändern (s. Fig. 4.5.4, S. 151 zeigen fein verästelte Strukturen). „Es bleibt unsicher, inwiefern frühere Restaurierungs- Behandlungen und/oder Aufbewahrungsbedingungen bei heute aufgehellter Erscheinung der dunklen Farbe eine Rolle spielen.“ <b>Kommentar: Weingeist enthält Wasser, entwickeln sich in regenerierten Gemälden aus mobilisierten Bleichloriden Tupfen?</b></p>
--	---

Signatur	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
Oh. Abb.	Ohne Angabe			Stabile Trübungen analysiert als Farbstoff auf Kreide gefällt; → Calciumcarbonat und -Oxalat und Bleichlorid; letztere mobilisierbar in Feuchtigkeit – beides potentielle Ursachen für Krusten; Firmisauflösung an Übermaalung zwischen Firmislagen, Firmiskissen, girlandenartige Laufspuren im Reflexlicht	schwarze Kleidung (Untersuchung H. Brammer)

Maler	ROGHMAN, Roelant
Titel	<i>Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen</i>
Datierung	Um 1660 „Roghmans dunkeltonige, breit gemalte Phantasielandschaften sind sämtlich undatiert. Die beiden Kasseler Bilder entstanden vermutlich in den 60er Jahren.“ In: (Kat.-Aus. Kassel), S.127-131, Tafel 135; Signiert links unten: RR
Inventarnummer	GK 228
Museum	MLH, Schloss Wilhelmshöhe (WH)
aktueller Standort	Ausstellung
Größe	108 x 162 cm
Bildträger	Leinengewebe leinenbindig, doubliert (Kleister) s. u. AK (s. u.) Kassel 2006 technischer Befund
Provenienz	Zusammen mit Hügelige Landschaft mit Brücke, GK 227 erworben. „Beide Bilder erworben um 1750 bei Gerhard Morell in Hamburg durch Wilhelm VIII.: Inv. 1749ff. Nr. 540541 als Rembrandt“ in: Kat.-Aus. Kassel 2006, S.127-131,252: GK 228; Inv. 1749 ff., Nr. 540 (vgl. li. un. Ecke in roter Farbe); 1807-15 im Musée Napoléon in Paris Kat. Paris 1807, S. 79, Nr. 536, FN 3. SAVOY 2003, Bd. 2, S. 240, Nr. 536 Savoy ordnet 288 zu Cat.-Nr. 526 (Listen); S. 400, Nr. 42
Zusätzliche Informationen	Lebensdaten Maler 1621 Amsterdam - 1697 Amsterdam, nach Wurzbach gehen seine Werke vielfach unter Rembrandts Namen
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus Kat-Aus. 2006, S. 128 geführt als Kat. Nr. 13]

Recherche	<p>Kodierung: WH ROGHMAN 228 – Schlagwort aus dem Titel: Ziegen</p> <p>Auswertung der Archivunterlagen der Abteilung Gemälderestaurierung:</p> <p>Nach den kunsthistorischen Recherchen anlässlich des Ausstellungskataloges 2006 ist das Gemälde in Paris nicht verzeichnet, trägt aber am Keilrahmen (s. o.) Indizien die auf einen Aufenthalt dort hinweisen. Hans Brammer vermutet alte Erosionen, möglicherweise wurden in Paris Pastositäten angerieben und danach fünf Firnislagen aufgetragen, in Wien Bearbeitung der Firnisse; (Auslagerung im zweiten Weltkrieg in österreichischem Bergwerk, anschließend Ausstellung in Wien, danach Rückkehr in Ausstellung, Kassler Gemälde kehren zurück. Vgl. KRÄMER 2013.</p>
Konservierung	<p>1974 (Angaben aus der Werkstattokumentation) Abnahme einer ganzflächigen Papiersicherung ‚facing‘. Dieses war vermutlich Wachs- (Harz) getränkt, Reste von Wachs am Umspann. Abschlussfirnis mit Mastix in Alkohol;</p> <p>1986 Zustandsbericht C. Ringer (BNM): Lasuren auf dem obersten Firnis, sehr dicker Firnis sehr spröde; Die krepiereten Firnisprünge werden als Folge einer Kleisterdoublierung interpretiert, an erodierten Schollenrändern wird der helle Grund sichtbar; die gestörte Farbfolge, vertikale und horizontale Deplatzierungen von Pigmenten werden als Folge drastischer Lösemittelinwirkung interpretiert; in Vertiefungen alter Firnis erhalten. Firnisabnahme im Hinblick auf die stark geschwächte Struktur als zu riskant und im Hinblick auf verborgene großflächige Schäden auch nicht lohnend;</p> <p>1986 A. Burmester (Chemiker am Doerner – Institut): Die Ursachen für die starke Schädigung der Malerei ist unklar.</p> <p>1991 E. Keochakian Lösemitteltests (ohne Lokalisierung)</p> <p>1988 Untersuchung Brammer/ Schmitt</p> <p>2000 Beprobung MOALRT (Brammer/ Boon/ GL/ Schmitt)</p> <p>2006 Untersuchung Th. Krämer und C. Kluger ( vgl. Kat-Aus.2006 technischer Befund)</p>

Fortsetzung zu WH PIJNACKER 228 Untersuchung	Farben in einer sehr weich fließenden Konsistenz und reich an Bindemittel, dunkel Partien überwiegen; Der unbewachsene Erdboden im Vordergrund wird stark kontrastierend von einzelnen Lichtflecken bestrahlt, die durch das Laub dringen. Augenscheinlich sind diese Lichter und Höhen zuletzt und auf die dunklen, lasierenden Farblagen gesetzt; Sie scheinen mit einem leuchtenden Ocker in buttriger Konsistenz aufgetragen worden zu sein, was eine lebhaft Modulation des Pinselstrichs erlaubt: sehr feine Linien ebenso wie ein moderates Impasto. Daher ist die Verwendung eines entsprechenden Malmittels wahrscheinlich.
Mikroskopische Untersuchung	<p><b>Schnitt 1988:</b> Erosierte Schollenkanten zeigen vielschichtige Abfolge der Malerei: mehrfach überlappen sich die Farben in der beschriebenen Abfolge (Schattenton/ Licht/ Schattenton/ Licht) und deuten so auf Änderungen während des Malprozesses, sogen. ‚Pentimenti‘ (Pos.5). Ocker und Goldgelb liegen (original?) marmorierend gemischt vor und scheinen zwischen transparenten Schichten aufgetragen worden zu sein.</p> <p><b>Schnitt 25.10.2006 Ergänzungen:</b></p> <p>Pos.1 Hier liegen alle drei Probenentnahmestellen beieinander; zwei dreieckige links und eine viereckige rechts; die große rechts ist an das FOM Institut gegangen; links die untere ist die ältere Probenentnahmestelle von Hans Brammer (HB) HB 228.01; links oben, die kleinere dreieckige Schnitt;</p> <p>Pos. 2 und 3: 2,3 cm v. un. / 40,8cm v. re. 1988 Untersuchung HB, (Aufnahmen von H. Brammer: Dia HBIII/31 und HBII/2); Ränder der gelben Lichthöhung; mehrfach ist gelbes Pigment im Firnispalten aufgestiegen, schleierartig; zusätzlich oliv farbige Übermalung, wirkt verrutscht;</p> <p>Pos. 4: 18,1 v. un./ 81 cm v. li., gelborange und Ocker (?) nass-in-nass (?) vermalt, Striche wirken flockenartig und unduliert; im Zentrum des Bereichs opak karamellartig zusammengelaufen, wirkt verschmolzen; Wulst schlammfarben bis braun in gelbem Lichtreflex auf der Erde: gelb platz Narbenartig auf, die Ränder des Farbfilms sind eingerollt; ‚Schlamm‘- Farbe (dood- varwe) von unten übersteigt die Kluft und die Höhe des gelben Impasto;</p> <p>Pos. 5: Baumstamm über den beiden Hirten; 29,7 v. un. / 38 cm v. re.; Schwundriss (?); an den angeschliffenen aufgerollten Schollenkanten ockerfarben in Firnisprung aufgestiegen und Cirrusartig aufgelöst;</p> <p>Pos. 7: Felsen mit Gebüsch; 2,5 cm v. un./ 17, 5 cm v. li.; Stelle wurde neu gefirnisst (Dammstammlösung in Shellsol T); Braungrün mit orangefarbigen Farbspuren; vergrößert zeigt sich eine Ausflockung der unterliegenden Farblage;</p> <p>Pos. 8: Lichthöhung am Baumstamm; 30 cm v. un./ 36,5 cm v. re.; rot weiße Lichthöhung; am hellem Orangerot undulierte Ränder, wirkt geschmolzen.; Weiß verliert Deckkraft, schleierartig;</p> <p>Pos. 9: Hut des stehenden Mannes; zwischen klaffenden Sprüngen der dicken, lasierenden, rotbraunen Farbe Cirrus, gelb orange; Verlauf Sprünge der Malschicht und Spalten der Firnissschicht unabhängig;</p> <p>Pos. 17: Lichthöhung (vgl. Pos.13-16); aufgerieben Türmchen und Schollenkanten; linke Scholle intensiv dunkelbraun, rechte Scholle stärker berieben und daher fleckig tee Braun bis asphaltfarben; mit dem Skalpell wurden zwei Buchten geschaffen: a) rechts helles grün/gelb unter Braun freigelegt; b) links asphaltbraune Untermalung freigelegt;</p> <p><b>Probe 228.2</b> (= GLno.1) Pos.13 entnommen 1999 GL entn. für Querschliff, übergeben 2004 an Muriel Geldof (MG); ohne Ergebnis</p> <p><b>Probe 228.3</b> (= GLno.2) Pos. 14 entnommen 1999 GL entnommen für Querschliff, 3-4 Splitter übergeben 2004 an Muriel Geldof (MG); präpariert;</p> <p><b>Probe 228.4</b> (= GLno.3) Pos. 15 entnommen 1999 Schnitt entnommen für Querschliff, ↑ 2 → 70,7cm;</p> <p><b>Probe 228.5</b> (= GLno.4) Pos. 16 entnommen 1999 Schnitt entnommen für Querschliff, ↑ 18,5 → 78,3 cm;</p>
Analyse	<p><b>Probe 228.1</b> (= HB1 = ehemals 229.0) Pos. 1 entnommen 1995 Prof. Boon Firnissschabprobe; einige Partikel abgeteilt für FTIR J. v. d. Weerd, ohne Ergebnis; DTMS durchgeführt; einige Partikel abgeteilt für Py-GCMS; Bericht Georgiana Languri (GL) 1996: keine Copaiva- Marker;</p> <p><b>Probe 228.6</b>, Pos. 18, 2006 Schnitt: Firnissschabprobe entnommen (ca. 3x10 mm) für Nachweis Copaiva, s. u.</p>

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
				Firnisoberfläche	extrem geliert, lokal gefaltet/gequetscht und Wulst, überkippt verschoben
5.1.1.6	4	↑ 2	→ 70,7	Effusion	Erdboden am Wegesrand
5.2.3.1	15 und 16	↑ 18,5	→ 78,4 bis 78,9	Cirrus, gelb-ocker	deckende Farblage (hier ‚Licht‘) sonniger Fleck auf erdigem Weg, (gelber Ocker auf grünlich braunem Ocker?)
5.2.3.5	4	↑ 2	→ 70,7	Cirrus, ockerfarben auch QS 228.4	deckende Farblage (hier ‚Licht‘) auf Erdhügel
5.3.1.3	2	↑ 2,3	← 40,8	Grate, hier in Farblage	breite Schwundrisse im Ocker des Erdbodens vgl. Pos.4
5.4.5.1	4	↑ 2	→ 70,7	Farbgemenge, original	
Entnahme	1	↑ 18,3	→ 78,7	Cirrus, ockergelb	Ränder von gelber Lichthöhung, Pigment kommt in Firnisprung hoch, 228.1 (15 mm links der Bildmitte, Fehlstelle dreieckig 1x1mm) HB 1988, s. o., Abb. publiziert
	13 und 14	↑ 18,5	→ 78,5	Cirrus, ockergelb	ebda., (Fehlstelle viereckig 1x2mm) 228.2 (= GLno.1) Schabprobe und 228.3 (= GLno.2) Splitter
	15 und 16	↑ 18,5	→ 78,3	Cirrus, ockergelb	ebda., Fehlstelle dreieckig 1x1mm) 228.4 (= GLno.3) 228.5 (= GLno.4) siehe Bericht GL 1999
Entnahme	18	↑ 1-2	← 55,5	Firnis- Schabprobe zum Nachweis von Copaiva; ● (nicht realisiert)	228.6 (Acetonauszug im Wattebausch) und 228.7 (Schabprobe) Pos. gemessen ab Papierumklebung, Unterkante des Gemäldes

## HAU Herzog-Anton-Ullrichmuseum in Braunschweig

Maler	PIJNACKER, Adam	
Titel	<i>Landschaft mit Torbogen</i>	
Datierung	17. Jh.	
Inventarnummer	787	
Museum	Herzog-Anton-Ullrich-Museum (HAU)	
aktueller Standort	Depot	
Größe	61,6 x 67,7 cm	
Bildträger	Leinwand	
Provenienz	1962 angekauft im Kunsthandel im Haag	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten aus Werkstattokumentation; Reproduktion vom Dia;	

Recherche	<p>Kodierung: HAU PIJNACKER 787– Schlagwort aus dem Titel: Torbogen</p> <p>Quellen/ Informationen: In diesem Museum führte Direktor Hermann Riegel im 19. Jh. eine Kartei, die in Stichworten die Bearbeitung der Gemälde dokumentierte (KRAUSE 1998, S. 22–26); Belegt sind 150 Behandlungen im Jahr <b>1913-14</b> (ab 1914 u. a. <b>regeneriert</b>) und 265 Behandlungen in den Jahren <b>1925-1939</b> durch Restaurator <b>Schnüge (fast ausschließlich regeneriert)</b>; in 19. Jh. litt der Bestand der Sammlung unter Spornassnahmen, Anfang des Jahrhunderts unter den napoleonischen Raubzügen, viele erhielten einen Rückseitenanstrich mit ‚französischer Komposition‘; 1871 ist ein Kontakt mit Pettenkofer und Frey dokumentiert; aus dem Jahr 1891 ein Kontakt mit Hopmann, Den Haag; Hauser junior (1857-1919) und sein Sohn Hauser (3) (1891-1897 sowie 1897- 1912/21 arbeiteten kommissarisch im Haus, ebenso aus Berlin kommend Böhm (Massenbehandlungen von der Leiter aus); Ende des Jh.s provozierte ein <b>extrem kalter (sic) Winter</b> ein ‚blau anlaufen‘ an vielen Gemälden, anschließend herrschte ein extrem große Trockenheit;</p>
Konservierung	<p>Das Leinwandgemälde ist kleisterdoubliert, A. Harmssen hat 1995 etwa neun Gemälde vergleichend untersucht (darunter das hier genannte) einen ausführlichen Untersuchungsbericht (inkl. 18 Probenentnahmen und Analyse im Rathgen-Labor, Berlin) verfasst; Ulrike Hügler hat die Autorin 1999 Detailaufnahmen zur Kenntnis gebracht, die die Autorin im Zuge eigener mikroskopische Untersuchung nachvollzogen hat; Über bisherige Regenerierungen an diesem Gemälde ist nichts bekannt, da es <b>erst 1962 angekauft</b> worden ist. Die Aufhellungen im Pendant (PIJNACKER 788, Busch am rechten Bildrad mittig) sind sehr feinteilig schaumig und fleckig verbräunt; wahrscheinlich sind hier Entfärbungen ausgiebig regeneriert worden, ggf. unter Einsatz eines verbräunenden Copaivabalsams (?). Die auffällige Schaumbildung kann auch aus der Reaktion eines Kreidehaltigen Farbstoffsubstrates und Säure entstanden sein;</p>
Mikroskopische Untersuchung	<p>U. Hügler 1999, Hinweise auf Positionen und Überlassung von Fotos; SCHMITT 2000: Die Grundierung ist zweilagig grau auf rostrot, das Laub ebenfalls zweilagiges Grün auf brauner Imprimitur; Die Detailaufnahmen von Hügler zeigten vorwiegend aufgehellte Bereiche (Wasser, Laub, Schilf), besonders einen prominenten rostroten Erhebung inmitten des Laubs (Abb.6); Hügler hat all diese Aufhellungen als ‚Kreperung‘ bezeichnet - dies meint Farb-Kreperungen, da ältere Firnisse nicht erhalten sind; Nahaufnahmen eines fast weiß aufgehellten Busches (Abb. 21) zeigen deutlich dunkle Alterssprünge – ein starkes Indiz dafür, dass eine Entfärbung wahrscheinlicher als eine Kreperung vorliegt;</p> <p>Phänomene: rostrote Cumulus; starke Entfärbungen, die feinporige, schaumähnliche Struktur könnte eine Reaktion sein, bei der Kreidehaltige Komponenten unter Kohlendioxidbildung in Lösung gegangen sind; Denkbar ist, dass man versuchte, durch Lichtalterung unlöslich gewordene Eiweißfirnisse zu entfernen. Wenn man im Wechsel alkalische Ammoniumlösung und (übersättigte Zitronen-?) Säure einsetzt, kann es zu Komplexbildung kommen, die in der Lage ist unlösliche Eiweißfilme abzunehmen, eine stärker dissozierende Säure vermag Kreide (minderwertiges Verlackungsmittel für Grünlack?) unter schäumen anzugreifen.</p>
Analyse (ohne Beleg)	<p>Eine von den 1996 im Rathgen-Labor untersuchten Proben zum Gemälde von PIJNACKER <i>Landschaft mit Torbogen</i> Inv.-Nr. 787, bezeichnet: (BR001c (3) PIJNACKER 534, <b>enthält „4% Kopaiva“</b>; (Notizen ohne Angabe der Position über Ergebnisse Nov. 1996, Werkstatt-Akte)</p>

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.2.2.1	37	↑ 25	← 15	Cumulus, rostrot	Busch am Baumstamm Bildmitte rechts
5.3.1.2	9	↑ 10	← 13	Firnisbuckel	Hand des Hirten
5.3.1.10	32	↓ 11,1	← 2	Flexur von Farbe (und Firnis)	im Himmel
Oh. Abb.	45	↓ 10	→ 3	keine Deformation, original nass-in-nass gemalt	Laub, gelb in grün
	42	Bildmitte unten		entfärbte Partien	in Vegetation und Wasser
	34	↓ 25	← 6,5	entfärbte Farblage zwischen zwei braunen Lagen	Schilfblatt
	21	↑ 8	← 14	entfärbte Farblage auf schlammgrüner Farbe	flaches Wasser
	9	↑ 10	← 13	a. breite Schwundrisse in der schlammgrünen Farbe zeige eine dunkle Imprimitur b. Schwarm von Tupfen	flaches Wasser direkt vor dem Hirten; helle Verseifungs- Produkte (?) aus originaler Mischkomponente (aus hellblauen Lichtreflexen oder aus hellgrauer Grundierung?)

**KFH Fachhochschule Köln (heute technische Hochschule TH)**

Maler	N. N.	
Titel	<i>Porträt eines schreibenden alten Mannes</i>	
Datierung	17./18.Jh.	
Inventarnummer	GS 009	
Eigentümer	Landeskonservator Bonn, Bachstraße 53115 Bonn	
aktueller Standort	Depot FH Köln, Fachbereich Kunstwissenschaft Gemälde (FH)	
Größe	61 x 50 cm	
Bildträger	Leinwand	
Provenienz	unbekannt	
Gesamtaufnahme	Durchzeichnung K. v. Baum, FH Köln	

Recherche	Freundliche Mitteilung K. v. Baum; Kodierung: FH NN GS 009– Schlagwort aus dem Titel: Schreibender
Konservierung	<b>2004 v. Baum:</b> nach Untersuchung Abnahme der Firnissschichtung und Übermalungen „problemlos und schnell mit [in Celluloseether geliertem] Aceton“, da „Ethanol ...zu relativ starken Krepierungserscheinungen... Weißschleiern ...führte; ...Die Entfernung der Überzüge hatte zur Folge, dass die Bildschicht sehr stark an Elastizität verlor und deutlich spröder und brüchiger wurde“;
Mikroskopische Untersuchung	<b>2004 v. Baum, Katja</b> (ehemals Brunnenkant): Maltechnischer Aufbau: Leinwand wahrscheinlich Leimgetränk; zweilagige Grundierung hellgrau (enthält Bleiweiß*) auf rostrot enthält Eisenoxide), „ölgebunden“; Farbschicht „ölig gebunden, mehrschichtig und bindemittelreich“; „unter verschiedenen durchgehenden Überzugsschichten sind Restpartikel eines älteren stark krepiereten Firnisses erhalten. Wie in den angefertigten Querschliffen zu sehen, liegt er in den Vertiefungen der Bildschichtstruktur auf der jeweils oberen Farbschicht [zwischen letzteren] keine trennende Schmutzschicht.“ Originalität unterster Firnis fraglich; Zustand: (hier nur Exzerpt über Farb- und Firnissschichten) „in der linken Bildhälfte [...] ein großmaschiges [...] Craquelé einher gehend mit schüsselartiger Verformung der Schollen [...] Rissnetz in der rechten Hälfte kleinmaschiger...Bildoberfläche [hier Firnisoberfläche] glatt; [...] sogenannte Kissenbildung [...] durch großmaschige Leinwand; [...] makroskopisch erheblich geschädigt [...] gleicht dem eines maltechnischen Schadens in Form einer Art Mikroschwundnetz. Die Rissbildung betrifft alle Farbschichten sämtlicher Farbpartien, ... Risse mehr oder weniger breit. [...] die Risse sind nach oben hin breiter [Spalten]; Bereiche dickeren Farbauftrags und geringer Schädigung hat die <b>Oberfläche eine beulige Struktur</b> , bei der die Malschicht kreisförmig von relativ schmalen [...] Rissen durchzogen ist [...] die bis zur untersten Farbschicht oder der Grundierungsoberfläche reichen.(Abb.6); [...] In Bereichen stärkerer Schädigung sind von den Farbschichten nur mehr kleine, kreisförmige [gemeint ist runde] Inselchen mit gerundeten Kanten geblieben, zwischen denen die unterste Farbschicht oder die Grundierung sichtbar wird (Abb.7, 8); [...] Grundierung [...] selbst [...] stellenweise [...] so aufgequollen, dass sie die Farbinselchen regelrecht wie in kleinen Kratern einbettet [Ringwälle]; Wo keine Farbschicht mehr geblieben ist, sind diese Poren mit dem darüberliegenden Firnis gefüllt (Abb.9) [unterster Firnis füllt Fehlstellen]; <u>Auswertung Querschliffpräparate (UV – Filter (400-425nm):</u> je größer die Restpartikel, desto stärkere Deformation (höhere Ringwälle);“als seien...die Firnispartikel in die Farbschichten und die Oberfläche der Grundierung eingedrückt worden (in Zwischenräumen liegt Farb- und Firnissschichtung unter dem Niveau der Grundierung); Erosion bis in untere Farbschichten; [...oben auf und unter dem obersten Firnis je eine] homogene Schmutzlage; [...] „Überzüge sind von dem gleichen Alterssprungetz geprägt wie die Grundierungs- und Farbschichten. Außerdem haben die Firnissschichten ein sehr feines Firniscraquelé ausgebildet (Anm: 11 = Pos. V12, Dia VI/3);
Analyse (ohne Beleg)	<b>Labor Dr. Jägers 2004</b> (53332 Bornheim, histochemische und mikrochemische Tests): Vorleimung enthält Leim, Farbschicht keine Reaktion auf Proteine erkennbar, aber heftige Verseifungsreaktion (NH <sub>3</sub> 1:1 gemischt mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ); *sogenannte <i>Bleiweißseier</i> , laut Prof. E. Jägers = oval geformte Weißpigmente

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.2.4	.I.	↑ 16,7	→ 1,8	Mulde (Trog), farblos in hellem Ringwall Probe 4 (UV Violettanregung 400-425nm)	Umhang/Mantel, rot linker Bildrand (v. Baum 2004, Dia VII/23)
	V20	Halsausschnitt		Mulde, rot unter lasierender Übermalung und Firnissen	Aufsicht Halsausschnitt (v. Baum 2004, Abb.4, Dia VI/1)
	.I.	↑ 1,4	→ 1,6	Mulde, farblos in hellem Ringwall Probe 1 (VIS)	entfärbter Farblack oder Firnis in oberer heller Grundierungslage eingesunken, sein re Ärmel nahe Unterkante (v. Baum 2004, Abb.37, Dia I/36)
	.I.	↑ 1,4	→ 1,6	Mulde, farblos in hellem Ringwall Probe 1 (UV Gelbanregung 425-450nm)	ebda. (v. Baum 2004, Abb.38, Dia I/26)
	.I.	↑ 16,7	→ 1,8	Mulde, farblos in hellem Ringwall Probe 4 (VIS), evt. Faszie	ebda. (v. Baum 2004, Abb.39, Dia II/00 „Reste eines bläulich [fluoreszierenden] Firnis [...] in die obere Farbschicht eingebettet [verseiftes Agglomerat (?) als Mulde]; Vgl. Dia VII/16, Abb. 42 „Reste eines stark krepiereten Firnisses“ [spröder Firnis als Mulde] – vgl. ‚remineralisierte Bande‘ van LOON 2008, S. S. 16, Fig.09);

## KP Privatbesitz, Köln

Maler	SNYDERS, Frans	
Titel	<i>Küchenstillleben</i>	
Datierung	17. Jh.	
Inventarnummer	J.	
Eigentümer	Köln, Privatbesitz (KP)	
aktueller Standort	Ebda.	
Größe	145 x 250 cm	
Bildträger	Lwd, kleisterdoubliert	
Informationen	Snyders (1579-1657)	
Provenienz	privat (ohne Angaben)	
Gesamtaufnahme	Reproduktion vom Dia [© A. Hoppmann]	

Recherche	Keine eigene Recherche, dient als Vergleichsgemälde; Kodierung FH SNYDERS – Schlagwort aus dem Titel: Küche
Konservierung	Untersuchung Schmitt im Zuge einer Festigung und Reduzierung der Firnissschichtung 2005 in Privatwerkstatt Köln; keine Angaben, keine Anzeichen
Mikroskopische Untersuchung	Offenbar im Vergleich zu Gemälden in großen europäischen Museen wenig behandelt; vorhandene Firnissschichtung nicht auffällig dick und stark versprödet; obere Lagen lassen sich leicht verseifen und werden dann wasserlöslich;
Analysen	keine

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.3.2.1	ohne	↑ 0-5cm	← 115cm	Firniskrepiierung im Bereich des grünen Kohlblattes	Alterungsbedingte „natürliche“ Krepiierung

## MH Mauritzhaus Den Haag

Maler	REMBRANDT, Harmensz van Rijn (1606 – 1669)	
Titel	<i>Anatomiestunde des Dr. Tulp</i>	
Datierung	1632	
Inventarnummer	146	
Museum	Mauritzhaus (MH)	
aktueller Standort	Ständige Sammlung	
Größe	169,5 x 216,5	
Bildträger	Lwd	
Provenienz	1818/29 Ankauf für die Sammlung, direkt von originalem Standort (Haus der Chirurgengilde Amsterdam)	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus dem Ausstellungskatalog: „Rembrandt onder het mes“ 1998-1999 Mauritzhaus, Den Haag	

Recherche	Keine eigene Recherche, Beteiligung an der Untersuchung 1995; Kodierung: MH REMBRANDT146 – Schlagwort aus dem Titel: Dr. Tulp
Quellen, Verweise	Ausstellungskatalog Middelkoop (Hrsg.) et al 1998 „Rembrandt onder het mes“ 1998-1999 Mauritzhaus, Im Haag, Teil 2: Broos, B. und Wadum, J., 21 mal unter dem Messer, S. 39-50 und Teil 3: Noble, P. und Wadum, J., Die Restaurierung, S. 51-72. Lebensdaten Dr. Tulp (1593-1674) ab 1614 Arzt, 1621 Einzug in Tulpenhaus (namengebend), 1622 „stadtbestuur“, 1628 Chirurg, 1633 (2.) anatomische Lesung; 1636 Hrsg. Pharmazeuthisches Handbuch, 1652 Pension in Gilde, 1654 Bürgermeister (1671 letzte Amtsperiode).
Konservierung	<p>Auszüge aus Ausstellungskatalog „Rembrandt onder het mes“ 1998-1999 (s. o.)</p> <p>1700 „schön machen“ ausgeführt durch Restaurator Pool, 1. <i>Interpretation:</i> Reinigung [Firnissabnahme?] und Firnisauftrag 1709 „schön machen“ ausgeführt durch Restaurator Blawpot, 2. <i>Interpretation:</i> Firnisauftrag</p> <p>1723 „opheldern“ anonym ausgef. nach Brand im Gebäude; 3. <i>Interpretation</i> nach M. te Marvelde (1989, S. 63, FN 63,72,102: Mohnöl und Terpentin)</p> <p>1732 „nachgemalt“ Partie im Mantel des Tulp, ausgeführt durch Quinkhard sr., er nannte dort Brandblasen</p> <p>1747 Wasserschaden senkrecht durch Tulp, benannt durch Quinkhard sr.</p> <p>1752 „het schilderij op te lapen“ (doubliert?) ausgeführt durch Restaurator Dijk, das der Stadtschreiber einen schlechten Zustand vermerkte; 4. <i>Interpretation:</i> (ebd., FN 30) analog Le Brun 1794 entweder retolliert „al la colle“ oder „au gras“ (Bleiweiß und Leinöl) oder „enlevage“ (aus neues Tuch übertragen).</p> <p>1780 Kostenvoranschlag durch Quinhard jr. (J. H.) et al.; Firnis und Übermalung; „gaten te stoppen“ (Löcher stopfen), 5. <i>Interpretation:</i> wahrscheinlich „zweites Tuch“; „wat gevreeven schongemaakt“, 6. <i>Interpretation</i> nach Te Marvelde 1989, S.72 Spiköl oder Brandwein; ergänzender Hinweis (ebd., FN 29: 1660 „een vonnis van Paris op een niewn doek geplaats“ zitiert nach Morledt in : Denucé, J., Kunstuitvoer, 1931 Antwerpen, S. 59).</p> <p>1781 – 1817 mehrfach Vermerke über schlechten Zustand durch Besucher Sir J. Reynolds, spaan („neue Leisten“ nötig), Direktor Reichsmuseum Amsterdam Apostool (mangelnde Pflege);</p> <p>1817 „verdoekt ... schoon gemaakt &amp; geheel in order gebracht ... verschoont an leime een raam“ (doubliert und vollständig restauriert) ausgeführt durch Restaurator Hulswi, 7. <i>Interpretation:</i> u. a. Roggenmehl und Mohnöl und Venezianer Terpentin und Wärme, Kittung und Retusche mit Öl Farben; 1828/1829 Umzug ins Mauritzhaus Ankauf Wilhelm I.;</p> <p>1841 und 1845 Hopman sr., Nicolaas (1794-1870) „afwassen, retoucheert, vernis“ (mehr oder weniger gefirniss) ausgeführt durch im Rahmen einer Generalmaßnahme (ebd., FN 59) am Mauritzhaus, bei der „afgevassen“, „opgevreven“ aufgeblömt und „restauriert“ anfiel. Hopmann bewertete die Doublierung von 1817 als von „miskundige“ ausgeführt; 8. <i>Interpretation:</i> jährliches Abwaschen und Firnissen (in der Mitte des Sommers Reinigung, danach Mastixfirnis auftragen); in der Sammlung im Mauritzhaus herrscht wegen der breiten Wassergrube um das Gebäude ein „instabiles Klima“ im Sommer feucht, im Winter trocken, Annahme starker Trübungen an allen Gemälden;</p> <p>1857 „blabberte toestand“ (Aufstehende Farbschicht und schlechte alte Restaurierungen bemängelt durch Ducamp „est malade“. 9. <i>Interpretation:</i> heute sichtbares breites Craquelée rührt von damals beschriebenen „uitgedroogte zweeren“ (Trockenrisse);</p> <p><b>1859/60 Leroy, Étienne (1828-1876) aus Brüssel:</b> „Doublierung“ genehmigt für Hopman, dieser erbat Assistenz durch Leroy; Ausführung durch Leroy nach Transport nach Brüssel, sehr mühsam und dauerte ein ganzes Jahr (bis Juli 1860); <b>Konsolidierung, Firnis „ontdaan“ (Firnissabnahme), viele Retuschen, neuer Firnis;</b> 1866-1874 Reklamationen von „smeertjes“ kleinen Blasen, Abhebungen; Leroy bewertete Sprünge in Rembrandts Gemälden als normal und empfiehlt, das Gemälde mit weichem (Staub-) Pinsel zu reinigen;</p> <p>1875 Hopmann jr., Willem Anton (1828-1910): ausführliches Zustandprotokoll (ebd., FN 82), Leroy hätte nie ein wasserlösliches Doublierklebemittel verwenden dürfen, die Doublierung müsse umgehend entfernt werden; 10. <i>Interpretation:</i> Schollenränder waren aufgewölbt, plausibel, da bis heute in Trockensprüngen heller Grund/ Untermalung sichtbar;</p> <p><b>1877 Hopman jr.:</b> „herstellen van de vernis“ (<b>Regenerierung?</b>) und Doublierung genehmigt, Foto Vorzustand mit Schadenskartierung (ebd., FN 86); Hopmann arbeitete mit Assistent 32 Tage und kaufte neue Spannrahmen; laut Zeitgenossen war das Ergebnis: „verflaag stewig een glaad“; das Klebemittel war Kolophonium, weißes Wachs u. Venezianer Terpentin (nach Art des Hopman sr.) – die lange verfolgte Annahme Hopmann [ohne Differenzierung in sr. /jr.] habe Copaivabalsam beim Erneuern des Firnisses („renewing“) benutzt, Hopman arbeitete nach Pettenkofers Regenerations-Verfahren. Bei kürzlicher Untersuchung gab es keine Spuren dieser Substanz“ (BROOS/WADUM, in: MIDDELKOOP 1999, S. 49).</p>

Fortsetzung zu MH REMBRANDT 146 Konservierung	<p><b>1885 Hopman jr.: zweite Maßnahme, Firnis Doublierung und Erneuerung des Firnisses;</b> [s. Verweis zu HOPMAN 1871, s. u.]</p> <p><b>1891 Hopman jr.: dritte Maßnahme, Firnis restauriert als Routinemaßnahme,</b> im Jahresbericht irrtümlich als Doublierung ‚verdoeken‘ vermerkt (ebd., FN 97);</p> <p><b>1906 Wild, Carel F. L. de (1870-1922): Firnisabnahme, Regenerierung</b> und Auftrag seines eigenen Firnisses („zijn eigen vernis [...] niet die van Hauser“. Hopman jr. und Hauser tauschten sich seit den 1870er Jahren fachlich aus, 1891 arbeitete Hauser jr. am Mauritzhuis, Firnis von Hauser enthielt Copaivabalsam. 11. <i>Interpretation:</i> Wild wertete Copaivabalsam kritisch, mglw. Hausers Firnis daher negativ.)</p> <p>1908 Wild, Carel F. L. de Doublierung (harzartige Substanz); Diskussion der geringen Haltbarkeit der Rentoilierung 1859 von Leroy;</p> <p>1925 Wild, Derix de (1869-1932) „verwijderd [...] vernis herstell“ (einige Retuschen ersetzt; Firnisherstellung nicht detailliert);</p> <p>1940 Wild, Derix de: „doffe plekken“ (trübe Flecken) „große Anzahl gegilbter Firnislagen und Flaum von Abdeckung mit Flaneltuch, weil der Firnis nie vollständig getrocknet ist. (ebd., S.50, FN 107, Notiz 1942, Archiv)</p> <p>Kommentar zu Leroy – vgl. Catheline PÉRIER-D'ETEREN 1993, S. 20 und 28, Anm. 34,35 mit Verweis auf Eric VERHALLE 1961-1962 und dessen Dissertation über Leroy. Sie macht auf die große Zurückhaltung von Le Roy aufmerksam, er zog es vor, an Stelle von Abnahme, Dünnung oder Minimalisierung (franz. d'amencir) der Firnisses ausschließlich die schlechten Retuschen pointillistisch zu verbessern. Leroy verurteilte nicht nur wässrige Reinigungen, sondern auch die mit Alkohol. In zu stark gereinigten Partien schlug er vor, nur eine Lasur aufzutragen, da das Modernisieren der historischen (franz. ancienne) Gemälde ein schwerer Fehler sei. Retuschen müssten unsichtbar, aber reversibel sein, der Firnis müsste klar sein und dürfte nicht gilben. Über das Material von Le Roy schreibt sie leider nicht – Copaiva-Balsam wäre zeitgemäß für diese Kriterien geeignet gewesen. Es wäre sehr interessant zu wissen, ob bereits Leroy ihn bewußt als unpolare Substanz an diesem Gemälde angewandt hat (Firnisabnahme, Retusche, Lasur, speziell zum Niederlegen).</p> <p>Kommentar zu Wild, C.F.L.: - vgl. VRIES 1978, S.221: „1906 [...] varnish repaired“. Restaurator und Chemiker Dr. Ir. Angenitus Martinus de Wild (1899–1969) beschrieb rückblickend auf die 1920er Jahre Copaivabalsam als zunehmend vergilbend und durch Regenerierung nicht wieder klar zu machen (WILD 1940, S. 4), was auf verfälschtes Material oder bereits eingetretene Pigmentmigrationen deutet;</p> <p><b>Kommentar zu Hopman jr. – vgl. HOPMAN 1871;</b> Hopman jr. hat Pettenkofers <i>Über Ölfarbe</i> vollständig wortgetreu übersetzt und mit wenigen Kommentaren versehen; direkt in der Einleitung bewertete er <b>die rückwärtige Imprägnierung mit Copaivabalsam als am erfolgreichsten</b> (ebd., S. V und 43). <b>Als Alternative zum Nähren</b> (niederl./hist. voeden) <b>und zum Herausholen</b> (niederl./hist. uithalen) ausschließlich mit Ölen, <b>schlug er Copaivabalsam vor, dies wäre langfristig haltbarer</b> (ebd. S.17). Er schätzte die Klebkraft des Harzanteils des Copaiva-Balsams bei der Anwendung als Konsolidierungsmittel. <b>Seit vielen Jahren nutzte er an Leinwandgemälden Copaivabalsam in seiner Wachs-Harz-Doubliermasse.</b> (ebd. S. 43: „Reeds sedert vele jaren zijn door mij schilderijen op doek aan den achterkant zoogenaam gevoed met en mengsel van copaiva-balsam, venetiaansche terpentijn, mastik of blanke hest en was“ – Diesen Gehalt in der Doubliermasse von HOPMAN jr. ab 1871 erwähnen die Autoren 1999 nicht (s. BROOS/WADUM 1999, S. 49) Hopmans Schüler Raaf bestätigt einen Gehalt von Copaivabalsam in der Doubliermasse seines Lehrers (vgl. MANDT 1995, S. 227).</p> <p><u>1942 Auslagerung aufgrund des zweiten Weltkriegs</u> 1946 Rückkehr in s Museum; oberste Firnislage „verwijderd“ und einige Übermalungen ausgeführt 1951 Reduzierung von Übermalungen „op een ouder laag vernis“ und Auftrag von Retuschen, ausgeführt durch Restaurator Traas; die Autoren stellten bei ihrer Untersuchung Mastixfirnis fest, der in 10-75 µm Stärke in mind. drei Lagen vorlag;</p> <p>1994 Beginn der umfassenden Restaurierung; sie datieren eine doppelagige Doublierung auf 1908 (C.F.L. de Wild) und vermuten dass eine Kolophoniumhaltige Doubliermasse von ihm 1920 und 1940 abgenommen und nachgebügelt worden ist; keine Spur von Copaivabalsam. 3). Teils entfärbte, teils „blind geslagen vernislagen“; ungewöhnliche Kraterlöcher mit 100-200 µm Durchmesser; Hypothese: Ursache kann die Bleiweißherstellung sein, Gehalt von Salzen „zaagsel“, das bei der Reinigung des Leinöls verwendet worden sei; In der Grundierung fanden sie „vezelachtige houtresten“ (Bleichloridhydroxid als Nebenprodukt der Salzwasserreinigung); In Gruppenportraits nutzte Rembrandt die Pigmente Mennige und rotes Blei als Trockenmittel; im Rotlack Gummen als Bindemittel und in Todfarben halbttransparentes Braun „scheetsmatig“ (skizzenhaft aufgetragen, Bindemittelreich und durchsichtig); Die pfirsichfarbene Jacke war stark entfärbt, 2 Lagen: unten Orangerot, darüber eine Mischung aus (entfärbter) Smalte, Bleiweiß und Zinnober; Im schwarzen Mantel des Tulp zwischen der 2. und 3. Lage eine dünne bleiweißhaltige fluoreszierende Lage;</p> <p>1) Noble/ Wadum (1998, S. 49) schrieben, dass bei der Untersuchung 1997 „echter geen sporen“ von einer Farbschichtdeformation im Sinne von Regenerierschäden zu erkennen war. Nicht erwähnt wurde, dass an diesem Gemälde nicht mehr genügend ungestörte Firnis-schichtungen vorlagen. Schmitt hatte ihre Probe damals zwar entnommen, aber noch nicht entsprechend auswerten können. 2) <b>Gehalt von Copaivabalsam</b> – nach den Autoren (S. 49, FN 101) nutzte De Wild also ausdrücklich nicht „Hausers copaivahaltigen Firnis“. Diese – für den Zustand wesentliche – Firnis-komponente wird in den Schriften Hauser jr. Nicht deutlich. 3) 1995-1999 also vor der Dissertation von Inez van der Werf, hat man vielfach die Diterpene in Analysenergebnissen dem Kolophonium zugeschrieben, da die gealterten Copaivakomponenten noch nicht bekannt waren. De Wild sr. kann also Copaiva zu seiner Doubliermasse zugesetzt haben.</p> <p>Analysen Im Zuge der großen Restaurierung in den 1990ern wurde eine Untersuchung (chemische Analyse ?) zum Nachweis von Copaivabalsam durchgeführt und erbrachte ein negatives Ergebnis. Vgl. BOOS/WADUM 1998, S. 49. Kommentar: Für eine sichere Identifikation von Spuren von Copaiva-Balsam als Konservierungsmittel war die Analytik erst mit dem Verfahren von Inez van der Werf aussagekräftig (WERF 2000).</p>
Mikroskopische Untersuchung	<p>1) Noble/ Wadum (1998, S. 49) schrieben, dass bei der Untersuchung 1997 „echter geen sporen“ von einer Farbschichtdeformation im Sinne von Regenerierschäden zu erkennen war. Nicht erwähnt wurde, dass an diesem Gemälde nicht mehr genügend ungestörte Firnis-schichtungen vorlagen. Schmitt hatte ihre Probe damals zwar entnommen, aber noch nicht entsprechend auswerten können. 2) <b>Gehalt von Copaivabalsam</b> – nach den Autoren (S. 49, FN 101) nutzte De Wild also ausdrücklich nicht „Hausers copaivahaltigen Firnis“. Diese – für den Zustand wesentliche – Firnis-komponente wird in den Schriften Hauser jr. Nicht deutlich. 3) 1995-1999 also vor der Dissertation von Inez van der Werf, hat man vielfach die Diterpene in Analysenergebnissen dem Kolophonium zugeschrieben, da die gealterten Copaivakomponenten noch nicht bekannt waren. De Wild sr. kann also Copaiva zu seiner Doubliermasse zugesetzt haben.</p>
Analysen	<p>Im Zuge der großen Restaurierung in den 1990ern wurde eine Untersuchung (chemische Analyse ?) zum Nachweis von Copaivabalsam durchgeführt und erbrachte ein negatives Ergebnis. Vgl. BOOS/WADUM 1998, S. 49. Kommentar: Für eine sichere Identifikation von Spuren von Copaiva-Balsam als Konservierungsmittel war die Analytik erst mit dem Verfahren von Inez van der Werf aussagekräftig (WERF 2000).</p>

Signatur	Pos.	vertikal	horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.5.6	ohne	↓ ca. 35	← ca. 3	starke Undulation ●  Injektion	deutlich gewellte fluoreszierende Lage hat sich mit einem Cirrus aus rostrottem Pigment der oberen Grundierung vermengt. Derartig gekräuselte Gestalten bezeichnet man als Gekröse. darüber deutet sich ein Pilz an, der hinter der Schlieffebene des Querschliffs liegt

## WRM Köln

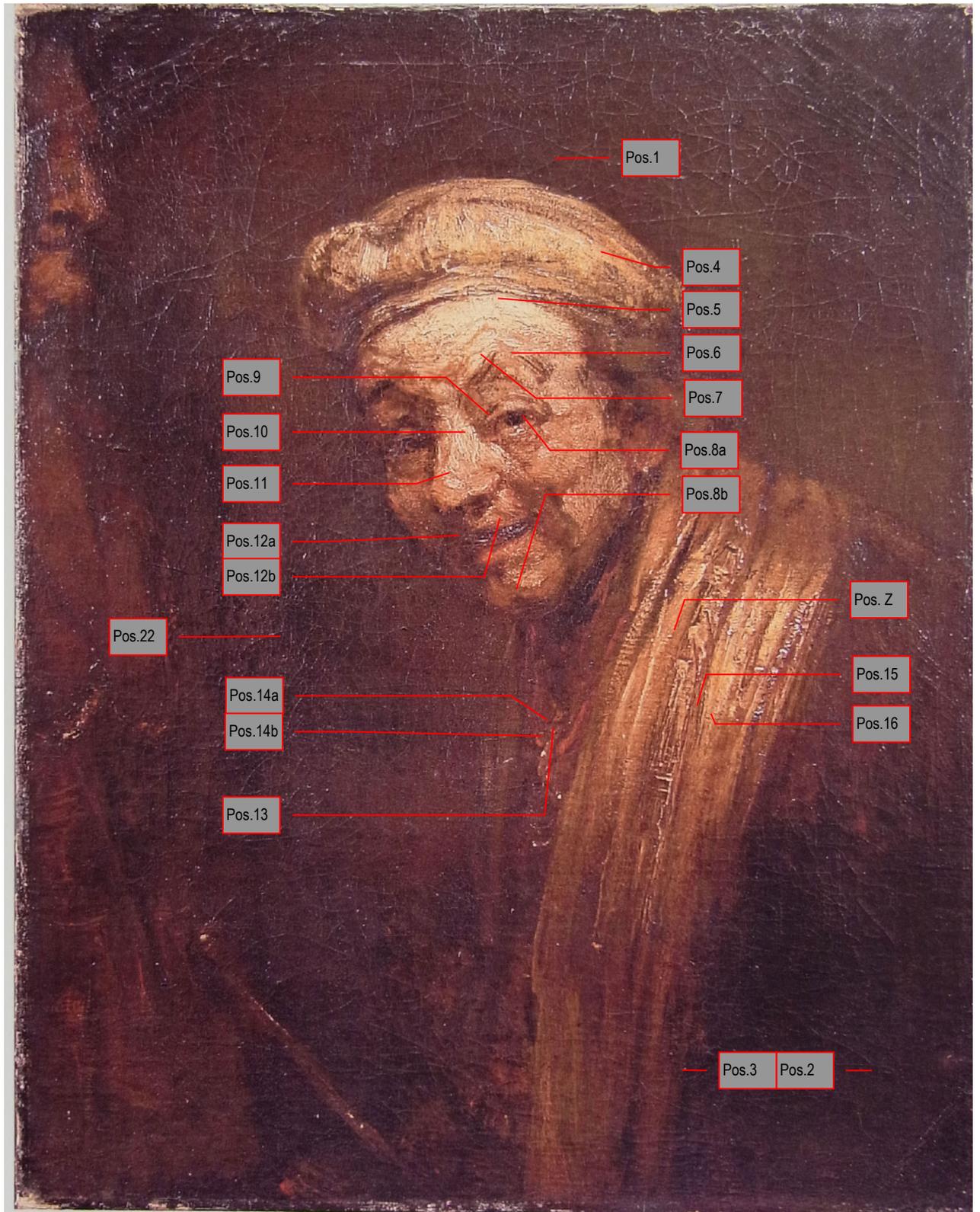
Maler	REMBRANDT Harmensz. Van Rijn (Leiden 1606 – 1669 Amsterdam)	
Titel	<i>Selbstporträt als Zeuxis</i>	
Datierung	1662 – 1669 (unsigniert)	
Inventarnummer	WRM 2526	
Museum	Wallraff- Richartz- Museum (WRM)	
aktueller Standort	Restaurierungswerkstatt	
Größe	82,5 x 65 cm	
Bildträger	Leinwand, kleisterdoubliert;	
Gesamtaufnahme	Kopfdaten und Reproduktion aus PILZ 2006, S.18-21	
Provenienz	<p>1758 Sir Luke Schaub an Simpson Gideon, Sohn Lord Eardley, Schwiegersohn Lord Saye und Sele, Sir Culling Eardley, London (LN); 1868 Christie's LN, Léopold Double in Rouen; 1882 Paris Auktion an Adolf Castanjen, Umzug der Sammlung von Bad Godesberg nach Berlin 1881, zeitweilig zur Ausstellung nach Düsseldorf;</p> <p>1905-1910 Kaiser- Friedrich- Museum Berlin (KFM - in kleinem Rubenssaal ausgestellt);</p> <p>1910 durch Tschudi an Alte Pinakothek (AP) München, dort im ‚französischen Saal‘;</p> <p>1928 Köln (an der Rechtschule), 1936 Ankauf Wallraf- Richartz- Museum (WRM) Köln;</p> <p>Während des 2. Weltkriegs (WK) Auslagerung in Köln (Südstadt); 1957 zurück im WRM;</p> <p>1986 wieder Rechtschule, COOP Museum Ludwig (ML); 2001 Umzug in Ungersbau;</p>	
zusätzliche Information	<p>1969 Rembrandt Research Project Van De Wetering; 1988 und 2006 (Neuaufgabe) Art in The Making (Nat. Gal., LN); VAN DE WETERING 1997; REMBRANDT 1995 (MET); 1998 MIDDELKOOP (Den Haag); VAN DE WETERING 2005b;</p> <p>Materialanalysen KÜHN 1776 und 1977; GROEN2005 a+ b; Malerei: Rembrandts Arbeitsweise allgemein nebeneinander pastos deckend und lasierend ; Pigmente: Bleiweiß, Zinnober, Smalte, Bleizinnigelb; untere Lagen mit Bleiweiß gemengt, häufig mit Beinschwarz; GROEN 1997,S.213-215, 221 bestätigt trocknende Öle, wahrscheinlich Ei/ Leim auf Palette dazugemengt zusammen mit Gummen und Honig; KRIBY nach WHITE 2006 ‚einfaches Leinöl‘ ohne Modifikation, gelegentlich vopolymerisiertes Leinöl, selten Walnuss; ROY/ KIRBY 2006, S35-36,48 sorgfältige Pigmentierung;</p>	
Maltechnik	<p>Kodierung: WRM REMBRANDT 2526 – Schlagwort aus dem Titel: Zeuxis</p> <p><b>PILZ 2006</b>, S.29-51 (mikroskopischer Befund und einzelne Analysen (DTMS, Nachweis CB damit nicht möglich, S.95): Grundierung: einlagiger Quarzgrund (vgl. GROEN 2005a, S.141) hellbraun, grau, gelb; (kantig spitz Quarzpartikel, gelber Ocker und Tonminerale), etwas Ilmenit (Al, Si, K, Ca (Ti), Fe); Untermalung: unter der gelben deckenden Farblage ‚braune Schichten‘, in Probe 10a 2 Lagen Braun mit Zwischenfirnis und schwarzer dünner Lage; in Probe 10b teilweise darüber weiteres Braun; Lackssubstrat Aluminiumhaltig; Smalte als Füllstoff oder Sikkativ;</p> <p>Bindemittel: nach KÜHN 1977 ‚trocknende Öle, teilweise Harzzusätze‘, Vermutung von kleinen Mengen wässriger Bindemitteln (zur Erzeugung einer spachtelfähigen Konsistenz);</p> <p>Auftrag: Grund partiell stehen gelassen, Farbe pastos, mehrfach Änderungen im Malprozess (Rücken 3-4 cm gebeugter), sehr variationsreiche Pinselführung, auch kreuzweise, teils fließende, teils kratzfeste Farbe, im Gewand möglicherweise ‚mit Farblasuren übermalt‘, auch Pentimenti (S.48); Lichtreflexe mit einzelnen Pinselupfern; Hintergrund dünner Auftrag ohne Struktur, enthält Smalte;</p> <p><b>Schmitt 2007</b>: Im Schal zeigt eine kreisrunde Fehlstelle, dass unter dem körperhaften Gelb des Schals ein mokkabraun pigmentierter Farbfilm auf hellerem Untergrund liegt; da dicke gegilbte, partiell gerunzelte bis verquollene rötliche, teils trübe Überzüge die Sicht behindern, kann die Farbe des Untergrundes nicht näher bezeichnet werden. Vermutlich liegt eine graue (quarzhaltige) über einer erdrotten Grundierung vor. Letztere zeigt sich mehrfach an aufgeplatzten Stellen;</p>	
Recherche (laut PILZ 2006, S. 53)	<p>Restauriergeschichte allgemein</p> <p>19.Jh: Friedländer bezeichnete Gemälde der Sammlung Castanjen ‚fast ausnahmslos in gutem Zustand‘; nach VEY 1968, S.313: „Reinigung, Restaurierung [...] nur unter Zustimmung der Familienmitglieder“;</p> <p>20.Jh.:</p> <p>1928 (in München kurz vor Wechsel nach Köln) Maler- Restaurator Müller verzeichnet: „A. P. L 187 Slg. Castanjen, Firnis trüb, gereinigt und regeneriert 20.VI.28“; Kommentar: Dieses Datum fällt in die Amtszeit ab 1910 von Emil Kinkelin (1868-1931) der den russischen Kollegen Juvenich in der Anwendung von Pettenkofers Regenerations-Verfahren unterwies – vgl. ALJESCHYN 1989.</p> <p>1957 (WRM) von Unger gereinigt zur Eröffnung; 1965 Weber Untersuchungsprotokoll; laut I. Schäfer (WRM) 1960-1980 Firnisaufräge ohne Protokoll möglich;</p> <p>2002: Farbschollen gefestigt; Umspann unterlegt (Gaze mit BEVA beschichtet);</p> <p>Restaurierungen - Untersuchungen</p> <p><b>Pilz 2006</b> Zustand: „eindeutig Lösemittelschäden“ (PILZ 2006, S. 43 ohne Erläuterung); stark überarbeitet (s. PILZ 2006, S. 48);</p>	

	<p>dunkel gesäumtes Sprungmuster als Anzeichen rückwärtigen Tränkung des (Doublir-) Gewebes ganzflächig; ausgeprägtes Sprungnetz, Schollenbildung ungleichmäßig, je nach Farbbereich und Aufbau; Schalenbildung besonders um den Kopf herum, kaum im Haar und Hintergrund; wenig Sprünge im Inkarnat, in den Schattierungen an Brust und Mantel sehr feinteilig, linear entlang den Spannrahmeninnenkanten; beide Ecken oben angestückter Bildträger, ergänzt mit 2-lagiger Grundierung; unter der ‚Kittung‘ eine „sehr dünne weißliche Schicht“ [entfärbter Farblack?]; Sprünge und Schichtenrennung provozierten flächige Übermalungen (s. PILZ 2006, S.74); Aufgrund stark verbräunter Firnislagen schlecht zu beurteilen (s. PILZ 2006, S.75); Mund verändert (original oder später?); zahlreiche Bereibungen an Pastositäten; neben Pastositäten und beidseitig Schwundrisse säumend liegen Reste von schwarzen Pinselstrichen, die in die originale Farbe eingebettet erscheinen, diese interpretiert Pilz als beriebene Retuschen (s. PILZ 2006, S.78); orange-rote Übermalungen an Schwundrissen (s. PILZ 2006, S.97) [sind flecken- oder sternartig zerlaufen]; dunkle Reste in Überzügen sind undurchsichtig, Pilz interpretiert sie als extrem verbräunte alte ‚Überzüge‘ [Firnisschicht und oder originale Lasuren und oder Übermalungen];</p> <p><u>Nach Anleitung Schmitt erkannte Pilz folgende Phänomene – hier benannt nach Schmitt (s. PILZ 2006, S.84-87, s. dort verwendete Abb.-Nr.):</u></p> <p>„nahezu über die gesamte Bildfläche verteilt [...] Deformationen die im Allgemeinen mit dem Pettenkoferschen Regenerationsverfahren in Verbindung gebracht werden... der Pinselstrich ist erweicht bzw. wenig präzise [...] komplexe Schadensformen [...] treten teilweise in Kombination auf oder [...] gehen ineinander über“:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Firniskissen</b> (s. PILZ 2006, S.67), die Sprungwände sind sehr dunkel verfärbt (s. PILZ 2006, S.69), interpretiert als Summe von Resten verschmutzter und verbräunter „Überzüge“;</li> <li>• <b>Firnissfurchen</b> mit gegilbtem Firnis gefüllt „frühschwundähnliche Risse im Inkarnat“ (Abb.109, Abb.130);</li> <li>• <b>Brodeltöpfe</b> „nebeneinander von beriebenem Impasto und dunklen Vertiefungen“ (Abb.94, 95, ditto QS VIS Abb.112 und QS UV Abb.113) sowie „es haben sich winzige Vertiefungen in der Malschichtoberfläche gebildet, in denen Reste der stark verbräunten Überzugs verblieben sind ... im Querschliff fein zerklüftete Oberfläche“ [Begriff Klüftung hier irreführend] (Abb.111-113, 161);</li> <li>• <b>Pilze</b>, mehrere mm Durchmesser mit flachen Quellkuppen transparent braun- ‚erhabene Inselchen, Spitze plateauartig, teilweise auch an Hängen der Malerei‘ (Abb.116-118);</li> <li>• <b>Flockung (?)</b> Scharen von „winzigen dunkeln Fleckchen [...] ausschließlich in [der Mitte von] Schollen... eindeutig nicht aufliegende Überzugsreste, sondern eine Veränderung [...] in den oberen Farbschichten [...]“ (Abb.121-123); im mittleren Bereich keine klare Schichtung mehr [...] ähnlich einem Wirbelsturm... Vermischen von Bestandteilen“ (Abb.124, 125)</li> <li>• <b>Ringwälle</b>, rot mit dunkelbraun transparenten Mulden (Abb.126,128) und hell mit grünen Mulden (Abb. 126-129) ‚eingefasste Inselchen‘;</li> <li>• <b>Cirrus</b> in hellem Inkarnat mit mischfarbener Unterlegung und gebräunten Firnissen (an Nase und Kinn ‚quillt orange hoch‘)</li> <li>• <b>Offenes Gekröse bis Auflösung</b> im gelben, gespachtelten Schal (Abb.134-134, QS 13) und „beinahe flechtenartige Erscheinung“ (Abb.159, 160);</li> <li>• <b>Brodeltasche</b> Firnis in Inkarnat (an der Stirn), Lagen stark miteinander verknüpft (hellbraun fluoreszierende Lage (= Ölfirnis?) mit Dunkelbraun aus der Untermalung ‚mitgerissen‘ (s. PILZ 2006, S.90, Abb. 141,142),</li> <li>• <b>Undulation/ Cumulus, Effusionen</b> durch Risse migrierte orange und rote Farbe (Abb. 147-150); vgl. Übermalung (s. PILZ 2006, S.97);</li> <li>• <b>Cumulus/ Effusionen</b>, ockerfarbig mit dunkel schwach transparenten Schwemmsäumen Abb.151, 152 und <b>Schleier</b>, orangerot Abb.153 (schlecht zu erkennen);</li> <li>• <b>Cumuli</b> im Inkarnat (Abb.154-156 weiß- rosé) überschoben mit <b>Firniss/ Lasuren/ Brodeltaschen/ Flockung</b> (Abb.158 Erdpigmente und Bleizinngebl?) „Verquellung in kompakter Oberfläche“.</li> </ul> <p><b>Frage: sind Risse und Verquellung gleichzeitig entstanden? (vgl. SCHMITT Exposé 2003)</b></p>
Untersuchung Schmitt 2007	<p>Zustand allgemein Im Hintergrund flächig dunkel, Gesicht und Körper stark gestupft mit weich fließenden Farben, feste körnige Konsistenz in gespachtelten Partien, vorwiegend am Schal; Oberfläche insgesamt seidenmatt, nicht durch Verschmutzung obenauf, sondern Eintrübung der (obersten ?) Firnisschicht;</p>
Mikroskopische Untersuchung	<p>2007, Schmitt: In der Firnis-Schichtung( oberen Farblacken?) liegt allgemein eine starke gold-gelbe bis honigfarbene Gilbung vor; darunter treten partiell rötlich verfärbte, dicke gerunzelte Überzüge auf; besonders die obersten Lagen erscheinen trübe; rote Flecken Übermalung (über erodierten Schwundrissen? zeigen starke Cirri); Die auffällig heterogene komplexe originale Schichtung aus nass-in-nass verarbeiteten Farben ist sehr wahrscheinlich unregelmäßig entfärbt in den Schattentönen. Ecken wurden angestückt, zweilagig gekittet, Schattierungen verschmutzt teilflächig lasierend ‚aufgefrischt‘ (dunkelbraun), bereits hell herausstehende Kuppen des Impasto dunkel retuschiert, ganzflächig mit mindestens einem (Ölhaltiger?) Firnis überzogen; (Inkarnat, Turban, Schal) wurden mechanisch gereinigt (Abschürfungen), erodierte Schwundrisse in Schattierungen sind leuchtend rot ausgetupft, Undurchsichtigkeit originaler Farblacke und (Ölhaltiger?) Firnisse provozierte (intensive?) Regenerierung und wahrscheinlich folgten weitere Firnislagen;</p>
Phänomene	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cumuli, hellgelb, gestreut verteilt niedrig breit (Pos. 15, 16);</li> <li>• Brodeltöpfe, dunkel bis transparent in Inkarnat (seine Stirn und Schläfe links, Pos. 5-8 sowie Nase Pos.11)</li> <li>• Ringwälle, ockerfarben mit Cirri mit Mulden, sehr groß (mehrere mm) flach rotbraun halbtransparent (Schattierungen im Turban);</li> <li>• Cirri, ockerfarben (Schal, Inkarnat und Turban);</li> <li>• Trübung durch Scharen von Mikroporen (Rotlack? Hintergrund, punktuell; Auge (Iris);Mund (Farbtupfer); Schattierung im roten Band für den Orden;) sowie Effusionen, orangerot (zinnoberfarbene Untermalung) und/ oder rostrot (eisenoxidrote Grundierung);</li> <li>• Firnis- Trübung, mikrofein homogen bis kristallin, kontaminiert mit Partikeln (Schmutz und Pigmente?) homogen verteilte Firnis- Klüftung, kurz weit mit Firnis- Wulsten, auch Firnis- Pilz, einzelne; auch unzugängliche horizontale Klüftung (omnipräsent); tiefliegende Trübungen werden als feiner Nebel bis hin zu fast weißen Schleiern sichtbar, wenn man mit Shellsol T benetzt (Entfärbungen? rechts unten, sein Mantel im tiefen Schatten Pos. 2,3);</li> </ul>

Fortsetzung zu WH REMBRANDT 2526					
Signatur	Pos.	Vertikal	Horizontal	Phänomen	Bemerkung
5.1.5.7				Effusion hell und orangerot; Undulation mit Taschen	Abbildung PILZ;
5.2.6.3				Effusionen und Cirrus ockerfarben + Brodeltopf; Pustel, hellgelb	Abbildung PILZ;
5.3.1.3	15 16	↑ 33,7 ↑ 33,5	← 17,7 ← 16,5	der braune Farblack bildet einen ondulierenden Grat, die helle Farbe darunter ist offenbar später nachgequollen, als der Farblack bereits an Volumen verloren hatte.	rechts oberhalb der Firnis zusätzlich helle Pustel mit zwei Brodeltopfen
5.3.2.5	5	↓ 22,5	← 28,5	Quellkuppen in Weiß und transparente Pustel; Effusionen und Cirrus, ockerfarben sowie Brodeltopfe	Inkarnat Stirn; klaffende Schwundrisse, z. Tl. auch größere Risse bis zu 2 mm lang und ca. 0,5 mm breit; Inseln wie im Turban im Inkarnat
5.2.7.3	10	↓ 5	← 32,5	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ (weiß) Quellkuppen in Weiß und transparente Pustel</li> <li>● Undulation</li> <li>○ Krepierung? / Remineralisierung?</li> <li>□ Undulation mit oberflächennahen Effusionen und Flocke, klein tiefliegend</li> <li>□ Undulation, orange tiefliegend</li> <li>□ Effusionen hell und orangerot</li> <li>□ Gate an Firniskanten</li> </ul>	Tränendrüse im linken Auge

\* Brekzie = (*ital.* Geröll) geol. Fachbegriff für eckig-kantiges Schuttsediment, das je nach Entstehung charakteristische Formation zeigt. MURAWSKI 1972; S. 29

Fortsetzung zu WRM REMBRANDT 2526



Kartierung der untersuchten Positionen Schmitt 2007

## 7.1.2 Korrelationen

Tabellen zu Kapitel 5.5.1

Layoutbedingt stehen in der Tabelle 7.1.2.2 Angaben zur historischen Behandlung und Analysenergebnis im oberen Teil und die Phänomene jeweils versammelt im unteren Teil. Spalten am linken Rand ordnen die Gemälde zu.

## 7.1.2 Korrelationen

Tabelle 7.1.2.1 Korrelation der Gemälde mit Regenerierung nach Kategorie, Analyse und Phänomen					
Kategorie Ia – historisch belegte „originale“ Behandlungen					
Inv.-Nr.	Besitz	Maler	Kategorie I – Regenerierung historisch belegt in chronologischer Folge	Analyse Person, Jahr, Marker	QS
2160 Eisen	AP	SCHLICHTEN, <i>Eine Lautenspielerin</i>	Ia – 1863: Radlkofer Gutachten unter A.), nur teilws. reg.; 1864 F reg.;	AK 2000: neg.	+
206	AP	BORCH, <i>Der verweigte Brief</i> , [sog. Trompeter]	Ia – 1863 Pettenkofer Juni Gutachten unter 3.), im Sep. zusätzlich Dammar, schließlich wiederholt Bedampfen und <b>Copaiva</b> , Trübung verbleiben; 1865 ohne Übermalung als regeneriert ausgestellt;	AK 2000: 206.1 neg.; 206.3: K2, K3, L8	+
1034	AP	WOUWERMAN, <i>Vor dem Austritt zur Falkenjagd</i> [Schimmelknecht]	Ia – 1863: Pettenkofer mit <b>Copaiva</b> reg.; in wenigen Tagen;	HvK2007: K2; K3; L5;	
1211	AP	TENIERS (Kopie) <i>Landschaft mit Staffage</i> [ehem.: Holländer, <i>Drei Bauern in einer...</i> ]	Ia – 1863 Pettenkofer: Dez. part. Öleinreibung vorhanden, 1864 April: P reg., „noch mit <b>Copaiva</b> zu behandeln“ (I.5.2);	AK 2000: neg.,	
WAF 11	AP	ADAM (19.Jh.), <i>Bildnis des Feldmarschalls</i> <i>Radetzky zu Pferde</i> [nicht im Schadenskatalog]	Ia – 1864: „Luft ...schimmelig“; 1870: „jährlich regeneriert“, schließlich beidseitig mit <b>Copaiva</b> behandelt [imprägniert]. 1930: „regeneriert Müller“;	AK 2000: L1, L5, L8	.I.
1557	AP	NECKER, <i>Blumenstück</i> [ehem.: <i>Verschiedene Blumen in einem</i> <i>Glase</i> ]	Ia – 1864: Frey „regeneriert“; 1865 Messung von Rissen nach Reg.;	AK 2000: L1, L5, L8;	+
1035 Kupfer	AP	WOUWERMAN, <i>Pferdestall</i>	Ia – 1865: als regeneriert ausgestellt (I.5.11); lt. Inventar Frey;	AK 2000: K3	
Inv.-Nr.	Besitz	Kriterium	Arten Phänomene, Referenz-Phänomene erscheinen fett gedruckt	zusätzliche Schäden	
2160 Eisen	AP	AB:	<b>Pilz</b> 5.1.3.1; <b>Cirrus</b> 5.2.3.3, auch im dunkelbraunen Hintergrund; Firnisbuckel 5.3.1.2; Flexur von Farb- und Firnis-Schichtung 5.3.1.10; <b>Firnisauflösung</b> mit Partikelstreuung 5.3.2.3; <b>Effusion</b> ; <b>Firniskissen</b> ;		
206	AP	AB:	<b>Effusion</b> , hellgelb und grau 5.1.1.1+2, <b>Undulation</b> , s. feinteilig horizontal 5.1.5.1, <b>Firnisauflösung</b> mit Brodeltopf (und verstreute Partikel) 5.3.2.4 <i>Stabile Trübung, durch Tupfenschwam (?) im blauen Bettvorhang;</i>	Erosion; Entfärbung/ augenscheinlich verblasstes Inkarnat;	
1034	AP	AB:	Fehlstelle mit <b>Effusion</b> , sehr feinteilig; Konzentration – <b>Effusionen</b> in Fehlstellen 5.2.7.2 und Schleier neben Spalten, geweitet 5.2.7.1; <b>Firnis-Kissen</b> 5.3.1.1, Flexuren der Farbschicht 5.3.1.10, <b>Firnis-Schichtung</b> enthält Farbpartikel und fragmentierte Anteile (BM, Ölfirnis?); <b>Firnisauflösung</b> mit Phasentrennung 5.3.2.2; <b>Pilz</b> ; <b>Cirrus</b> ; <i>erhaltene Krepierung?</i> ;	Erosion; Krepierung?	
1211	AP	AB:	<b>Effusion</b> 5.1.1.3; dito an originalem Farbgemenge 5.1.1.6; <b>Cirrus</b> , verzweigt 5.2.3.2; Kondensstreifen 5.2.4.1; <b>Tupfen</b> entwickelt zu Schleier 5.2.5.4; <b>Firnisauflösung</b> (unter undulierender, gelb fluoreszierenden Firnislage, Ölfirnis?) 5.3.2.3;	Erosion;	
WAF 11	AP	A:	dunkle Säume an Sprungkanten; <b>Cirrus</b> ; Erosion; (nicht im Schadenskatalog)	Firnisabnahme? Erosion, Flecken d. Imprägnierung mit Copaivabalsam;	
1557	AP	AB:	<b>Effusion</b> und Lippe 5.1.1.5 mit QS; Ringwall 5.1.2.1; Ringwall 5.1.2.3; <b>Pilz</b> 5.1.3.8 mit QS; <b>Undulation</b> 5.1.5.4; <b>Stratus</b> 5.2.1.3; <b>Cumulus</b> 5.2.2.1; <b>Cirrus</b> (Gekröse) 5.2.3.3; Kondensstreifen 5.2.4.2, <b>Stratus</b> lenticularis 5.2.1.3; Pustel, ehemalg /Krater mit undulierendem Rand 5.2.6.4; <b>Firnisauflösung</b> mit <b>Luftblasen</b> ;		
1035 Kupfer	AP	AB:	<b>Tupfen</b> als Schwarm und entwickelt zu Schleier 5.2.5.3; <b>Pustel</b> 5.2.6.4: Firnisbuckel 5.3.1.2; <b>Stratus</b> , sehr feinteilig orangerot; <b>Stratus</b> in Inkarnaten, – ggf. erodierte <b>Cirri</b> ;	ggf. Erosion	

Legende: **fett** = Referenz-Phänomen vorhanden = Kriterium A; + = Querschliff präpariert; **blau** = weiteres Phänomen; grau = nicht im Katalog;  
Bezug zur **Copaiva**balsam: **Inv.-Nr.** = historisch erwähnt; **Inv.-Nr.** = positiver Nachweis von **Copaivaharz**;

## 7.1.2 Korrelationen

Tabelle 7.1.2.2 Korrelation der Gemälde mit Regenerierung nach Kategorie, Analyse und Phänomen					
Kategorie Ib – historisch belegte „Regenerierung“ 19.Jh. (oberer Teil der Tabelle)					
Inv.-Nr.	Besitz	Maler	Kategorie I – Regenerierung historisch belegt in chronologischer Folge	Analyse Person, Jahr, Marker	QS
<u>819</u>	GG	KONINGH, Geistlicher in Studierzimmer, [1861: F. BOL, Der Schreiber]	Ib – 1861 Xeller: "Firniss fixiert"; <b>Copaiva im Kontext</b>	HvK 2007: <u>positiv in Perlen</u> ;	./.
<u>803</u>	GG	VRIES, Bildnis eines Mannes mit rotem Samtbaret	Ib – 1884 Okt. – Dez. Boehm: „gereinigt und regeneriert...“	HvK 2007: <u>K2, K3 (803.1 + 803.5+6)</u>	+
<u>812</u>	GG	REMBRANDT Schule, Saskia v. Uylenburgh [ehem.: Jahr REMBRANDT zug.]	Ib – 1885 Boehm: „pettenkofern“, 1932 NN „stark krepirt“; oh. J. Böhm: Firnisabnahme; 1981 Pieh „vorsichtiges Regenerieren [...] mit einer Mischung aus Terpentin, Äthylenglykol und Dammarfirnis“	HvK 2007: Copaiva negativ;	./.
<u>234</u>	WH	REMBRANDT, Bildnis eines federschneidenden Mannes [nicht im Schadenskatalog]	Ib – Gruppe Rembrandt 1883/1929 <b>Copaiva im Kontext</b>	Koller 1992: <u>Hauptbestandteil der unteren Firnislagen Copaivabalsam;</u> 234.3 J. Michels (Altmann) 2000 AK: CB neg.	./.
<u>236</u>	WH	REMBRANDT, Saskia v. Uylenburgh im Profil, in reichem Kostüm	Ib – Gruppe Rembrandt 1883/1929 <b>Copaiva im Kontext</b>	./.	./.
<u>239</u>	WH	REMBRANDT, Bildnis eines Stehenden Herrn in ganzer Figur [nicht im Schadenskatalog]	Ib – Gruppe Rembrandt 1883/1929 <b>Copaiva im Kontext</b>	./.	./.
<u>238</u>	WH	BOL, Dame mit Nelke, sog. Böhmisches Prinzessin	Ib – damals Rembrandt zugeschrieben, daher behandelt wie Gruppe Rembrandt 1883/ 1929 <b>Copaiva im Kontext</b> <sup>1</sup>	Van der Werf 1996: K2; K3; L8; AK 2000: neg.;	+
<u>228</u>	WH	ROGHMAN, Gebirgslandschaft mit Brücken und Ziegen	Ib – behandelt als Rembrandt 1883/ 1929 <b>Copaiva im Kontext</b>	./.	+

Legende: **fett** = Referenz-Phänomen vorhanden = Kriterium A; + = Querschiff präpariert; **blau** = weiteres Phänomen; grau = nicht im Katalog;  
Bezug zur Copaivabalsam: **Inv.-Nr.** = wahrscheinlich durch hist. Kontext; **Inv.-Nr.** = positiver Nachweis von Copaivaharz;

Der untere Teil der Tabelle folgt auf der nächsten Seite.

<sup>1</sup> BRAMMER 1998, S. 179 m. w. H.

## 7.1.2 Korrelationen

Tabelle 7.1.2.2 Korrelation der Gemälde mit Regenerierung nach Kategorie, Analyse und Phänomen			
Kategorie Ib – historisch belegte „Regenerierung“ 19.Jh. (unterer Teil der Tabelle)			
Inv.-Nr.	Besitz	Kriterium Arten Phänomene, Referenz-Phänomene erscheinen fett gedruckt	zusätzliche Schäden
<a href="#">819</a>	GG	A: <b>Pilz</b> (Sonderform Perle*, darin Copaivamarker nachgewiesen) 5.1.3.4; <b>Tupfen</b> 5.2.5.1; <b>Pustel</b> 5.2.6.2 und 5.2.6.4;	*Explosion nach Kontakt mit flüssigem Aceton;
<a href="#">803</a>	GG	A: <b>Pilz</b> , punktförmige Protrusion, sehr dunkel rötlich durch deckendes Hellgelb, mit Turbulenz im Kanal, <b>Spirale/Turbation</b> an enger Stelle im Kanal (Pos.19), Braun injiziert, Zwischenfirnis und <b>Firnisauflösung</b> tlws. gelöst 5.1.3.5 bis 5.1.3.7; <b>Undulation</b> , Orange unduliert durch Rot, transp.; 5.1.5.2; <b>Stratus</b> , lacunosus hellgelb 5.2.1.1; <b>Pustel</b> , <b>hellgelb</b> mit transparentem Scheitel und Körnern 5.2.6.2;	./.
<a href="#">812</a>	GG	AB: <b>Undulation</b> , <b>gelb unter Taschen aus roter Lasur</b> 5.1.5.2; Cumulus calvus in Weiß mit weißem Tupfen in roter Lasur (wie Kugel) 5.2.5.5; Schwemmsaum dunkel über aufgelöst aufgestiegenem Gelb 5.2.7.2; Effusion an Kraterrand; Koagulation; Cirrus bis Auflösung in Gelb;	Erosion
<a href="#">234</a>	WH	AB: <b>Firnigrat</b> ; Firnisdeformation mit <b>Spalte</b> , <b>geweitet</b> ;; Firnisverdickungen; <b>Stratus</b> (zwischen Firnislagen, ggf. nicht original) <sup>2</sup>	./.
<a href="#">236</a>	WH	AB: Ringwall, gesteigert zur Aufstülpung, orange-rot um transparent rote Mulde 5.1.2.2; Farbwulst Schwarz bricht Weiß und dringt durch; auch Grün interior und exterior 5.1.4.1; <b>Tupfen</b> als Schwarm 5.2.5.2;	./.
<a href="#">239</a>	WH	AB: Stabile Trübungen analysiert als Farbstoff auf Kreide gefällt; → Calciumcarbonat und –Oxalat und Bleichlorid; letztere mobilisierbar in Feuchtigkeit – beides potentielle Ursachen für Krusten; <b>Firnisauflösung</b> an Übermalung zwischen Firnislagen, Firniskissen, girlandenartige Laufspuren im Reflexlicht <sup>3</sup>	Entfärbung an Dunkelbraun (Ärmel);
<a href="#">238</a>	WH	AB: Ringwall, Inkarnat 5.1.2.3; <b>Pilz</b> 5.1.3.3; <b>Undulation</b> , Injektion Gelb in Trübung (vollständig entfärbter Farbe!); und Gekröse 5.1.5.6; Sonderform mit Lippe und Tasche, <b>Cirrus</b> , verzweigt hellbraun und orange 5.2.3.2; <b>Cirrus</b> , teilweise gelappt, gelb 5.2.3.4; <b>Tupfen</b> , <b>Cumulus</b> gelb mit Brodeltopf 5.2.2.3; <b>Tupfen</b> 5.2.5.1; Firniskissen 5.3.1.1; Firnis, Profil mit Hohlkehle und geweitete Spalten 5.3.1.5; Firnisschichtung mit Luftblasen 5.3.2.1; <b>Firnisauflösung</b> mit Pilz, mit Luftblasen, Zwischenfirnis (? in Malschicht) 5.3.2.3; Stabile Trübung durch Zwischenlage, schaumig (Eiweißschaum?) 5.4.1.3; Türmchen, hell- und mittelbraun 5.4.2.1 bis 5.4.2.3; Firnisdeformation mit <b>Spalte</b> , <b>geweitet</b> ;	Stabile Trübung durch schaumige Zwischenlage; Türmchen;
<a href="#">228</a>	WH	AB: <b>Effusion</b> 5.1.1.6; <b>Cirrus</b> , gelb-ocker 5.2.3.1; Cirrus, mit <b>Effusion</b> an der Kuppe 5.2.3.5; <b>Firnisschicht</b> und <b>Farbgrat</b> 5.3.1.3; Flexur der Firnisschichtung (extrem geliert, lokal gefaltet/gequetscht) und Wulst, überkippt verschoben; Farbgemenge, original;	./.

Legende: **fett** = Referenz-Phänomen vorhanden = Kriterium A; + = Querschliff präpariert; **blau** = weiteres Phänomen; grau = nicht im Katalog; Bezug zur Copaivabalsam: **Inv.-Nr.** = wahrscheinlich durch hist. Kontext; **Inv.-Nr.** = **positiver Nachweis von Copaivaharz**;

<sup>2</sup> BRAMMER 1999, S. 177, 178, Zitate aus Bericht Koller 1992.

<sup>3</sup> Ebd., S. 174-176.

## 7.1.2 Korrelationen

Tabelle 7.1.2.3 Korrelation der Gemälde mit Regenerierung nach Kategorie, Analyse und Phänomen					
Kategorie Ic – historisch belegte „Regenerierung“ 20.Jh.					
Inv.-Nr.	Besitz	Maler	Kategorie I – Regenerierung historisch belegt in chronologischer Folge	Analyse Person, Jahr, Marker	QS
146	MH	REMBRANDT, Anatomiestunde des Dr. Tulp	Ic – 1859 Le Roy?, 1906 Regenerierung C. F. L. de Wild;	1999 neg.; (Methode verlässlich?)	+
2526	WRM	REMBRANDT, Selbstbildnis als Zeuxis	Ic– 1905-10 in Berlin, KFM [dort potentiell regeneriert]; 1928 Müller regeneriert in München, A.P.;	./.	+
855B	GG	OSTADE, Bauerngesellschaft im Wirtshaus [ehem. Bauerngesellschaft]	Ic – ohne Jahr Hell: „krepierter Firnis [...] leicht regeneriert“	./.	
828H	GG	REMBRANDT, Joseph und Potiphars Frau	Ic – 1931 von Danzas: „Regenerieren“ und dabei entfetten durch „Abreiben mit Benzol“;	HvK 2007: Copaiva negativ;	
828	GG	REMBRANDT, Jacob ringt mit dem Engel [nicht im Schadenskatalog]	Ic – 1970er Jahre NN: Reg. mit Äthylenglykol;	HvK 2007: <u>Copaiva „possible“</u>	
Inv.-Nr.	Besitz	Kriterium Arten Phänomene, Referenz-Phänomene erscheinen fett gedruckt		zusätzliche Schäden	
146	MH	A:	Undulation, Injektion, gesteigert zu extrem feinteiligem Gekröse, <b>Pilz</b> 5.1.5.6;	Firnisanname; Erosion;	
2526	WRM	AB:	<b>Effusion</b> hell und orangerot; <b>Undulation</b> mit Taschen 5.1.5.7; <b>Effusionen</b> und <b>Cirrus</b> ockerfarben + Brodeltopf; <b>Pustel</b> , hellgelb 5.2.6.3; Schwemmsäume, dunkelbraun 5.2.7.3; Quellkuppen in Weiß und transparente <b>Pustel</b> ; Firnis- und Farbgrat; <b>Firnisauflösung</b> mit Tasche 5.3.2.5; Firnisgrat 5.3.1.3;  <b>Farbauflösung</b> : der braune Farblack bildet einen <b>undulierenden</b> Grat; die helle Farbe darunter ist offenbar später nachgequollen; als der Farblack bereits an Volumen verloren hatte; <b>Effusion</b> und <b>Cirrus</b> , gelappt; klein tiefliegend, orange tiefliegend; Firniskissen; ohne Abb. Firnisfurchen; Brodeltopf; <b>Pilz</b> ; Ringwall; <b>Cirrus</b> ; Gekröse bis Auflösung;	Krepiierung erhalten? Brocken verbräunter spröder Substanz; Remineralisierung?; Erosion;	
855B	GG	A:	<b>Tupfen</b> als Schwarm, weiß und rot (Farblasur?) 5.2.5.2; <b>Pustel/Cumulus</b> , weiß 5.2.6.4;		
828H	GG	AB:	<b>Effusion</b> an originale Farbmenge 5.1.1.6; <b>Undulation</b> , Injektion und Gekröse 5.1.5.6; Firniswulst, exterior 5.3.1.4; <b>Stratus</b> lacunosus, orangerot und grau-oliv 5.2.1.1; <b>Tupfen</b> , hellgelb in Schwärmen entwickelt zu Schleier 5.2.5.5;  Kraterrand abgerissen, rosé; <b>Cirrus</b> /Flocken (opak hell), unterhalb geformt als Tasche, gefüllt mit transparenter Farbe;		
828	GG	A:	an zahlreichen Bereichen: <b>Firnisauflösung</b> , hochgradig; partiell auch <b>Farbauflösung</b> (Anteil Original/Übermalung undeutlich);	Entfärbung;	

Legende: **fett** = Referenz-Phänomen vorhanden = Kriterium A; + = Querschliiff präpariert; **blau** = weiteres Phänomen; grau = nicht im Katalog;  
Inv.-Nr. = positiver Nachweis von Copaivaharz;

## 7.1.2 Korrelationen

Tabelle 7.1.2.4 Korrelation der Gemälde mit Regenerierung nach Kategorie, Analyse und Phänomen					
Kategorie II –historische „Regenerierung“ wahrscheinlich					
Inv.-Nr.	Besitz	Maler	Kategorie II – wahrscheinliche Regenerierung in chronologischer Folge	Analyse Person, Jahr, Marker	QS
897	GG	PIJNACKER, Wasserfall mit gebirgiger Landschaft [ehem.: Landschaft mit...]	II – 1862 Xeller: "Laubwerk blau geworden"	./.	./.
<b>B18</b>	GG	DYCK Nachfolger, Mann in Rüstung, Inv.-Nr. B18 (GG)	II – post 1936 NN: "beginnender Schimmel";	AK 2000: neg.	+
<b>787</b>	HAU	PIJNACKER, Landschaft mit Torbogen	II – ? Anf. 20. Jh.	Rathgen-Labor Berlin 1996 4% Copaiva nachgewiesen;	./.
<b>340</b>	WH	PIJNACKER, Angelnder Hirte	II –behandelt wie Gruppe Rembrandt 1883/ 1929 <b>Copaiva</b>	HvK 2007: K2, K3, L5. mit Diagramm	+
Inv.-Nr.	Besitz	Kriterium Arten Phänomene, Referenz-Phänomene erscheinen fett gedruckt		zusätzliche Schäden	
897	GG	./.	Entfärbung einer Mischkomponente an der Jacke des Hirten Blau aufgehellt, tlws. fleckig (und/oder Erosion?); im Laubwerk Farbrisse (ggf. durch Regenerierung provoziert?);	Wg. Firnisabnahme keine eindeutige Morphologie;	
<b>B18</b>	GG	A:	<b>Undulation</b> 5.1.5.3; <b>Stratus</b> , multipel gesteigert 5.2.1.2;	Entfärbung;	
<b>787</b>	HAU	AB:	<b>Pilz</b> , rostrot; <b>Cumulus</b> , rostrot 5.2.2.1; <b>Pustel</b> und Körner 5.2.6.2; Firnisbuckel 5.3.1.2; Flexuren der Farbschicht, Flexuren von Farb- und Firnissschichtung 5.3.1.10; stabile Trübung 5.4.1.1;  <b>Cirrus</b> , braun-grün(?); transparente und weißer Schleier; <b>Tupfen</b> , als Schwarm; Entfärbung von Grün; entfärbte Partien; originales Farbgemenge, nass-in-nass gemalt;	stabile Trübung wg. Entfärbung und/oder Erosion?;	
<b>340</b>	WH	AB:	<b>Pilz</b> 5.1.3.2, 5.1.3.3; Firnisbuckel 5.3.1.2; Firniswulst 5.3.1.4; Firnisfurchen 5.3.1.7, Firniskissen und -buckel 5.3.1.8; <b>Erhaltene Krepierung</b> 5.3.3.2  Trübung, erhalten oder neu (Lichtschaden?) Pos. 3 und 12; <b>Cirrus</b> , Ocker Pos. 4, 7 und 14; <b>Cirrus</b> gelappt, hellbraun Pos. 5; Wulst, schlammfarbig Pos. 6, 18, 29 (Laub in gelben Lichtfleck; dito, ocker Pos. 8; Farbauflösung (Übermalung rot) Pos.11; Übermalung (?) Ocker, extrem breite Schwundspalten, Farbränder rechtwinkelig aufgestellt Pos. 13; Körner(?), retuschiert Pos. 14,16,30; Firnisverdickung, Bowler-artig) Pos.28;	Krepierung erhalten;	

Legende: **fett** = Referenz-Phänomen vorhanden = Kriterium A; + = Querschliff präpariert; **blau** = weiteres Phänomen; **grau** = nicht im Katalog; Bezug zur Copaivabalsam: **Inv.-Nr.** = wahrscheinlich durch hist. Kontext; **Inv.-Nr.** = positiver Nachweis von Copaivaharz;

## 7.1.2 Korrelationen

Tabelle 7.1.2.5 Korrelation der Gemälde mit Regenerierung nach Kategorie, Analyse und Phänomen					
Kategorie III – keine Information über historische „Regenerierung“					
Inv.-Nr.	Besitz	Maler	Kategorie III – ohne historischen Beleg einer Regenerierung	Analyse Person, Jahr, Marker	QS
<b>Feld B14</b>	WH	NN Fragment, (an JORDAENS)	III	AK 2000: K2, K3, L8, L1, L3, L6, C1	+
GS009	FH	N. N., Porträt eines alten schreibenden Mannes	III	/.	+
<b>828B</b>	GG	REMBRANDT Schule, Frau an geöffneter Obertüre, sog. Hendrikje Stoffels	III	Koller 1992: <u>positiv (in allen Proben);</u> AK 2000: negativ; HvK 2007: negativ;	
807A	GG	ROGHMAN, Gebirgslandschaft	III	HvK 2007: neg.	/.
273	GG	MAZZOLINO (16.Jh.), <i>Christus</i>	III	AK 2000: neg.	
oh. Nr.	KP	SNYDERS, Küchenstillleben, oh. Nr. (KP)	III	/.	/.
1940-129	KSM	WEDIG, <i>Bürgermeister Lyskirchen</i>	III	/	/
Inv.-Nr.	Besitz	Kriterium Anzahl Arten Phänomene, Referenz-Phänomene erscheinen fett gedruckt		zusätzliche Schäden	
<b>Felder A4, A7, A8, A9, B22</b>	WH	A: <b>Effusion 5.1.1.4; Pilz 5.1.3.4; Undulation (Feld A7, A4) 5.1.5.3; Stratus (Feld A7) 5.2.1.3; Cumulus (Feld A9); Cirrus (Feld A9) 5.2.3.3; Pustel (Feld A8, A9.2) 5.2.6.1; Firnisauflösung mit Luftblasen (Feld A9) 5.3.2.1; erhaltene Krepierung (Feld A8, B22) 5.3.3.1;</b>		Körner;	
GS009	FH	B: Ringwall mit Faszie Mulden; extreme Koagulierung von Firnis/ Lasur, 5.1.2.4;		Faszien;	
<b>828B</b>	GG	AB: Farbwulst 5.1.4.2; <b>Effusionen</b> in Fehlstellen, weiß und rot (auch als Lippe); Tupfen, als Schwarm; Konzentration, Schwemmsäume 5.2.7.2; <b>Firnis-</b> und <b>Farbgrat</b> 5.3.1.3; Firnis, Profil mit Hohlkehle, Undulation und <b>Schwundspalten</b> in mittlerer Firnislage 5.3.1.5; Firnisprofil Bowler-förmig 5.3.1.6; Flexur von Farb- und Firnis-Schichtung 5.3.1.9; stabile Trübung durch Entfärbung von roter Lasur 5.4.1.2;  Cirrus, orange (GRAF: in Hügel); <b>Tupfen, Pustel</b> ; (GRAF: Klumpen aufgelöst); (GRAF: Firnisränder, hochgezogen); <b>Luftblasen</b> über Sprung gequetscht; (GRAF); <b>Cumuli humilis</b> (GRAF: Zusammenballungen, s. klein);		Entfärbung;	
807A	GG	AB: Ringwall, gesteigert zur Aufstülpung, orangerot um Trog aus roter Lasur 5.1.2.2; Ringwall, Sonderform mit Lippe und Taschen 5.1.2.3; <b>Tupfen</b> , entwickelt zu Schleier 5.2.5.6;		„Trieler“ verbräunte Laufspur;	
273	GG	A: <b>Undulation</b> , gesteigert zu Taschen, Brodeltopf 5.1.5.5;			
oh. Nr.	KP	A: <b>Krepierung, erhalten</b> 5.3.3.1;		Krepierung, erhalten;	
1940-129	KSM	B: Firniswulst		/	

Legende: **fett** = Referenz-Phänomen vorhanden = Kriterium A; + = Querschiff präpariert; **blau** = weiteres Phänomen; **grau** = nicht im Katalog; Bezug zur Copaivabalsam: **Inv.-Nr.** = wahrscheinlich durch hist. Kontext; **Inv.-Nr.** = positiver Nachweis von Copaivaharz;

## 7.1.2 Korrelationen

Tabelle 7.1.2.6 Korrelation der Gemälde im Katalog untersuchter Gemälde nach Sammlungen mit Kategorie und Ergebnis Copaivanachweis					
Besitz	Künstler	Titel (Schlagwort)	Inv.- Nummer	Kategorie	Copaivanachweis
AP	ADAM (19.Jh.)	<i>Radetzky zu Pferde</i> (nicht im Bildatlas)	WAF11	Ia	AK 2000: L1, L5, L8
	BORCH	<i>Brief</i>	206	Ia	AK 2000: 206.1 neg.; 206.3: K2, K3, L8
	NECKER	<i>Blumen</i>	1557	Ia	AK 2000: L1, L5, L8;
	SCHLICHTEN	<i>Lautenspielerin</i>	2160	Ia	AK 2000: neg.
	HOLLÄNDER, heute: TENIERS (Kopie)	<i>Landschaft</i>	1211	Ia	AK 2000: neg.
	WOUWERMAN	<i>Schimmel</i>	1034	Ia	HvK2007: K2; K3; L5;
	WOUWERMAN	<i>Pferdestall</i>	1035	Ia	AK 2000: K3
GG	DYCK Nachfolger	<i>Rüstung</i>	B18	II	AK 2000: neg.
	KONINGH	<i>Geistlicher</i>	819	Ib	HvK 2007: positiv in Perlen;
	MAZZOLINO (16.Jh.)	<i>Christus</i>	273	III	AK 2000: neg.
	OSTADE	<i>Wirtshaus</i>	855B	Ic	./.
	PIJNACKER	<i>Wasserfall</i>	897	II	./.
	REMBRANDT Schule	<i>Saskia (GG)</i>	812	Ib	HvK 2007: Copaiva neg.
	REMBRANDT	<i>Jacob (nicht im Bildatlas)</i>	828	Ic	HvK 2007: Copaiva „possible“
	REMBRANDT Schule	<i>Hendrikje</i>	828B	III	Koller 1992: positiv (in allen Proben); AK 2000: negativ; HvK 2007: negativ;
	REMBRANDT	<i>Joseph</i>	828H	Ic	HvK 2007: Copaiva negativ;
	ROGHMAN	<i>Gebirge</i>	807A		HvK 2007: neg.
	VRIES	<i>Samtbarett</i>	803	Ib	HvK 2007: K2, K3 (803.1 + 803.5+6)
WH	BOL	<i>Prinzessin</i>	238	Ib	Van der Werf 1996: K2; K3; L8; AK 2000: neg.
	PIJNACKER	<i>Angelnder</i>	340	II	HvK 2007: K2, K3, L5, mit Diagramm
	REMBRANDT	<i>Federschneider</i> (nicht im Bildatlas)	234	Ib	Koller 1992: Hauptbestandteil der unteren Firnislagen Copaivabalsam; 234.3 Entnahme J. Michels (Altmann) 2000 AK: CB neg.
	REMBRANDT	<i>Saskia (WH)</i>	236	Ib	./.
	REMBRANDT	<i>Stehender</i> (nicht im Bildatlas)	239	Ib	./.
	ROGHMAN	<i>Ziegen</i>	228	Ib	./.
HAU	PIJNACKER	<i>Torbogen</i>	787	II	Rathgen-Labor Berlin 1996 4% Copaiva nachgewiesen;
FH	NN	<i>Schreibender</i>	GS009	III	./.
KP	SNYDERS	<i>Küche</i>	ohne	III	./.
MH	REMBRANDT	<i>Dr. Tulp</i>	146	Ic	1999 neg.; (Methode verlässlich?)
WRM	REMBRANDT	<i>Zeuxis</i>	2526	Ic	./.

29 Gemälden aus dem Katalog untersuchter Gemälde;

13 von 29 Gemälden zeigten mindestens ein positives Ergebnis (insgesamt 44,8%)

13 von 20 analysierten Gemälden (relativ 65% mindestens ein positives/mögliches Ergebnis)

8 von 20 analysierten Gemälden (relativ 40% ausschließlich negatives Ergebnis).

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

### 7.2.1 Fragmentfelder

#### 7.2.1.1 Felder - Benennung (Symbol) Behandlung, Verwendung

Tabelle 7.2.1.1 Daten zum Fragment (natürlich gealterte Gemäldestruktur für Probenkörper)	
Maler	N.N
Titel	Randstreifen, genannt ‚grüne Gemäldestruktur‘, ehemalige Anstückung an Gemälde von Jordaens (1593-1678), Der Triumph des Bacchus
Datierung	Anstückung wahrscheinlich in Paris vor 1815
Inventarnummer	Laut Brammer ist der Randstreifen zugehörig zu dem Gemälde von Jordans, <i>Der Triumph des Bachus</i> , Inv.-Nr. (GK) 109 und wurde in Paris mit der No. 272 geführt;
Museum	MLH
aktueller Standort	Werkstatt
Größe	2 - 3 m lang, 15- 20 cm breit
Bildträger	Leinen, leinenbindiges
Provenienz	an dem Gemälde von Jordaens (vgl. Kap.3), Bearbeitung sehr wahrscheinlich in Paris
zusätzliche Information	Abschnitte A und B im Jahr 1995 in Kassel bearbeitet Abschnitte C und D im Jahr 2000 entsprechend in London bearbeitet
Gesamtaufnahme	Schnitt vgl. Kap.3
Recherche	Freundlicher Hinweis H. Brammer
Konservierung	Das Gemälde erfuhr nach der Anstückung alle Maßnahmen wie die Rembrandt zugeschriebenen Gemälde der Sammlung, u. a. Aube!; Randanstückung ist in den 1970er Jahren vom Gemälde entfernt worden (s. Schnittspuren);

[Wiederholung von Kap.3, S. 156]

Tabelle 3.1.1.1b Firnissschicht am Fragment (vgl. Abb. 3_6)		
Code	Stärke der Lage	Zuordnung
F5	nicht messbar	fünfter (Kunstharz?-)Firnisschicht (sehr dünn)
F4	6,5 µm	vierter Firnis
F3	27,8 µm	dritter und sehr dicker Firnis
P3	6,6 µm	dritte grün-braune Lage (partiell ≈ Übermalung)
F2	3,3 µm	zweiter Firnis (nicht vollflächig)
P2	7,6 µm	zweite grüne Lage (nur an wenigen Stellen)
F1	18,7 µm	erste dicke Firnislage (transparente Partikel?)
P1		erste grüne Lage (originale Farbe)

Verteilung der Marker für Copaivaharz in den Balsamen 1 und 2      fett = stabil bei Alterung,  
C = clerodane/ K= Klerodan

Balsam 1,    Fa. Bizarri, 75% rein  
Typ A: **C. multijuga Hayne**                      L1,    L3, **L5**, L8, L9, L10, L11, C1, C2, **C3**

Balsam 2,    Fa. Schachinger, 100 % rein  
Typ B: **C. langsdorfii L.**                      L1, L2, L3, **L5, L8**, L9, L10, L11, **K1, K2, K3**

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

### 7.2.1.2 Vorgehen bei der künstlichen Krepierung

Die Abschnitte grüner Gemäldestruktur wurden mit Metallklemmen an ein Passepartouträhmchen aus säurefreiem Karton geklemmt.

Wasserdampf aus einem 50 cm entfernten kochenden Wasserkessel strömte 1 sec. auf die Oberfläche, dann 1 sec. Lagerung im Kühlschrank bei 5 °C.

2. Zyklus wie zuvor wiederholt;

Nach dem 3. Zyklus

→ trat partielle Eintrübung ein;

Nach dem 5. Zyklus

→ war die Trübung flächig mit ersten Aufhellungen im Craquelé. Von da an wurden die Kälteperioden verlängert (1-15 Min.) und die Malschicht nicht mehr nach oben gerichtet, weil sich

→ einzelne große Kondensstropfen bildeten. Bei der Kühlung wurde die Oberfläche nach unten gerichtet

→ invers gekühlt traten die ersten flächigen Krepierungen auf, bei Zimmertemperatur bilden sie sich aber rasch und vollständig zurück.

Nach dem 8. Zyklus

→ traten bei der Bedampfung Kondenswassertropfchen an der Oberfläche auf, entlang den Fehlstellen / Rändern verstärkte Eintrübung.

Nach dem 9. Wechsel:

Kühlung im Eisfach bei – 8°C für 1 Std.

→ Craquelé fast vollständig aufgehellt. Länger bedampft,

→ horizontale Trübungen verschwinden sofort, Craquelé bleibt in der Mitte hell;

Nach dem 10. Wechsel ebenso:

→ ein Streifen am linken Rand erscheint milchig verquollen.

Nach dem 11. Wechsel ebenso:

→ Ränder flächig weiß, Craquelé stark aufgehellt, noch ungetrübte Bereiche.

Nach dem 12. Wechsel mit 2 Std. Kühlung:

→ Ränder weitgehend milchig, Craquelé in der Mitte stark aufgehellt, vielfach Abhebungen der oberen Firnislagen

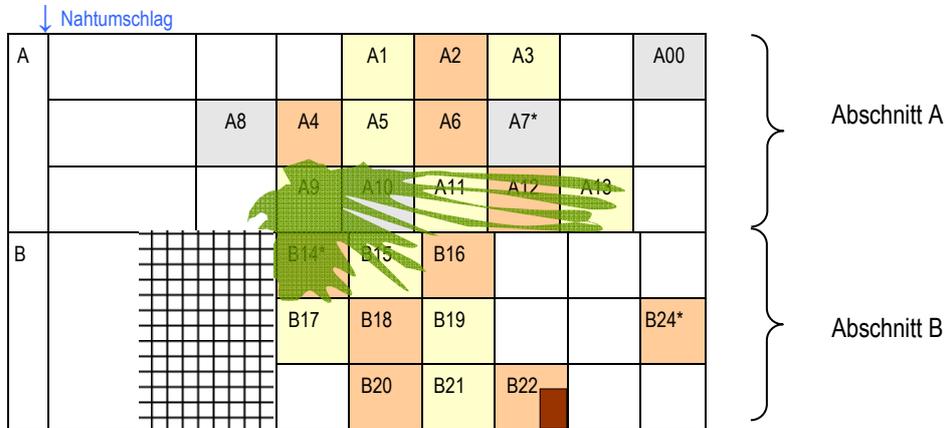
Aufstriche von Wasser perlten an Abschnitt B ab (lokal wasserabweisende Oberfläche). Zur effizienten Krepierung dieses Abschnittes B ist ausschließlich invers im Eisfach abgekühlt worden, so bildeten sich dabei keine Kondenswassertropfen. Nachdem der Wasserdampfstrom etwas dichter an die Struktur geführt worden ist, bildeten sich gleichmäßig verteilt 1 mm große Tropfen. Dieser feuchte Belag trocknete innerhalb 10 Min. Kühlungen nicht an. Eine annähernd ähnlich gleichförmige Krepierung erzielte eine Lagerung über Nacht an der Außenluft.

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

### 7.2.1.3 Kartierung der Abschnitte

Zunächst werden die Abschnitte vollständig, danach en detail angeführt;

Wiederholung aus Kapitel 3, S. 164, Tabelle 3.3b: Abschnitt A und B, ergänzt um und den Teilbereich aus dem weitere Felder geschnitten wurden (mit Karomuster markiert) s.u.



Legende: Abschnitt A und B wurden kontrolliert krepert;  
 Der grüne Pinseltupfer gibt schematisch die Position der Übermalung P3 wieder;  
 gelbe Felder erhielten Balsam 1, orange Felder Balsam 2;  
 graue Felder dienten den im Text genannten Kontroll-Zwecken;  
 Feld B24\* wurde exemplarisch mit FTIR untersucht;  
 Innerhalb von Feld B22 wurde fünf Jahre nach der Behandlung  
 Feld 50 für die Messung in Serie 2 entnommen ■;

*Karierte Teilfläche aus Abschnitt B, vergrößert dargestellt;*

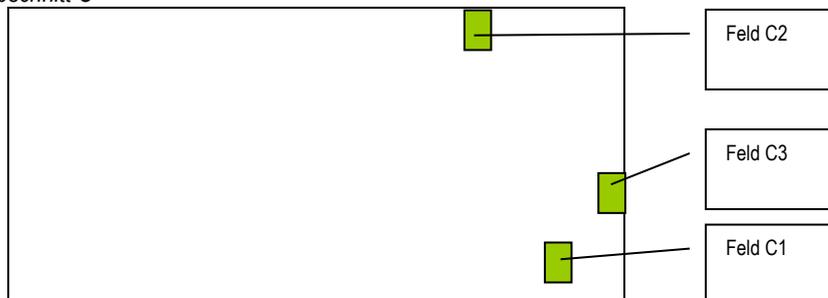
verwendet in Experimenten für Messungen mit TMA und DMA.

B48		B49	
B47	B36		
B46	B35	B31	B42
B45	B32	B40	B41
B34	B28	B30	
B50	B26	B27	
B29	B38		

Vergrößerte Teilfläche von Abschnitt B  
 (vgl. kariertes Bereich oben)  
 Feldgröße ca. 8 x 10 mm

Legende:  
 grüne Felder sind in Serie 2 gemessen worden.

### Abschnitt C



An diesen drei Feldern wurde untersucht, ob weitere lokale Übermalungen P3 vorhanden sind.  
 Das Ergebnis war negativ.

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

### Fortsetzung 7.2.1.3

Abschnitt D, normal belassenes Fragment, daher Feldart normal; verwendet in Experimenten für Messungen mit TMA und DMA

↓ Nahtumschlag

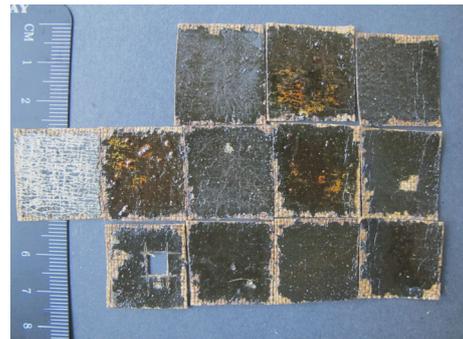
D	D12	D11	D10		D1		D3	D4	D5	D6	D7	D8	D16
			D17		D15		D14					D13	
			D28	D27	D26	D25	D24	D23	D22	D21	D19	D18	

Legende: Abbildung der Felder D1 bis D28; bedampft, ausschließlich und zusätzlich zu Copaivakomponenten;  
 grün = Messung TMA  
 hellblau = Befeuchtung, ausschließlich und nach Imprägnierung;  
 dunkelgrau = Bedampfung von Bildträger ohne Malschicht;

### Details zu Abschnitt A

Fotos (19 Jahre nach Behandlung) und wiederholte Kartierung mit Feldnamen

A				A1	A2	A3	
		A8	A4	A5	A6	A7*	
			A9	A10	A11	A12	A13



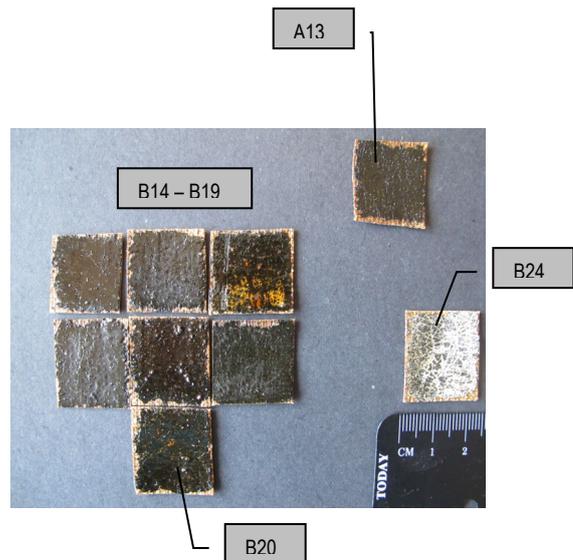
Legende: von grünen Feldern gibt es Querschliffe

Abbildung der Felder A1 bis A12;  
 Feld A 13 s. Foto von Abschnitt B (s. u.)

### Details zu Abschnitt B

Fotos (19 Jahre nach Behandlung) und wiederholte Kartierung mit Feldnamen

B		B14*	B15	B16			
		B17	B18	B19			B24*
		B23	B20	B21	B22		



Legende:

von grünen Feldern gibt es Querschliffe

B50

B20

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## 7.2.1.4 Übersicht Felder, geordnet nach Verwendung

Code	Präparation/ Behandlung	Verwendung
A00	2-n-Propanol (30 Min.)	
A0.1	normal belassen	QS Skizze Weißes Korn in Grundierung wölbt P1 und F1, Firmislagen darüber liegen plan
A4	kstl.krepiert; Balsam 2 zusätzlich 26 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;	<i>anterior</i> SERIE 1, nat. Alterung <i>Undulation</i> → 5.1.5.3
A5	kstl.krepiert; 2x Balsam1 zusätzlich 3 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;	<i>anterior</i> SERIE 1, Querschliifpräparat UV
A6	kstl.krepiert; Balsam 2 zusätzlich 26 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;	<i>anterior</i> SERIE 1 QS UV
A10	kstl.krepiert; Weingeist 90% (60 Min.)	SERIE 1, Querschliifpräparat UV → 5.1.1.4 <i>Effusion</i>
B14	kstl.krepiert; 30 Min. 90% Ethanol statisch bedampft + Balsam 2 +26 Min. 90% Ethanol statisch bedampft	SERIE 1 Probe aus dem Feld präpariert als Querschliif für FTIR Landkarte <i>Tupfen</i> Abb. 3_24, S. 178.
A7.1 A7.2	kstl.krepiert; 3 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft; kstl.krepiert; 3 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;	SERIE 1, Querschliifpräparat UV → 5.1.5.3 <i>Undulation</i> , grün (und A4) → 5.1.1.4 <i>Intrusion</i> → 5.2.1.3 <i>Stratus</i> → 5.1.1.4 <i>Effusion</i> zusätzlich Probe aus der Mitte des Felder präpariert als Querschliif für FTIR Landkarte
A8	kstl.krepiert; <b>Kontrollfeld</b>	SERIE 1 QS → 5.3.2.1 <i>Firmiskrepiierung</i> → 5.2.6.1 <i>Pustel</i>
A8.01		5.3.2.1 <i>Firmis-Krepiierung</i>
A8.02		QS FTIR mapping
A9	kstl.krepiert; 30 Min. 90% Ethanol statisch bedampft + 2x Balsam1 und 3 Min. 90% Ethanol statisch bedampft	<i>alternierend</i> SERIE 1, Querschliifpräparat ausgeschnitten UV
A9.1		
A9.2		Probe aus der Mitte des Felder präpariert als Querschliif für FTIR Landkarte → 5.1.1.4 <i>Effusion</i> → 5.2.6.1 <i>Pustel</i>
A9.3		9.3 QS nachgeschliffen <i>Kugel</i> Abb. 3_18, S. 163
B15	kstl.krepiert; 2x Balsam 1 und 15 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;	<i>anterior</i> SERIE 1
B24	kstl.krepiert;	SERIE 1, Probe aus dem Feld präpariert als Querschliif für FTIR Landkarte
B31	kstl.krepiert;	<i>bedampft</i> <b>Kontrolle</b> DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## Fortsetzung 7.2.1.4

Code	Präparation/ Behandlung	Verwendung
B17	kstl.krepiert; 2x Balsam 1 <i>anterior</i> + 15 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;	SERIE 2
B26	kstl.krepiert;	TMA Kontrolle
B48b	kstl.krepiert; strömend bedampft	TMA
B35s	kstl.krepiert; Souzabalsam	TMA
B49sb	kstl.krepiert; Souzabalsam+ strömend bedampft; Kurve pink;	TMA
B34i	kstl.krepiert +mit SDE-Destillat imprägniert	TMA
B40ib	kstl.krepiert; Feldart kstl.krepiert; imprägniert mit SDE-Destillat + 15 Min. 80% Ethanol strömend bedampft; anterior siehe Odlyha Fig. 4a, Kurve pink;	TMA
B41rb	kstl.krepiert; Balsam 2 und 5 Jahre später mit 15 Min. 80% Ethanol strömend bedampft; siehe Odlyha Fig.4 Kurve grün;	TMA
B50ub	kstl.krepiert; Balsam 1 und 5 Jahre später mit 15 Min. 80% Ethanol strömend bedampft; Kurve blau;	TMA
D26	Feldart normal; nicht krepiert, nicht behandelt, siehe Odlyha Fig. 3;	TMA Kontrolle
D16t	Feldart normal; mit SDE-Destillat <i>getränkt</i>	TMA
D17	Feldart normal; mit SDE-Destillat <i>getränkt</i>	SERIE 2
D27i	Feldart normal; mit einem Pinselauftrag SDE-Destillat imprägniert siehe Odlyha Fig. 2; grüne Kurve	TMA
D28ib	Feldart normal; mit einem Pinselauftrag SDE-Destillat imprägniert und 15 Min. strömend bedampft; siehe Odlyha Fig. 2; hellgrüne Kurve	TMA

[Wiederholung] Tabelle 3.8a		Liste der mit DMA gemessenen Felder	
Symbol der Kurve	Code und Behandlung		
	B28	Feldart krepiert; Referenzmessung (B-Kontrolle), ab Minute 20 bedampft	
	B31	Feldart krepiert; 2. Referenzmessung,	dito
	B29	Feldart krepiert; bestrichen mit Souzabalsam,	dito
	B20	Feldart krepiert; imprägniert mit SDE-Destillat,	dito
	B22	Feldart krepiert; altern. regeneriert mit Balsam 2,	dito (reaktiviert)
	D24	Feldart normal; (D-Kontrolle genannt),	ab Minute 20 bedampft
	D17	Feldart normal; getränkt mit SDE-Destillat,	dito
	D25	Feldart normal; imprägniert mit SDE-Destillat,	dito
	D11	Feldart normal,	dito
	D23	Feldart normal; getränkt mit SDE-Destillat und ab Minute 20 dauerhaft hohe RH	
	D23	Feldart normal; ab Minute 20 mit Unterbrechung hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt	

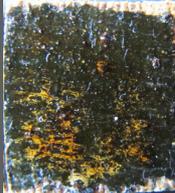
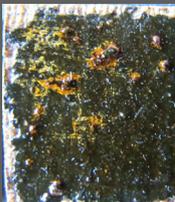
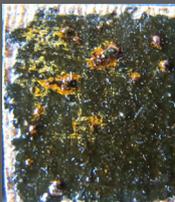
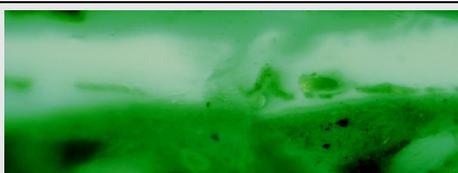
## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## 7.2.1.5 Originale Grafiken zur DMA-Messung

Grafik ODLYHA	Behandlung der Felder aus B und D-Abschnitten
Fig. 1	D24 normal belassen („untreated“)
Fig. 2	B28 krepert belassen („untreated“) B30 mit SDE-Destillat → „softer than the untreated sample“
Fig. 3	B43 mit SDE-Destillat → „softer than the untreated sample“
Fig. 4	B28 B29 Souzabalsam → „softer than the untreated sample“ D11 Lwd bloß gelegt → „larger positive displacement than samples with paintlayer“
Fig. 5A	alle kreperten Felder gemeinsam B22 (vor fünf Jahren mit Balsam 2 bestrichen) „large difference to the others“
Fig. 5B	(vertikale Achse als %)
Fig. 6A	D24 D25 mit SDE-Destillat „brushing“ → „under ethanol vapour softer than the control sample“ D17 mit SDE-Destillat „immersion“ → „under ethanol vapour softer still than the control sample“
Fig. 6B	(vertikale Achse als %)
Fig. 7	D22 auf kleiner Probe drei Topfen mit SDE-Destillat imprägniert ab Min. 3,5 RH 96% dauerhaft erhöht, bis Min. 860 Min. (14,3 Std Laufzeit) (in Excel-DMA-Grafik dunkelblaue Kurve, korreliert auf: Start bei 0 und ab Min. 20 RH 96% )
Fig. 8	D23 normal belassen als Referenz für D22 ab Min. 20 RH 96% , nach 75 Min. reduziert auf Laborbedingungen bei Min. 110 erneut erhöht bis Min. 116 (1,9 Std. Laufzeit) (in Excel-DMA-Grafik hellblaue Kurve, korreliert auf: Start bei 0)
Fig. 9	D11 Lwd bloß gelegt, Grundlast und ab Min.20 mit strömendem 80%igen Ethanol Dampf
Fig. 10	B22 Grundlast und ab Min.20 mit strömendem 80%igen Ethanol Dampf D11 Grundlast und ab Min.20 mit strömendem 80%igen Ethanol Dampf
Fig. 11	B30 Grundlast und ab Min.20 mit strömendem 80%igen Ethanol Dampf über Nacht
Fig. 12	D24 Grundlast und ab Min.20 mit strömendem 80%igen Ethanol Dampf
Fig. 13	D17 Grundlast und ab Min.20 mit strömendem 80%igen Ethanol Dampf
Fig. 14	D11 Grundlast und ab Min.20 mit strömendem 80%igen Ethanol Dampf D25 Grundlast und ab Min.20 mit strömendem 80%igen Ethanol Dampf
Fig. 15	B28 1. Kontrolle B29 2. Kontrolle

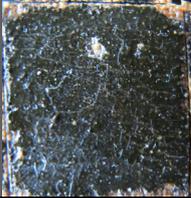
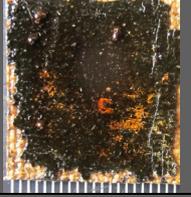
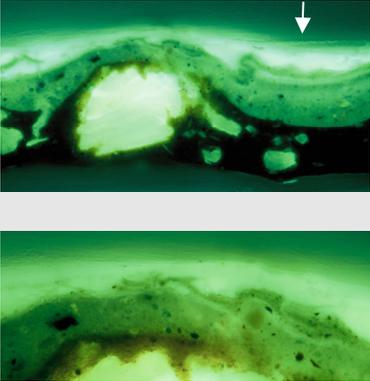
## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

7.2.1.6 Benennung, Behandlung der Felder A01 bis B24 in Serie 1  
inkl. Aufsicht- und Querschliffaufnahmen

Felder Abbildungen 19 Jahre nach Behandlung	Präparation/ Behandlung	Verwendung
A0.1	A1 bis 13 und B14 bis B22 jeweils ungrade Zahlen Balsam1 (75% rein) und gerade Zahlen Balsam 2 (100%rein)	Mikroskopie Aufsicht und QS (direkt sowie nach natürlicher und künstlicher Alterung) chemische Analyse (AMOLF) FTIR, DTMS, Py-TMAH-GCMS, SEM--EDX mechanische Messung (BI in LN)
A0.11	normal belassen	QS Skizze Weißes Korn in Grundierung wölbt P1 und F1, Firmislagen darüber liegen plan
A1 	normal belassen, s. Skizze per Fax	28.8.1996 lvdW (Fax): Verhalten in AB2 gelöst in verdünnter Essigsäure: - Lage 7 und 8 ohne Reaktion, d. h. jüngere Firmislagen - weiße transparente große Partikel im Grund zeigen keine Reaktion, d. h. kein Protein
A2 	kstl.krepiert; Balsam 1 abweichend verwendet: zusätzlich 15 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft; <i>anterior</i>	direkt Mikroskopie Aufsicht (Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung) Messung Dicke der Lagen
A3 	kstl.krepiert; + Balsam 2 abweichend verwendet: zusätzlich + 26 Min. 90% Ethanol statisch bedampft <i>anterior</i>	Plan: direkt optische Untersuchung (Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung)
A4 	kstl.krepiert; + 2x Balsam 1 abweichend verwendet: zusätzlich + 15 Min. 90% Ethanol statisch bedampft <i>anterior</i>	nat. Alterung (Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung)
A4 	kstl.krepiert; Balsam 2 abweichend verwendet: zusätzlich 26 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft; <i>anterior</i>	QS Skizze Große solitäre Luftblase links außen in Firmisschicht und mittig in Grundierungen unter weißem Korn (!) nat. Alterung (Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung) QS 5.1.5.3 <i>Undulation</i> von Grün in Firmisschichtung (zusammen mit A7)
		<i>Undulation</i> 5.1.5.3 (gut sichtbar die wogende, milchig fluoreszierende Firmisoberfläche) Ergebnis: zeigt Protrusion und Luftblase Präparat an der Luftblase Gesamtstärke 261 µm, davon Firmisschichtung 8 µm; sehr große Luftblase rechts unten (176 µm breit, 94 µm hoch), kleinere im Übergang zwischen grüner Farbe zu Firmissen und in den oberen Firmislagen.

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## Fortsetzung 7.2.1.6

Feld	Präparation/ Behandlung	Verwendung
<p>A5</p> 	<p>kstl.krepiert; 2x Balsam 1  <b>abweichend verwendet:</b>            zusätzlich            3 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;  <i>anterior</i></p>	<p>Ergebnisse siehe KuG und BA</p> <p>(künstliche Alterung entfällt wg. Abweichung)            QS UV (Probennahme SS, Einbettung in Technovit 2000, UV Härtung)            Ergebnis: zeigt dicke Firnissschichtung            Präparat Gesamtstärke 282 µm, davon Firnissschichtung max. 38 µm</p>
<p>A6</p> 	<p>kstl.krepiert; Balsam 2  <b>abweichend verwendet:</b>            zusätzlich            26 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;  <i>anterior</i></p>	<p>(künstliche Alterung entfällt wg. Abweichung)            QS UV</p>
<p>A7</p> 	<p><i>ausschließlich bedampft</i>            kstl.krepiert; 3 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;              In Grundierung mittig ganz unten prominentes</p>	<p>direkt Mikroskopie Aufsicht und QS VIS und UV            Phänomene:            → 5.1.5.3 <i>Undulation</i>, grün (und A4)            → 5.1.1.4 <i>Intrusion</i>            → 5.2.1.3 <i>Stratus</i>            → 5.1.1.4 <i>Effusion</i> (und A10)</p>
<p>A7.1</p>	<p>kstl.krepiert; 3 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;</p>	<p>Probennahme SS            Einbettung in Technovit 2000, UV Härtung, Querschliff            Ergebnis: ÜM vorhanden (8 µm dick)            Präparat Gesamtlänge 1225 µm, Gesamtstärke ca. 300 µm            rechts davon ist die Übermalung zu einer langen Effusion (Schleier) verweht;</p>
<p>A7.2</p> 	<p>kstl.krepiert; 3 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;</p>	<p>zwischenzeitlich im FOM (März 2000 JJBoon) für FTIR Muriel Geldof/ JvdWeerd/ Ron Heeren und SEM-EDX Katrien Keune 2005: Präparat Länge in der Schliffebene 1558 µm, Gesamtstärke 1880 µm (knapp 2 mm), davon Firnissschichtung in einer Mulde (↓)max. 50 µm;            großes weißes Partikel (140 µm breit) in der Mitte unten.            Übermalung vorhanden,  <u>Zusammenfassung der SEM-EDX-Ergebnisse</u>            Proben A7, A9.2, B14, B24:            eine Aussage über Copaiva- Gehalt ist nicht möglich, da das Einbettungsharz Technovit 2000 die Schwingungen der Firnisse und Copaiva- Marker (Diterpene) überlagert;            - in allen vier Proben wird 1533-1540 cm<sup>-1</sup> absorbiert, dies weist auf organische Metallsalze(Metallcarboxylate). Soweit dies die originale grüne Farbe betrifft, kann es als Kupfersalz (Indiz Trockenstoff) gewertet werden; in drei von vier Proben betrifft es auch die weißen Körner und wird als Bleicboxylat gewertet.            Die Bande 1098 cm<sup>-1</sup> belegt Siliziumoxid-Verbindungen, das Signal ist auf die Grundierung beschränkt und spart die weißen Körner aus.            - mit Sicherheit können signifikante Migrationen von Metallseifen in den Firnis an diesen Proben ausgeschlossen werden – die Untersuchung wird erkennbar von dieser Auswertung bestimmt und klärt Regeneriereffekt nicht weiter auf;            vgl. Abbildungen SEM-EDX am Ende dieser Datei.</p>

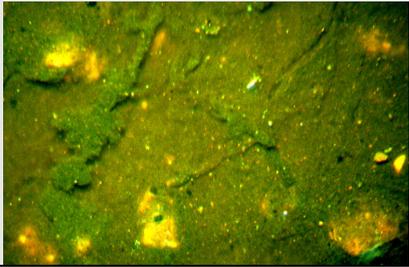
## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

Fortsetzung 7.2.1.6

Feld	Präparation/ Behandlung	Verwendung
<p><b>A8</b></p> 	<p>kstl.krepiert belassen;</p>	<p>direkt Mikroskopie Aufsicht            QS            5.3.3.1 <i>Firniskrepiierung</i>            5.2.6.1 <i>Pustel</i> (auch A8, A9, B32, D31 und D17)            Pustel nach Krepiierung zerklüftet aber noch in originaler Lage eingeschlossen siehe 5.2.6.1            Ergebnis:            Das große weiße Korn sieht zerklüftet aus; rechts davon und über dem weißen Partikel bedeckt die grüne Farblage die Grundierung vollständig; links ragt ein solches recht großes weiße Faszie /Bruchstück vom Korn?) deutlich in die grüne Farblage.            Die Übermalung füllt eine Fehlstelle in Firnis 1 und grüner Farbe.            Schräg rechts darüber liegt ebenfalls eine größere Fehlstelle in den oberen Firnislagen. An der rechten Seite dieser Fehlstelle sind die krepierte Lagen deutlich zipfelig in die Übermalung geneigt.            Interpretation:            Hatte sich ein kleineres Cu-Metallseifen-Agglomerat aus der Farbschicht gelöst, die Übermalung durchdrungen und ist bei der künstlichen Krepiierung aus den obersten Firnislagen explodiert?</p>
<p><b>A8.01</b></p>	<p>kstl.krepiert belassen;</p>	<p>5.3.3.1 <i>Firnis-Krepiierung</i></p>
<p><b>A8.02 (FTIR)</b></p>	<p>kstl.krepiert belassen;</p>	<p>QS FTIR mapping der gequetschten Probe in Diamantzelle FTIR Prof. J.J. Boon/ J. v. d. Weerd; Auswertung von spektralen FTIR Landkarten:            - die Firnisschichtung OH 3390, CH 2955, 1464,1384, C=O 1724 cm<sup>-1</sup> enthält <b>Harz</b> ;            - die grüne Farbe enthält Calcium (Hinweis auf <b>Kreide</b>, 1446 cm<sup>-1</sup> und ist <b>ölgebunden</b> (OH 3380, CH 2947, C=O 1712 cm<sup>-1</sup>);            - die <b>Übermalung</b> enthält Silizium- und Carbonatverbindungen Si 1056, ca. 1460 cm<sup>-1</sup>;            - der ocker-rötlich farbige <b>Grundierung</b> ist <b>Öl oder Harzgebunden</b> (3300 cm<sup>-1</sup> „much OH, (2866-2935 cm<sup>-1</sup>; C=O 1712 cm<sup>-1</sup>);            1627 und 1326 cm<sup>-1</sup> können nicht ausgewertet werden;</p>

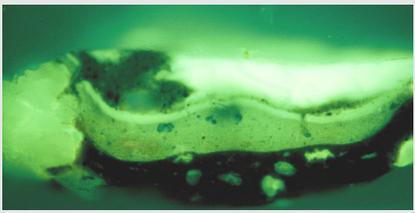
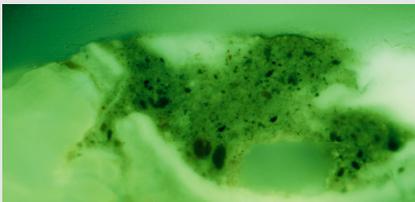
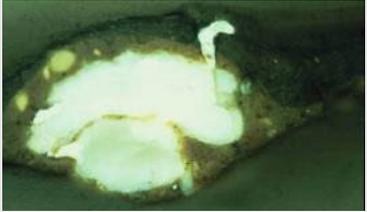
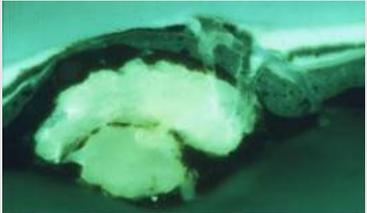
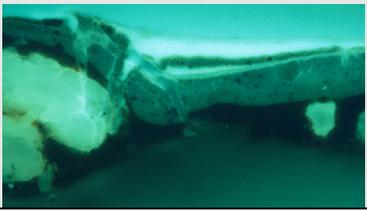
## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## Fortsetzung 7.2.1.6

Feld	Präparation/ Behandlung	Verwendung
A9 	<i>alternierend</i> kstl.krepiert; 30 Min. 90% Ethanol statisch bedampft + 2x Balsam 1 + 3 Min. 90% Ethanol statisch bedampft	(Analyse u. Messung entfällt wg. Abweichung) direkt Mikroskopie Aufsicht QS VIS und UV Serie 1: → Partikelwolke 5.2.2.2 Cumulus/ <i>Haufenwolke</i> grüne Farbe 5.3.2.1 <i>solitäre Luftblase</i> 5.2.6.1 <i>Pustel</i> (und A8, A9, B32, D 31 und D17) → QS A9 enthält zu viele Luftblasen, daher aus behandelter Probe weitere QS präpariert
A9 		Aufsicht nach der 2. Bedampfung in Min.3 Große Pigmentwolke und weiße Tupfen und solitäre Luftblasen
A9 Ausschnitt 		große Partikelwolke grüne Farbe UV
A9 Ausschnitt  		a) <i>Haufenwolke</i> UV Cumulus nimbus Partikel sinken wie Regen/Niederschlag in den Spalt  Cumulus incus UV Wolke an der Oberseite verbreitert (Amboss)
A9 Ausschnitt 		b) Pilz UV Pilz siehe 5.1.3.4
A9 Ausschnitt 		c) Turbation: Brodeltopf und Injektion UV

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

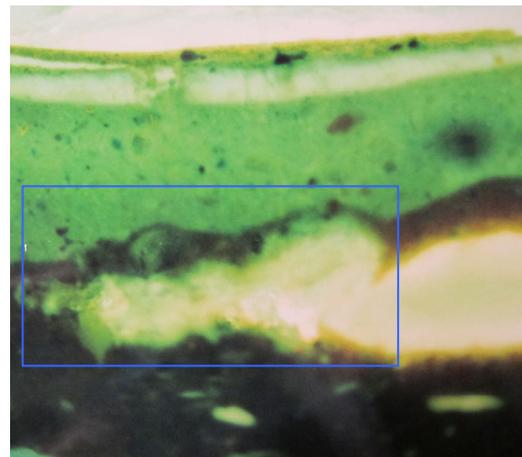
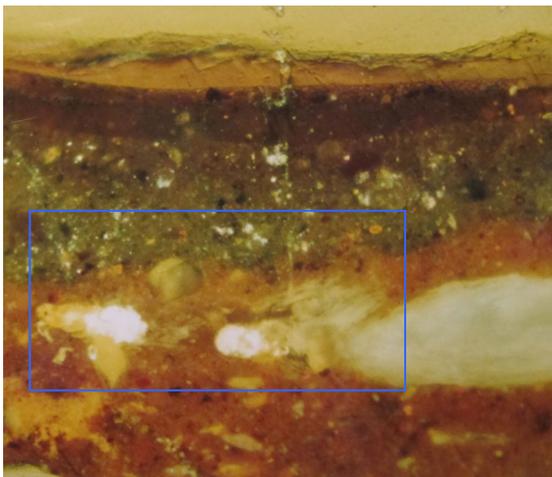
## Fortsetzung 7.2.1.6

Feld	Präparation/ Behandlung	Verwendung
A9 Ausschnitt		d) Cirrus siehe 5.2.3.3 UV
A9 Ausschnitt		e) Turbation UV
A9.1	alternierend (s.A9)	QS A 9.1
A9.1	 	Probennahme SS, Einbettung in Technovit 2000, UV Härtung, Querschliff 5.2.2.2 Cumulus (45 µm hoch) Luftblasen (Ø 14 µm) Ergebnis: Präparat Gesamtlänge 831 µm, Gesamtstärke mittig 253 µm, davon Firnissschichtung in einer Mulde in der rechten Hälfte max. 43 µm großes weißes Partikel links außen, re außen ebenfalls
A9.2 (FTIR)	a VIS linke Hälfte  b UV linke Hälfte  c UV rechte Hälfte 	5.1.3.4 Pilz, grün steigt durch Farbe und Firnis 5.2.6.1 Pustel  QS A9.2 Probe aus dem Feld präpariert als Querschliff für FTIR Landkarte (Gesamt-Ergebnis s. A4) „Die drei Partikel in Probe 9.2 stammen wahrscheinlich von Blei- Seifen. Dennoch gibt es derzeit keinen Beweis für das beteiligte Metall.“ Persönliche Kommunikation mit Muriel Geldof, FOM- Institut 2003 Fotodokumentation Farbprints MG 111_10, brightfield (bf), darkfield (df) zoom100, zoom 200 VIS + UV Farbprints MG 115 bf zoom 200 VIS + UV Dias MG 100x und 200x VIS + UV Dimensionen Präparat Gesamtlänge 1242 µm, Gesamtstärke 257 µm, einzelne Firnislagen in Schichtung erkennbar: ÜM vorhanden, oberste Lage 15 µm, darunter 10 µm, Übermalung 10 µm, Firnis 1 ca. 5 µm. Lücke in Firnis 1 und grüner Farblage mit ÜM gefüllt 10 µm breit, Spalt links davon 13 µm breit an der Basis, mittig schmaler, oben vor der Krümmung nach rechts 16 µm breit. große weiße Partikel: links 102 µm hoch, mittig ca.70 µm; ockerfarbene Grund über dem linken weißen Korn 19 µm dick

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## Fortsetzung 7.2.1.6

A9.3	a UV links	QS A9.3 (Abb. 3_4 UV) Probenahme: S. Schmitt Behandlung: Bedampfung mit Weingeist 90% (30 Min.) + Balsam 1, abweichend von Plan: zweite Bedampfung mit Weingeist 90% (3 Min.) Einbettung in Technovit 2000, UV Härtung, Querschliff Ergebnis: 1. ganzer Block ausgeschnitten mit Gewebe, Fotodokumentation VIS und UV der sechs Phänomene 2. QS- Präparat 9.3 (aus dem Block vor dem Einbetten) Gesamtlänge 916 µm große weiße Partikel aneinander geschmiegt: links 62 µm dick, rechtes an der Basis 202 µm; Breite zusammen 267 µm;
	b UV mittig	

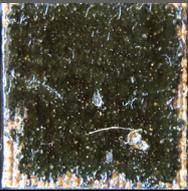
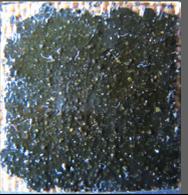
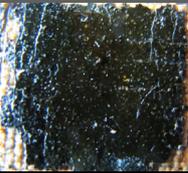


Feld A9.3 Ausschnitt von Querschliff VIS und selber Ausschnitt, UV-Fluoreszenz (Aufnahme Muriel Geldof)

Der blaue Rahmen umschließt den Grenzbereich Grundierung/grüne Farbe. Neben einem weißen Korn liegt eine faserige Gestalt, Ockerbraun darüber scheint faserig in Grün hinein zu reichen. Die Aufnahme unter UV-Strahlung zeigt, dass die ockerfarbene Grundierung eine geschlossene Kontur hat. Der faserige Einschluss erstreckt sich mit starker Fluoreszenz weit nach links, es scheint sich um eine (metall-)organische Faszie zu handeln. (vgl. WEERD 2002, S.118-119; rel. große Akkumulationen von Bleiseifen wirken als **kolloidale Gele** in den Farblagen [...] **hochkonzentrierte Bleihydroxychloride** haben eine gebänderte Struktur, die von Liesegangringen (Fällung in Banden/precipitation bands) stammt und deuten auf ein Konzentrationsgefälle innerhalb des Gels der Protrusion.)

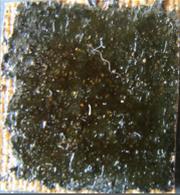
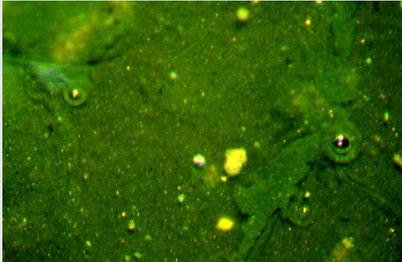
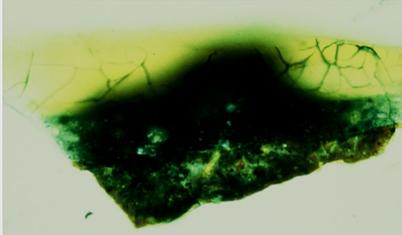
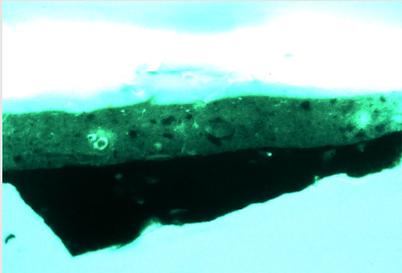
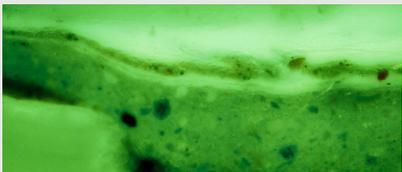
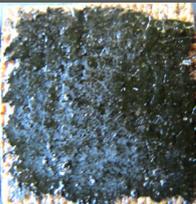
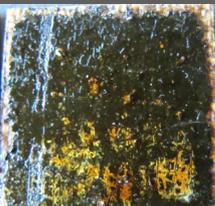
## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

Fortsetzung 7.2.1.6

Feld	Präparation/ Behandlung	Verwendung
A10 	kstl.krepiert; 60 Min. 90% Ethanol statisch bedampft	(Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung) direkt Mikroskopie Aufsicht QS VIS und UV (dient als Vorlage für Skizze des Aufbaus) Serie 1
A11 	<i>alternierend</i> kstl.krepiert; 30 Min. 90% Ethanol statisch bedampft + 2x Balsam 1 + 3 Min. 90% Ethanol statisch bedampft	Natürliche Alterung (Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung)
A12 	<i>alternierend</i> kstl.krepiert; 30 Min. 90% Ethanol statisch bedampft + Balsam 2 +26 Min. 90% Ethanol statisch bedampft	Natürliche Alterung (Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung)
A13 	<i>alternierend</i> kstl.krepiert; 30 Min. 90% Ethanol statisch bedampft + 2x Balsam 1 + 3 Min. 90% Ethanol statisch bedampft	künstliche Alterung (Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung)

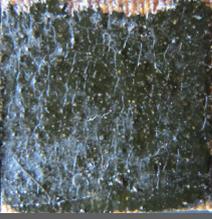
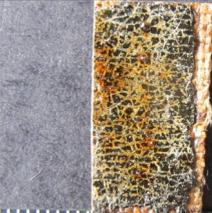
## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## Fortsetzung 7.2.1.6

Feld	Präparation/ Behandlung	Verwendung
B14 (14 bei FTIR) 	<i>alternierend</i> kstl.krepiert; Bedampfung mit Weingeist 90% (30 Min.) mit Balsam 2, abweichend von Plan: zweite Bedampfung mit Weingeist 90% (26 Min.) a VIS Aufsicht 	künstliche Alterung , Analyse u. mechanische Messung entfällt wg. Abweichung) QS Probe aus dem Feld präpariert als Querschliff für FTIR Landkarte (Gesamt-Ergebnis s. A4) AK2003-Totale (Py-TMAH-GCMS) Ergebnis: (Spalte 3) P/S: 1.5 / alldiA 0.59 / C9diA/C18 3.84 viel Ölgehalt vorhanden IDOX: 0.58 Abietin / Diterpen vorhanden L3, L6, L8, K2, K3, C1 Copaiva-Marker vorhanden Triterpen vorhanden
	b VIS Querschliff ganze Probe 	Probennahme SS Einbettung in Technovit 2000, UV Härtung Querschliff  Ergebnis: enthält Übermalung, zeigt Effusion siehe 5.1.1.4 QS- Präparat Gesamtlänge 884 µm, Gesamtstärke 310 µm, Form des Präparates im Anschliff dreieckig; Firnissschichtung max. 30 µm; große weiße Partikel nebeneinander: das viereckige mittig 160 µm breit
	c UV Querschliff ganze Probe 	an Ron Heeren/ JvdWeerd für FTIR- Landkarte und GCMS Ergebnis: - QS Fotodokumentation Farbprints MG 115: bf zoom 200 VIS + UV (Sprünge in Firnissschichtung, dreieckiger Splitter) - FTIR Ergebnis siehe Probe A7; - Ergebnis GCMS durch AK 16.3.2000: „Copaiba present K2,3 + L8“, demnach Marker des Testmaterials Balsam 2 (Fa. Schachinger) „IDOX = 0,58“ Oxidationsgrad nach Krepierung und Regenerierung „P/S ratio: 1,5“ demnach Leinöl? „C9diA/ C18 = 3.84“, demnach ist nach Krepierung und Regenerierung deutlich mehr gealtertes Material nachzuweisen
	d UV mittig 	
B15 	<i>anterior</i> kstl.krepiert; 2x Balsam 1 + 15 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;	(direkt Mikroskopie, Analyse u. mechanische Messung nicht ausgeführt)
B16 	kstl.krepiert; Plan: ausschließlich bedampfen;  <i>anterior</i> Balsam 2 + 26 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;	(direkt Mikroskopie, Analyse u. mechanische Messung nicht ausgeführt)

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## Fortsetzung 7.2.1.6

<p><b>B17</b></p> 	<p>kstl.krepiert; geplant: ausschließlich bedampft <b>abweichend verwendet:</b> zusätzlich <i>anterior</i> 2x Balsam 1 + 15 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;</p>	<p>(direkt Mikroskopie, Analyse u. mechanische Messung nicht ausgeführt)</p>
<p><b>B18</b></p> 	<p>kstl.krepiert; geplant: ausschließlich bedampft <i>anterior</i> Balsam 2 + 26 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;</p>	<p>(direkt Mikroskopie, Analyse u. mechanische Messung nicht ausgeführt)</p>
<p><b>B19</b></p> 	<p><i>anterior</i> kstl.krepiert; 2x Balsam 1 + 15 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;</p>	<p>Natürliche Alterung (Analyse u. mechanische Messung nicht ausgeführt)</p>
<p><b>B20</b></p> 	<p><i>anterior</i> kstl.krepiert; Balsam 2 + 26 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;</p>	<p>Natürliche Alterung (Analyse u. mechanische Messung nicht ausgeführt)</p>
<p><b>B21</b></p> 	<p><i>anterior</i> kstl.krepiert; 2x Balsam 1 + 15 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;</p> <p>Der kleine Ausschnitt ist entnommen worden, wurde in Serie 2 weiter verwendet und dafür als B50 bezeichnet.</p> 	<p>(mechanische Messung)</p>
<p><b>B22</b></p> 	<p>kstl.krepiert; Balsam 2 <b>alternativ</b> umgewandelt in <i>anterior</i> (und bedampft)</p> 	<p>Serie 2: am 13.12 DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol</p> <p>(mechanische Messung)</p>

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

Fortsetzung 7.2.1.6

Feld	Präparation/ Behandlung	Verwendung
<p><b>B24 (24 bei FTIR)</b></p> 	<p>kstl.krepiert <b>belassen</b>;</p>	<p>QS Probe aus dem Feld präpariert als Querschliff für FTIR Landkarte SS Einbettung in Technovit 2000, UV Härtung</p> <p>SEM-EDX (Farbprints der linken Seite am Ende der Datei Farbprints MG 115: bf und df, zoom100, zoom 200 VIS + UV (Schichtstärken, kein Fokus auf Firmisse!)</p> <p>GCMS durch Annebeth Kerkhoff (AK) 16.3.00 AK: Kein Copaivamarker; IDOX: 0,69; P/S: 1,5 Leinöl „no copaiba“ demnach gab es keine Kontamination mit Balsam in Paris oder durch Farben von Freese. „IDOX 0,69“ Oxidationsgrad nach der Krepierung „P/S ratio = 1,5“ demnach Leinöl ?</p>

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## 7.2.1.7 Legende B-Felder

Feldname und Symbol in Serie 2	Präparation/ Behandlung	Verwendung
B26 	Feldart kstl.krepiert; siehe Odlyha Fig. 4b, Kurve schwarz;	TMA <b>Kontrolle</b>
B28 	Feldart kstl.krepiert;	<b>Kontrolle</b> DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol
B29 	Feldart kstl.krepiert; Souzabalsam <i>anterior</i> siehe Odlyha Fig. (und <i>bedampft</i> )	DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol
B30 	Feldart kstl.krepiert; mit einem Pinselauftrag SDE-Destillat <i>imprägnier (und bedampft)</i> siehe Odlyha Fig. 2 und 4b, Kurve blau;	DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol
B31 	Feldart kstl.krepiert; <i>anterior (und bedampft)</i>	2.Kontrollfeld DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol
B32	Feldart kstl.krepiert; mit strömendem 80%Ethanol bedampft	
B34i 	Feldart kstl.krepiert; 1 Pinselauftrag SDE-Destillat <i>imprägniert</i> ; siehe Odlyha Fig. 4b, Kurve blau;	TMA
B35s 	Feldart kstl.krepiert; Souzabalsam <i>alternativ</i> Siehe Odlyha Fig. 6 Kurve blau;	TMA
B40ib 	Feldart kstl.krepiert; imprägniert mit SDE-Destillat + 15 Min. 80% Ethanol strömend bedampft; <i>anterior</i> siehe Odlyha Fig. 4a, Kurve rot;	TMA
B41rb 	Feldart kstl.krepiert; Balsam 2 und 5 Jahre später mit 15 Min. 80% Ethanol strömend bedampft; siehe Odlyha Fig.4 Kurve grün;	TMA
B48b 	Feldart kstl.krepiert; 15 Min. 80% Ethanol ausschließlich strömend bedampft; siehe Odlyha Fig. 7, Kurve rot;	TMA
B49sb 	Feldart kstl.krepiert; + Souzabalsam + 15 Min. 80% Ethanol strömend bedampft; <i>anterior</i> siehe Odlyha Fig. 5 Kurve blau	TMA
B50ub 	Feldart kstl.krepiert; + 2x Balsam 1 und 5 Jahre später 15 Min. 80% Ethanol strömend bedampft; <i>anterior</i> siehe Odlyha Fig. 5 Kurve rot	TMA

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

## Fortsetzung 7.2.1.7 Legende C- und D-Felder

Feld	Präparation/ Behandlung	Verwendung
C1	normal belassen Behandlung: Siehe Versuchsreihe2	Probennahme S. Schmitt Einbettung in Technovit 2000, UV Härtung, Querschliff Ergebnis: nicht verwendet, da ohne Übermalung Präparat Gesamtlänge 1450 µm, Gesamtstärke 205 µm Form dreieckig; Firnissschichtung max. 33 µm; großes weißes Partikel rechts
C2	normal belassen Behandlung: Siehe Versuchsreihe2	Probennahme S. Schmitt Einbettung in Technovit 2000, UV Härtung, Querschliff Ergebnis: nicht verwendet, da ohne Übermalung Präparat in Schliffebene 1160 µm lang, Gesamtlänge 1470 µm, Gesamtstärke 172 µm Form dreieckig; großes weißes Partikel: 137 µm breit, 52 µm breit Fotodokumentation Farbprints MG Film 117_9 QS C2 <i>Pilz, breit klaffender Spalt</i> QS C2 zeigt eine markante Fehlstelle, darin fehlen originale Lagen oberes Grün mit Firmis; links daneben zeigt sich deutlich ein <b>Protusion</b> grüner Substanz, dessen Stil aber nicht in der Schliffebene liegt; zwischen beiden Stellen ein weit klaffender <b>Riss</b> in der Oberfläche der Firnissschicht;
D11	 Malschicht entfernt, abgekratzte Seite mit Bleistift gekennzeichnet; noch sichtbar Grundierung dran; Streifen 30x8 cm, Lange Strecke = Schussrichtung Gewebe;	11.12.2000 London DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol Kraft dimensioniert auf 20 c N.m, anschließend 0,5 N für 15 Min.
D16 t	 Feldart normal; sehr kleines Feld 6 x 8mm mit SDE-Destillat <i>getränkt</i> ; siehe Odlyha Fig. 2; Am 12.12. 12 Uhr15: 1. Aufstrich, wird kurz glänzend, saugt dann vollständig ein; 2. Aufstrich, verhält sich zuvor; Aufstrich – bleibt etwas länger glänzend; 4. Aufstrich, Benetzung bleibt einige sec. stehen; 5. Aufstrich, bedeckt; sieht dunkler und matt aus; 12:30 6. Aufstrich – der Pinsel klebt leicht am Firmis, offensichtlich findet Lösung statt; das Gewebe wird dunkel, imprägniert; Glanz bleibt 10 sec. stehen, aber auf der Fläche unregelmäßig; 6. Auftrag ein dicker Tropfen (Immersion) und zugedeckt; 13 Uhr ablüften lassen; 13Uhr30 noch feucht;	TMA vor Messung über Nacht trocknen lassen;
D17	 30 Min. getränkt mit SDE-Destillat, Aufträge und Verhalten wie D16; getrocknet über Nacht	5.4.2.1 <i>Pustel</i> (und A8, A9, B32, D31 und D17)
D22	 Feldart normal; 1 Pinselauftrag SDE-Destillat imprägniert und dauerhaft erhöhte RH	DMA während dauerhaft strömender erhöhter RH
D23	 Feldart normal; und RH unterbrochen	Am 13.12. DMA während unterbrochen strömender erhöhter rF
D24	 Feldart normal; <i>bedampft</i>	Kontrolle DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol
D25	 Feldart normal; 1 Pinselauftrag SDE-Destillat <i>imprägniert</i> siehe Odlyha Fig. CHECK; (und <i>bedampft</i> )	DMA während Grundlast und strömender Bedampfung mit 80% Ethanol
D26	 Feldart normal; nicht krepert, nicht behandelt, siehe Odlyha Fig. 3; Am 12.12. 4x4 mm für TMA vorgesehen,	TMA Kontrolle
D27i	 Feldart normal; 1 Pinselauftrag SDE-Destillat <i>imprägniert</i> siehe Odlyha Fig. 2;	TMA 5.4.2.1 <i>Pustel, krep.+ regeneriert</i>
D28ib	 Feldart normal; 1 Pinselauftrag SDE-Destillat <i>imprägniert</i> und 15 Min. strömend bedampft; siehe Odlyha Fig. 2;	TMA orig. Fig.3 Foster 10,13°C und 57,82°C. Ermittelt nach Schilling: T <sub>c</sub> ca. 38°C = T <sub>g</sub>

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

### 7.2.1.8 Zusammenfassung

Die Gesamtstärke der grünen Gemäldestruktur schwankt wegen der, in der Grundierung enthaltenen, großen Partikel zwischen 172 und 300 µm. Die Firnislagen haben daran einen Anteil von 22-50 µm. Die oberen Firnislagen (F3-5) über der Übermalung fluoreszieren alle stark hellblau. An machen Präparaten lassen sich die einzelne Firnislagen messbar erkennen: Inez van der Werf sah an der unbehandelten Probe eine mittlere Firnislage (F3) in 18 µm Dicke und auffälliger Sprödigkeit. Kriepert und regeneriert zeigte sich an A7.1 eine mittlere Firnislage im Reflexlicht auffällig weich mit 14 µm Dicke. Die Übermalungslage(n) zeigte sich nur an einigen Präparaten, meist als dünne Lage (um 5 µm), an B9.2 aber in 10 µm Dicke und 8 µm Dicke in C3. In der Anfärbung reagierte diese Lage deutlich geringer auf Alkanna, sie fluoresziert nicht (Gehalt von Cu). Der unterste Firnis ließ sich an einem Präparat B9.2 messen: die Dicke betrug 5 µm und ist bemerkenswert gleichförmig. Die Krepierung hat diese Lage nicht erreicht, dieser Firnis blieb dabei horizontal klar begrenzt mit dünner Schmutzlage. Er ist regelmäßig an den feinen Alterssprüngen scharfkantig unterbrochen. Seine Fluoreszenz ist in den meisten Präparaten erkennbar dunkler, blaugrau. Vereinzelt Fehlstellen im Firnis sind vor der Regenerierung mit der Übermalung angefüllt.

Grundierung und Farbschicht zusammen betragen also maximal 250 µm.

Die Fäden des leinenbindigen Gewebes sind 160-220 µm dick.

Die ockerfarbene Grundierung weist je nach Gehalt an Körnern eine Stärke von 75 bis 153 µm auf.

Die Körner variieren in der Größe, max. 102 µm hoch, in A9.2 nach alternierender Regenerierung mit Balsam 1, in A9.3 202 µm Breite nach gleicher Behandlung.

**FTIR-Landkarten** deuten auf ein Ölbindemittel in der Grundierung.

Die grüne Farbe (P1) wurde anfangs in unbehandeltem Zustand als zweischichtig verstanden dunkelgrün auf hellerem Grün. Kriepert und regeneriert war dies an keiner Probe augenfällig, vermutlich ist die Übermalung als obere dunklere Farblage (Lasur) missgedeutet worden. Die max. Dicke der grünen Farbe betrug 42 µm in C4.

**SEM-EDX** Untersuchungen bestätigen eine Konzentration von Ölgehalt.

Tabelle 7.2.1.8 Übersicht zu den Abbildungen der Querschliffe Probenkörper im Schadenskatlog			
Sigel	Feldnamen	Phänomen	Bemerkung: Felder aus den Abschnitten A und B künstlich kriepert (s. Kap. 3) anschließend:
5.1.1.4	A7 und A10	Effusion, grün	A7 ausschließlich für 3 Min. mit Weingeist 90% bedampft; A10 für 30 Min. mit Weingeist 90% bedampft und Auftrag von Balsam 2 sowie für 26 Min. mit Weingeist 90% bedampft
5.1.3.4	A9.2	Pilz, grün durch Farbe und Firnis	A9.2 für 30 Min. mit Weingeist 90% bedampft und Auftrag von Balsam 1 sowie für 3 Min. mit Weingeist 90% bedampft
5.1.5.3	A7 und A4	Undulation, Grün in Firnisschichtung	A4 Auftrag von Balsam 2 sowie für 26 Min. mit Weingeist 90% bedampft
5.2.1.3	A7.1 und A7.2	Schleier bis Cumulus, grün in Firnisschichtung	
5.2.2.2	A9 und A9.1	Haufenwolke/ Cumulus, grün	A9 für 30 Min. mit Weingeist 90% bedampft und Auftrag von Balsam 1 sowie für 3 Min. mit Weingeist 90% bedampft
5.2.3.3	A9	Cirrus/ Gekröse, grün	A9 s. o.
5.3.3.1	A8	Firniskrepierung	A8 kriepert belassen
5.3.3.1	A9	Firnisschichtung mit Luftblasen	A9 s. o.
5.2.6.1	A8 und 9.2	Pustel	A9.2 für 30 Min. mit Weingeist 90% bedampft und Auftrag von Balsam 1 sowie für 3 Min. mit Weingeist 90% bedampft
ohne Abb.	B14		
Entnahme Probe	B24 tr	Copaiva-Marker des angewandten Balsams: K2,K3,L3,L6,L8,C1 ●	tr = treated, ein Teil davon nachträglich behandelt, um als Referenzmaterial zu dienen; vgl. Datenblätter A. Kerkhoff (AK)
5.3.3.2	B22	–kein Querschliff–	

## 7.2 Daten zu Versuchsmaterialien

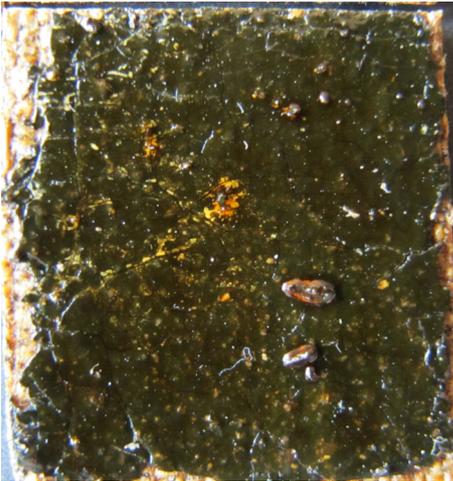
*Exemplarische Abbildungen einzelner Felder 19 Jahre nach der Behandlung*

Aufsicht VIS, Feld A17 *anterior*



kstl. krepert;  
+ 2x Balsam1  
+ 15 Min. 90% Ethanol, statisch bedampft;

Aufsicht VIS, Feld A20 *anterior*



kstl. krepert;  
+ Balsam 2  
+ 26 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;

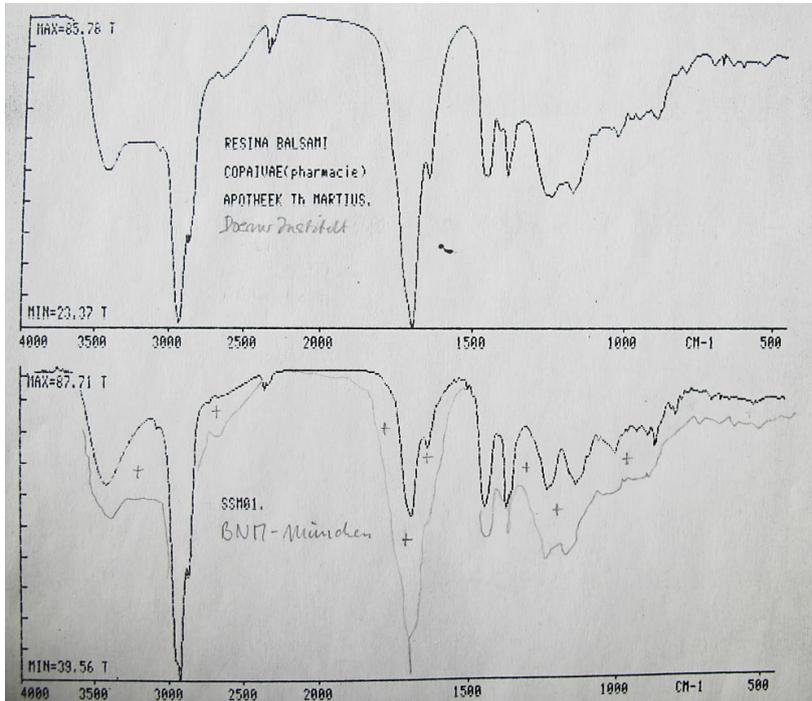
Aufsicht VIS, Feld A9 *alternierend*



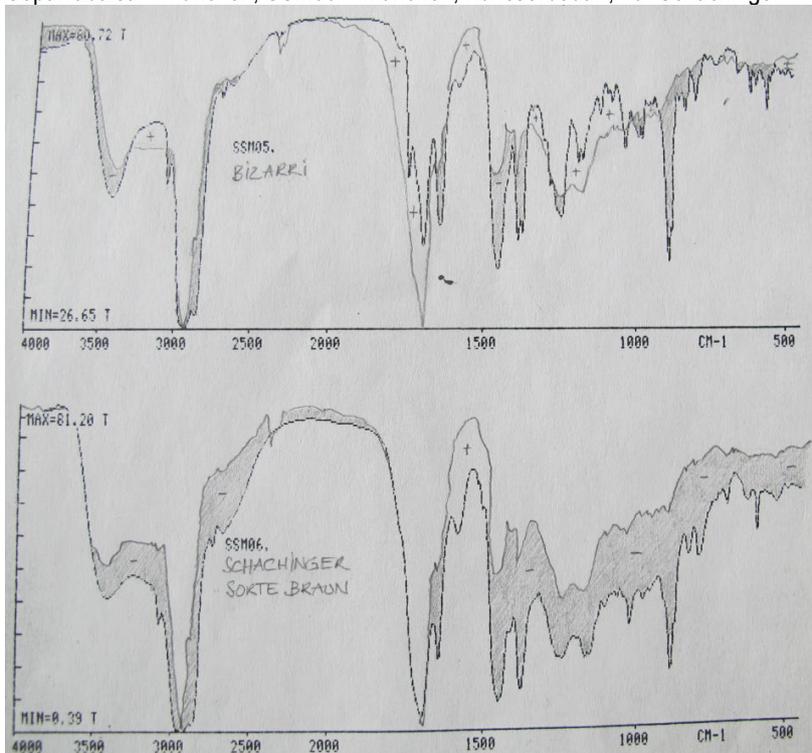
kstl.krepiert;  
30 Min. 90% Ethanol statisch bedampft  
+ 2x Balsam 1  
+ 3 Min. 90% Ethanol statisch bedampft;

7.2.2.1 Analysenergebnisse – CL (Centraal Laboratorium Amsterdam) 1992

Copaivabalsam München, Doernerinstitut, Martius Apotheke [dient als Referenz, Kurve in andere Diagramme übertragen]  
Copaivabalsam München, SSM01 = München, Flasche aus dem BNM (Bayerisches Nationalmuseum),  
erhalten von Jochen Haag



Copaivabalsam München, SSM05 = Florenz, Künstlerbedarf, Fa. Bizarri  
Copaivabalsam München, SSM06 = München, Künstlerbedarf, Fa. Schachinger





# Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Fachbereich Biochemie, Pharmazie und Lebensmittelchemie

Institut für Lebensmittelchemie · Marie-Curie-Str. 9 · 60439 Frankfurt a. M.

Frau Sybille Schmidt  
c/o Kölnisches Stadtmuseum  
Zeughausstr. 1-3

50667 Köln

Institut für Lebensmittelchemie  
Prof. Dr. A. Mosandl

Biozentrum  
Marie-Curie-Straße 9  
D-60439 Frankfurt am Main

Telefon (069) 798 - 292 02 / 292 03  
Telefax (069) 798 - 292 07

Email: Mosandl@em.uni-frankfurt.de  
Donnerstag, 30. März 2000

## Copaiba-Balsam

Sehr geehrte Frau Schmidt,

wie bereits hier in Frankfurt und telefonisch besprochen senden wir Ihnen in der Anlage die verschiedenen Extrakte und Destillate.

Die kleinste Flasche enthält das Destillat, welches mittels DAB-Destillation gewonnen wurde, die beiden mittleren Flaschen das Destillat nach SDE-Extraktion und die große Flasche die vereinigten Rückstände aus den verschiedenen Destillationen.

Als weitere Anlage haben wir die GC- und GC/MS-Chromatogramme sowie Schemata der Destillationsapparaturen beigefügt.

Mangels Standards können wir leider nur die Hauptkomponente  $\beta$ -Caryophyllen (ca. 60 %) identifizieren.

Mit freundlichen Grüßen

(i.A. Dr. Uwe Hener)

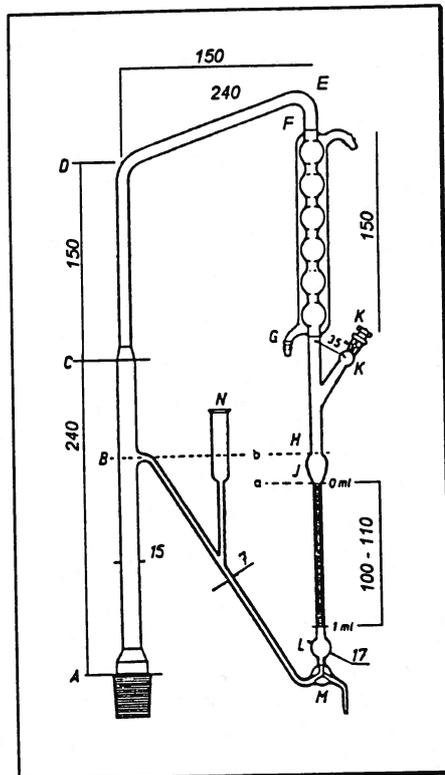
# Gewinnung des Copaiba-Öls

## 1. Wasserdampfdestillation nach DAB

Die Apparatur besteht aus einem Rundkolben zur Aufnahme des Destillationsgutes und einem speziellen Destillationsaufsatz (siehe Skizze):

Während sich das ätherische Öl in einem Messrohr über der Wasserphase abscheidet, kann das Wasser über eine Verbindung zum Destillationsgefäß in dieses zurückgelangen. Abweichend zur Literatur wurde Pentan / Diethylether (1:1; v/v) zur Aufnahme des ätherischen Öls im Meßrohr vorgelegt.

Lit.: Deutsches Arzneibuch 1997, Allgemeine Methoden, „Gehaltsbestimmung des ätherischen Öls in Drogen“, Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart und Govi Verlag Pharmazeutischer Verlag GmbH Frankfurt a. M.



Destillationsaufsatz nach DAB (Deutsches Arzneibuch, 1997). Kugelrohrkühler (F-G); Meßrohr in 0,01 ml Einheiten (J-L); Druckausgleichsstopfen mit Ansatzstutzen (K); Dreiweghahn (M); Füllstutzen (N).

## 2. Simultane Destillation-Extraktion (SDE):

siehe beiliegende Literaturstelle

SCHULTZ ET AL.

## Isolation of Volatile Components from a Model System

Thomas H. Schultz,\* Robert A. Flath, T. Richard Mon, Sue B. Egging, and Roy Teranishi

A description is given of a modification of the Likens and Nickerson apparatus for isolating volatiles from foods, beverages, and other agricultural products by simultaneous steam distillation and extraction (SDE) with an organic solvent. The new apparatus was evaluated by experiments with dilute aqueous solutions of a model mixture of 12 volatile compounds, representative of those found in fruit essences. Analysis of the recovered material was done by quantitative gas chromatography. Most of the components showed nearly quantitative recovery after 1 h (some, better than 90% in 10 min), but ethyl 3-hydroxyhexanoate required 4 h to reach 90% recovery. Hexane was shown to be an excellent extracting solvent for most of the components except low molecular weight, water-soluble compounds (ethanol and ethyl acetate, which form azeotropes with hexane). For these compounds, diethyl ether gave considerably better results. Although most of the components appeared to be chemically stable when the initial solution in the still pot was acidic, down to pH 3.4, linalool and citronellal showed instability in the lower part of this pH range. This was corrected by raising the pH to 6.5. SDE at reduced pressure (100 mm of Hg), and thus at a lower temperature, also favored stability, but recovery of the hydroxy ester was decreased drastically.

Händigheit - physiolog. Bedeutung  
physikalisch/egal  
Enzymatische Wirkung  
langsam flüchtig  
Azeotrope  
nicht stabil sauer  
linalool instabil  
Midd. Temp. - eher stabil aber wenig Menge Hydroxy ester  
Chiralität

One of the principal methods for separating the volatile substances from foods, beverages, and other agricultural products is that of steam distillation, frequently followed by extraction with an organic solvent. A simple and effective means for performing these two operations simultaneously was published by Likens and Nickerson (1964) with a drawing of their distillation-extraction head. Advantages were that the desired substances were concentrated thousands-of-fold, from the ppb range in aqueous media, in a single operation of 1 h. A relatively very small quantity of organic solvent was used, thus minimizing the possibility of artifact introduction from this source. The work of these authors was on hop oil, beer, and related substances.

A similar isolation method, but with more complicated apparatus, which provides for cooling of the steam condensate before it makes contact with the extracting solvent and dispersing of the latter with a sinter was described by Williams (1969).

In recent years the Likens and Nickerson (1964) apparatus has been used in a number of laboratories. To mention a few examples, Buttery et al. (1968) isolated the volatile oil from carrots, not only at atmospheric pressure but also at reduced pressure (60-80 mm of Hg), thus obtaining flavoring substances related to both cooked and raw carrots. Other workers avoided thermally induced changes in the original sample by extracting both volatile and nonvolatile matter with an organic solvent in the cold and subsequently isolating the volatile fraction with the Likens and Nickerson apparatus. Maarse and Kepner (1970) used a small-scale modified apparatus in a study of the essential oil of the needles of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*). Essential oils were isolated directly from the leaves of California bay (*Umbellularia californica*) (Buttery et al., 1974) and of vinegar weed (*Trichostema lanceolatum*) (Schultz et al., 1976). Effective use of the method for isolating volatiles from lipids can be seen in the work of Flath et al. (1973) on olive oil. MacLeod and Cave (1975) used a modified apparatus, which included a double-surface water condenser with coolant surrounding the separation area also, in their study of the volatile components of eggs.

The present paper gives a detailed description of a modification of the Likens and Nickerson (1964) apparatus, designed by one of the authors (R.A.F.), and a report on experiments with model systems, undertaken to determine the degree of recovery of representative compounds under various conditions. The name "SDE" (simultaneous distillation and extraction) is proposed for this isolation method and the apparatus.

## APPARATUS

The modified distillation-extraction head is shown in Figure 1. As with the earlier apparatus, a relatively large flask, for the sample (with added water if necessary), is coupled at the lower right joint, and a smaller vessel for the organic solvent (less dense than water) and extract is attached at the left. As SDE proceeds, the two liquid phases of the condensate continually return to their respective flasks; an interface between the two phases forms in the separatory tube (central tube below the condenser) a little below the lower end of the solvent-return arm.

Special features of this new design are as follows. First, the condenser surface is large (cooling water rises through an annular space and then descends through a helical coil). This permits rapid distillation without overloading the condenser, and rapid distillation not only saves time but shortens the duration of heat exposure for sensitive substances. Second, the separatory tube is jacketed, in a similar manner to that used by MacLeod and Cave (1975), so that when operation is at reduced pressure with ice water as coolant, the organic solvent does not tend to revaporize. Third, there is a mixing chamber for the vapors at the top of the condenser, with the steam riser entering this chamber tangentially at the rear and the solvent vapor tube at the front. The rationale is that the mixing of the vapors before condensation should give more intimate contact of the substances involved and thus better extraction.

## MATERIALS AND METHODS

**Model Mixtures.** Two mixtures of compounds representative of fruit essence constituents were prepared (Tables I and II). For each mixture, approximately 8 g of each compound (only 4 g of the hydroxy ester, due to the limited amount available) was accurately weighed into a brown bottle, 0.1% of Antioxidant 330 (Ethyl Corporation, Baton Rouge, La.) was added, and the mixture was

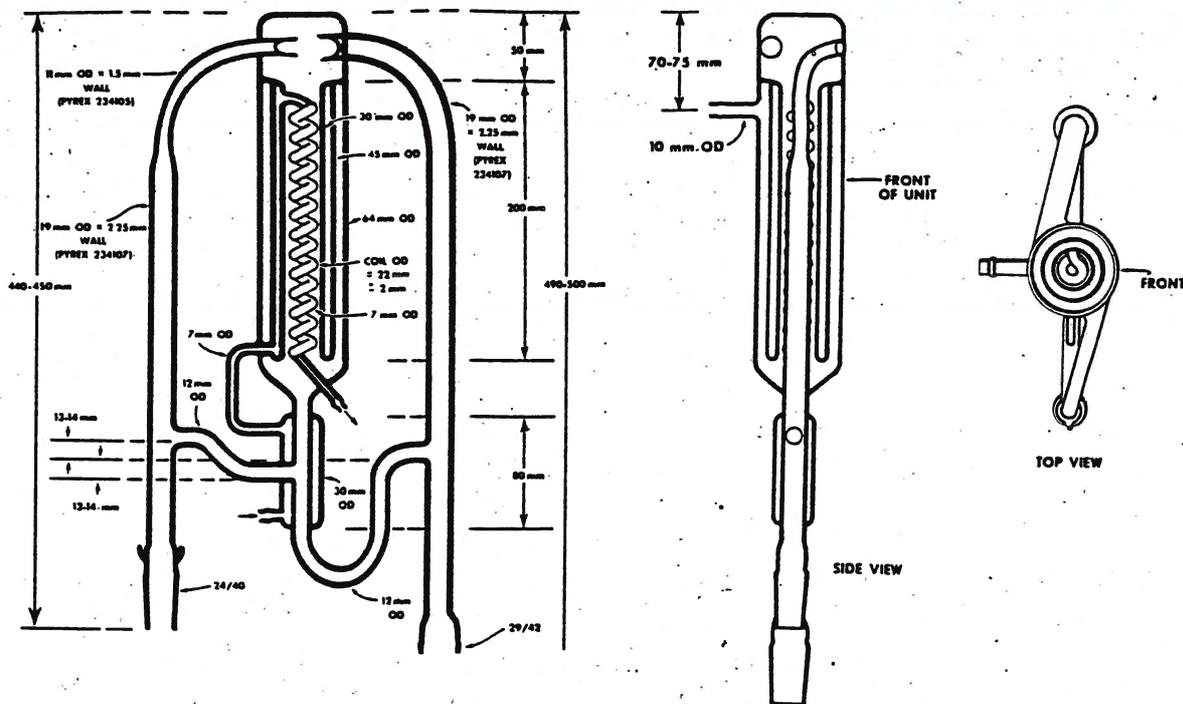


Figure 1. Simultaneous steam distillation-extraction (SDE) head.

 Table I. Recovery of Components from the First Model Mixture with Various Times of SDE<sup>a</sup> (Recovery as Percent of Initial Amount)

	Time of SDE, min			
	10	30	60	120
Ethyl butyrate	93	96	95	96
Ethyl hexanoate	97	101	100	100
Ethyl octanoate	99	101	101	100
Ethanol	0	0	0	0
1-Hexanol	77	97	99	99
Linalool	93	100	99	100
Carvone	65	95	99	100
Limonene	96	99	99	98

<sup>a</sup> At pH 5.0 and atmospheric pressure; initial concentration of each component was 210 ppm (w/v); solvent, 125 mL of hexane.

**SDE Procedure.** Five milliliters of model mixture was pipetted into 2.5 L of commercial purified water, buffered

at the desired pH with citrate (phosphate for pH 7.8) at 0.05 M, in a 5-L flask. Except where noted otherwise, the pH was 5.0 (although this is not the best pH for stability of one of the components). In a few of the runs, 5.00 mL of diluted model mixture, in ethanol, was used. The 5-L flask was joined to the right-hand riser of the SDE head, and a small flask containing 125 mL of high-purity hexane (or other solvent, or lesser amount, where noted) and 12 mg of Antioxidant 330 was connected to the other riser. The U-tube was filled with water to the lower end of the solvent-return arm. Distillation from both flasks was carried out for an arbitrary period of time, the solvent starting first. Zero time was taken to be when condensed water started dropping into the solvent in the separatory tube and final time when heat to the water was turned off. Distillation of the solvent was continued a few minutes until the water stopped boiling, in order to keep the extract dry. Most of the solvent was then removed from the extract by distillation with a 40-cm Fenske column packed

Table II. Recovery of Components by SDE from the Second Model Mixture at a Concentration of 165 ppm (w/v) for Each Compound (Recovery as Percent of Initial Amount)

Time of SDE:	1 h					4 h				
	Pressure:									
	Atmospheric pressure					100 mm Atm				
	Vol of Solvent:									
Solvent:	125 mL					10 mL <sup>a</sup> 125 mL 125 mL				
	Solvent:									
	Hexane					Pentane	Ether	Hexane	Hexane	Hexane
pH:	3.4	5.0	6.5	7.8	5.0 <sup>b</sup>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Ethyl acetate	0	0	0	0	0	59	89	19	0	0
Ethyl butyrate	98	99	99	91	99	101	97	84	100	98
Ethyl hexanoate	100	101	101	95	101	102	99	97	103	99
Ethyl Octanoate	99	99	100	95	100	102	100	99	100	99
Ethyl 3-hydroxy hexanoate	41	41	41	19	42	44	49	30	6	90
Ethanol	0	0	0	0	0	0	58	0	0	0
1-Hexanol	101	101	103	98	100	102	100	96	98	100
Linalool	73	99	100	96	99	99	97	97	99	98
Octanal	102	102	103	98	102	103	101	99	103	101
Citronellal	59	78	98	94	81	81	79	77	95	80
Carvone	98	97	98	95	98	99	97	97	92	99

<sup>a</sup> For this run, additional hexane (~13 mL) was added through the vent to fill the solvent overflow arm before the distillation was started, and the extract was not concentrated after SDE. <sup>b</sup> 1.0 mL of acetic acid (glacial), titrated in solution to pH 5 with sodium hydroxide, also was present in this run in addition to the usual citrate buffer at 0.05 M.

## Chromatographische Bedingungen:

### GC-FID

Shimadzu GC 14A

Säule: eigene Herstellung (TMA 212), 4% SE 52, 30 m x 0,25 mm i.D.

Trärgas: He, Split 20 ml

Injektor 220°C,

Detektor 240°C

T.-Prog.: 60°C // 0 min // 2°C/min // 230°C

### GC-MS

Fisons MD 800 mit GC 8000

Säule: MDN-5S, 60 m x 0.25 mm i.D., 0.25 µm Film

Trärgas: He, 170 kPa, Split 20 ml

Injektor 220°C,

Interface 250°C

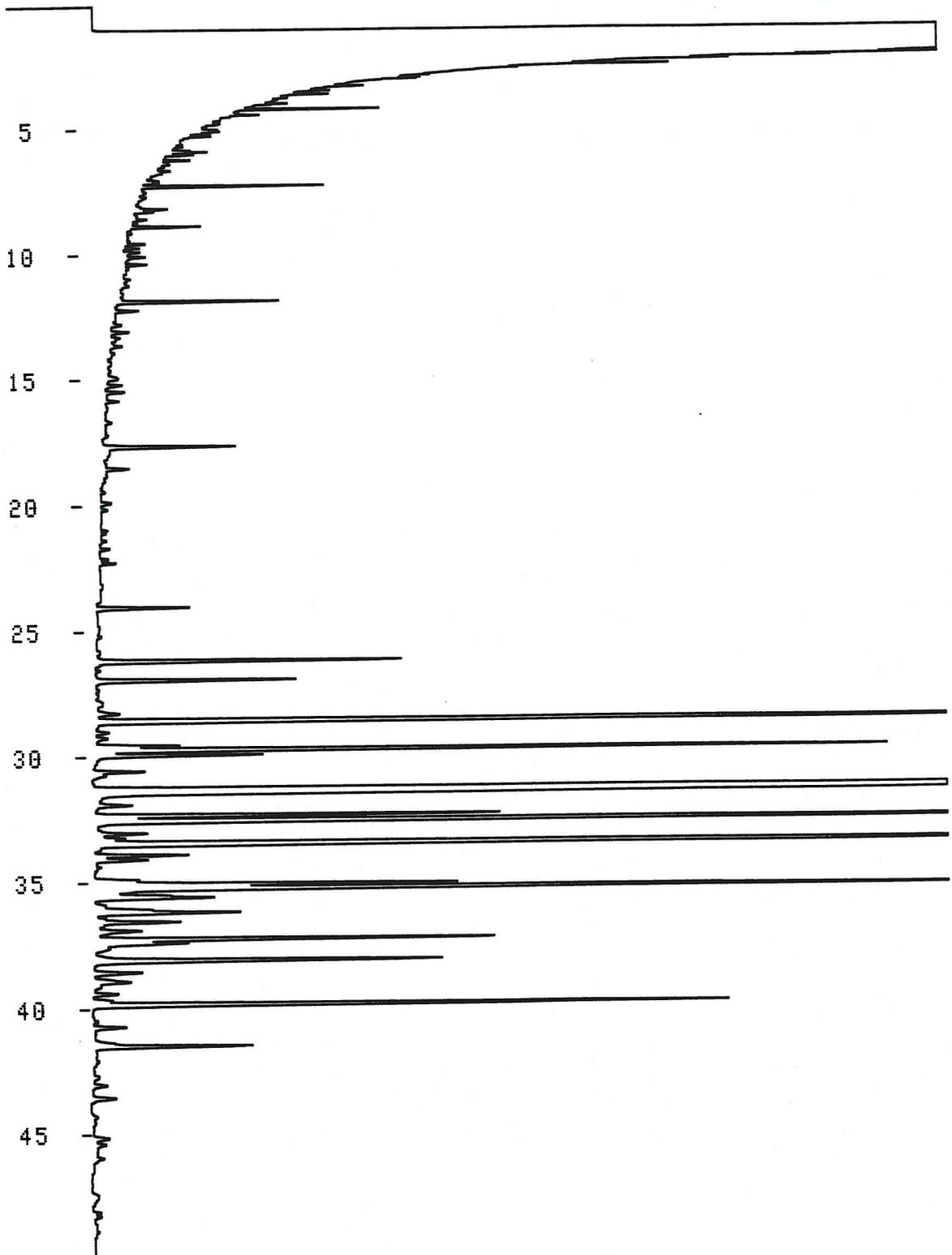
Ion Source (70eV) 200°C

Solvent delay 5min

T.Prog.: 40°C // 5 min // 2.5°C/min // 260°C

Injiziert wurde jeweils 1 µl einer <sup>micro</sup>0.1%igen Lösung des Copaiba-Öls in  
Pentan/Diethylether.

ANAL

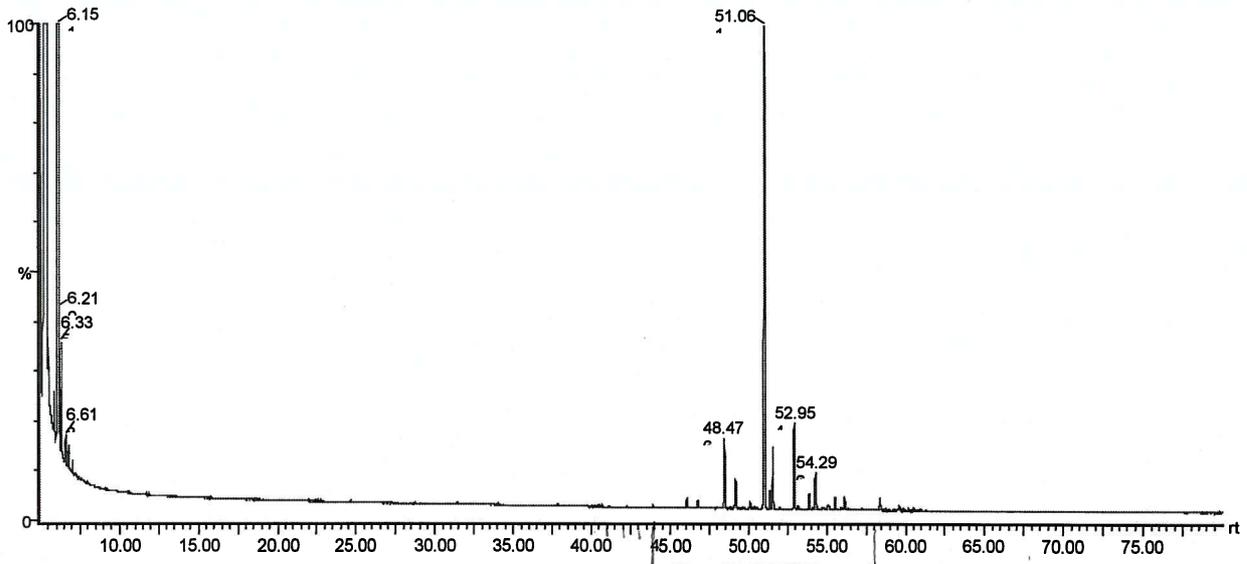


PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.933	1271			0.0715	
2	4.158	2723			0.1532	
3	5.842	1434			0.0806	
4	7.192	5461			0.3072	
5	8.092	1224	V		0.0688	
6	8.792	2249			0.1265	
7	9.983	1241	V		0.0698	
8	10.283	1347	V		0.0757	
9	11.783	6154	V		0.3462	
10	14.875	1066	V		0.06	
11	17.575	5986			0.3367	
12	18.433	1147			0.0645	
13	23.958	4869			0.2739	
14	26.1	16183			0.9103	
15	26.867	10419			0.5861	
16	28.192	1775	V		0.0999	
17	28.492	85824	V		4.8277	
18	29.467	4499	V		0.2531	
19	29.633	43249	V		2.4328	
20	29.85	9137	V		0.514	
21	30.492	2941			0.1654	
22	30.642	1007	V		0.0567	
23	31.35	1089021			61.2589	
24	31.85	2648	V		0.149	
25	32.267	22777	V		1.2812	
26	32.483	84275	V		4.7406	
27	32.975	3646	V		0.2051	
28	33.167	1971	V		0.1109	
29	33.392	122898	V		6.9132	
30	33.833	5214			0.2933	
31	34.017	3329	V		0.1872	
32	34.992	23724	V		1.3345	
33	35.15	61055	V		3.4344	
34	35.525	10560	V		0.594	
35	36.108	12073	V		0.6791	
36	36.483	6291	V		0.3539	
37	36.833	3516	V		0.1978	
38	37.158	23236	V		1.3071	
39	37.317	6033	V		0.3394	
40	37.508	1088	V		0.0612	
41	38	23097			1.2992	
42	38.458	3145			0.1769	
43	38.833	3317	V		0.1866	
44	39.292	1489	V		0.0838	
45	39.733	36842			2.0724	
46	40.625	1949			0.1096	
47	41.392	10448			0.5877	
48	43.467	1854			0.1043	
49	45.05	1035			0.0582	
TOTAL		1777734			100	

Sample ID: Copaiba-Öl

neue flüchtige Substanz

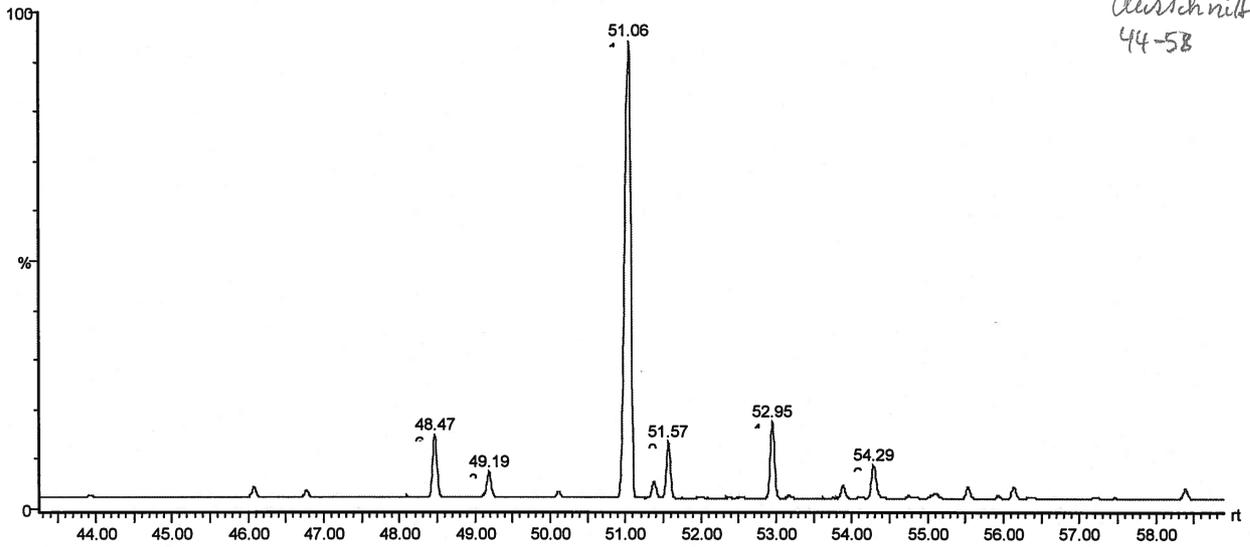
Acquired on 16-Mar-2000



Sample ID: Copaiba-Öl

Acquired on 16-Mar-2000

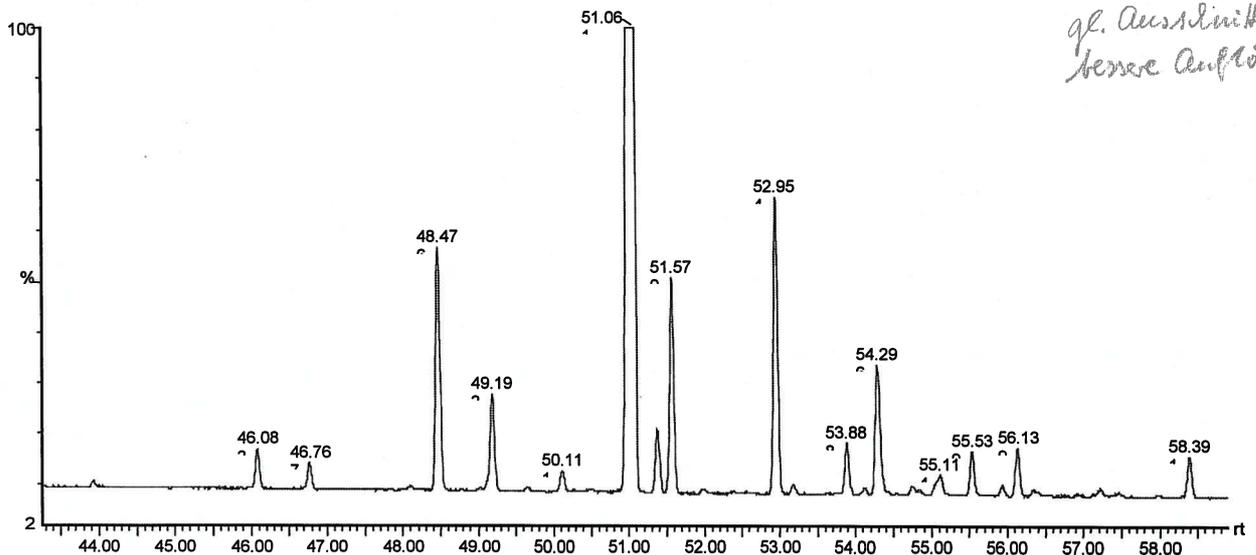
Ausschnitt  
44-58



Sample ID: Copaiba-Öl

Acquired on 16-Mar-2000

gr. Ausschnitt  
bessere Auflösung



with glass helices and a water bath.

**Quantitative GC Analysis.** The amount of each component of the model mixture present in the concentrated extract was determined with a Hewlett Packard gas chromatograph, Model 5831A, using its internal standard method. The column (Mon et al., 1967) was a 500-ft, 0.03-in. i.d. stainless steel open tubular column, coated with Tween 20 (Atlas Chemical Industries, Inc., Wilmington, Del.) with 5% Igepal CO-880 (General Aniline and Film Corp., New York, N.Y.). Column temperature started at 60 °C for 10 min and then was programmed at 1.0 °C/min to 175 °C. Injector and FID temperatures were 140 and 210 °C, respectively.

Analysis of the concentrated extract was done by accurately weighing in about 400 mg of dodecane, the chosen internal standard, and injecting a 0.10- $\mu$ L sample into the gas chromatograph. A standardized sample of model mixture, with added hexane, was used for calibrating the instrument with response factors. All standardized extracts were analyzed in duplicate, and the mean value for percent recovery was calculated for each component.

The standard deviation of individual results of duplicate analyses from their means was  $\pm 0.86\%$  (based on 100% recovery). (This value was calculated from all analyses of the second model mixture and its extracts, all from undiluted model mixture, with results for all components pooled together, although there was more variability within duplicates for ethanol and ethyl acetate than for the higher-boiling components). Accuracy of the mean recoveries was not as good as would be expected from the low standard deviation, due to a number of small errors in handling the materials before the GC analysis.

## RESULTS AND DISCUSSION

The degree of recovery of individual components from the model mixture under various conditions is shown in Tables I and II. Recoveries for various times of SDE with **hexane as extractant** were determined first. Several of the components, including the monofunctional aliphatic esters (ethyl butyrate and heavier), showed better than 90% recovery in 10 min. Distillation would be expected to be slowed by the presence of a hydroxy group, or other substituent or structural feature, leading to an increase in the ratio of solubility-in-water to azeotropic composition. Thus in 10 min, 1-hexanol showed only 77% and carvone only 65% recovery, but linalool surprisingly showed 93%. Most of the components showed recoveries near 100% in 1 h. (This time was used in most of the subsequent runs.) However, only 41% of the hydroxy ester, ethyl 3-hydroxyhexanoate, was found after 1 h and a time of 4 h was required for 90% recovery. No appreciable loss for any of the components was observed from continuing the SDE beyond 1 h to 2 or 4 h, in contrast with the decrease for some compounds reported by Likens and Nickerson (1964).

In all of the runs with hexane, neither ethyl acetate nor ethanol was detected in the concentrated extract. These compounds form azeotropes with hexane, and any which might have remained in the extract flask during SDE was lost when the solvent was removed with the Fenske column.

When pentane was used as solvent (Table II), the recovery of ethyl acetate was 59%. Apparently pentane and ethyl acetate do not form an azeotrope, or if they do, the concentration of ethyl acetate in it is quite low. (No azeotropic data for this system was found in the literature; Horsley and co-workers (1952); Horsley and Tamplin (1962).) When diethyl ether was used as solvent, 89% of the ethyl acetate and 58% of the ethanol were recovered.

Table III. Recovery of Components by SDE from the First Model Mixture at Various Degrees of Dilution<sup>a,b</sup> (Recovery as Percent of Initial Amount)

	Time of SDE, h				
	1			3	
	Concn of each component, ppm (w/v)				
	210	21 <sup>c</sup>	2.1 <sup>c</sup>	0.21 <sup>c</sup>	0.21 <sup>c</sup>
Ethyl butyrate	95	98	95	93	93
Ethyl hexanoate	100	104	100	96	95
Ethyl octanoate	101	98	90	89	87
Ethanol	0			~0.01	
1-Hexanol	99	98	91	86	94
Linalool	99	101	97	95	95
Carvone	99	97	90	83	92
Limonene	99	93	80	85	84

<sup>a</sup> At pH 5.0 and atmospheric pressure, with 125 mL of hexane. <sup>b</sup> The analytical data for this table, except the first column of figures, did not show the usual good consistency. <sup>c</sup> The initial concentration of ethanol in the aqueous medium in the large still pot was about 1500 ppm (w/v).

The relatively low recovery for ethanol was due to the only slightly favorable liquid-liquid partition coefficient.

A "concentrated extract" with about the same solvent content (approximately 65%) as the extracts discussed above can be obtained without concentrating after the SDE run, by using only 10 mL of solvent initially in the solvent flask instead of the usual 125 mL. (Likens and Nickerson (1964) used only 5 mL of solvent and added more during the run to compensate for evaporation loss.) When this procedure was used (Table II), several of the components showed practically as good recovery as they did with the larger amount of solvent. However, ethyl butyrate, ethyl 3-hydroxyhexanoate, and 1-hexanol were lower. These three components probably have less favorable liquid-liquid partition coefficients than the other components (except ethyl acetate and ethanol) and therefore suffered from the necessarily slower solvent distillation rate. However, ethyl acetate showed up, at 19%, since it was not subjected to hexane removal with the Fenske column.

**Effect of Initial Degree of Dilution.** In the experiments discussed so far, the initial concentration of each component in the aqueous mixture was in the order of 200 ppm, which is within the range of concentration of principal constituents likely to occur when essential oils from leaves or other plant materials are isolated by SDE. In many cases, though, the constituents of interest are present at much lower concentrations. Recoveries of the components of the first model mixture at dilutions 10-, 100-, and 1000-fold greater than usual are shown in Table III. There appeared to be a gradual falling off of recovery, so that when the initial concentrations were 0.21 ppm (w/v), recoveries were in the range of 83 to 96%. However, the quantitative GC method as used by us was less consistent with these extracts than it was with the extracts obtained when initial component concentration was near 200 ppm. Thus, all we can conclude is that there was no great lowering of percent recovery when initial concentration was lowered, and perhaps for most of the components there was no lowering at all.

Theoretically, the time required for quantitative recovery of a given compound which is only slightly soluble in water and does not associate or react chemically should be the same regardless of concentration, within the very dilute range. This prediction is developed as follows. As pointed out by Buttery et al. (1969), the air-water partition coefficient of a volatile solute is the same at any concentration in the dilute range where Henry's law applies

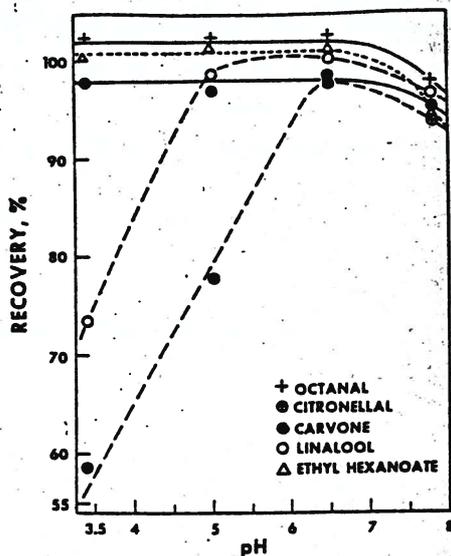


Figure 2. Effect of pH on recovery of some of the components by SDE.

They determined air-water coefficients at 25 °C experimentally and found no appreciable change over a 1000-fold increase in concentration up to saturation (5000 ppm for hexanal and 4000 ppm for 2-heptanone). If we assume that other slightly soluble compounds behave similarly, not only at 25 °C but also at 100 °C, and that the vapor and boiling liquid in the still pot are as close to equilibrium at one concentration as another, then the percent rate of distillation should be the same. If we further assume that partitioning of the solute between hexane and water in the SDE head approaches equilibrium as closely at one concentration as another, then the time required for quantitative recovery of the solute should be the same.

This last assumption may not be as reliable as the others except for even more dilute solutions which would give homogenous condensates in the absence of extracting solvent. For example, a solute present near or above saturation in the aqueous mixture in the still pot (as was limonene at 210 ppm) would normally appear partly as an "oil" phase in the condensate. When it is subsequently (perhaps only very slightly later) contacted by the solvent, dissolving of the "oil" would be expected to be faster than extraction of the solute from the aqueous phase. If this same solute is initially present at greater dilution, there would be no "oil" phase and extraction would all be at the lower rate. In the present SDE head, which provides for mixing of the vapors before condensation, this effect should be minimized.

**Chemical Stability of Components.** For all of the SDE runs discussed above, the pH of the aqueous mixture was 5.0. The only component for which there was definite evidence of instability at this pH was citronellal. Recovery data for runs with the pH at other levels is shown in Table II and Figure 2. At pH 3.4, both linalool and citronellal showed instability, but there was no evidence of ester hydrolysis. All of the compounds present showed good stability when steam distilled at pH 6.5, citronellal showing 98% recovery, but most of the components were less stable at pH 7.8. Likens and Nickerson (1964) showed an optimum pH range of 5.8 to 6.6 for a number of compounds, including methyl esters of aliphatic acids, with lower recoveries below, as well as above, this range.

The advantage of better chemical stability given by operating the SDE at reduced pressure was demonstrated in a run at 100 mm of Hg (vapor temperature, 52 °C), with the pH at 5.0 (Table II). The citronellal recovery was 95%,

apparently not quite as good as by raising the pH to 6.5. However, the recovery of carvone dropped to 92%, and only 6% of the ethyl 3-hydroxyhexanoate was found. It would appear that the volatility of this hydroxy ester in aqueous solution changes with temperature at a considerably greater rate than the corresponding rate for the other solutes present.

## CONCLUSIONS

It can be seen from the results presented that no single set of operating conditions is the best for all applications, although it may be predicted that nearly quantitative recovery of all components of the particular model mixtures of this study could be achieved by an SDE run at pH 6.5, at atmospheric pressure, with 125 mL of diethyl ether, for 8 h. Frequently it is desired to exclude ethanol from the extract. In this case, and when other very water-soluble compounds are of no interest, hexane may be the most convenient solvent. For investigating the volatiles from uncooked food or other plant material of unknown composition, one could make two SDE runs: first, at reduced pressure, to avoid losing possible labile constituents and to prevent development of additional compounds from cooking the carbohydrates, proteins, etc.; and second, at atmospheric pressure, for an extended time, to recover possible constituents which show steam distillation behavior similar to that of the hydroxy ester of this study. After the general nature of volatilities and stabilities of the constituents is found, a single and likely shorter SDE procedure might be chosen to get additional extract, if needed, for further study.

The new SDE apparatus has already been used for the isolation of volatiles from various agricultural products in current studies by the authors and other researchers at this laboratory. Performance has been very satisfactory. Results of these studies will appear in forthcoming publications.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Ron G. Buttery and Louisa C. Ling of this laboratory for helpful discussions.

## LITERATURE CITED

- Buttery, R. G., Black, D. R., Guadagni, D. G., Ling, L. C., Connolly, G., Teranishi, R., *J. Agric. Food Chem.* 22, 773 (1974).  
 Buttery, R. G., Ling, L. C., Guadagni, D. G., *J. Agric. Food Chem.* 17, 385 (1969).  
 Buttery, R. G., Seifert, R. M., Guadagni, D. G., Black, D. R., Ling, L. C., *J. Agric. Food Chem.* 16, 1009 (1968).  
 Flath, R. A., Forrey, R. R., Guadagni, D. G., *J. Agric. Food Chem.* 21, 948 (1973).  
 Horsley, L. and co-workers, *Adv. Chem. Ser.* 6 (1952).  
 Horsley, L. H., Tamplin, W. S., *Adv. Chem. Ser.* 35 (1962).  
 Likens, S. T., Nickerson, G. B., *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.*, 5 (1964).  
 Maarse, H., Kepner, R. E., *J. Agric. Food Chem.* 18, 1095 (1970).  
 MacLeod, A. J., Cave, S. J., *J. Sci. Food Agric.* 26, 351 (1975).  
 Mon, T. R., Forrey, R. R., Teranishi, R., *J. Gas Chromatog.* 5, 497 (1967).  
 Schultz, T. H., Black, D. R., Mon, T. R., Connolly, G. E., *J. Agric. Food Chem.* 24, 862 (1976).  
 Williams, A. A., *Chem. Ind. (London)*, 1510 (1969).

Received for review December 27, 1976. Accepted February 22, 1977. Reference to a company and/or product named by the Department is only for purposes of information and does not imply approval or recommendation of the product to the exclusion of others which may also be suitable. This paper was presented by Thomas H. Schultz in the Symposium on Methods for Isolation of Trace Volatile Constituents, Agricultural and Food Chemistry Division, 172nd National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, California, Aug. 1976, AGFD Abstract No. 131.

Stefan Zumbühl am 13.4.2007  
Liebe Sibylle

Ich hatte Dir ja bereits mitgeteilt, dass der ET(30) nicht zu bestimmen war, weil das Material zu apolar ist. (Nur wenige Lösemittel lassen sich damit nicht messen, unter anderem die aliphatischen und alycyklischen, gesättigten Kohlenwasserstoffe). Das heißt, der Wert liegt unterhalb ist  $ET(30) < 32$ .

Jetzt bin ich aber gerade dabei, mit einem anderen sovatochromen System die Löttelparameter zu bestimmen. Dabei handelt es sich um ein LSER-System (Linear Solvation Energy Relationship) nach Catalan.

Das heisst, dass die polaren Wechselwirkungen (Van der Waalsche Wechselwirkungen und die Wechselwirkungen von permanenten Dipolen), H-Donnor und H-Akzeptorwechselwirkungen (aktive und passive Wasserstoffbrücken separat gemessen werden. Die Werte werden als Relativwerte der Lösemittel zueinander bestimmt und angegeben. Ich habe nun Deine Sachen mit diesem System die SSP-Werte ermittelt. Dies ist der Wert für polare Wechselwirkungen.

Dieser Wert wurde aber auch schon als allgemeiner Polaritätswert vorgeschlagen und lässt sich recht gut mit dem ET(30)-Wert korrelieren. Zumindest sollte Dir dieser Wert eine Einordnung im Vergleich mit anderen Lösemitteln erlauben.

Beide Copaivaöle haben sehr niedere Werte, im Bereich der reinen Kohlenwasserstoffe wie die Benzine.

Dies dürfte nicht zuletzt mit der molekularen Struktur der Terpene zusammenhängen.

Im Vergleich zu anderen Lösemitteln besitzen diese eine verhältnismäßig grosse Masse und sind äusserst starre Moleküle, was die intermolekulare Wechselwirkungsfähigkeit stark einschränkt. Daher sind die Werte klein, obwohl prinzipiell auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Donor/Akzeptor - Wechselwirkung möglich sein mögen.

In diesem Sinne sind dies in einem Malschichtgefüge weniger Lösemittel sondern entsprechen eher dem Funktionsprinzip der Weichmachungsmittel.?

Hier sind die gemessenen SSP-Werte:

SDE-Extrakt: 0.527  
DAB-Extrakt: 0,552

Zum Vergleich sende ich Dir eine Tabelle mit verschiedenen Parameterwerten, damit Du die Wirkung in Bezug zu anderen Lösemitteln bringen kannst.?

Ich werde die Proben noch diese Woche zurück senden.  
Liebe Grüße, DIV> Stefan

Return-Path: <conserv@dedalus.lcc.ufmg.br>  
Date: Mon, 10 Apr 2000 13:11:52 -0300  
From: Luiz A C Souza <conserv@dedalus.lcc.ufmg.br>  
Organization: UFMG  
X-Accept-Language: en,pt-BR,fr,es  
To: Hans Portsteffen <b1016@dvz.fh-koeln.de>  
Subject: Re: COPAIVA

Dear Sibylle,

thanks for your msg. I am now in Rome, to be back in Brazil next week. Last week I went to Rio, where a group of very good professionals at the University has a great experience with copaiva and related materials. May be we could also do a analysis there as well, to compare with your results. Can you mail the results to me? Thanks.

Best regards,

Luiz

Hans Portsteffen wrote:

> Dear Dr.Souza,  
>  
> once more about copaiva. Your balsam contains about 25% oil, was analysed  
> by GC-MS and actually is distilled. As soon as I will have results you  
> will here from me again.  
>  
> May I kindly repeat my wish for more information about the region and  
> botanical attribution - I remember that Patria composed some information  
> moths ago. Sadly this info never arrived.  
>  
> Thanks a lot,  
> best regards, Sibylle Schmitt

--

Prof. Luiz A. C. Souza  
CECOR - Centro de Conservação e Restauração de Bens Culturais  
Móveis  
Escola de Belas Artes - Universidade Federal de Minas Gerais  
31270-901 - Belo Horizonte - MG - Brasil

tel./fax 55 (31) 4995375  
email: [conserv@dedalus.lcc.ufmg.br](mailto:conserv@dedalus.lcc.ufmg.br)  
<http://coremans.eba.ufmg.br>

MH

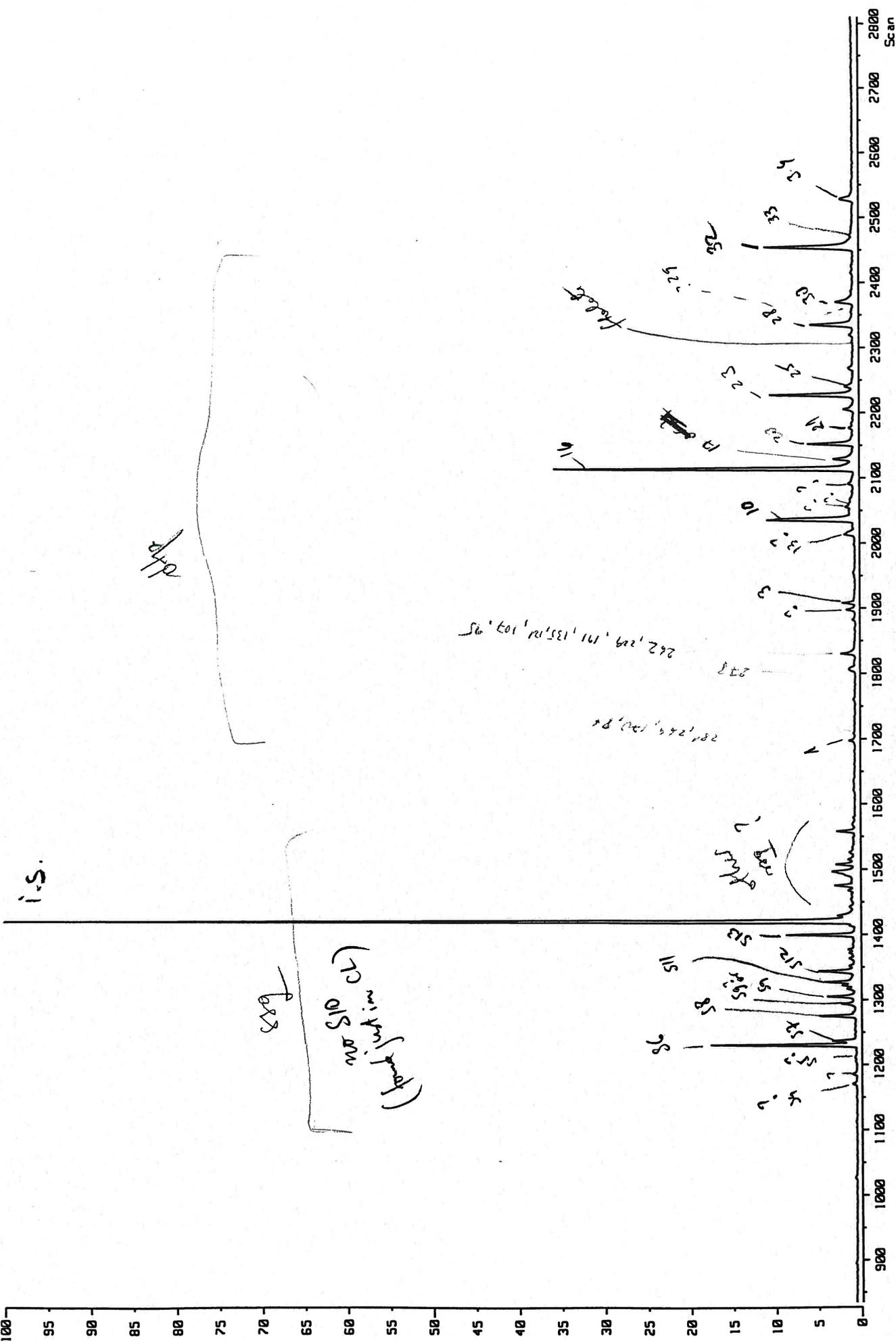
[ TIC ]  
 Date : 14-Jan-2000 46  
 Sample: SSK copaliva oil 33 Dr. Souza Jan 2000  
 Note : 50(2)-8-250-3-320(15)  
 Inlet : GC  
 Ion Species : Normal Ion (MF-Linear)  
 TIC Range : m/z 40 to 700  
 31518984

i.s.

dfp

683

not S10 CL  
 (handwritten in im)



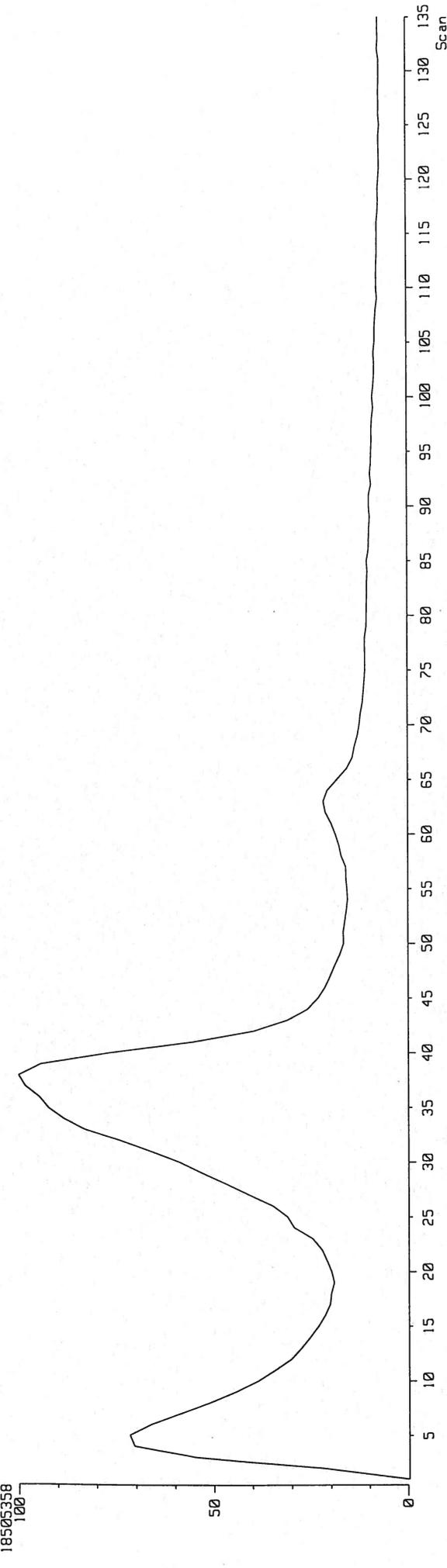
[ TIC ]

Date : 25-Feb-2000  
Sample : SSK Copaiva oil 33 Dr. Souza Jan 2000  
Note : 16 eV, 0.5A/min, res1000  
Inlet : Direct  
Ion Species : Normal Ion [MF-Linear]  
TIC Range : m/z 21 to 1000

DTMS

Ion Mode : EI+

Output RT Range : 0.00 to 1.99 min



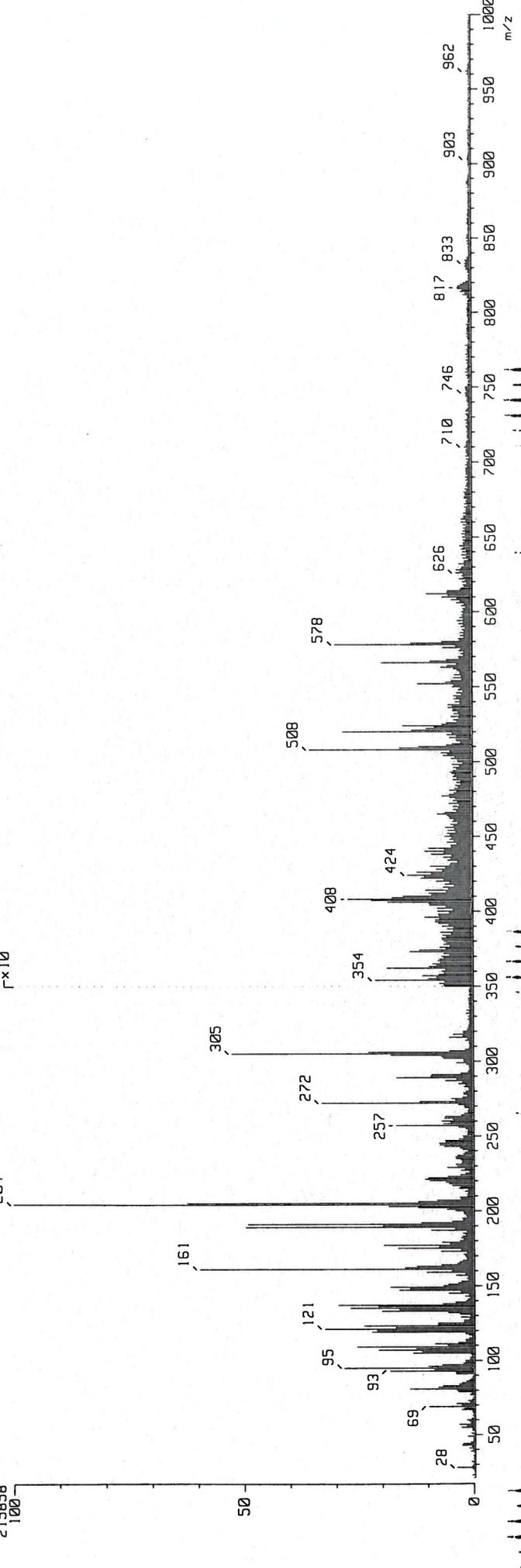
[ Mass Spectrum ]

RT : 1.00 min  
Ion Mode : EI+

Scan# : (1,135)  
Int. : 20.59

215858

x10



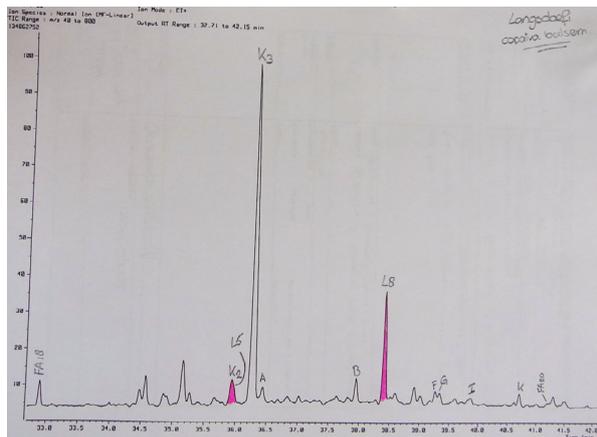
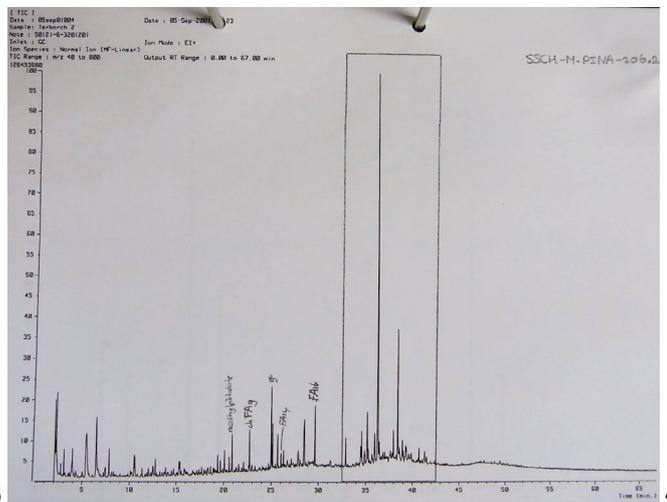
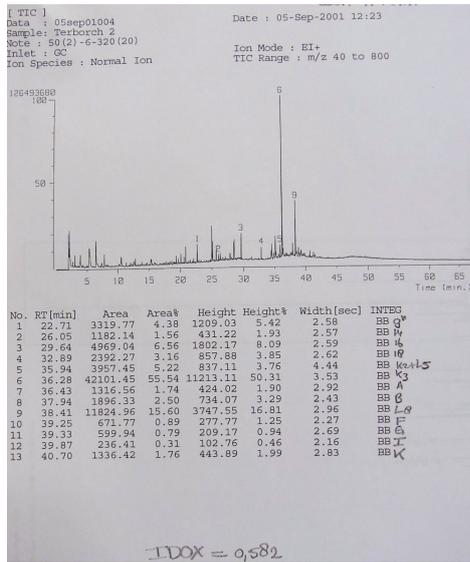
7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

AP BORCH 206, Probe 206.2

List of compounds found in the Py-(TMAH)-GC/MS TIC *05-Sep-2001*

Compound	MW	Label	RT (min)
<b>Pine resin diterpenoids</b>			
dehydroabietic acid (DHA), as methyl ester	314	A	36.43
7-oxo-dehydroabietic acid (7-oxo-DHA), as methyl ester enol	342	B	37.34
15-OH-7-oxo-DHA, as methyl ester	344	C	
15-OH-DHA, as methyl ester	330	D	
15-OH-DHA, as dimethyl ester	344	E	
7-oxo-8.11.13.15-abietatetraenoic acid, as methyl ester enol	340	F	39.25
5-methyl-7-oxo-DHA <sup>8</sup> , as methyl ester	356	G	39.33
7-oxo-DHA <sup>9</sup> , as methyl ester	328	H	
15-methoxy-7-oxo-DHA <sup>8</sup> , as methyl ester enol	372	I	
15-OH-7-oxo-DHA <sup>8</sup> , as methyl ester enol	358	J	
5-methyl-7-oxo-8.11.13.15-abietatetraenoic acid <sup>10</sup> , as methyl ester enol	354	K	40.70
7-oxo-8.11.13.15-abietatetraenoic acid <sup>11</sup> , as methyl ester	326	L	
15-OH-7-oxo-DHA, as trimethyl ester	372/371?	M	
methylation product of 15-OH-DHA, as methyl ester	386	N	
di-OH-DHA, as trimethyl ester	359	O	
<b>Copaiba balsam diterpenoids<sup>12</sup></b>			
kaur-16-en-19-oiic acid, as methyl ester	312	a	35.94 (LS)
16 β-kauran-19-oiic acid, as methyl ester	318	b	36.29
pinifolic acid, as dimethyl ester	364	c	38.41
<b>Fatty acids</b>			
butenoic acid (C4:1), as methyl ester	100	4'	
pentanoic acid (C5), as methyl ester	116	5	
hexanoic acid (C6), as methyl ester	130	6	
heptanoic acid (C7), as methyl ester	144	7	
octanoic acid (C8), as methyl ester	158	8	
nonanoic acid (C9), as methyl ester	172	9	
capric acid (C10), as methyl ester	186	10	
undecanoic acid (C11), as methyl ester	200	11	
lauric acid (C12), as methyl ester	214	12	
tridecanoic acid (C13), as methyl ester	228	13	
myristic acid (C14), as methyl ester	242	14	26.05
pentadecanoic acid (C15), as methyl ester	256	15	
palmitic acid (C16), as methyl ester	270	16	29.64
margaric acid (C17), as methyl ester	284	17	
oleic/elaïdic (C18: 1) acid, as methyl ester	296	18'	
stearic acid (C18), as methyl ester	298	18	32.89
nonadecanoic acid (C19), as methyl ester	312	19	
arachidic acid (C20), as methyl ester	326	20	

Compound	MW	Label	RT (min)
heneicosanoic acid (C21), as methyl ester	340	21	
behenic acid (C22), as methyl ester	354	22	
tricosanoic acid (C23), as methyl ester	368	23	
lignoceric acid (C24), as methyl ester	382	24	
pentacosanoic acid (C25), as methyl ester	396	25	
hexacosanoic acid (C26), as methyl ester	410	26	
heptacosanoic acid (C27), as methyl ester	424	27	
octacosanoic acid (C28), as methyl ester	438	28	
nonacosanoic acid (C29), as methyl ester	452	29	
triacontanoic acid (C30), as methyl ester	466	30	
<b>Diacids</b>			
C7 diacid, as dimethyl ester	188	7*	
C8 diacid, as dimethyl ester	202	8*	
α-methyl C8 diacid, as dimethyl ester		8 <sup>a</sup>	
C9 diacid, as dimethyl ester	216	9*	22.7
α-methyl C9 diacid, as dimethyl ester		9 <sup>a</sup>	
2-dimethyl C9 diacid, as dimethyl ester		2Me9 <sup>a</sup>	
C10 diacid, as dimethyl ester	230	10*	
<b>Hydroxy acids</b>			
α hydroxy-C8 diacid, as dimethyl ester		8 <sup>OH</sup>	
α hydroxy-C9 diacid, as dimethyl ester		9 <sup>OH</sup>	
α hydroxy-C10 diacid, as dimethyl ester		10 <sup>OH</sup>	
<b>Alkanes/alkenes</b>			
Alkanes C <sub>i</sub> , i = 7-C32		i: 0	
Alkenes C <sub>j</sub> , j = 7-17		j: 1	
<b>Other compounds</b>			
di- octyl phthalate	446	*	
di- butyl phthalate?		**	
TMAH products		#	
triterpenoid compounds		TTP	
unidentified compounds		?	



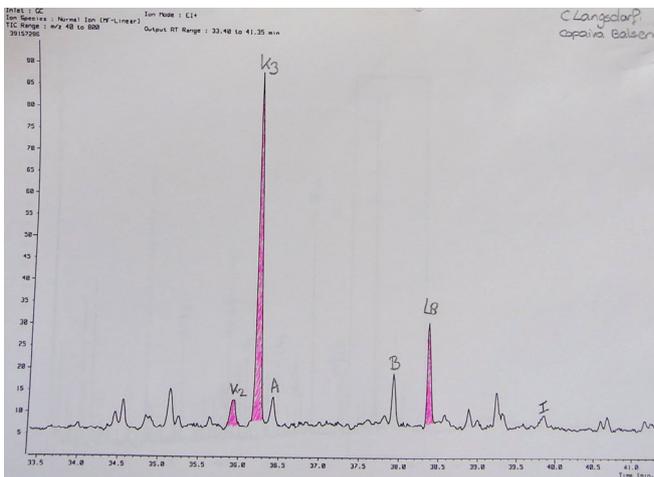
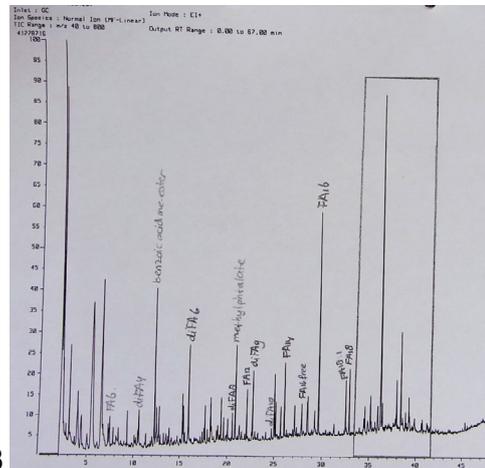
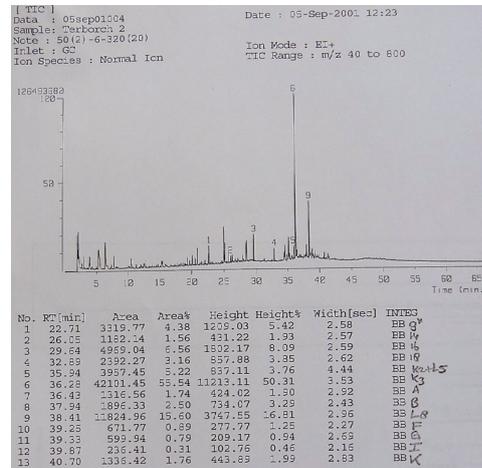
- 1,2 Formblätter
- 3 Flächenwerte
- 4 Volldiagramm
- 5 Ausschläge für Copaiva-Marker
- IDOX 0,582

7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

AP BORCH 206, Probe 206.3

Compound	MW	Label	RT (min)
<b>Pine resin diterpenoids</b>			
dehydroabietic acid (DHA), as methyl ester	314	A	36.43
7-oxo-dehydroabietic acid (7-oxo-DHA) <sup>1</sup> , as methyl ester enol	342	B	37.93
15-OH-7-oxo-DHA, as methyl ester	344	C	
15-OH-DHA, as methyl ester	330	D	
15-OH-DHA, as dimethyl ester	344	E	
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid, as methyl ester enol	340	F	
5-methyl-7-oxo-DHA <sup>11</sup> , as methyl ester	356	G	
7-oxo-DHA <sup>11</sup> , as methyl ester	328	H	
15-methoxy-7-oxo-DHA <sup>11</sup> , as methyl ester enol	372	I	39.89
15-OH-7-oxo-DHA <sup>1</sup> , as methyl ester enol	358	J	
5-methyl-7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>11</sup> , as methyl ester enol	354	K	
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>11</sup> , as methyl ester	326	L	
15-OH-7-oxo-DHA, as trimethyl ester	372/371?	M	
methylation product of 15-OH-DHA, as methyl ester	386	N	
di-OH-DHA, as trimethyl ester	359	O	
<b>Copaiba balsam diterpenoids<sup>111</sup></b>			
kaur-16-en-19-oic acid, as methyl ester	312	a K <sub>2</sub>	35.93
16 β-kauran-19-oic acid, as methyl ester	318	b K <sub>3</sub>	36.24
pinifolic acid, as dimethyl ester	364	c L <sub>8</sub>	38.39
<b>Fatty acids</b>			
butenoic acid (C4:1), as methyl ester	100	4'	
pentanoic acid (C5), as methyl ester	116	5	
hexanoic acid (C6), as methyl ester	130	6	
heptanoic acid (C7), as methyl ester	144	7	
octanoic acid (C8), as methyl ester	158	8	
nonanoic acid (C9), as methyl ester	172	9	
capric acid (C10), as methyl ester	186	10	
undecanoic acid (C11), as methyl ester	200	11	
lauric acid (C12), as methyl ester	214	12	22.00
tridecanoic acid (C13), as methyl ester	228	13	
myristic acid (C14), as methyl ester	242	14	
pentadecanoic acid (C15), as methyl ester	256	15	
palmitic acid (C16), as methyl ester	270	16	29.63
margaric acid (C17), as methyl ester	284	17	
oleic/elaidic (C18: 1) acid, as methyl ester	296	18'	
stearic acid (C18), as methyl ester	298	18	
nonadecanoic acid (C19), as methyl ester	312	19	
arachidic acid (C20), as methyl ester	326	20	

Compound	MW	Label	RT (min)
<b>Compound</b>			
heneicosanoic acid (C21), as methyl ester	340	21	
behenic acid (C22), as methyl ester	354	22	
tricosanoic acid (C23), as methyl ester	368	23	
lignoceric acid (C24), as methyl ester	382	24	
pentacosanoic acid (C25), as methyl ester	396	25	
hexacosanoic acid (C26), as methyl ester	410	26	
heptacosanoic acid (C27), as methyl ester	424	27	
octacosanoic acid (C28), as methyl ester	438	28	
nonacosanoic acid (C29), as methyl ester	452	29	
triacontanoic acid (C30), as methyl ester	466	30	
<b>Diacids</b>			
C7 diacid, as dimethyl ester	188	7*	
C8 diacid, as dimethyl ester	202	8 <sup>α</sup>	
α-methyl C8 diacid, as dimethyl ester		8 <sup>α</sup>	
C9 diacid, as dimethyl ester	216	9*	22.71
α-methyl C9 diacid, as dimethyl ester		9 <sup>α</sup>	
2-dimethyl C9 diacid, as dimethyl ester		2Me9*	
C10 diacid, as dimethyl ester	230	10*	
<b>Hydroxy acids</b>			
α hydroxy-C8 diacid, as dimethyl ester		8 <sup>OH</sup>	
α hydroxy-C9 diacid, as dimethyl ester		9 <sup>OH</sup>	
α hydroxy-C10 diacid, as dimethyl ester		10 <sup>OH</sup>	
<b>Alkanes/alkenes</b>			
Alkanes C <sub>i</sub> , i= 7-C32		i: 0	
Alkenes C <sub>j</sub> , j= 7-17		j: 1	
<b>Other compounds</b>			
di- octyl phthalate	446	*	
di- butyl phthalate?		**	
TMAH products		#	
triterpenoid compounds		TTP	
unidentified compounds		?	



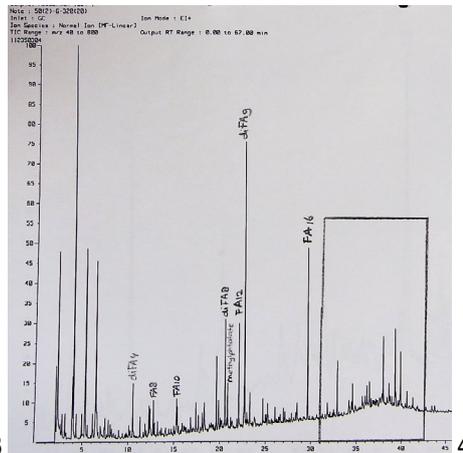
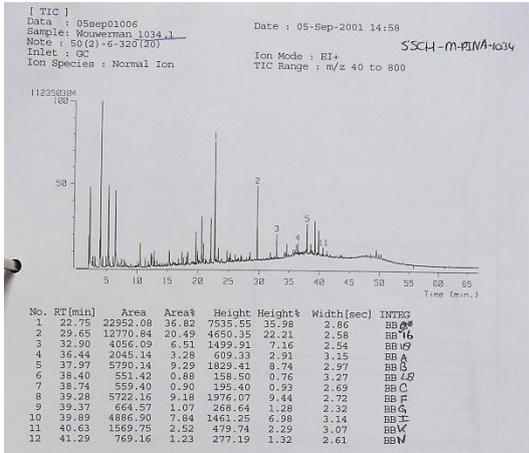
- 1,2 Formblätter
- 3 Flächenwerte
- 4 Volldiagramm
- 5 Ausschläge für Copaiva-Marker
- IDOX 0,596

7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

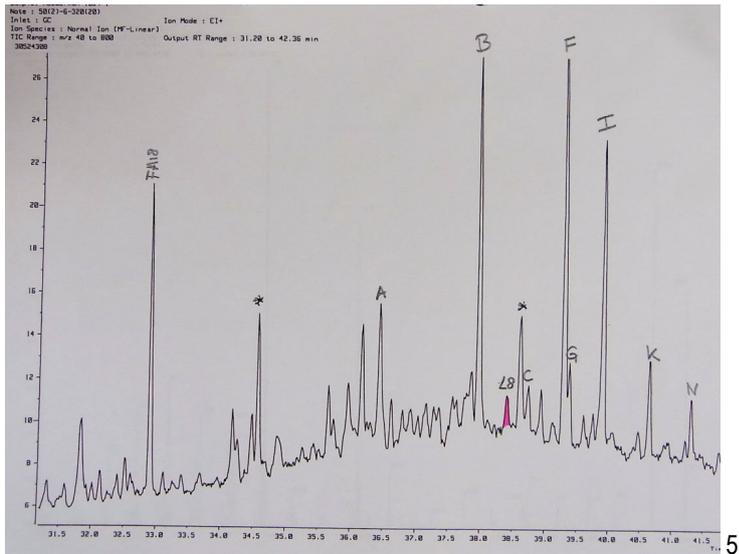
AP WOUWERMAN 1034, Probe 1034.1

Compound	MW	Label	RT (min)
<b>Pine resin diterpenoids</b>			
dehydroabietic acid (DHA), as methyl ester	314	A	36.44
7-oxo-dehydroabietic acid (7-oxo-DHA), as methyl ester enol	342	B	37.97
15-OH-7-oxo-DHA, as methyl ester	344	C	38.34
15-OH-DHA, as methyl ester	330	D	
15-OH-DHA, as dimethyl ester	344	E	
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid, as methyl ester enol	340	F	39.28
5-methyl-7-oxo-DHA <sup>III</sup> , as methyl ester	356	G	39.37
7-oxo-DHA <sup>III</sup> , as methyl ester	328	H	
15-methoxy-7-oxo-DHA <sup>III</sup> , as methyl ester enol	372	I	39.89
15-OH-7-oxo-DHA <sup>III</sup> , as methyl ester enol	358	J	
5-methyl-7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>III</sup> , as methyl ester enol	354	K	40.63
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>III</sup> , as methyl ester	326	L	
15-OH-7-oxo-DHA, as trimethyl ester	372/371?	M	
methylation product of 15-OH-DHA, as methyl ester	386	N	41.29
di-OH-DHA, as trimethyl ester	359	O	
<b>Copaiba balsam diterpenoids<sup>III</sup></b>			
kaur-16-en-19-oiic acid, as methyl ester	312	a	
16 β-kauran-19-oiic acid, as methyl ester	318	b	
pinifolic acid, as dimethyl ester	364	c / 8	38.40
<b>Fatty acids</b>			
butenoic acid (C4:1), as methyl ester	100	4'	
pentanoic acid (C5), as methyl ester	116	5	
hexanoic acid (C6), as methyl ester	130	6	
heptanoic acid (C7), as methyl ester	144	7	
octanoic acid (C8), as methyl ester	158	8	
nonanoic acid (C9), as methyl ester	172	9	
capric acid (C10), as methyl ester	186	10	
undecanoic acid (C11), as methyl ester	200	11	
lauric acid (C12), as methyl ester	214	12	
tridecanoic acid (C13), as methyl ester	228	13	
myristic acid (C14), as methyl ester	242	14	
pentadecanoic acid (C15), as methyl ester	256	15	
palmitic acid (C16), as methyl ester	270	16	29.65
margaric acid (C17), as methyl ester	284	17	
oleic /elaidic (C18: 1) acid, as methyl ester	296	18'	
stearic acid (C18), as methyl ester	298	18	32.90
nonadecanoic acid (C19), as methyl ester	312	19	
arachidic acid (C20), as methyl ester	326	20	

Compound	MW	Label	RT (min)
<b>Compound</b>			
heneicosanoic acid (C21), as methyl ester	340	21	
behenic acid (C22), as methyl ester	354	22	
tricosanoic acid (C23), as methyl ester	368	23	
lignoceric acid (C24), as methyl ester	382	24	
pentacosanoic acid (C25), as methyl ester	396	25	
hexacosanoic acid (C26), as methyl ester	410	26	
heptacosanoic acid (C27), as methyl ester	424	27	
octacosanoic acid (C28), as methyl ester	438	28	
nonacosanoic acid (C29), as methyl ester	452	29	
triacontanoic acid (C30), as methyl ester	466	30	
<b>Diacids</b>			
C7 diacid, as dimethyl ester	188	7*	
C8 diacid, as dimethyl ester	202	8*	
α-methyl C8 diacid, as dimethyl ester		8 <sup>a</sup>	
C9 diacid, as dimethyl ester	216	9*	22.75
α-methyl C9 diacid, as dimethyl ester		9 <sup>a</sup>	
2-dimethyl C9 diacid, as dimethyl ester		2Me9*	
C10 diacid, as dimethyl ester	230	10*	
<b>Hydroxy acids</b>			
α hydroxy-C8 diacid, as dimethyl ester		8 <sup>OH</sup>	
α hydroxy-C9 diacid, as dimethyl ester		9 <sup>OH</sup>	
α hydroxy-C10 diacid, as dimethyl ester		10 <sup>OH</sup>	
<b>Alkanes/alkenes</b>			
Alkanes Ci, i= 7-C32		i: 0	
Alkenes Cj, j= 7-17		j: 1	
<b>Other compounds</b>			
di- octyl phthalate	446	*	
di- butyl phthalate?		**	
TMAH products		#	
triterpenoidic compounds		TTP	
unidentified compounds		?	



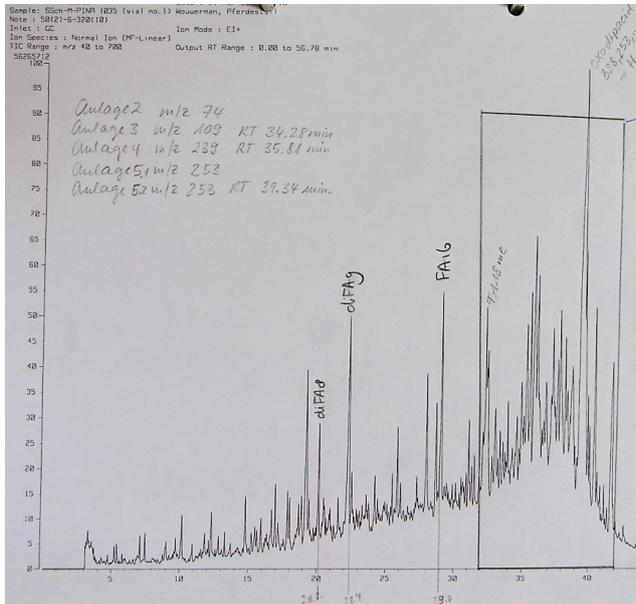
## 7.3.1 Analyseergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000



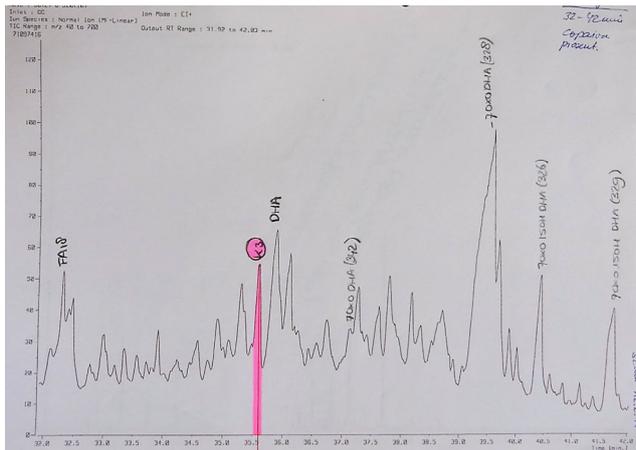
1,2	Formblätter
3	Flächenwerte
4	Volldiagramm
5	Ausschläge
	für Copaiva-Marker
IDOX	0,739

7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

AP WOUWERMAN 1035, Probe 1035.1



4



5

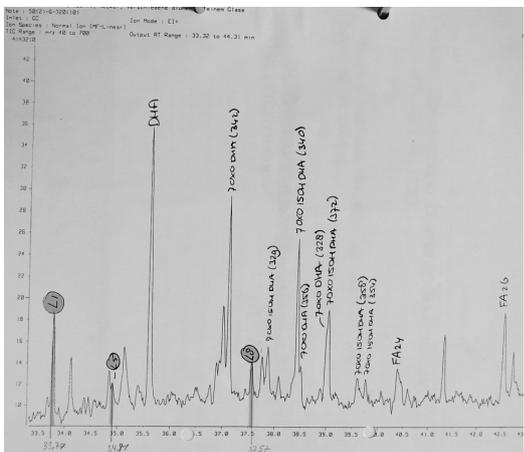
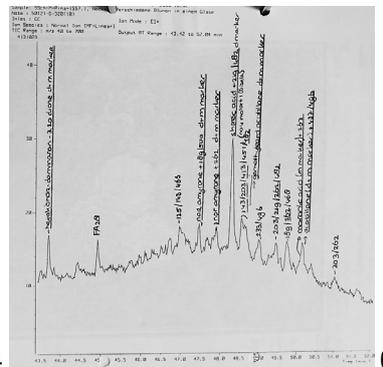
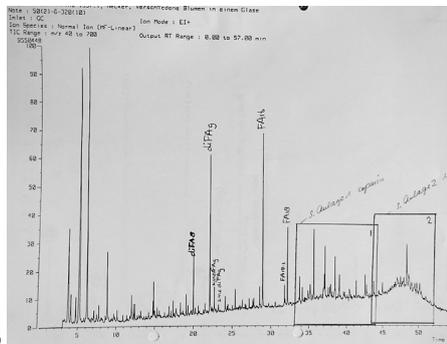
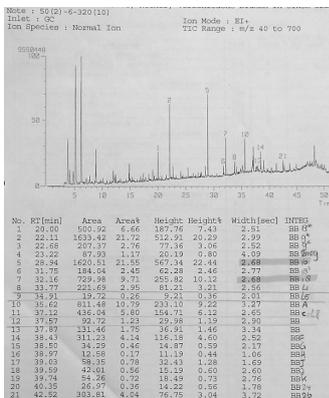
4 Volldiagramm  
 5 Ausschläge für Copaiva-Marker

7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

AP NECKER 1557, Probe 1557.1

Compound	MW	Label	RT (min)
<b>Pine resin diterpenoids</b>			
dehydroabietic acid (DHA), as methyl ester	314	A	35.18
7-oxo-dehydroabietic acid (7-oxo-DHA) <sup>1</sup> , as methyl ester enol	342	B	
15-OH-7-oxo-DHA, as methyl ester	344	C	
15-OH-DHA, as methyl ester	330	D	
15-OH-DHA, as dimethyl ester	344	E	
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid, as methyl ester enol	340	F	39.43
5-methyl-7-oxo-DHA <sup>11</sup> , as methyl ester	356	G	39.50
7-oxo-DHA <sup>11</sup> , as methyl ester	328	H	39.00
15-methoxy-7-oxo-DHA <sup>11</sup> , as methyl ester enol	372	I	39.03
15-OH-7-oxo-DHA <sup>11</sup> , as methyl ester enol	358	J	39.39
5-methyl-7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>11</sup> , as methyl ester enol	354	K	39.74
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>11</sup> , as methyl ester	326	L	
15-OH-7-oxo-DHA, as trimethyl ester	372	M	
methylation product of 15-OH-DHA, as methyl ester	386	N	
di-OH-DHA, as trimethyl ester	359	O	
<b>Copaiba balsam diterpenoids<sup>1111</sup></b>			
kaur-16-en-19-oic acid, as methyl ester	312	K2(a)	
16 β-kauran-19-oic acid, as methyl ester	318	K3(b)	
pinifolic acid, as dimethyl ester	364	L8(c)	32.12
			L1(b) 23.22
			L5(c) 34.91
<b>Fatty acids</b>			
butenoic acid (C4:1), as methyl ester	100	4'	
pentanoic acid (C5), as methyl ester	116	5	
hexanoic acid (C6), as methyl ester	130	6	
heptanoic acid (C7), as methyl ester	144	7	
octanoic acid (C8), as methyl ester	158	8	
nonanoic acid (C9), as methyl ester	172	9	
capric acid (C10), as methyl ester	186	10	
undecanoic acid (C11), as methyl ester	200	11	
lauric acid (C12), as methyl ester	214	12	
tridecanoic acid (C13), as methyl ester	228	13	
myristic acid (C14), as methyl ester	242	14	
pentadecanoic acid (C15), as methyl ester	256	15	
palmitic acid (C16), as methyl ester	270	16	28.94
margaric acid (C17), as methyl ester	284	17	
oleic/elaidic (C18: 1) acid, as methyl ester	296	18'	31.75
stearic acid (C18), as methyl ester	298	18	32.16
nonadecanoic acid (C19), as methyl ester	312	19	
arachidic acid (C20), as methyl ester	326	20	

Compound	MW	Label
<b>heneicosanoic acid (C21), as methyl ester</b>		
340	21	
<b>behenic acid (C22), as methyl ester</b>		
354	22	
<b>tricosanoic acid (C23), as methyl ester</b>		
368	23	
<b>lignoceric acid (C24), as methyl ester</b>		
382	24	40.35
<b>pentacosanoic acid (C25), as methyl ester</b>		
396	25	
<b>hexacosanoic acid (C26), as methyl ester</b>		
410	26	42.52
<b>heptacosanoic acid (C27), as methyl ester</b>		
424	27	
<b>octacosanoic acid (C28), as methyl ester</b>		
438	28	
<b>nonacosanoic acid (C29), as methyl ester</b>		
452	29	
<b>triacontanoic acid (C30), as methyl ester</b>		
466	30	
<b>Diacids</b>		
<b>C7 diacid, as dimethyl ester</b>		
188	7*	
<b>C8 diacid, as dimethyl ester</b>		
202	8*	20.00
<b>α-methyl C8 diacid, as dimethyl ester</b>		
	8*	
<b>C9 diacid, as dimethyl ester</b>		
216	9*	22.11
<b>α-methyl C9 diacid, as dimethyl ester</b>		
	9*	22.68
<b>2-dimethyl C9 diacid, as dimethyl ester</b>		
	2Me9*	23.22
<b>C10 diacid, as dimethyl ester</b>		
230	10*	
<b>Hydroxy acids</b>		
<b>α-hydroxy-C8 diacid, as dimethyl ester</b>		
	8 <sup>OH</sup>	
<b>α-hydroxy-C9 diacid, as dimethyl ester</b>		
	9 <sup>OH</sup>	
<b>α-hydroxy-C10 diacid, as dimethyl ester</b>		
	10 <sup>OH</sup>	
<b>Alkanes/alkenes</b>		
Alkanes C <sub>i</sub> , i = 7-C32		
	i: 0	
Alkenes C <sub>j</sub> , j = 7-17		
	j: 1	
<b>Other compounds</b>		
di- octyl phthalate		
446	*	
di- butyl phthalate?		
	**	
TMAH products		
	#	
triterpenoid compounds		
	TTP	
unidentified compounds		
	?	

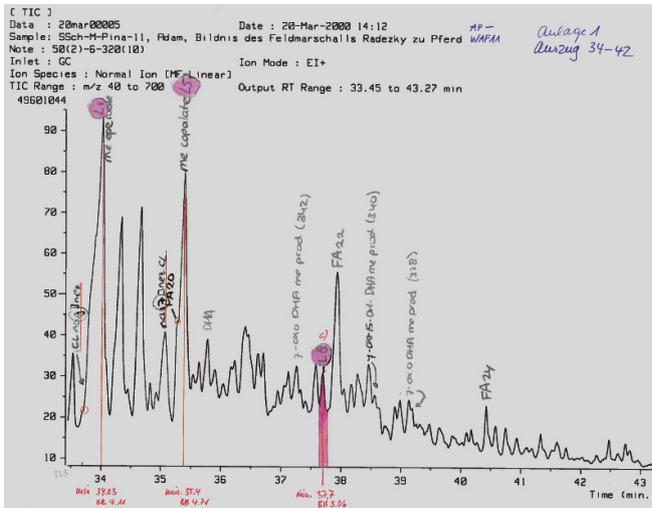
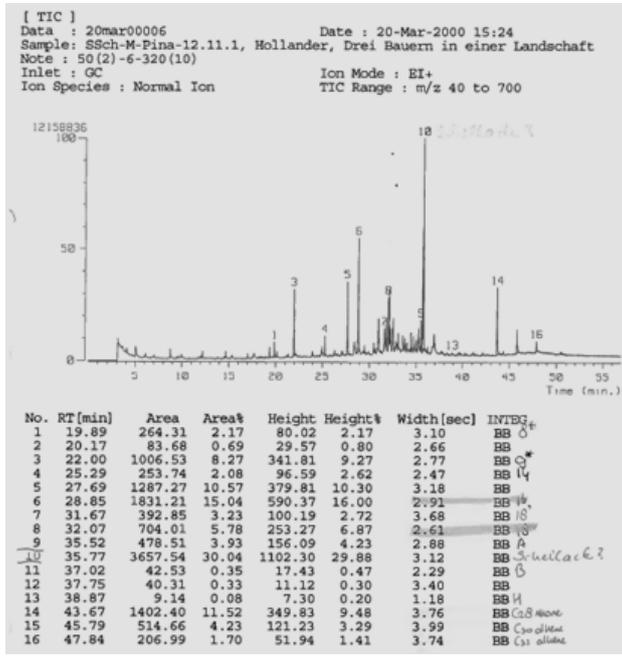


1,2 Formblätter  
 3 Flächenwerte  
 4 Volldiagramm  
 5 Ausschläge für Copaiva-Marker  
 6 Mastix + Dammar anwesend  
 IDOX 0,41

7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

AP ADAM WAF 11, Probe WAF11.1

Compound	MW	Label	RT (min)
<b>Pine resin diterpenoids</b>			
dehydroabietic acid (DHA), as methyl ester	314	A	35,52
7-oxo-dehydroabietic acid (7-oxo-DHA), as methyl ester enol	342	B	37,02
15-OH-7-oxo-DHA, as methyl ester	344	C	
15-OH-DHA, as methyl ester	330	D	
15-OH-DHA, as dimethyl ester	344	E	
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid, as methyl ester enol	340	F	
5-methyl-7-oxo-DHA <sup>II</sup> , as methyl ester	356	G	38,41
7-oxo-DHA <sup>III</sup> , as methyl ester	328	H	38,82
15-methoxy-7-oxo-DHA <sup>II</sup> , as methyl ester enol	372	I	
15-OH-7-oxo-DHA <sup>I</sup> , as methyl ester enol	358	J	
5-methyl-7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>II</sup> , as methyl ester enol	354	K	
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>III</sup> , as methyl ester	326	L	
15-OH-7-oxo-DHA, as trimethyl ester	372	M	
methylation product of 15-OH-DHA, as methyl ester	386	N	
di-OH-DHA, as trimethyl ester	359	O	
<b>Copaiba balsam diterpenoids<sup>III</sup></b>			
kaur-16-en-19-oic acid, as methyl ester	312	K2(a)	
16 β-kauran-19-oic acid, as methyl ester	318	K3(b)	
pinifolic acid, as dimethyl ester	364	L8(c)	
<b>Fatty acids</b>			
butenoic acid (C4:1), as methyl ester	100	4'	
pentanoic acid (C5), as methyl ester	116	5	
hexanoic acid (C6), as methyl ester	130	6	
heptanoic acid (C7), as methyl ester	144	7	
octanoic acid (C8), as methyl ester	158	8	
nonanoic acid (C9), as methyl ester	172	9	
capric acid (C10), as methyl ester	186	10	
undecanoic acid (C11), as methyl ester	200	11	
lauric acid (C12), as methyl ester	214	12	
tridecanoic acid (C13), as methyl ester	228	13	
myristic acid (C14), as methyl ester	242	14	25,79
pentadecanoic acid (C15), as methyl ester	256	15	
palmitic acid (C16), as methyl ester	270	16	20,02
margaric acid (C17), as methyl ester	284	17	
oleic/elaidd (C18: 1) acid, as methyl ester	296	18*	21,62
stearic acid (C18), as methyl ester	298	18	31,02
nonadecanoic acid (C19), as methyl ester	312	19	
arachidic acid (C20), as methyl ester	326	20	

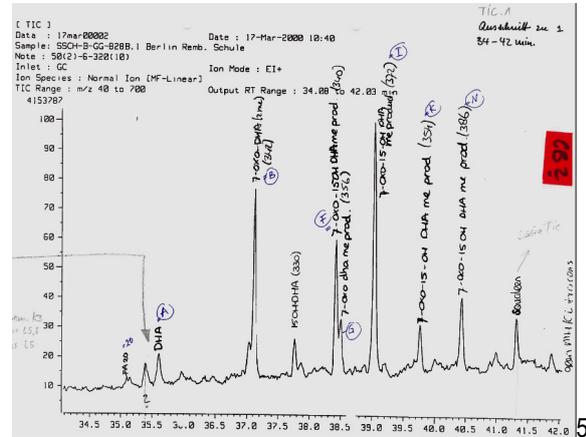
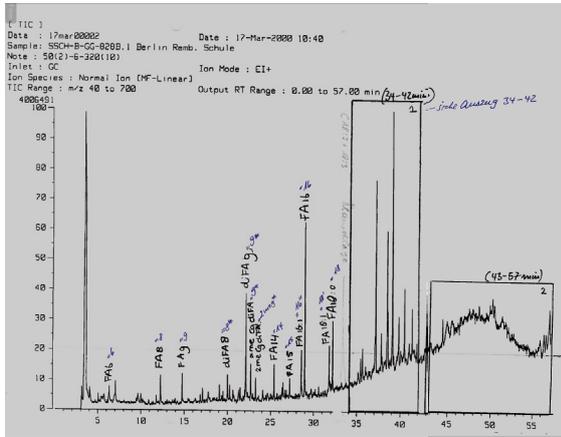
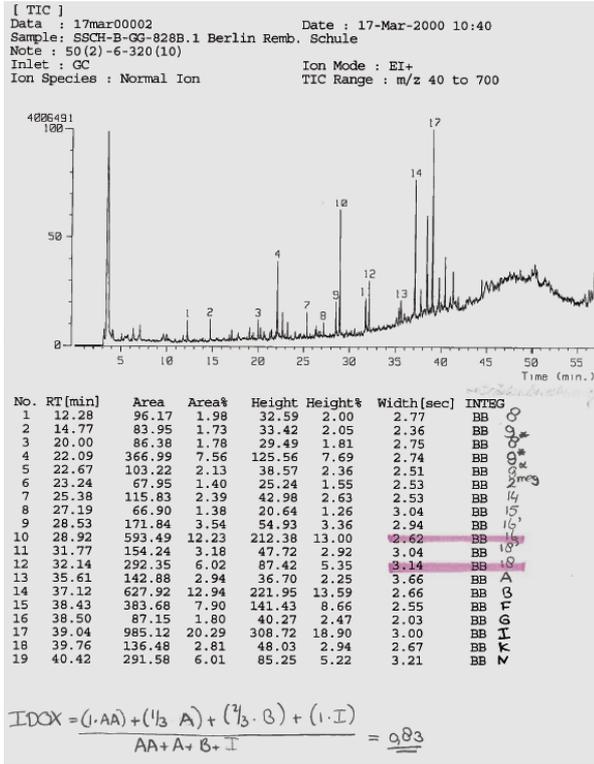


- 1,2 Formblätter
- 3 Flächenwerte
- Schellack?
- 4 Volldiagramm
- 5 Ausschläge für Copaiva-Marker
- IDOX 0,37

7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

GG REMNRANDT 828B

Compound	MW	Label	RT (min)
<b>Pine resin diterpenoids</b>			
dehydroabietic acid (DHA), as methyl ester	314	A	35,61
7-oxo-dehydroabietic acid (7-oxo-DHA), as methyl ester enol	342	B	37,12
15-OH-7-oxo-DHA, as methyl ester	344	C	
15-OH-DHA, as methyl ester	330	D	
15-OH-DHA, as dimethyl ester	344	E	
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid, as methyl ester enol	340	F	38,43
5-methyl-7-oxo-DHA <sup>II</sup> , as methyl ester	356	G	38,50
7-oxo-DHA <sup>II</sup> , as methyl ester	328	H	
15-methoxy-7-oxo-DHA <sup>II</sup> , as methyl ester enol	372	I	39,04
15-OH-7-oxo-DHA <sup>I</sup> , as methyl ester enol	358	J	
5-methyl-7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>II</sup> , as methyl ester enol	354	K	39,36
7-oxo-8,11,13,15-abietatetraenoic acid <sup>III</sup> , as methyl ester	326	L	
15-OH-7-oxo-DHA, as trimethyl ester	372	M	
methylation product of 15-OH-DHA, as methyl ester	386	N	40,42
di-OH-DHA, as trimethyl ester	359	O	
<b>Copaiba balsam diterpenoids<sup>III</sup></b>			
kaur-16-en-19-oic acid, as methyl ester	312	K2(a)	
16 β-kauran-19-oic acid, as methyl ester	318	K3(b)	
pinifolic acid, as dimethyl ester	364	L8(c)	
<b>Fatty acids</b>			
butenoic acid (C4:1), as methyl ester	100	4'	
pentanoic acid (C5), as methyl ester	116	5	
hexanoic acid (C6), as methyl ester	130	6	6,35
heptanoic acid (C7), as methyl ester	144	7	
octanoic acid (C8), as methyl ester	158	8	12,28
nonanoic acid (C9), as methyl ester	172	9	14,77
capric acid (C10), as methyl ester	186	10	
undecanoic acid (C11), as methyl ester	200	11	
lauric acid (C12), as methyl ester	214	12	
tridecanoic acid (C13), as methyl ester	228	13	
myristic acid (C14), as methyl ester	242	14	25,38
pentadecanoic acid (C15), as methyl ester	256	15	27,19
palmitic acid (C16), as methyl ester	270	16	28,53
margaric acid (C17), as methyl ester	284	17	
oleic/elaïdic (C18:1) acid, as methyl ester	298	18'	31,77
stearic acid (C18), as methyl ester	298	18	32,14
nonadecanoic acid (C19), as methyl ester	312	19	
arachidic acid (C20), as methyl ester	326	20	35,10



7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

SSch-X-MAP-Inv-Nr	XX 3 100/1000	Museum name	11/19/2007	Stefan Schmitt e-mail: b1016@mail.uni-berlin.de
signature of sample	country / town / Museum address / artist / Title of painting / Inv. No. D-BERLIN, Gemäldegalerie, Kautschukmalerei Traum am gelben / Copaiva (Stanzung 2), Janni 1913			
SSch-B-66-2234-1				
date from	April 97	taken by	Schmitt, Sibylla	with scraped
purpose	analysis	consideration	intentionally	marked - answer / scraping
MoiArt Schmitt	CB-detection in varnish layers & identification of varnish(es) in places 1 or 2. chips of scraped bright red color			
localization in painting	1, 2 → 2234-1	e. in cm	documentation - film	1/1, slide no. 12-14
photo before and after	not too close, proper but comparable situation			
description: only little material	varnish: scraping/chips from sample taking, several	paintlayer: 1 or 2 particles (bright red)	ground: /	
analysis: none	analytical: vial, big			
date when planned	1964 painting treated with oil of kerosene			
reason for detection	1968 varnish with question oil of kerosene @ 1992 investigation by microscope, statement of Crocodellung in varnish(es) (up to 2 layers) in red area (not by consensus of?) Analysis by Koller; result: presence of copaiva balsam. Evidence to be a component of picture-colorant destroyed used in this gallery. *) Jk 2000: much kerosene, 2003 (after check @ Janni) no peak for other Mastic or minerals. vgl. Mazarolova 273.2			
sample actually at	handed to Amohela/BL 03.2000			
analytical technique	pyGC/MS	results (data / interpretation)	11/19/2007	PERFORMED
report author	Amohela, Birkhoff 2000	addressed to / published in	no marks of mastic or mineral	sentimental ZA C&A

6

1,2	Formblätter
3	Flächenwerte
4	Vollidiagramm
5	Ausschläge für Copaiva-Marker
6	Probenentnahmeprotokoll
IDOX	0,83

Anlage zu Probenentnahmeprotokoll April 1997:  
 Analysenbericht Koller, Doernerinstitut 1992 (Exzerpt engl. S. Schmitt)

## 7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

**analysis by Koller 1992****extracts of report in engl. translation:**

- sample 1: varnish on brownish-yellow glaze, thick varnish, under magnification looking white, sticky; glaze and varnish form same cracks, which are filled with dark/black material. The latter is squeezed out in some points
- sample 2: black layer on paper (glued on etches of stretcher)
- sample 3: varnish on added strip of painting
- sample 4: varnish on flesh (hand, next to pearls), clean and transparent varnish, pigmented, slightly yellowed, not very thick, many cracks, cupped, gaps filled with [other?] varnish crack pattern in varnish and paint differs
- sample 5: varnish above red colour, thick cracked and cupped varnish, gaps filled with red material erupted, same cracks in varnish and paint layer tone of top impasto of [original?] paint layer looks like red brick, tone of red in lower levels darker, there are laying „Schlieren“ slears;
- sample 6: varnish with red glaze

**results:****a) solubility**

The varnish contains only few soluble compounds (33-50%, unpolar ones dissolve in hexan, polar ones in methanol and hardly soluble ones in chloroform). The major amount of material is insoluble. The methanolextract was slightly yellowed, the other ones remained clear. The residue was dirty greyish-brown. Normal dark yellowed or brownish aging products were missing.

**b) linseed oil compounds**

Linseed oil compounds, rather fresh and quite aged ones, are dominant regarding the sum of all samples, including the insoluble residue. In all cases it was not pretreated linseed oil. Linseed had to be and generally was boiled to serve as a varnish compound, thus the linseed oil present had another function. [= conservation material?] All other varnish compounds present are less important, amongst belong: compounds of copaiva, dammar + mastix, synthetic resin (e.g. softener), camphor oil, aminocompounds and lowvolatile ones (e.g. benzylalkohol)

**c) copaiva (CB) compounds**

In all varnish samples a relative high proportion of CB was present (amount and composition comparable). Compounds analysed correspond with type found in 'picture-cleaner', which has been used in the gallery Dahlem. (see also two other paintings from gallery Dahlem, analysed earlier)

The compounds of linseed oil and CB are detected in lower and top varnish layers in comparable concentration and type.

**d) dammar + mastix**

Distribution and type varies in different samples, generally the very aged mastix compounds dominate the rel. fresh dammar compounds. The latter and synthetic varnishes ('softener') lay on top. It was irritating, that normal mastix + dammar compounds are found in a lower percentage. Next compounds of both natural resins had changed: esp. many insoluble and highboiling dammar compounds were found, rel. little amount of soluble ones. Same counts for CB.

**e) interlayer**

Between varnish and glaze below diffused zones have formed... varnish and compounds of paint have mixed. (samples 3 + 6) [varnish on added (younger?) and brick-red (overpainted?) paint]

**interpretation:****a) introductory remarks**

It became evident that in Dahlem gallery mastix varnish was used in former times, and dammar more recently, last decades. It is known, that varnishes have not been removed, but cleaned using 'picture-cleaner' and then revarnished.

**b) effects of cleaning with picture-cleaner**

Most compounds found could be attributed to 'picture-cleaner' by Windsor & Newton, of which a sample was analysed parallelly (linseed oil + CB + camphor-oil), 'softeners' are attributed to synthetic resin. ...

**c) thickness of varnish layer (multi-layer system)**

The 'picture-cleaner' used in Dahlem gallery contained CB... if 'picture-cleaner' films are not rinsed away and fresh varnishes are applied on top, ingredients of cleaner may work as a pultice... swelling effect, risk of dissolution under actual solvent treatments... they are seen as causes for diffused zones and cracks (internal stresses).

## 7.3.1 Analysenergebnisse – FOM-amolf, Kerkhoff im März 2000

Zusammenstellung der Analysendatendaten von Annebeth Kerkhoff (fax-Sendung)  
Tabelle Prof. Jaap Boon 2003

Painting	Sample code	oil FA/ 16:1B/all dA/C9diA/C9dA/C18	Abietane Diterp Ac	Copaiba balsam	triterpenoid varnish	other compounds
<b>Kassel:</b>						
Green strip of 17th C/18thC	RTS field 24	Yes / 1.53 / 0.5 / 2.60 ✓	Yes IDOX: 0.69 ✓			
Green strip of 17th C/18thC	RTS field 14 treated	Yes / 1.50 / 0.59 / 3.84	Yes IDOX: 0.58	Yes: L3, L6, L8, K2, K3, C1 ✓		
Rembrandt Federschneder	GG AM234.3	Yes / 2.10 / 0.77 / 2.9	Yes IDOX: 0.94	No	Yes check ✓	
Bo	<b>GG AM 234.25</b>	Yes / 1.36 / 0.5 / 2.60 ✓	Yes IDOX: 0.67	No		contaminant FA C16:1
<b>München:</b>						
Adam (not varnish but reverse)	Pina 11	Yes / 1.71 / 0.35 / 2.03 ✓	Yes IDOX: 0.67	<b>Yes E1, L5, L8, MS, 9 and 17 (CL)</b>	2 Check ✓	
Necker	Pina 1557 (1)	Yes / 2.2 / 0.31 / 2.24	Yes IDOX: 0.41	Yes L1, L5, L8 ✓	Yes ✓	
Wouwerman	Pina 1035	Yes / 1.7 / 0.33 / 1.7	Yes IDOX: 0.39	Yes K3 ✓	No ✓	
Hollaender	Pina 12.11.1	Yes / 2.6 / 0.78 / 1.43	Yes IDOX: 0.37	No	No	Yes anelac ?? ✓
Hollaender	Pina 12.11.2	Yes / 2.36 / 0.33 / 1.53	Yes IDOX: 0.81	No	Yes ✓	
Hollaender	Pina 12.11.3	Yes / 1.51 / 0.24 / 0.65	Yes IDOX: 0.70	No	No ✓	
Schichten	Pina 2160.1	Yes / 1.71 / 0.35 / 2.03	Yes IDOX: 0.68		Yes ✓	
<b>Berlin:</b>						
Rembrandt schule (Hendrikje)	GG 828 B1	Yes / 2.03 / 0.24 / 1.26	Yes IDOX: 0.83	No	Yes check ✓	contaminant FA C16:1
Mazzolino	GG <del>828 B1</del> <b>2821.1</b>	Yes / 2.12 / 0.51 / 1.68	Yes IDOX: 0.80	No ✓		
Mazzolino	GG <del>828 B1</del> <b>2821.2</b>	Yes / 2.07 / 0.39 / 0.77	Yes IDOX: 0.61	No	Yes check ✓	C16:1/FA
Van Dyck Nachfolger	GG B18.2	Yes / 1.45 / 0.36 / 1.36	Yes IDOX: 0.67	No	Yes check ✓	triterpenoid
Van Dyck Nachfolger	GG B18.3	Yes / 2.55 / 0.77 / 0.86	Yes IDOX: 0.33	No		benzoic acids !!
De Vries (not lock)	GG 803.3	Yes / 3.21 / 0.30 / 2.49	Yes IDOX: 0.89	No	No	
De Vries	GG 803.4	Yes / 2.73 / 0.58 / 6.56	Yes IDOX: 0.81	No	No	contaminant FA C16:1

Legende:

- Spalte 1 Gemälde
- Spalte 2 Probenbezeichnung (Probe 273 fehlerhaft als 2821 bezeichnet)
- Spalte 3 Fettsäure-Verhältnisse im Firnis  
C16 /C18 Palmitin/Stearinsäure-Ratio;  
alldiA/C9diA alle Fettsäuren zu Azelainsäure;  
C9diA/C18 Azelainsäure zu Stearinsäure
- Spalte 4 Gehalt Diterpenharzkomponenten  
yes = enthalten, **yes** = viel enthalten,  
IDOX = Quotient aus Alterungsprodukten
- Spalte 5 Copaivabalsam  
yes = enthalten, **yes** = viel enthalten, stabile Marker
- Spalte 6 Triterpengehalt
- Spalte 7 andere Komponenten

### 7.3.1.3 Gehalte von Öl- und Abietinsäuren in Firnis

– Ergänzung zu Abschnitt 2.2.3.2 –

Unerwartet hohe Mengen an Ölanteilen in der Firnis fanden sich am Fragment Feld B24 und Feld B14 behandelt (engl. tr = treated) sowie in folgenden Gemälden:

aus Kassel

REMBRANDT, *Unbekannter stehender Herr*, Inv.-Nr. 234 (WH)

BOL, *Dame mit einer Nelke in ihrer Hand*, Inv.-Nr. 238 (WH)

aus München

ADAM, *Feldmarschall Radetzky*, Inv.-Nr. WAF 11 (AP)

TENIERS (Kopie), *Landschaft mit Staffage*, Inv.-Nr. 1211 (AP)

NECKER, *Blumen in einer Vase*, Inv.-Nr. 1557 (AP)

SCHLICHTEN, *Lautspielende Dame*, Inv.-Nr. 2160 (AP)

WOUWERMAN, *Pferdestall*, Inv.-Nr. 1035 (AP)

aus Berlin

DYCK Nachfolger, *Mann in Rüstung*, Inv.-Nr. B18 (GG)

MAZZOLINO, *Jesus unter den Schriftgelehrten*, Inv.-Nr. 273 (GG)

VRIES, *Mann mit Samtbarett*, Inv.-Nr. 803 (GG)

Wie in Kapitel 2 angesprochen, war fraglich, ob der Ölanteil im Firnis aus Konservierungseingriffen stammen oder als Indiz für Migration von originalen Bindemittelanteilen gewertet werden muss.

Die Analysenwerte sind vollständig wiedergegeben im Katalog untersuchter Gemälde (s. Anhang 7.1.1) jeweils im letzten Block Analysenergebnisse und werden zum Teil nachfolgend wiederholt abgebildet.

Für den Gehalt von Ölkomponenten gab Kerkhoff im Jahr 2000 drei Verhältnisse von Estern der nachgewiesenen Fettsäuren an (s. 7.3.1.1, Werte gemeinsam in Spalte 3):

1. C18:C16 meint die übliche Palmitin-/Stearinsäure-Ratio (P/S-Ratio) nachgewiesener Fettsäuremethylester (Fsme), die als Indikator der Ölart gewertet wurde. Dabei wurden Werte zwischen 1 und 1.5:1 als Leinöl interpretiert, Werte um 3:1 als Walnussöl und Werte über 3:1 als Mohnöl.
2. all DiA:C9diA meint das Verhältnis der Summe aller Fettsäureester zum Ester der Azelainsäure (abgekürzt: 9diA). Diese Komponente entsteht, wenn Öle durch heiße Zubereitung mit Trockenstoffen erhitzt werden. Es ist ein prominentes Alterungsprodukt der Malöle in alten, konservierten Gemälden und wurde als Indiz für eine Vorbehandlung (Vorphosphorylierung) gewertet, mithin als originales Malmittel).
3. 9diA:C18 meint das Verhältnis der Ester von Azelainsäure zu denen der Palmitinsäure und wurde als Wert für den Oxidationsgrad der Fettsäuren angesehen, mithin als Indikator für Alter.

In einer komplexen Berechnung ermittelten die Chemiker den IDOX-Wert, der als Kennwert der graduellen Alterung von Abietinharz gewertet wurde (s. a. 7.3.1.1, Spalte 4, Formel ebd.).

Diese zusätzlichen Analysenergebnisse werden nachfolgend vorgestellt und diskutiert.

Ölgehalte in Firnissschicht und deren Oxidationsgrade

Der P/S-Ratio aller 18 Proben lag zwischen 1.45 und 3.21, demnach sind Leinöl, Nussöl und Mohnöl enthalten.

Tabelle 7.3.1.3a Auswertung von tabellarischer Übersicht (vgl. 7.3.1.1)								
P/S-Ratio <1,5:1	Leinöl	Oxidationsgrad	P/S-Ratio 3:1	Nussöl	Oxidationsgrad	P/S-Ratio >3:1	Mohnöl	Oxidationsgrad
Fragment Feld 24	<b>1.53</b>	2.60						
Fragment Feld 14	<b>1.50</b>	3.84						
AP 1211.3	<b>1.51</b>	0.65	AP 1211.1	2.60	1.43			
			AP 1211.2	<b>2.36</b>	1.53			
AP 1557.1	<b>1.45</b>	1.36	AP 1557.1	<b>2.20</b>	2.24			
AP 2160.1	<b>1.75</b>	2.03						
GG B18.2	<b>1.45</b>	1.36	GG 18.3	<b>2.55</b>	0.89			
			GG 273.1	<b>2.12</b>	1.68			
			GG 273.2	2.07	0.77			
			GG 828B.1	2.03	1.26			
			GG 803.4	<b>2.73</b>	6.56	GG 803.3	<b>3.21</b>	2.49
						<i>mit „roter Lasur“</i>		
			WH 234	2.10	2.90			
Ergebnis: Leinöl an drei Gemälden aus der Pinakothek und der Gemäldegalerie sowie dem Fragment aus Schloss Wilhelmshöhe			Ergebnis: Nussöl in sieben Gemälden aus drei Sammlungen			Ergebnis: Mohnöl an einem Gemälde aus der Gemäldegalerie		

Legende: **fett** gedruckte Werte bedeuten einen hohen Gehalt

Im Rahmen des Molart-Projektes erkannte man, dass eine solche direkte Zuordnung des P/S-Ratio zur Ölart in pigmentierten Proben nicht verlässlich ist, weil Pigmentierung und Alterungseffekte das Mengenverhältnis beeinflussen. In diesem Abschnitt werden ausschließlich Proben aus der Firnissschicht ausgewertet, die nur Spuren von Pigment enthalten, daher bleibt der P/S-Ratio valide und es ergeben sich drei Aussagen:

1. In diesen Firnissschichtenfolgen von regenerierten Gemälden ist Öl enthalten, die Menge ist so hoch, dass es der für Bindemittel in Farben entspricht. Besonders hoch ist die Konzentration im Fragment aus Kassel, an drei Gemälden der Pinakothek und drei Gemälden aus der Gemäldegalerie. Demnach kommt ein hoher Ölgehalt in Firnis von Gemälden aus allen drei Sammlungen vor.
2. Die Werte unterscheiden sich in Gruppen. Ein P/S-Ratio für Mohnöl kommt nur in einem Gemälde vor.
3. Auch Proben desselben Gemäldes enthalten Anteile in unterschiedlichen Verhältnissen (Ölarten, Alterungsgrad).

Es kommen in den Ölanteilen im Firnis vier Oxidationsgrade der Fettsäuren vor:

- kaum oxidiert (9diA:C18 unter 1)
- oxidiert (9diA:C18 um 1,5)
- stark oxidiert (9diA:C18 2-3)
- extrem oxidiert (9diA:C18 ca. 4 -7).

Drei Gemälde aus unterschiedlichen Museen enthalten Ölanteile in unterschiedlichen Verhältnissen. Sie werden einzeln besprochen.

## AP TENIERS 1211 – unterschiedliche Ölart und in Probe 1 weniger Gehalt

Tabelle 7.3.1.3b. Auszug aus Eintrag AP TENIERS (Kopie) 1211 (s. 7.1.1)					
Pos.	Koordinaten		Ölgehalt	Beschreibung	Entnahmebereich
7	↓ 0	→ 0,4 – 0,1	Ergebnis: Ölanteile im Firnis, enthält zusätzlich andersartige Komponenten, ggf. Schellack 2.60 Nussöl 1.43 oxidiert	Schabprobe 1211.1 enthält auch dunkles Material von der Rückseite	Oberkante
6	↓ 1,5- 1,9	→ 0-1	Ergebnis: sehr hohe Ölanteile im Firnis, auch Triterpene (Mastix) enthalten <b>2.36 viel Nussöl = Mastix-/Ölfirnis</b>	Firnisschabprobe 1211.2 (Fläche ca. 4 x 10 mm), Firnis mit hellbraunen Agglomeraten darin	Himmel linke obere Ecke
12	↑ 11 – 11,7	← 0-2	Ergebnis: sehr hohe Ölanteile im Firnis <b>1.51 viel Leinöl</b> 0.65 kaum oxidiert <b>= wahrscheinlich historische Öllasur</b>	Firnisschabprobe 1211.3 (Fläche ca. 7 x 20 mm), Verdacht von Pettenkofer auf Ölüberzug	Mitte der rechten Kante im Bereich Landschaft

Der geringere Gehalt in der Probe 1211.1 von der Oberkante lässt sich mit einer Vermengung mit Material von der Rückseite erklären. Das Firnismaterial vom Himmel in Probe 1211.2 ist eine Mischung aus Mastixharz und viel Nussöl, der Oxidationsgrad in den Proben 1211.1 und 1211.2 ist gleich gering und von gleicher Ölart. **Plausibel ist, dass es sich um denselben oxidierten Mastix/Öl-Gemäldefirnis an beiden Stellen handelt;** die braunen Agglomerate könnten an dieser Stelle nahe der Rückseite Schellacklösung sein, die sich ungleichmäßig mit dem ölhaltigen Firnis gemischt hat. Das Material über der Landschaft in Probe 1211.3 enthält abweichend viel Leinöl und ist äußerst gering oxidiert (9diA:C18 0.65); hierbei handelt es sich möglicherweise um **eine historische Öleinreibung**, die Pettenkofer bereits vermutete. Wenn man sie für so alt hält, muss sie von dicken gegilbten Firnislagen lichtgeschützt geblieben sein.

## GG DYCK Nachfolger B18 – ebenfalls hoher Ölanteil, aber unterschiedliche Öllarten

Tabelle 7.3.1.3c Auszug aus Eintrag GG DYCK Nachfolger B18 (s. 7.1.1)					
Pos.	Koordinaten		Ölgehalt	Beschreibung	Entnahmebereich
1b	↑ 3,3	→ 17,6		B18.1 Querschliff	
1a	↑ 1	→ 18	Copaivanachweis -negativ laut Bericht A. Kerkhoff <b>1.45 viel Leinöl</b> 1.36 oxidiert <b>= Mastix-/ Ölfirnis</b>	B18.2 Firnisschabprobe ●	Ecke links unten, Faltenscheitel in rotem Tischtuch, evt. Frühschwundriss, rote Farbe steigt in Filmunterbrechung hoch
1a	↑ 1	→ 18	Copaivanachweis -negativ laut Bericht A. Kerkhoff <b>2.55 viel Nussöl</b> 0.86 kaum oxidiert eine geringe Oxidation der Farbschicht und Gehalt von Benzoesäure erregen den Verdacht einer nicht originalen orange bis rostbraunen Farblage. Laut FTIR (Lance Moore) Verdacht auf Komponenten von Kölner Erde, evt. Amber. <b>= wahrscheinlich historische Öllasur</b>	B18.3 Farbprobe (unterer Teil der Probe B18.2 abgetrennt, wahrscheinlich frühe Übermalung) ●	s. B18B.2

Von Probe B18.2 wurde der untere Teil, vermutlich eine frühe Übermalung, abgeteilt und getrennt als Probe B18.3 analysiert worden. Probe B18.2 und B18.3 zeigen einen sehr hohen Ölgehalt, die untere (Probe B18.3) eine andere Ölart und auch deutlich geringeren Oxidationsgrad, der obere Teil der Probe B18.2 enthält zusätzlich Mastixharz. Beide Analyseergebnisse sprechen dafür, dass Probe B18.3 eine ölgebundene Lasur ist und ebenfalls unter dicker gegilbter Firnislage kaum oxidiert (9diA:C18 0.65) ist; Probe B18.2 kann als ein oxidiertes Mastix/Öl-Gemäldefirnis interpretiert werden. Hier sind Migrationen des originalen Ölanteils wahrscheinlich.

## GG Vries 803 – gleich viel Ölgehalt, aber unterschiedliche Ölart

Tabelle 7.3.1.3d Auszug aus Eintrag GG VRIES 803 (s. 7.1.1)				
Pos.	Koordinaten	Ölanteile	Beschreibung	Entnahmestelle
8	↑ 22,5 → 15,3	Entnahmestelle für Copaivanachweis	Schwarz steigt in Filmunterbrechung auf, Firnis kann rote Lasur enthalten 803.1 zerbrochene Schuppe für Analyse 11.2.2001●	weißes Hemd, an der Kante zum schwarzen Wams;
19	↑ 12,6 → 16,1	Entnahmestelle für Querschliiff Gelbes deckendes Pigment bildet löchrige Schleier (durch transparente Bleiseifenaggregate?) und Pilz mit Turbation in Filmunterbrechung	Schwarz steigt auf, gegilbter Firnis umschließt Schwarz, 803.2 Querschliiff deckende Farbtupfer („Licht“) horizontal abgewandert	goldgelbes Brokatmuster/Kette?
19b	↑ 12,6 → 16	stark oxidierte Fettsäure 2.49 = viel Mohnöl 3.21	803.3 (obere Lagen Firnis und „rote Lasur“?)●	Wie 803.2
19b	↑ 12,6 → 16	Firnisschabprobe extrem oxidierte Fettsäure 6.56 = viel Nussöl 2.73	803.4 (untere Lagen mit „roter Lasur“?) separierte Splitter, die bei Entnahme der Probe anfielen ●	Wie 803.2
22	↑ 0,3- 0,6 18- 19	803.5 Wattebausch und 803.6 Schabprobe Information 2007 von Henk v. Keulen ohne Diagramm, Ergebnis: Copaivabalsam enthalten K2, K3, L5	803.5 Wattebausch und 803.6 Schabprobe entnommen von Schmitt 20.11.2006●	

Der Firnis dieses Gemäldes enthält viel Ölanteile, je nach Lage unterschiedliche Ölart und stark unterschiedlich oxidiert. Ausschließlich die Probe 803.3 weist auf stark oxidiertes Mohnöl.

Probe 803.4 stammt aus dem unteren Bereich derselben Probe und benachbarten Splittern, dazu wird extrem oxidiertes Nussöl ausgewiesen, zusammen mit der Angabe, dass eine Verunreinigung mit C16:1 vorliegt. Die Verunreinigung kann vom Einsammeln der Splitter herrühren. Beide Proben GG VRIES 803.3 und 803.4 wirkten bei der Entnahme rötlich, als sei rote Farblasur enthalten. Nach Kenntnis des Querschliiffs (von Probe GG VRIES 803.2) ist wahrscheinlich, dass in Probe GG VRIES 803.4 ein Bindemittel von originaler schwarz-transparenter Imprimitur (Asphalt?) beteiligt ist und verdünnt im Firnis rötlich wirkt. Mohnöl in stark oxidiertem Zustand lag hier auf extrem oxidiertem Nussöl. Mit der nötigen Zurückhaltung lässt sich demnach Nussöl als älter und potentiell originales Bindemittel werten, Mohnöl als relativ jünger und ggf. als frühes Konservierungsmittel (Einreibung/ Lasur?).

Ein Gemälde, GG MAZZOLINO 273, enthält in zwei Proben gleiche Ölart, aber in stark unterschiedlichem Oxidationsgrad. Die schwache Oxidation und Verunreinigung in der zweiten Probe GG MAZZOLINO (2723 2) stammen von der geringen Konzentration durch Acetonauszug im Probenträger Wattestäbchen (handgedreht).

Wie aus der Diskussion hervorgeht, kann die Oxidation der Fettsäureanteile (C9di /C18) wahrscheinlich wie folgt zugeordnet werden:

- die geringe Oxidation historischer Übermalung oder Öleinreibung, die von dicken gegilbten Firnislagen darüber lichtgeschützt blieben,
- die Oxidation in einem alten Mastix-Ölfirnis,
- die starke Oxidation von überwiegend hohen Ölanteilen (alle drei Ölarten) im Firnis (ohne erkennbare Abhängigkeit von zusätzlichen Komponenten wie Mastix, Copaivaharz oder Diterpenalterung (IDOX).

Die extreme Oxidation lässt sich hohen Ölanteilen von Lein- und Nussöl zuordnen, am Fragment Leinöl bei gleichzeitigem Gehalt von Copaivaharz (alter Lagerbestand Balsam 2) und am Gemälde GG VRIES 803, in dem Imprimitur an die Oberfläche migrierte.

## Auswertung und Diskussion

### Ölanteile im Firnis

Für 14 von 18 Proben wurde das Verhältnis der Ester aller Di-Fettsäuren zum Ester der Azelainsäure ermittelt. Bei den meisten dieser Proben liegt dieser Wert um 0,3 und zeigt an, dass die Öle in der Firnissschicht kaum vorpolymerisiert worden sind. Drei Proben wichen ab, die Ölanteile dieser Proben scheinen vorpolymerisiert worden zu sein (beide Gemälde enthalten auch hoch oxidierte Abietinsäuren).

Tabelle 7.3.1.3e Korrelation Ölgehalte mit Gehalt <u>Copaiva</u> und Phänomenen.		
Öl vor- polymerisiert	Besitz, Inv.-Nr.	Kriterium Arten Phänomene, Referenz-Phänomene erscheinen fett gedruckt
in 273.1 0,51 Nussöl	GG 273	A: <b>Undulation</b> , gesteigert zu Taschen, Brodeltopf 5.1.5.5;
in 803.4 0,58 Nussöl	GG <b>803</b> Copaiva in Probe 1,5,6	A: <b>Pilz</b> , punktförmige Protrusion, sehr dunkel rötlich durch deckendes Hellgelb, <b>Spirale</b> /Turbation an enger Stelle im Kanal (Pos.19), Braun injiziert, Zwischenfirnis und <b>Firnisauflösung</b> tws. gelöst 5.1.3.5 bis 5.1.3.7; <b>Undulation</b> , Orange unduliert durch Rot, transp.; 5.1.5.2; <b>Stratus</b> , lacunosus hellgelb 5.2.1.1; <b>Pustel</b> , <b>hellgelb</b> mit transparentem Scheitel und Körnern 5.2.6.2;
in Feld 14 u.24 0,50 bzw. 0,59 Leinöl	WH <b>Feld 14</b>	A: <b>Effusion</b> 5.1.1.4; <b>Pilz</b> 5.1.3.4; <b>Undulation</b> 5.1.5.3; <b>Stratus</b> 5.2.1.3; <b>Cumulus</b> 5.2.2.2; <b>Pustel</b> 5.2.6.2; <b>Firnisauflösung mit Luftblasen</b> 5.3.2.1; <b>erhaltene Krepierung</b> 5.3.3.1;

Der Ölanteil in den Firnissschichten kann grundlegend aus Konservierungseingriffen stammen. Öl-Einreibungen mussten dünnflüssig sein und wurden daher wahrscheinlich meistens mit rohem, dünnflüssigem Leinöl durchgeführt. In Gemäldefirnissen und Lasuren hatte ein Ölanteil weniger die Funktion, gut einzudringen, er sollte schnell trocknen. Daher konnte für diesen Gebrauch vorpolymerisiertes, viskoseres Öl eingesetzt werden.

**Bei den drei abweichenden Werken beruht die hohe Alterung der Fettsäureanteile demnach auf Ölfirnis oder Bindemittel/ Lasur.** Auffällig ist, dass die Vorbehandlung an diesen drei Proben ohne Mastix auftritt – anders insbesondere als die zweite Probe am Gemälde von Mazzolino, in der ebenfalls Nussöl, aber nicht vorpolymerisiert und mit viel Triterpen enthalten ist. Diese zweite Probe stammt von derselben Stelle, wurde jedoch zuerst als Acetonauszug mit Wattestäbchen entnommen. Das ergibt einen Hinweis auf die Firnissschichtung: unten liegt ein vorpolymerisiertes Nussöl vor, obenauf Mastixfirnis. Dazwischen kann ein Mastix/Ölfirnis oder Anteile von beiden Lagen vorliegen. Die Kombination der Indizien *vorpolymerisiert* und *Nussöl* sowie der Zustand an diesen speziellen Entnahmestellen (stark deformierte originale Lagen) sprechen für **Anteile von originalem Bindemittel**.

– Fazit –

14 von 18 Firnisproben enthielten Ölanteile, meist nicht vorpolymerisiert. In der Gruppe aus drei Gemäldestrukturen mit vorpolymerisiertem Öl im Firnis treten ausschließlich Referenz-Phänomene auf und zwar 15 an drei Gemäldestrukturen. Dies ist eine auffällige Korrelation.

Bei drei Gemäldestrukturen deutet die hohe Alterung der Fettsäureanteile auf Bindemittel/Lasur.

- |   |                  |
|---|------------------|
| - Fragment, Felder 14 und 24                          | Leinöl           |
| - MAZZOLINO, <i>Jesus</i> , Inv.-Nr. 273, Probe 273.1 | Nussöl           |
| - VRIES, <i>Samtbarett</i> , Inv.-Nr. 803, Probe 4    | Nuss- und Mohnöl |

Die Kombination der Indizien *vorpolymerisiert* und *Nussöl* sowie der Zustand an diesen speziellen Entnahmestellen (stark deformierte originale Lagen) sprechen für erhebliche Migration originaler Malschicht.

### Gehalte von **Abietinsäuren** im Firnis

Teilweise ließen sich die relative Menge und deren Oxidationsgrad sowie Triterpene und andere Komponenten (die nicht näher besprochen werden) ermitteln. Auffällig ist, dass **in allen 18 Proben Diterpensäuren** vorkamen, meist mit einem mittleren Alterungswert von IDOX 0.58 bis 0.7.

**In drei Proben ist der Gehalt hoch (s. u. fett gedruckt)**, an der Holztafel in niedrigem, an den Leinwandgemälden in hohem Oxidationsgrad.

Der Gehalt von Abietinsäuren in den Firnislagen kann auf einer Zugabe von Venetianer Terpentin beruhen, und kann dann sowohl aus migrierter originaler Hilfsstoff in der Farbenbereitung wie aus Restaurierfirnissen (des 18. Jh.s) stammen. Grundlegend kann er bei vielen gängigen Maßnahmen der Konservierung und Restaurierung in eine Gemäldestruktur eingetragen werden, in Spuren durch teerhaltige Lasuren (zum Kaschieren eines schlechten Erhaltungszustandes) oder wie unter wood-naphta/ Holzöl erwähnt- rückstandshaltige Lösemittel. Der Einsatz kann auf den Maßnahmen Konsolidierung, Auftrag von Restaurierfirnis oder Lasur beruhen und war dann ein bewusst gewählter Anteil (von Venezianer Terpentin im Firnis, Kolophonium im Festigungsmittel).

Unklar ist, ob ein hoher IDOX-Wert immer Alter kennzeichnet und nicht auch auf Erhitzen beruht (Doublieren/ Wachs-Harzverkochung). Solche Substanzen sind stark oxidiert ohne ein hohes Alter zu haben.

Einen Hinweis auf Unterschiede durch Belichtung liefert das Gemälde AP HOLLÄNDER 1211, das beide Werte in seinen Proben aufweist: der niedrige Wert stammt von der Oberkante, das Material war durch den Zierrahmen vor Licht geschützt. Lichtschutz an der Kante trifft auch zu für AP NECKER 1557.1 und AP WOUWERMAN 1035.1. Probe 1211.2 stammt zwar ebenfalls vom Rand, war dort zugunsten der Darstellung aber nicht vollständig vom Falz bedeckt. Bei dem Gemälde GG DYCK Nachfolger B18.3 lag die Probe etwas weiter in der Bildfläche, enthielt jedoch den unteren Teil der entnommenen Substanz (möglicherweise Lichtschutz durch gegilbte Firnisse darüber).

Probe WH REMBRANDT 234.3 stammt von der Gemälderückseite (Doubliermasse), Probe GG REMBRANDT Schule 828B.1 von einem kleisterdoublierten Leinwandgemälde. Die übrigen Proben stammen von Holztafeln, an denen ggf. erhitztes Abietinharz als historischer Restaurierfirnis enthalten sein kann – nicht zuletzt kann Copaivabalsam mit Abietinharzen verschnitten worden sein.

Die folgenden Tabellen korrelieren IDOX-Werte mit Gehalt Copaiva und Phänomenen.

Tabelle 7.3.1.3f Korrelation IDOX-Werte mit Gehalt <u>Copaiva</u> und Phänomenen.		
IDOX-Wert niedrig	Besitz, Inv.-Nr.	Kriterium, Arten Phänomene (Referenz-Phänomene erscheinen fett gedruckt)
in 1211.1 0.37	AP <b>1211.1</b>	AB: <b>Effusion</b> 5.1.1.3; dito an originalem Farbgemenge 5.1.1.6; <b>Cirrus</b> , verzweigt 5.2.3.2; Kondensstreifen 5.2.4.1; <b>Tupfen</b> entwickelt zu Schleier 5.2.5.4; <b>Firnisauflösung</b> (unter undulierender, gelb fluoreszierenden Firnislage, Ölfirnis?) 5.3.2.3;
in 1557.1 0.41	AP <b>1557</b>	AB: Effusion und Lippe 5.1.1.5 mit QS; Ringwall 5.1.2.1; Ringwall 5.1.2.3; Pilz 5.1.3.8 mit QS; Undulation 5.1.5.4; Stratus 5.2.1.3; Cumulus 5.2.2.1; Cirrus (Gekröse) 5.2.3.3; Kondensstreifen 5.2.4.2, Stratus lenticularis 5.2.1.3; Pustel, ehemalgig /Krater mit undulierendem Rand 5.2.6.4; Firnisauflösung mit Luftblasen;
in 1035.1 <b>0.39</b>	AP <b>1035</b> Kupfer	AB: <b>Tupfen</b> als Schwarm und entwickelt zu Schleier 5.2.5.3; <b>Pustel</b> 5.2.6.4; Firnisbuckel 5.3.1.2; <b>Stratus</b> , sehr feinteilig orangerot; <b>Stratus</b> in Inkamaten, – ggf. erodierte <b>Cirri</b> ;
in B18.3 0.33	<b>GG</b> <b>B18.1</b>	A: <b>Undulation</b> 5.1.5.3; <b>Stratus</b> , multipel gesteigert 5.2.1.2;

Tabelle 7.3.1.3g Korrelation IDOX-Werte mit Gehalt <u>Copaiva</u> und Phänomenen.		
IDOX-Wert hoch	Besitz, Inv.-Nr.	Kriterium Arten Phänomene, Referenz-Phänomene erscheinen fett gedruckt
in 1211.2 0.81	AP <b>1211</b>	AB: <b>Effusion</b> 5.1.1.3; dito an originale Farbmenge 5.1.1.6; <b>Cirrus</b> , verzweigt 5.2.3.2; Kondensstreifen 5.2.4.1; <b>Tupfen</b> entwickelt zu Schleier 5.2.5.4; <b>Firnisauflösung</b> (unter undulierender, gelb fluoreszierenden Firnislage, Ölfirnis?) 5.3.2.3;
in 273.1 0.80	GG 273	A: <b>Undulation</b> , gesteigert zu Taschen, Brodeltopf 5.1.5.5;
in 828B.1 <b>0.83</b>	GG <b>828B</b>	AB: Farbwulst 5.1.4.2; <b>Effusionen</b> in Fehlstellen, weiß und rot (auch als Lippe); Tupfen, als Schwarm; Konzentration, Schwemmsäume 5.2.7.2; <b>Firnis-</b> und <b>Farbgrat</b> 5.3.1.3; Firnis, Profil mit Hohlkehle, Undulation und <b>Schwundspalten</b> in mittlerer Firnislage 5.3.1.5; Firnisprofil Bowler-förmig 5.3.1.6, Flexur von Farb- und Firnis-Schichtung 5.3.1.10; stabile Trübung durch Entfärbung von roter Lasur 5.4.1.2; <b>Cirrus</b> , orange (GRAF: in Hügel); <b>Tupfen</b> , <b>Pustel</b> ; (GRAF: Klumpen aufgelöst); (GRAF: Firnisränder, hochgezogen); <b>Luftblasen</b> über Sprung gequetscht; (GRAF); <b>Cumuli humilis</b> (GRAF: Zusammenballungen, s. klein);
in 803.3 0.89; in 803.4 0.81;	GG <b>803</b> Copaiva in Probe 1,5,6	A: <b>Pilz</b> , punktförmige Protrusion, sehr dunkel rötlich durch deckendes Hellgelb, mit Turbulenz im Kanal, <b>Spirale/ Turbation</b> an enger Stelle im Kanal (Pos.19), Braun injiziert, Zwischenfirnis und <b>Firnisauflösung</b> tws. gelöst 5.1.3.5 bis 5.1.3.7; <b>Undulation</b> , Orange unduliert durch Rot, transp.; 5.1.5.2; <b>Stratus</b> , lacunosus hellgelb 5.2.1.1; <b>Pustel</b> , <b>hellgelb</b> mit transparentem Scheitel und Körnern 5.2.6.2;
in 234.3 <b>0.94</b>	<b>234</b>	AB: <b>Firnigrat</b> ; Firnisdeformation mit <b>Spalte</b> , <b>geweitet</b> ;; Firnisverdickungen; <b>Stratus</b> (zwischen Firnislagen, ggf. nicht original)

– Fazit –

In der Gruppe mit niedrigem IDOX treten 10 Referenz-Phänomene an vier Gemälden auf.

In der Gruppe mit hohen IDOX treten 16 Referenz-Phänomene an fünf Gemälden auf, höhere Häufigkeit als bei niedrigem IDOX.

Ein Zusammenhang mit Copaivabalsam ist in beiden Gruppen nicht erkennbar (niedriger und hoher IDOX, jeweils in geringer und hoher Konzentration).

## 7.3.2 RCE, Amsterdam (Keulen) – Proben von Balsamen und Gemälden

## 7.3.2.1 Exemplarische Datenexzerpte

## Übersicht

KASSEL

PIJNACKER	Inv. Nr. 340	result:	Copaiba positive, marker: K2, K3, L5
-----------	--------------	---------	--------------------------------------

BERLIN

KONINGH	Inv. Nr. 819	result:	Copaiba positive, marker: K2, K3, L4
REMBRANDT	Inv. Nr. 828H	result:**	Copaiba negative
REMBRANDT	Inv. Nr. 828	result:	Copaiba "possible"
ROGHMAN	Inv. Nr. 807A	result:**	Copaiba negative
VRIES	Inv. Nr. 803	result:***	Copaiba positive, marker: K2, K3 (diagram*)
REMBRANDT	Inv. Nr. 812	result:***	Copaiba negative, marker: no evidence

## dating

- 2. march 2007\*
- 24. april 2007\*\*
- 21. may 2007\*\*\*

Von: Henk.van.Keulen@icn.nl [mailto:Henk.van.Keulen@icn.nl]  
 Gesendet: Montag, 21. Mai 2007 15:56  
 An: nc-schmitsi25@netcologne.de  
 Betreff: copaiba analysis

Ha Sibylle,

I analysed your "special" foil-wrapped sample from de Koninck GG819 and the kassel sample pijnacker340 the chromatograms are attached as bitmaps. both contain copaiba balsem K2,K3 and L5 are present. The chromatograms are presented in 4 plots, a fullscan and of three single ions. The combined technique of single ion and full scan makes it possible to 'check' the fullscan analysis at the single ions retentions time and see that the single ion peak is not from another componet with the same retention time. the pijnacker sample contains also succininc acid, a marker for amber. and a very old dammar/mastix .

The pearls, the koninck contain linseed oil, colophony + copaiba.  
 I will be in Londen for the rest of the week, back in the lab next Tuesday.

(See attached file: pijacker340-owh.bmp) (See attached file: gg819 pearls-owh.bmp)

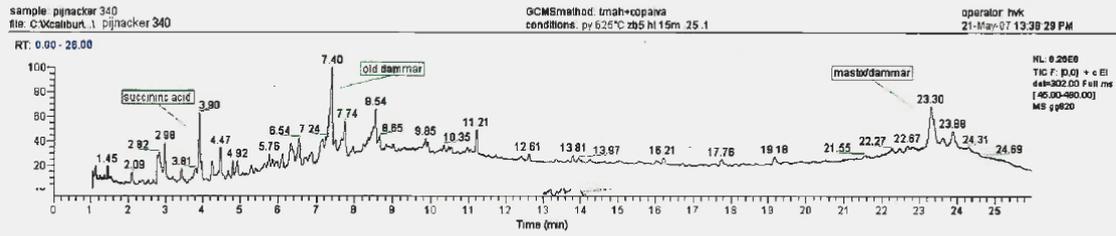
groetjes,

Henk van Keulen

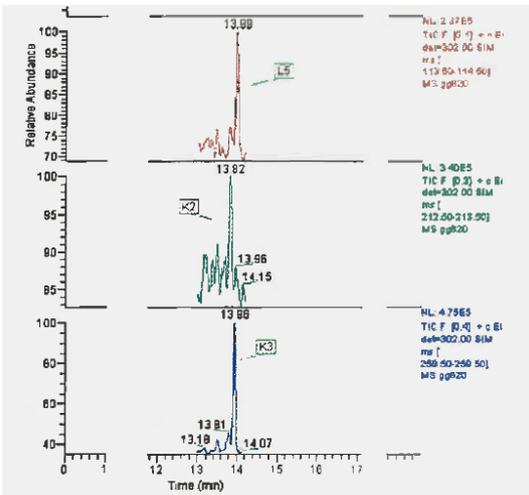
specialist gaschromatografie massaspectrometrie  
 Instituut Collectie Nederland  
 Postbus 76709, 1070 KA Amsterdam  
 T 031(0)20 3054736  
 F 031(0)20 3054700  
 E henk.van.keulen@icn.nl

WH PIJNACKER 340

Angelnder Hirte WH 340 von Pijnacker und Geistlicher GG 819 von Koningh

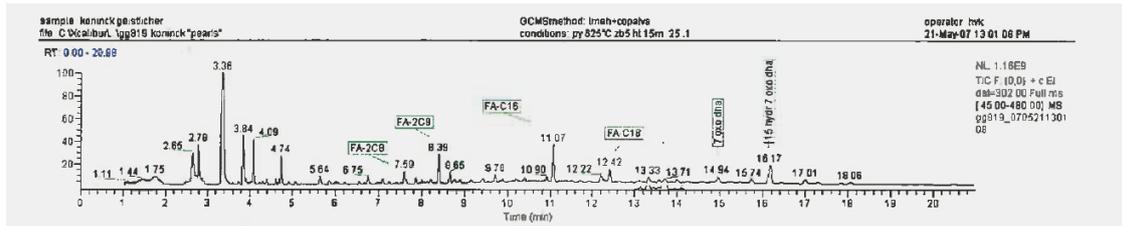


Angelnder Hirte WH 340 von Pijnacker, Gesamt-Ionen-Diagramm  
 Nachweis von sehr stark gealtertem Dammar (Minute 7,4 zu 100%) und Mastix (Minute 23.30 zu 70%)  
 Nachweis der Fettsäuren: 2C8? (min 7.74 zu 60%), 2C9 ? (min und 8.54 ?? zu 60%),  
 C16:1? (min 11.21 zu 50%), C16? (min 11.21 zu 50%),  
 C18? (min 12.61 zu 30%)  
 Zusätzlich Succinic acid (Amberharz bei Minute 3.90 zu 65%).



Angelnder Hirte WH 340 von Pijnacker  
 Einzel -Ionen-Diagramm  
 Nachweis des Copaivabalsams  
 Marker K2 (min 13.82 zu 100%)  
 Marker K3 (min 13.96 zu 100%)  
 Marker L5 (min 13.99 zu 100%)  
 begleitet von ?? (min 13.96, 14.15 zu über 80%)

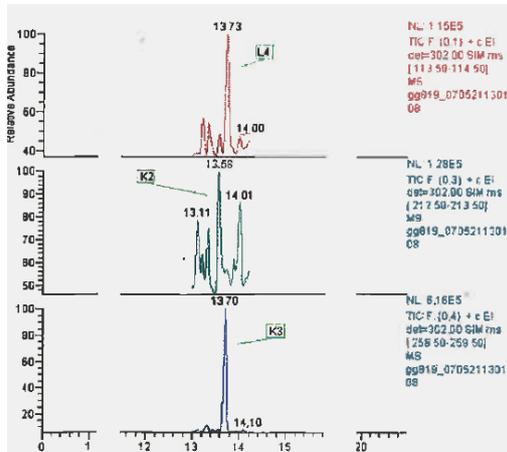
## GG KONINGH 819



Geistlicher GG nur Probe 819.3 von Koningh, Gesamt-Ionen-Diagramm

Nachweis der Fettsäuren: 2C8 (min 7.95 Disäure zu 15%), 2C9 (min 8.39 Disäure zu 30%),  
C16:1 (min 11.07 zu 35%), C16 (min 11.07 Palmitinsäure zu 40%),  
C18 (min 12.42 Stearinsäure zu 10%)

Zusätzlich sehr stark oxidierte Diterpenharze 7 oxo dha (min 14.94 zu 10%) und 15 hydr 7 oxo dha (min 16.17 zu 20%)  
peak (?? bei Minute 3.36 zu 100%) bedeutet...amber?



Geistlicher GG nur Probe 819.3 von Koningh

Einzel-Ionen-Diagramme

Nachweis des Copaivabalsams

Marker K2 (min 13.58 zu 100%)

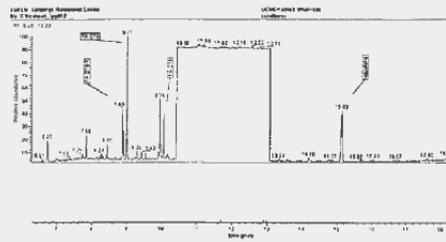
Marker K3 (min 13.70 zu 100%)

Marker L4 (min 13.73 zu 100%)

begleitet von ?? (min 13.11, 14.01 zu etwa 80%)

## GG REMBRANDT 812

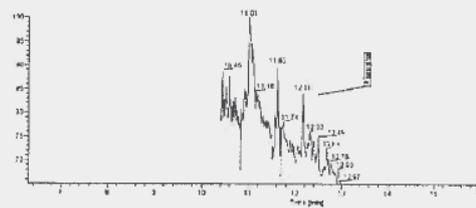
### Vergleich der Analysedaten Henk van Keulen 2007 Saskia GG 812 der Rembrandt Schule und Mann mit Sambarett GG 803 DeVries



operator: hnk  
02-Mai-07 15:34:31 PM  
NL: 3.24E8  
TIC F: (0,0) + c EI det=302.00 Full ms |  
34.00-480.00 MS gg812

1885  
1981

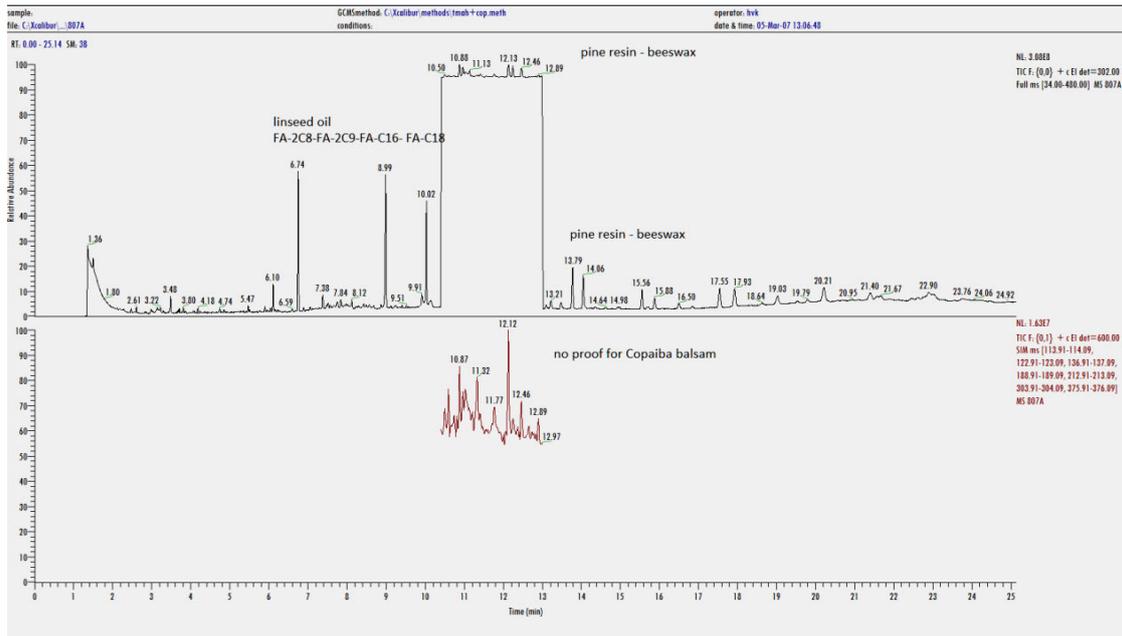
Saskia GG 812 Rembrandt Schule, Gesamt-Ionen-Diagramm  
Nachweis der Fettsäuren: C 16:1 (...45%), C16 (Palmitinsäure 100%), C18 (Stearinsäure 50%)  
Zusätzlich Squalen (45%). großer 'Block' nach 10.9 bis 12,85 Minuten (100% = ???)



NL: 1.44E7  
TIC F: (0,1) + c EI det=800.00 SIM ms |  
113.91-114.09, 122.91-123.09,  
136.91-137.09, 188.91-189.09,  
212.91-213.09, 303.91-304.09,  
375.91-376.09 MS gg812

Saskia GG 812 Rembrandt Schule, Einzel-Ionen-Diagramm  
Copaivanachweis positiv: kein Copaiva sichtbar begleitet von 10.45, 11.64, 11.74, 12.16, 12.32 bis 12.93  
aber hohe peaks bei Minute 11.01 (100%), 11.16 (85%) und 11.63 (90%) diese bedeuten...  
Zusätzlich: 7 oxo dha

GG ROGHMAN 807A

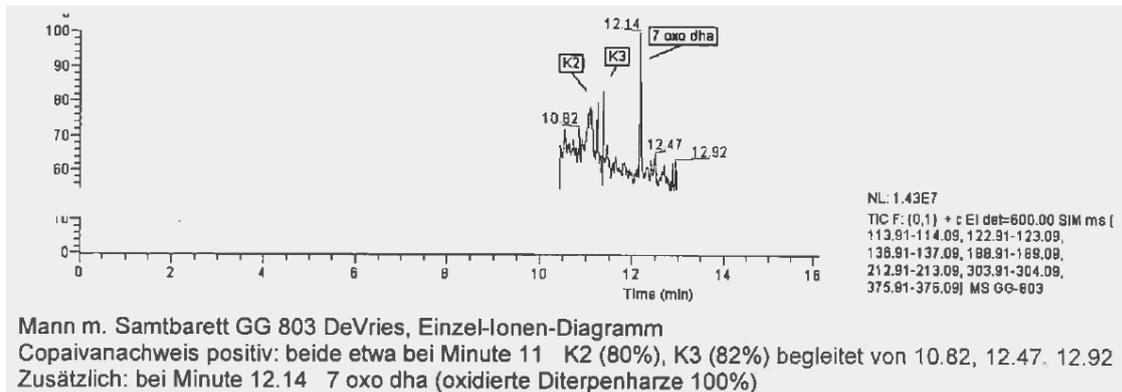


## GG VRIES 803

operator: hvk  
02-Mar-07 14:28:07 PM

NL: 3.05E9  
TIC F: (0.0) + c EI det=302.00 Full.ms [ 34.00-480.00] MS GG-803

Mann m. Samtbarett GG 803 DeVries, Gesamt-Ionen-Diagramm  
Nachweis der Fettsäuren: 2C9 (Disäure 25%), C16 (Palmitinsäure 30%), C18 (Stearinsäure 18%)  
Zusätzlich großer ‚Block‘ großer ‚Block‘ nach 10,9 bis 12,85 Minuten (100% = ???), identisch mit Saskia GG812  
Keine Harze im Firnis ?



#### 7.4 Daten zu Serie 2 – Messungen zu Veränderungen der Festigkeit

Aufbau und Ablauf der Versuche zielte konkret auf die Frage, ob Pettenkofers verschiedene Regeneriersubstanzen graduelle Unterschiede in der Härte der Gemäldesubstanz erzeugten. Beide verwendeten Verfahren sind in der Werkstoffprüfung gängig:

- Dynamisch-Mechanische Thermometrie-Analyse (DMA engl. Rheometric Dynamic Mechanical Analysis)<sup>358</sup>
- Thermomechanische Analyse oder Thermometrie (TMA).

Nachfolgend werden das Vorgehen und Informationen zum Glastemperaturübergang ( $T_g$ ) und Glastemperaturübergangsbereich ( $T_g$ ) erläutert.

---

<sup>358</sup>Es wird die engl. Abkürzung verwendet, im Deutschen auch DTMA (Dynamisch-Mechanische Thermometrie Analyse).

## 7.4.1 Behandlung der Felder

## 7.4.1.1 Feldarten und Vorgehen

In Tabelle 7.2.4a und 7.2.4b werden die Behandlungen in Serie 2 mit beiden Messarten übersichtlich zusammengefasst, die Feldnamen stehen jeweils in der Rubrik der Messverfahren. Bei den DMA-Messungen wurden die Proben in den ersten 20 Min. ausschließlich mit Grundlast gemessen das Feld in diesem Zustand erhielt das Symbol\*. Ab Min. 20 wirkte strömende Bedampfung mit 80% Ethanol ein (Symbol\*\*). Derselbe Feldname erscheint mit unterschiedlichem Symbol jeweils zwei Mal. Blaue Schrift kennzeichnet systematische Varianten, die Pettenkofer nicht angewandt hat.

Tabelle 7.4a Übersicht über Behandlungen in Serie 2 und Feldnamen in Messverfahren		
Feldarten und ihre Behandlung	TMA, statisch bedampft	DMA, *ohne Bedampfung **ab Min. 20 strömend bedampft
Kontrolle, krepirt belassen	B26	B28*, B29*, B31*
bestrichen mit reinem Balsam 2 und fünf Jahre gealtert (§2.2.1 anterior mit Balsam 2)		B22*
Gewebe bloßgelegt		D11*
Gewebe bloßgelegt und bedampft		D11**
bedampft (§ 1)	B48b	B28**, B31**
bestrichen mit Souzabalsam (§ 3.2 alternativ imprägniert)	B35s	
bestrichen mit Souzabalsam und bedampft (§2.2.1 anterior mit Souzabalsam)	B49sb	B29**
bestrichen mit unreinem Balsam 1 und fünf Jahre später bedampft (§2.2.1 anterior Balsam 1)	B50ub	
bestrichen mit reinem Balsam 2 und fünf Jahre später bedampft (§2.2.1 anterior Balsam 2)	B41rb	B22**
SDE-Destillat (§3.1 präventiv imprägnieren)	B34i	
SDE-Destillat u. bedampft	B40ib	
Kontrolle, normal belassen	D26	D24*
Bedampft (§ 1)		D24**
SDE-Destillat (§3.1 präventiv imprägnieren)	D27i	B20*
SDE-Destillat und bedampft		B20**
getränkt mit SDE-Destillat (§3.2 alternativ imprägnieren)	D16t	D17*
getränkt mit SDE-Destillat und bedampft		D17**

Legende: blau = nicht bei Pettenkofer erwähnt

Tabelle 7.4b Übersicht über Behandlungen in Serie 2 und Feldnamen in Messverfahren		
Feldart normal belassen und ihre Behandlung	DMA trocken	DMA bei hoher rF
ab Min. 20 mit Unterbrechung hoher rF ausgesetzt;	D22	D22
getränkt mit SDE-Destillat und ab Min. 20 dauerhaft hoher Luftfeuchtigkeit (rF) ausgesetzt;	D23	D23

Die in Serie 1 behandelten B-Felder B22 und B21 wurden für die Prüfung einer Reaktivierung fünf Jahre nach der alternierenden Regenerierung mit den Balsamen 1 und 2 weiterverwendet. Feld B22 war mit Balsam 2 bestrichen und wurde fünf Jahre später halbiert. Ein Viertel diente der Messung mit TMA und ein Viertel der Messung mit DMA. Feld B21 war mit Balsam 1 bestrichen worden. Aus ihm wurde fünf Jahre später ein kleines Feld ausgeschnitten und nach der Bedampfung neu B50 benannt.

Für die Messung mit TMA sind alle Felder gleichartig jeweils 15 Min. lang bedampft worden und konnten über Nacht ablüften, bevor sie gemessen wurden. Zum besseren Verständnis sind innerhalb der TMA-Messungen die alle Feldnamen zusätzlich mit kleinen Buchstaben versehen, welche die Art der Behandlung kennzeichnen.

Bei den DMA-Messungen erfolgte die Bedampfung **während** der Messungen. Sie erfolgte in der Regel über 60 Min., in den ersten 20 Min. ohne Bedampfung, ab Minute 20 lief während der Messung eine Bedampfung. Dabei wurde Weingeist strömend über die Proben geführt, dies vereinheitlichte die Bedampfung und erlaubte mehrere Proben an einem Tag nacheinander zu messen.

Die Behandlung der Proben umfasste die Arten:

- *Bedampfen §1*  
80% Ethanol in der Dampfphase, und zwar:  
bei TMA-Messung statisch unter dem Kasten (siehe Serie 1),  
bei DMA-Messung strömend (siehe Versuchsanordnung)
- *Imprägnieren § 3.1*  
ein Aufstrich SDE-Destillat mit einem Haarpinsel aufgetragen
- *Tränken § 3.2*  
30 Min. lang Aufstriche von SDE-Destillat
  1. Aufstrich, wird kurz glänzend, saugt dann vollständig ein; (12:00)
  2. Aufstrich, verhält sich wie zuvor; Aufstrich – bleibt etwas länger glänzend;
  4. Aufstrich, Benetzung bleibt einige sec. stehen;
  5. Aufstrich, bedeckt; sieht dunkler und matt aus;
  6. Aufstrich – der Pinsel klebt leicht am Firnis, offensichtlich findet Lösung statt; das Gewebe wird dunkel imprägniert; Glanz bleibt 10 sec. stehen, aber auf der Fläche unregelmäßig; (12:30)
  7. Auftrag ein dicker Tropfen (Immersion) und zugedeckt; (13 Uhr ablüften lassen; 13:30 noch feucht;)
- *Reaktivieren (Balsam 1 und Balsam2 kombiniert mit 80%igem Ethanol)*  
Fünf Jahre zuvor alternierend regenerierte Felder sind 15 Min. statisch bedampft worden.
- *Befeuchten*  
Zwei normale Felder sind während der DMA-Messung befeuchtet worden. Feld D23 ist als Referenz ohne Behandlung von Minute 20 bis 75 96% relativer Luftfeuchtigkeit (RH) ausgesetzt worden. Bis Minute 110 herrschten wieder Laborbedingungen (ca. 25 °C und ca. 45% RH), ab da erfolgte 5 Min. lang eine zweite Phase hoher Luftfeuchtigkeit. Feld D23 wurde mit SDE-Destillat imprägniert und dann dauerhaft RH 96% ausgesetzt;<sup>359</sup>

Für die Messungen mit beiden Verfahren sind weitere Felder aus den Abschnitten B und D geschnitten worden. Angaben zur Kartierung siehe 7.2.4.1, Angaben zu den Symbolen der Kurven siehe Legenden 7.2.4.3 und 7.2.4.7.

<sup>359</sup> Bei der Messung lief die Befeuchtung ab Minute 3,5. Dies wurde in den DMA-Grafiken ebenfalls korreliert.

### Glastemperaturübergang ( $T_G$ ) und Glastemperaturübergangsbereich ( $T_g$ )

Die Glasübergangstemperatur, auch Erweichungstemperatur genannt, bemisst die größte Änderung der Verformungsfähigkeit zumeist von einem Kunststoff. Unter dieser Temperatur sind die Materialien spröde (energie-elastischer Glasbereich), darüber können polymere Werkstoffe erweichen. Sofern sie nicht stark vernetzt sind führt weitere Temperaturerhöhung schließlich zum Fließen. Mit der Glasübergangstemperatur  $T_G$  ist der Punkt erreicht, an dem sich längere Abschnitte der Molekülketten frei bewegen können.<sup>360</sup> Der Schubmodul (G-Modul =  $\tau / \gamma$ ) beschreibt das Verhältnis von Schubspannung ( $\tau$ ) zu Scherdeformation ( $\gamma$ ) in Newton N  $= (\text{kg/m mal s}^2)$ .<sup>361</sup>

Der Alltagsbegriff weich bezeichnet den gummi-elastischen oder korrekt entropie-elastischen Bereich im Verhalten. Für entropie-elastische Stoffe liegt der Elastizitätsmodul in der Größenordnung von 0,1 N/mm<sup>2</sup>.<sup>362</sup> Die hohe Dehnbarkeit dieser Stoffe ist der Fähigkeit der Polymerketten zu zuschreiben, durch bloße Drehung ihrer Kettenglieder (Drehung um C-C-Bindungen des C-Gerüsts) andere Konfigurationen einnehmen zu können, ohne dass sich dabei die Bindungslängen ändern. Es handelt sich also um eine rein physikalische Veränderung. Vernetzungsstellen (cross-linkages) zu Nachbarketten in unregelmäßigen Abständen entlang den Ketten bewirken ein dreidimensionales Netzwerk und das Entstehen rücktreibender Kräfte.<sup>363</sup>

Die Anordnung bzw. Struktur der Makromoleküle bestimmt wesentliche Eigenschaften, nach denen sie eingeteilt werden.

- „*Duromere* sind engmaschig vernetzt, erweichen kaum bei höherer Temperatur, sie sind in Lösemitteln unlöslich und allenfalls schwach quellbar.
- *Elastomere* sind weitmaschig vernetzt, entropie-elastisch (nicht plastisch), in Lösemitteln **unlöslich, jedoch leicht quellbar**.
- *Thermoplaste* sind linear oder verzweigt, sie erweichen bei Temperaturerhöhung und sind in geeigneten Lösemitteln **löslich**.“<sup>364</sup>

Bei Erwärmen tritt ab einer „gewissen Erweichung“ Segmentschwingung auf, das Material wird visko-elastisch, es wird dauerhafter verform- bzw. umformbar.<sup>365</sup> Viskoelastisch bezeichnet ein Verhalten, dass sowohl einer zähen Flüssigkeit, wie auch einem weichen Feststoff gleicht.<sup>366</sup> Wie in der Wärme können sich Knäuel aus Fadenartigen Molekülen **auch in Lösung** strecken und nach Entlastung wieder verknäulen. Wenn sie sich dabei verschlaufen oder gar verhaken, finden sie nicht vollständig in ihre alte Form zurück. In grober Vereinfachung beschreibt dies das viskos-elastische Verhalten der Thermoplaste. Viskos-elastische Stoffe zeigen bei Erwärmung keinen einfachen Phasenübergang ( $T_G$ ) sondern einen stufenweisen Übergang oder Übergangsbereich ( $T_g$ ).

Chemisch leicht vernetzte Polymere verhalten sich über und unter ihrer Glastemperatur unterschiedlich,

- darunter wie Elastomere
- darüber wie Thermoplaste.

<sup>360</sup> Mirjam Kratzert, "Didaktik der Chemie, FU Berlin", <http://www.chemie.fu-berlin.de/fb/fachdid/> Stichwort: Glasübergangstemperatur, abgerufen am 22.3.2011.

<sup>361</sup> Die Werkstoffprüfung benutzt je nach Messmethode verschiedene Größenordnungen derselben Gesetzmäßigkeit N/ m<sup>2</sup> = 1 Megapascal (1MPa = 1Mio. Pa, mega = 1000 mal 1000 oder 10<sup>6</sup>). Auch hier sind unterschiedliche Größenordnungen üblich, um die Zahlenwerte tradierten anderen Einheiten oder Materialgrößen anzupassen. HERING/MARTIN/STOHRER 1989, S. 645.

<sup>362</sup> Im Vergleich dazu liegen die Elastizitätsmodule anderer Festkörper im Bereich von (1.7 bis 50 ×10<sup>3</sup> N/mm<sup>2</sup>). Freundliche Mitteilung Prof. Strey, Institut für physikalische Chemie an der Universität Köln am 2.10.2011.

<sup>363</sup> Ebd.

<sup>364</sup> BROCK et al. 2012, S.27.

<sup>365</sup> BROCK et al. 2012, S.49.

<sup>366</sup> Ehrenstein/Riedel/Trawiel 1998, S.137.

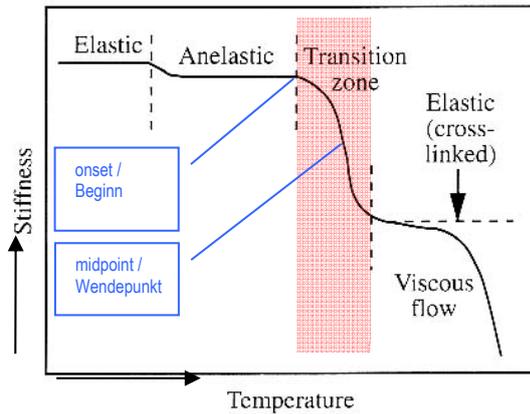


Abb. 7.4\_1

Schematische Darstellung des mechanischen Verhaltens im Glasübergang [367] mit blauen Einzeichnungen der Verfasserin.

Die verhältnismäßig langen Netzketten von Elastomeren können stark schwingen, deformieren sich zwischen den Vernetzungsstellen, fließen aber nicht weg.<sup>368</sup> Entropie-elastische Materialien zeigen im Anschluss an den Glasübergang einen waagrechten Kurvenverlauf (linear), der Plateau genannt wird. In dieser Phase ist das Materialverhalten **unabhängig von der Temperatur**, Teile der Molekülstruktur (Kettensegmente, Mikro-Brownsche Bewegung) können das Zerfließen durch Umorganisieren ihrer Anordnung verhindern.<sup>369</sup> Mit steigender Temperatur durchschreitet thermoplastisches Material vier Phasen des Festigkeitsverlustes (engl. stiffness):

- bei sehr tiefen Temperaturen ist das Verhalten steif (fest-elastische Phase/ engl. elastic phase);
- bei steigender Temperatur zeigt sich typischerweise eine kleine Stufe (unelastische, halfeste Phase/ engl. anelastic phase).
- bei weiter steigender Temperatur tritt eine starke Änderung der Festigkeit auf, der Glasübergangsbereich / engl. transition zone. Der Beginn dieser Phase wird als „onset“ bezeichnet, der Wendepunkt/ engl. midpoint liegt mittig zwischen Fallen und Stagnieren;
- bei hohen Temperaturen tritt die vierte Phase ein, der viskose Fluss / engl. viscous flow, ganze Moleküle gleiten aneinander ab (Makro-Brownsche-Bewegung).<sup>370</sup>

In der Regel wird bei solchen Übergangszonen der midpoint als Glasübergangswert angegeben, bei weichem Kurvenverlauf ist der onset leichter zu ermitteln.<sup>371</sup>

Einen ähnlichen Vergleich bietet die Abbildung 8.42 von Mezger<sup>372</sup>, darin zeigen die Kurven von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen große Ähnlichkeit mit den TMA-Kurven der Fragmentfelder (s. Kapitel 3.7).

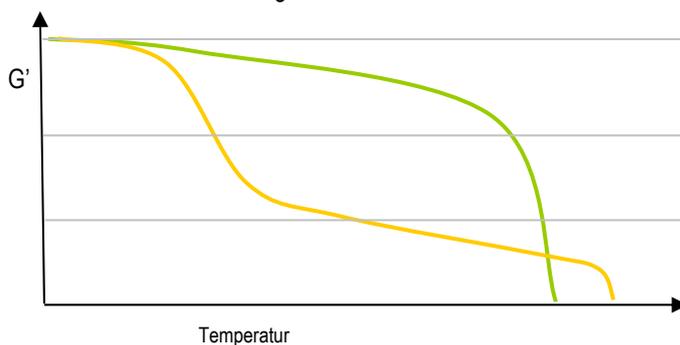


Abb. 7.4\_2 Vergleich der Speichemodule ( $G'$  in  $N/mm^2$ ) bei oszillierender Scherbelastung von Kunststoffen unterschiedlicher Struktur: (-) amorphe und (-) teilkristalline Thermoplaste [nach MEZGER 2012, S. 201, Abb. 8.42]

<sup>367</sup> TU München am 22.3.2011 <http://www.e13.physik.tu-muenchen.de/structpol/docs/Polymerphysik06Vorl7.pdf> abgerufen am 22. 3. 2011.

<sup>368</sup> ELIAS 2001, S. 532

<sup>369</sup> BROCK et. al 2012, S. 44

<sup>370</sup> BROCK et. al 2012, S. 45.

<sup>371</sup> Mündliche Mitteilung Prof. Tieke, Studiengang physikalische Chemie der Universität Köln 10.10.2015.

<sup>372</sup> MEZGER 2012, S. 200, 201; Der (komplexe) Schubmodul  $G$  oder  $G^*$  berücksichtigt  $G'$  (Speichemodul für den elastischen Anteil) und  $G''$  (Verlustmodul für den viskosen Anteil).

Zur Veranschaulichung werden Beispiele von weichen Elastomeren nach Mezger angeführt, deren  $T_g$  den ersten Übergängen der Felder mit Copaivaöl bzw. Copaivabalsam entsprechen: SIR -80°C, NR -60°C, SBR -52°C, PU -30°C, PVC-P (weich) -20 bis +50°C (abhängig von der Art und dem Anteil des Weichmachers). Teilkristalline Polymere sind chemisch unvernetzt und enthalten zum Teil regelmäßige Überstrukturen, dort wirken physikalische Sekundärbindungen, die Beständigkeit gegen Wärme und mechanische Festigkeit sind höher. „Zwischen  $T_g$  und  $T_m$  [m für melting] erwärmen sich die amorphen Regionen, sie werden „immer beweglicher und schmelzen schließlich auf [...] bei teilkristallinen Polymeren mit einem höheren Kristallisationsgrad erhält man zwischen  $T_g$  und  $T_m$  vergleichsweise höhere  $G'$ -Werte [Speichermodule]. Manchmal wird ein ausgeprägter ‚Zwischenplateauwert‘ sichtbar: Man bezeichnet diesen Temperaturabschnitt als entropie-elastischen Bereich“.<sup>373</sup> Derartige Zwischenplateaus werden im Kapitel 3.7 als Stufen unterschiedlicher Breite bezeichnet. In anbeacht der ungewöhnlichen Messung von Farbaufträgen mit Gewebe sind keine G- oder E-Module errechnet worden. Eine Auswertung der Kurven hinsichtlich der Struktur kann daher nicht geleistet werden. Im Rahmen der experimentellen Prüfung werden die Unterschiede der Prüfkörper untereinander **als Tendenz** ermittelt, interessant sind dabei die Merkmale

- graduelle Temperaturunabhängigkeit als Indiz für entropie-elastische Strukturanteile mit quellbarem Verhalten (flexible Molekülsegmente verhindern eine Verflüssigung) und
- stufenweise Übergänge als Indiz für thermoplastische, ggf. teilkristalline Strukturanteile mit viskoelastischem Verhalten (allmähliches zerfließen oberhalb des  $T_g$ ).

Die Kurven zeigen deutliche Unterschiede im Verhalten an. Bei der Auswertung der Schadensbilder an den regenerierten Gemälden wird unterschieden in Auflösung und Deformation, die zum Teil deutlich auf Quellung und deren graduellen Rückgang hinweisen.

#### 7.4.2 Verfahren und Versuchsanordnung TMA

Die Messung des Glasübergangs erfordert, die Prüfkörper zunächst einer sehr niedrigen Temperatur auszusetzen.<sup>374</sup> Die Proben werden dann einer kontinuierlichen Erwärmung ausgesetzt (Heizrate). Ein Messfühler mit einer geringen, der Stoffklasse angemessenen Last, ruht auf dem Prüfkörper und sinkt mit der Erwärmung ein. Nach diesem Prinzip fand die Messreihe mit Thermometrie (TMA) **nach** Regenerierung unter statischer Belastung während eines Temperaturanstiegs von -100°C bis +100°C statt. Bei den vorliegenden Diagrammen wird der prozentuale Wert Eindringtiefe eines Messfühlers auf der y-Achse angezeigt und auf der x-Achse die steigende Temperatur.

##### 7.4.2.1 TMA, Versuchsanordnung

Für die Messung mit TMA sind alle Felder gleichartig jeweils 15 Min. lang bedampft worden und konnten über Nacht ablüften, bevor sie gemessen wurden. Zum besseren Verständnis sind innerhalb der TMA-Messungen die Feldnamen zusätzlich mit kleinen Buchstaben versehen, welche **die Art der Behandlung** kennzeichnen.

Odlyha und Foster nutzten das Gerät TMA 50 der Fa. Shimadzu und belasteten die Probe mit 50 g. Sie gaben an, dass diese Grundlast pro Fläche bei 1 N/mm<sup>2</sup> lag und eben ausreichte, um einen sicheren Kontakt zwischen

<sup>373</sup> Ebd.; SIR =Styrol-Isopren-Kautschuk; NR= Naturkautschuk; SBR= Styrol-Butadien-Kautschuk; PU(R)= Polyurethan; PVC-P = Polyvinylchlorid mit Weichmacher (P = plastifiziert); gemäß DIN EN ISO 1043-1:2016-09 (Kunststoffe - Kennbuchstaben und Kurzzeichen), DIN ISO 1629:2015-03 (Kautschuk und Latices) und DIN EN ISO 18064:2015-03 (Thermoplastische Elastomere).

<sup>374</sup> Für detaillierte thermodynamische Zusammenhänge wird auf die Fachliteratur verwiesen.

Glasnadel (künftig Nadel genannt) und Probenoberfläche zu gewährleisten. Die lineare Heizrate betrug  $10^{\circ}\text{C}$  pro Min., der Temperaturbereich  $-130^{\circ}\text{C}$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$ . Die Ergebnisse werden als % Mikrometer Eindringtiefe der Nadel in den Diagrammen von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$ . angegeben. Die Behandlung der Felder erfolgte am Vortag.

Die gemessene maximale Eindringtiefe betrug 38%; 30% =  $240\ \mu\text{m}$  entsprechen der Stärke der gesamten Malschicht. Bei der maximalen Eindringtiefe hat die Nadel die Malschicht vollständig durchdrungen und reicht bis in die Grundierung hinein. Die mittlere Stärke der Firnisschichtung am Fragment betrug  $60\ \mu\text{m}$ , bei einer Eindringtiefe von 7,5 % war die gesamte Firnisschicht durchdrungen.

Wenn im Folgenden von Erweichung oder Fließen (viscous flow) gesprochen wird, meint das vereinfachend immer nur die entsprechenden Lagen, die von der Nadel bis zum jeweiligen Wert durchdrungen worden sind.

#### 7.4.2.2 TMA, Legendes

Die Messwerte aus den Messreihen wurden als Diagramme erstellt. Im Diagramm zeigt eine Kurve die Änderung der Werte unter den Versuchsbedingungen an. Odlyha hat die originalen TMA-Kurven in sieben Abbildungen (engl. Fig.) ausgedruckt, wobei mehrere Kurven in einem Diagramm zusammengestellt sind (s. Anhang 7.2.5\_TMA-Rohdaten). Dabei hat dieselbe Kurve in unterschiedlichen Diagrammen eine andere Farbe. Um Verwirrung zu vermeiden und den Vergleich in anderen Zusammenstellungen zu ermöglichen, sind diese nicht (mehr) digital verfügbaren Daten abgelesen und die Werte in Excel-Dateien übertragen worden.

Die Kodierung der Kurven in diesem Kapitel erfolgt mit Buchstaben und Zahl und ist identisch mit dem Namen des jeweils gemessenen Feldes. Jede Kurve wird in den Diagrammen stets mit demselben Symbol gekennzeichnet.

In den Tabellen 7.4c und d steht jeweils in der ersten Spalte das zugehörige Symbol in derselben Zeile wie der Feldname. Die mittlere Spalte enthält den Feldnamen/ Kurvenbezeichnung in dieser Arbeit. Die Daten sind den originalen Ausdrucken entnommen, die dritte Spalte nennt die dortige Kurvenfarbe und verwendete Abbildung.

Symbol der Kurve	Code und Behandlung	Originale Grafik von Odlyha Farbe der Kurve und Nr. der Abb. (engl. Fig.)
	D26 Feldart normal; Kontrolle normal	Fig. 3 dunkelblau
	D27i Feldart normal; imprägniert mit SDE-Destillat	Fig. 2 rot
	D28 Feldart normal; imprägniert und bedampft	Fig. 2 grün
	D16 Feldart normal; getränkt mit SDE-Destillat	Fig.2 schwarz

Legende: i = imprägniert; ib = imprägniert und bedampft; t = getränkt;

Symbol der Kurve	Code und Behandlung	Originale Grafik von Odlyha Farbe der Kurve und Nr. der Abb. (engl. Fig.)
	B26 Feldart krepert; (Kontrolle)	Fig. 4b schwarz
	B48 Feldart krepert; bedampft	Fig. 7 rot
	B34 Feldart krepert; imprägniert mit SDE-Destillat	Fig. 4b blau
	B40 Feldart krepert; imprägniert mit SDE-Destillat u. bedampft	Fig. 4a rot
	B35 Feldart krepert; und bestrichen mit CBS	Fig. 6 blau
	49 Feldart krepert; bestrichen mit CBS und bedampft	Fig. 5 blau
	B50 Feldart krepert; bestrichen mit CB1 und 5 Jahre später bedampft	Fig. 5 rot
	B41 Feldart krepert; bestrichen mit CB2 und 5 Jahre später bedampft	Fig.4 grün

Legende: i = imprägniert; b = (zusätzlich) bedampft; s = bestrichen mit Souzabalsam;  
u = bestrichen mit unreinem Balsam 1 (Reinheit 75%);  
r = bestrichen mit reinem Balsam 2 (Reinheit 100%);

### 7.4.2.3 TMA, Diagramme und Diskussion

Originale Diagramme und ihre Umsetzung in Excel-Diagramme.

Exemplarisch zwei originale Diagramme (Abb. 7.2.4\_3 Fig. 1 und Abb. 7.2.4\_4 Fig. 2) gezeigt sowie deren Auswertung und deren Verwendung im Kapitel erläutert.

Für das Kontrollfeld: normale Gemäldestruktur D26 hat Foster die TMA-Werte apparativ erhalten und beziffert im Diagramm Fig.1 ausgedruckt. Die Skalierung der y-Achse (Prozentwerte) hat er gespreizt von 0 und -14% Erweichung und die Temperaturwerte von -100°C bis 130°C ausgedruckt. Diese Spreizung zeigt den Glasübergang besonders deutlich. Nach diesen und weiteren originalen Messdaten hat die Verfasserin Excel-Grafiken erstellt (Werte abgelesen bei Temperatur in 20°C-Gradschritten, bei prozentualer Eindringtiefe in 2%-Schritten, Kurven interpoliert). Alle TMA-Grafiken werden in entsprechender Proportion dargestellt.

Die originale Fig. 1 von Odlyha/Foster zeigt den Messwerten des Kontrollfeldes D26 (normale Gemäldestruktur). Die Verfasserin ergänzte die senkrechten Orientierungslinien und Bezeichnungen  $T_{a-c}$  und  $T_g$ .

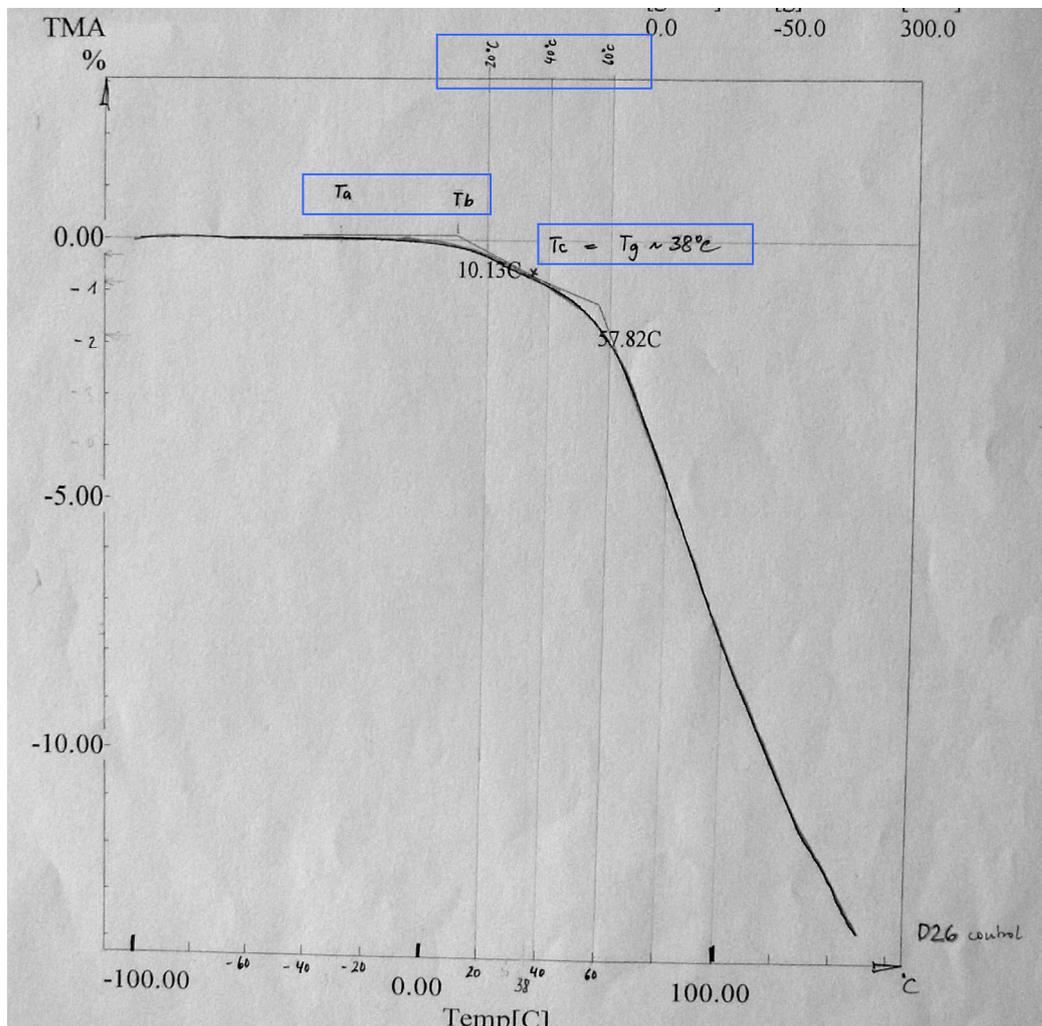


Abb. 7.4\_3 Scan der orig. Fig. 1 mit dem Kurvenverlauf zu Feld D26 mit Eintragungen der Verfasserin (□).

Die Kurve B26 verläuft ohne Eindringen der Nadel bis -20°C und ab 60°C fallend, dazwischen sinkt sie mit weicher Krümmung.

Nach Schilling<sup>375</sup> ermittelt man den Glasübergangsbereich ( $T_g$ ), indem man den gekrümmten Bereich in drei Phasen einteilt. Diese Aufgliederung des  $T_g$  in drei Werte erlaubt es, auch weichere Kurven sicher zu vergleichen. Wie beim Glasübergang gilt es, die stärkste Krümmung an der fallenden Linie zu erfassen. Zur Ermittlung legt man drei Tangenten an, diese sind in der Abb. 3\_39 als feine graue Linie vom TMA 50-Gerät ausgedruckt. Die erste Tangente heißt anfängliche Falllinie und liegt am Gefälle vor dem Übergang, die dritte danach und heißt endende Falllinie. Dazwischen liegt die mittlere Tangente an der stärksten Krümmung der Kurve.  $T_a$  ist der Punkt, an dem die Kurve die anfängliche Falllinie verlässt, auch onset bezeichnet. Der Kreuzungspunkt von anfänglicher Falllinie und mittlerer Tangente heißt  $T_b$ .  $T_c$  ist definiert als der Mittelpunkt auf der mittleren Tangente zwischen  $T_b$  und dem Kreuzungspunkt von mittlerer Tangente und der endenden Falllinie.  $T_c$  wird meist als  $T_g$  angesehen. Der Kurvenverlauf auch stufig sein (vgl. Abb. 7.2.4\_1), dann wird der Wendepunkt der Krümmung als Glasübergangswert herangezogen, dieser wird, wie  $T_c$ , auch als midpoint bezeichnet.

Ergebnis: Im Diagramm in Original Fig. 1 (Abb. 7.2.4\_3) für das normale Kontrollfeld D26 sind zwei Werte ausgedruckt: 10,13 °C und 57,82 °C, innerhalb dieser Temperaturen tritt der Phasenübergang ein. Wendet man hier die Auswertung nach Schilling an, entspricht der erste Wert  $T_b$ , der zweite Wert dem Kreuzungspunkt der mittleren Tangente mit der endenden Falllinie. Auf diese Weise erhält man:

**D26 Kontrolle**  $T_a$  ca. -28 °C;  $T_b$  10,13 °C;  $T_c$  **38 °C =  $T_g$**  (Glasübergangsbereich). Weitere vom Messgerät produzierte Zahlenwerte liegen nicht vor.

---

<sup>375</sup> Schilling 1989, S. 112-113.

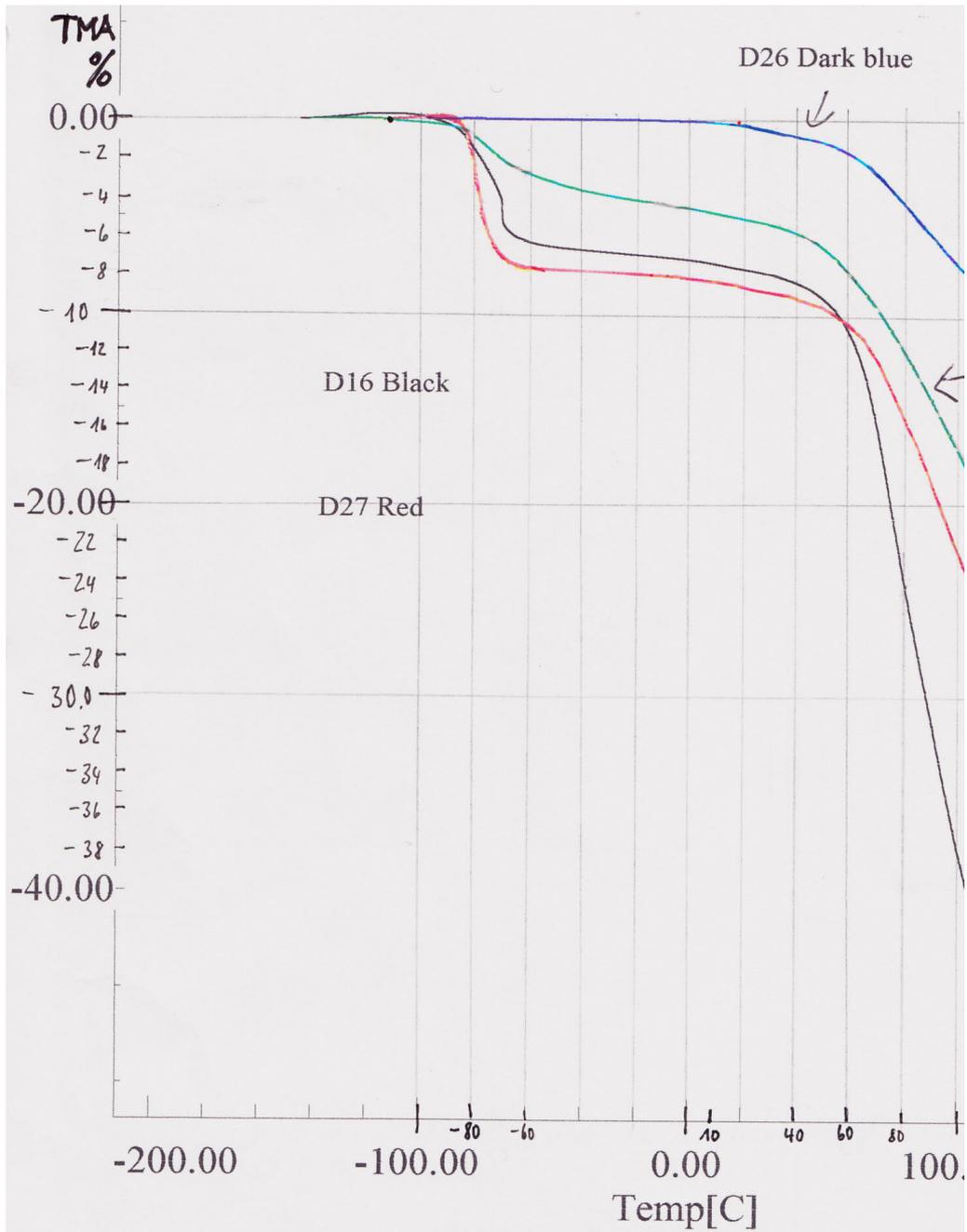


Abb. 7.4\_4 Scan von Original Fig. 2 Raster ergänzt durch die Verfasserin  
Vgl. Tabelle 3.7.1.1b und TMA-Grafik 9

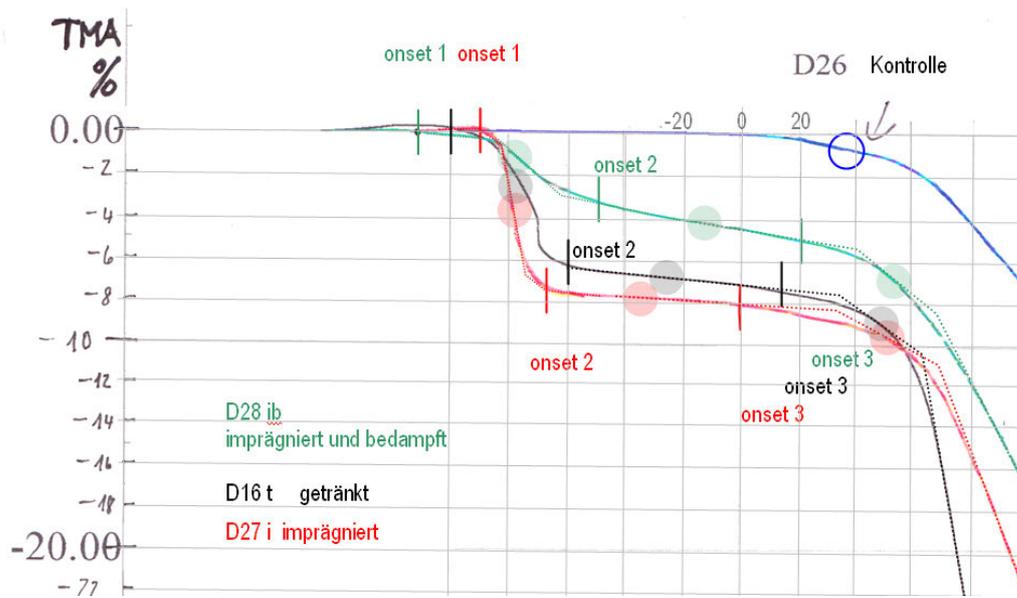


Abb. . 7.4\_5 Scan von Fig. 2 mit Raster durch Verfasserin, ergänzt um Beginn/onset und Wendepunkt/midpoint.

Abb. . 7.4\_5 zeigt einen Ausschnitt derselben Grafik mit den Ergänzungen durch die Verfasserin. In Kopie der Rohscans sind von per Hand mithilfe von Tangenten die onsets und midpoints ermittelt worden (s. Anhang 7.4.4\_TMA-markierte Scans). Entsprechend der Lage ergeben sich Zahlenwerte auf den Achsen und werden verwendet. Midpoints sind als große Punkte, onsets als senkrechte Striche eingetragen, die Tangenten an der größten Krümmung als gepunktete Linie, der zweite Übergang (Zerfließen) und  $T_g$  als Kreis, sämtlich jeweils in der Farbe der Kurve.

Im Text sollten die Kurven einzeln und in mehreren Kombinationen darstellbar werden. Dafür wurden die abgelesenen Zahlenwerte in 20°C Schritten auf der Temperaturskala (x-Achse) und 2% Schritten auf der Prozentskala (y-Achse) ausgewählt, in Excel-Diagramme übertragen und zur Herstellung von Kurven interpoliert worden. Die prozentualen Eindringtiefen (y-Achse) wurden zusätzlich in Tabellen übertragen.

### Übergangsbereiche der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ )

TMA-Grafiken in Kapitel 3.7 B-Kurven werden paarweise gezeigt –

in Abb. Abb. 7.4\_6 wird der Zwischenraum farbig lasiert, um die Zugehörigkeit zu verdeutlichen.

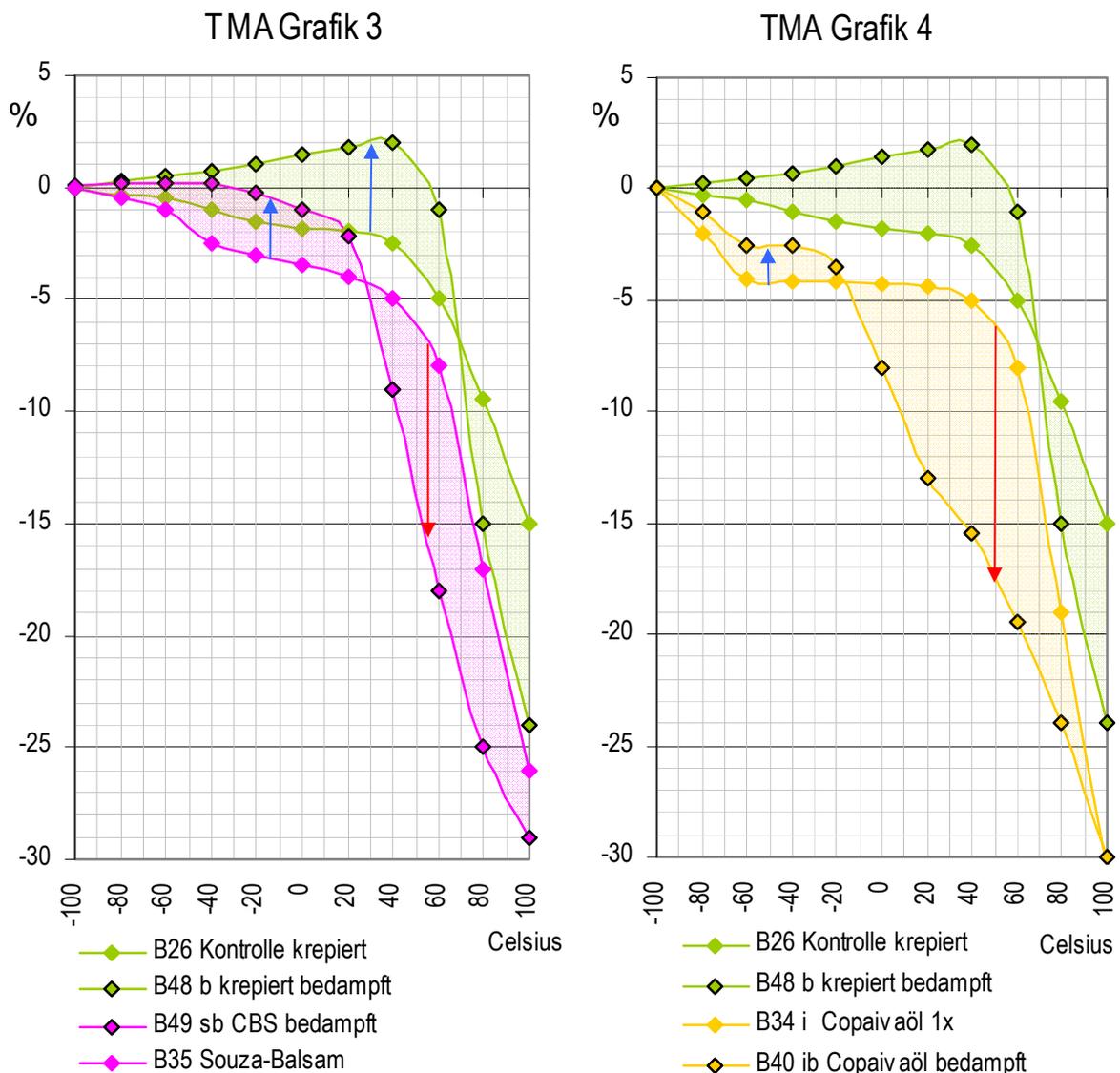


Abb. 7.4\_6 beide Grafiken enthalten das Paar B26 und B28 zur Orientierung.

TMA-Grafik 3 zeigt das Paar B35 (B35s Souza-Balsam) und B49sb (Souza-Balsam bedampft),

TMA-Grafik 4 zeigt das Paar B34i (SDE-Destillat) und B40 (SDE-Destillat bedampft), –

Die paarweise Darstellung verdeutlicht, dass sich alle Kurvenpaare jeweils nur in einem Punkt treffen (kreuzen):

An der Kontrolle B26 ändert die Bedampfung den  $T_g$  nicht, es kommt  $<T_g$  jedoch zu einer Verfestigung, die bisher nicht ausgewertet werden kann.<sup>376</sup>

An den anderen beiden Paaren ändern sich Erweichung und Fließen, eine Verfestigung zeigt sich bei beiden, jedoch

- entfällt die erste Erweichung beim Feld mit Souza-Balsam vollständig ( $T_g$  bei Zimmertemperatur), beim Feld mit Copaivaöl verringert sich die Temperaturunabhängigkeit extrem (sehr schmale Stufe),
- das Fließen erfolgt bei allen drei bedampften Feldern stärker (↓).

<sup>376</sup> Gespräch mit Prof. Tielke, Uni Köln, Fb physikalische Chemie.

TMA Grafik 5

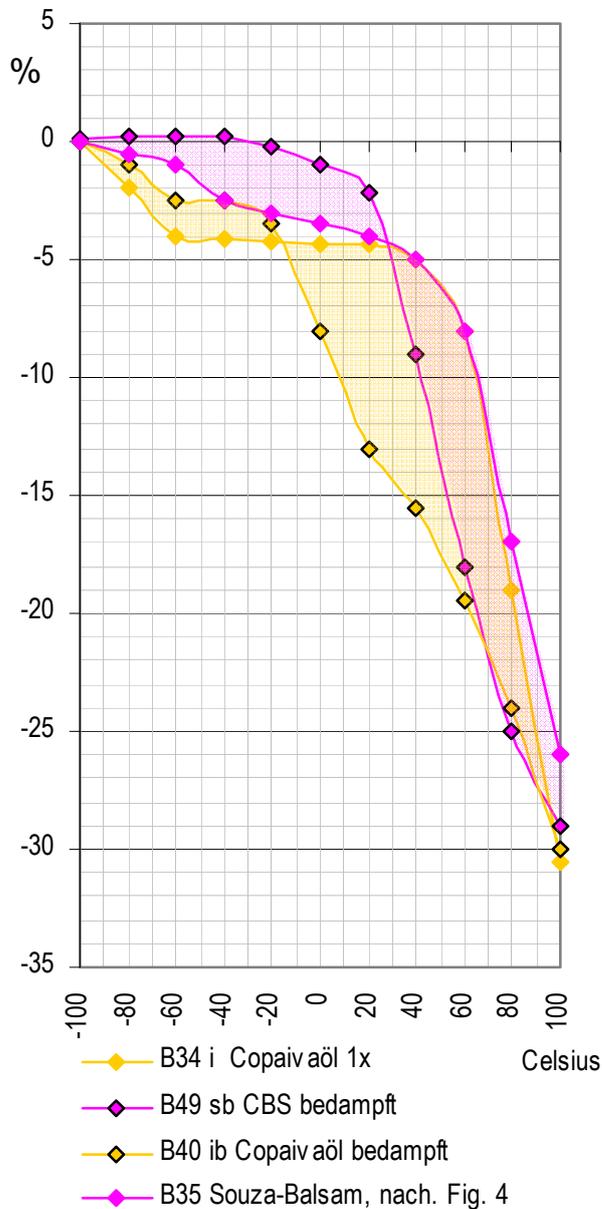


Abb. 7.4\_7 TMA-Grafik 5 wiederholt die Paare B35 und B49b sowie B34 und B40.

Auf diese Weise lässt sich die Wirkung von Souza-Balsam und Copaivaöl ohne und mit Bedampfung an krepierter Feldart besser vergleichen.

Oberhalb von 50°C (Fließen) verlaufen die Kurven der unbedampften Felder gleich, das deutet darauf, dass Copaivaöl dieses Verhalten dominant regiert;

Unterhalb 50°C verlaufen alle vier Kurven weitgehend getrennt, demnach entstehen ganz unterschiedliche Effekte – je nach Kombination der Regeneriersubstanzen.

Interessant ist der kleine Temperaturbereich (von -40 bis -20°C) in dem sich zwei Kurven gleichen: Souza-Balsam ausschließlich und die Kombination von Copaivaöl und Bedampfung; das deutete darauf, dass man geringe Anteile mit verschiedenen Mitteln gleichartig verändern kann.

### Auswertung der prozentualen Verluste an Festigkeit und der onset-Werte

Odlyha wertete ein Fallen der Kurve um einen geringen Betrag als „erstes Erweichen“ (prozentual liegen diese Erweichungen zwischen -0,3 und -4%) und ein starkes Fallen der Kurve als „endgültiges Erweichen“ (beim Fließen zwischen 60 und 80°C sind Werte von -8 bis -21% erreicht).

Da bei graduellen Erweichungen der Beginn (onset) leichter zu ermitteln ist, werden die prozentualen Werte tabellarisch zusammengestellt (Tabellen 7.2.4e,f). Der **Beginn des Fließens** (onset) tritt abgestuft ein, bis auf zwei Felder (B 48b Kontrolle krepirt, B50ub unreiner Balsam, beide bedampft) **liegt diese Temperatur stets unter Zimmertemperatur (!)**.

Feldarten	-80°C	bis -65°C	bis -20°C	bis 30°C	bis 40°C	bis 55°C	bis 80°C
B50ub Balsam 1 (anterior), danach bedampft						T <sub>g</sub> ca.50	
B48b bedampft						T <sub>g</sub> ca.50	
B26 Kontrolle, krepirt belassen						T <sub>g</sub> ca.50	
D26 Kontrolle, normal belassen					T <sub>g</sub> 38		
<b>B49sb</b> <b>Souzabalsam und bedampft</b>				T <sub>g</sub> ca. 10			
B41rb Balsam 2 (anterior), danach bedampft			T <sub>g</sub> ca.-10				

Legende für beide Tabellen: (die Zahlenwerte sind als grobe Einschätzung zu verstehen)

i = imprägniert

u = Balsam 1

blau = Werte von Odlyha

t = Tränkung

r = Balsam 2

gelb = Stufe bei Tränkung (viel Copaivaöl)

s = Souzabalsam

b = bedampft (nachher)

blass gelb = Stufe bei Imprägnierung (Copaivaöl)

und grau lasiert

beige = Stufe bei Souzabalsam (wenig Copaivaöl)

Feldarten	-80°C	bis -70 °C	bis -50°C	bis -30°C	bis 0°C	bis 10°C	bis 20°C	bis 80°C
D27i Copaivaöl 1x	-80		von -50 bis 10-20 bei -4%					60-80
D16t Copaivaöl-Tränkung	-80		von -60 bis +20 bei -3bis -5%					60-80
D28ib imprägniert und <b>bedampft</b>			von -50 bis +15... bei -6- bis -7%					
B35s Souzabalsam		von -70 bis -50 bei -2%				und von -50 bis 10 bei -4%		60
B34i Copaivaöl 1x	-80	von -70 bis 0 bei 8%						80
B40ib Copaivaöl und <b>bedampft</b>	-80,	von -70 bis -30 bei -1 bis -2,5%						60-80

Legende: grau lasiert = bedampft; Intensität der gelben Tönung entspricht der Menge Copaivaöl.

Tabelle 7.4f hebt das temperaturunabhängige Verhalten hervor.

Diese Darstellung verdeutlicht den Beitrag von Copaivaöl anhand der Breite und Lage der Stufen:

- an normalen Feldern stimmen Lage und Breite überein, die Erweichung der Felder liegt zwischen -3 bis -7%, je Feld ist die Differenz innerhalb der Stufe äußerst gering  $\Delta$  2%max.; ‚Zwischenplateaus‘ nach Mezger);
- an krepiereten Feldern beginnt die Stufe bei gleicher Temperatur und zwar deutlich niedriger als bei normalen Feldern (!), bei gleicher Feldart resultieren unterschiedliche Breiten, zum Teil mehrere und sinkende Stufen; die prozentuale Erweichung liegt ebenso bei Werten zwischen -3 bis -8% und  $\Delta$  2%max. bei zwei Feldern, nicht jedoch bei Feld B34i, dessen Stufe ist so breit wie an normalen Feldern sinkt aber stark ( $\Delta$  8%max.);

Da die Temperaturunabhängigkeit als Effekt von Weichmachern (in Kunststoffen) gewertet werden kann, s. Einleitung, deuten drei Merkmale darauf, dass an krepiereten Feldern der Weichmacher Copaivaöl weniger Effekt als an normalen Feldern hat, das Sinken und ggf. mehrere und schmalere Stufen (allmähliche und schrittweise Zunahme der prozentualen Erweichung).

Zusätzliches Bedampfen ändert einzelne Aspekte des Verhaltens, die nach Feldart unterschiedlich ausfallen:

- an einem normalem Feld entfällt die Erweichungen bei sehr niedriger und das Fließen bei hoher Temperatur, die Stufe bleibt, das Fließen sinkt auf das Ende der Stufe (10°C);
- am krepiereten Feld zeigt sich die Stufe eben und am schmalsten (Ende bei -30°C).

Am stärksten verändert Copaivaöl die Feldart normal. Als Erklärung können gleiche Löslichkeiten (ähnliche Polaritäten) angenommen werden.

#### Anmerkung zur Änderung des $T_g$ durch Krepieren

Abb. 3\_34 zeigte die Kurve der Kontrolle „krepieret“ B26. Im Vergleich zur Kontrolle „normal“ D26 sinkt die Kurve B26 unterhalb der  $T_g$  um -2% ein, der  $T_g$  erhöht sich um 10°C. Am krepiereten Feld lagen zahllose Bruchflächen vor. Nach Föll<sup>377</sup> können an Mikrobrüchen innere Spannungen des Volumens auftreten, die größer als normal sind. Die Angriffe erfolgen aus verschiedenen Winkeln. Im Bruch selbst ist kein Material vorhanden, das Widerstand bietet. In angrenzenden Volumen, besonders an scharfen Kanten, können kleine äußere Spannungen große Wirkung erzielen.

#### Anmerkung zu positiven Messwerten (Anheben der Prüfnadel)

Zusätzliches **Bedampfen** an krepierter Feldart bewirkte unerwartet bis zum Übergang einen **Anstieg** in positive Werte der Kurven von den krepiereten Feldern B48b, B49sb und B41rb (krepierete bedampfte Felder ohne, mit „frischem“ Souzaabalsam und mit „altem“ Balsam 2.. Mangels wiederholter Messungen und angesichts der komplexen Struktur der Probenkörper bleibt eine Erklärung schwierig.

Da am Vortag bedampft worden ist, könnte Weingeist in der Gemäldestruktur retendiert worden sein und bei Erwärmung eine Quellung provoziert haben. Da gequollenes Material meist weniger dicht ist, müsste die Nadel darin leichter eindringen – Quellung würde das Heben der Nadel also nur erklären, wenn ein hoch vernetztes Gel entstanden wäre.

Das Anheben der Nadel bzw. positive prozentuale Messwerte wurden durchgängig als Steigerung der Festigkeit bzw. Versteifung verstanden und so bezeichnet. Bei der Versteifung an bedampften Feldern könnte der Wassergehalt im Weingeist eine Rolle spielen. Gerade bei niedrigen Temperaturen gefrieren Wassermoleküle und steifern so das Volumen. Eventuell bauen sich kleine Kristalle im bedampften Gefüge erst bei dessen viskosem Fließen ab. Wasser in flüssiger Form kann wiederum als Weichmacher wirken<sup>378</sup>, erhöhte Kettenbeweglichkeit setzt

<sup>377</sup>FÖLL, H. Online, Stichwort E-Modul. [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1\\_ge/kap\\_7/illustr/t7\\_1\\_2.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_7/illustr/t7_1_2.html) 6.3.2011.

<sup>378</sup>ELIAS 2001, S. 548-551.

den Elastizitätsmodul herab. Da die Diffusion des Wassers in Polymeren zeitabhängig ist, gilt dies auch für die E-Moduln.<sup>379</sup>

Ein weiteres Erklärungsmodell wäre eine Scherverdickung (Dilatanz / shear-thickening)<sup>380</sup>. Diese ist bekannt von hochgefüllten Suspensionen, in denen sich die Füllstoffe bei Belastung durch Bewegung verkanten, weichere gelartige Teilchen können zusammengedrückt werden. Eine scherinduzierte Kristallisation führt dann zu einer Scherverdickung und Verhärtung. Dabei kann eine hohe Partikelkonzentration (s. Regenerierphänomen Farbpartikelwolken in Kapitel 2) ebenso wirksam sein wie eine hohe Scherrate. Bei unvernetzten, aber konzentrierten Lösungen kann eine physikalische Vernetzung der Makromoleküle zu dilatantem Verhalten führen. Da alle diese Kurven ohne Stauchung linear fielen, gibt es kein Anzeichen von starker Vernetzung, das spricht für eine Dilatanz. An krepiereten Feldern lag zwar keine Scherung (wie beim Streichen oder Prüfverfahren mit Rotation) vor, beim Wechsel von Frost zu Temperaturanstieg in der TMA-Messung könnten aber in der stark polaren krepiereten Feldart hohe Konzentrationen durch Wassercluster auftreten. Damit wäre das Anheben der Nadel erklärbar. Bei künstlicher Krepierung mit Frosttemperaturen traten erheblich strukturelle Veränderungen auf. Inwiefern vergleichbare Strukturänderungen hier vorliegen und ob eine lokale Kontamination mit Wachs-Harz oder Proteinen/Stärke zufällig in genau diesen Proben zur Verfestigung beitrug, konnte nicht geklärt werden.

#### Anmerkung zum Verhalten vom krepiereten Feld 50 (Balsam 2)

Feld B50ub ist ein Sonderfall – bezüglich der erreichten Festigkeit stellte Feld B50 (Balsam 1) eine perfekte Wiederherstellung dar. Balsam 1 war „unrein“, Werf bewertet die Reinheit mit 75% - unbekannt ist, welches Streckmittel hier enthalten war. Neben dem geringeren Gehalt an Copaivaöl könnte diese Komponente für das überraschende Ergebnis Ursache sein – das Ergebnis lässt sich bisher nicht näher auswerten.

---

<sup>379</sup>Ebd., S. 548.

<sup>380</sup>MEZGER 2012, S. 47-52 , Abb. 3.17: Viskositätsfunktion in Abhängigkeit der Partikelkonzentration.

### 7.4.3 Verfahren und Versuchsanordnung DMA (dynamisch-mechanische Analyse)<sup>381</sup>

#### 7.4.3.1 DMA, Messverfahren

Bei DMA wird die Änderung des E-Moduls beobachtet und als temperaturabhängige Größe im Zeitverlauf angegeben. Mit DMA-Messungen wird normalerweise die Materialfestigkeit auf Zugbelastung erfasst, also die reversible Reaktion auf definiert angreifende Kräfte, die regelmäßig wechseln (dynamisch)<sup>382</sup>. Aus der Differenz der Reaktion bei hoher und niedriger Belastung und bei Einrechnung der bekannten Größen Kraft und Fläche lässt sich der E-Modul errechnen. Als Einheit wird Druck pro Fläche in Kilo-Newton pro mm<sup>2</sup> angegeben (kN/mm<sup>2</sup>).<sup>383</sup> Für gummielastische (entrophie-elastische) Stoffe liegt der Elastizitätsmodul in der Größenordnung von 0.1 N/mm<sup>2</sup>.<sup>384</sup> Verwendet wurde der Rheometric Scientific DMTA Mk3 im sogenannten ‚Revers-Modus‘.<sup>385</sup> Hier diente das Gerät für eine einfache phänomenologische Härtemessung ohne Angabe des E-Moduls.<sup>386</sup> Entsprechend bleiben auch die Interpretationen rein phänomenologisch.

In den Diagrammen wird auf der y-Achse der konkrete Mikrometerbetrag ( $\mu\text{m}$ ) Einsinken des Stempels angegeben, auf der x-Achse der Zeitverlauf in Min. (Die Dateien von Odlyha geben fortlaufen Werte im Sekundentakt an. Für die Diagramme in diesem Kapitel sind die Werte alle 10 Min. entnommen worden, zusätzlich die Werte nach 5 und 20,5 Min. sowie die ersten 5 Min. der Bedampfung (Minute 20 bis 25) im Minutentakt. Bei der Befeuchtung wurde zusätzlich der erste Zeitraum des Abtrocknens (Minute 70 bis 75) und erneuten Befeuchtens (Minute 110 bis 115) im Minutentakt erfasst.)

---

<sup>381</sup>engl. Rheometric Dynamic Mechanical Analysis, im Deutschen auch als DTMA abgekürzt für Differential-Thermomechanische Analyse.

<sup>382</sup>Die wechselnde Belastung wird auch Oszillieren bezeichnet BROCK/ GROTEKLAES/ MISCHKE 2012, S.417.

<sup>383</sup>kN/mm<sup>2</sup> ist gleichwertig mit einem Giga-Pascal (1GPa, Giga = Milliarde, 1000 mal 1 Million oder 10<sup>9</sup>). Pascal (Pa) ist der Druck, dem eine Kraft von einem Newton auf einer Fläche von einem Quadratmeter ausübt (1 Pa = 1 N/m<sup>2</sup> = 1 kg/m.s<sup>2</sup>). Auch hier sind unterschiedliche Größenordnungen üblich, um die Zahlenwerte tradierten anderen Einheiten oder Materialgrößen anzupassen. HERING/ MARTIN/ STOHRER 1989, S. 645.

<sup>384</sup>Im Vergleich dazu liegen die Elastizitätsmodule anderer Festkörper im Bereich von (1.7 bis 50 ×10<sup>3</sup> N / mm<sup>2</sup>).

<sup>385</sup>Zum detaillierten Vorgehen verweisen die Chemiker auf ihren Artikel: m.odlyha@bbk.ac.uk (M. Odlyha) Thermochemica Acta 365 (2000) S.111-117 In Anmerkung 5 findet sich der Verweis auf einen internen Bericht: G.M. Foster, R. Ibbett, M. Odlyha, Birkbeck College, London, and Courtaulds Textiles, Coventry, UK, Internal Report.

<sup>386</sup>Ein E-Modul ist von Odlyha und Foster nicht berechnet worden.

#### 7.4.3.2 DMA, Versuchsanordnung

Um die gesamte Gemäldestruktur, also Leinwand, Grundierung, Farb- und Firnissschichten vor und während der Regenerierung messen zu können, erfolgte ein Umbau der Messapparatur (engl. reverse mode). Wie für viskoelastische Materialien erforderlich, drang ein Widerstand eines festgelegten Prüfkörpers in das flach liegende Feld der Gemäldestruktur ein und zwar in Form eines zylindrischen Stempels mit der Grundlast von  $0,1 \text{ N/mm}^2$ . Das Einsinken dieses Stempels wurde als Messwertänderung erfasst, ein E-Modul wurde nicht errechnet. Die Verformung der Versuchsfelder erscheint in den DMA-Grafiken als negativer, also sinkender Kurvenverlauf.<sup>387</sup> Die apparativ erzeugten Original-Diagramme (siehe digitaler Anhang) geben den Stempelindruck im Zeitverlauf an. Als Äquivalent eines Pettenkoferkastens baute Foster einen Glaszylinder um die Messzelle verband diesen mit einem Schlauch mit der Weingeistquelle (Wulfsche Flasche).

Die Bedampfung der Probe erfolgte durch eine angeschlossene Pumpe, die für einen konstanten Weingeiststrom im Glaszylinder sorgte. Auf diese Weise kann die Bedampfung ab Minute 20 als konstante Größe gewertet werden, die beschleunigte Weingeistzufuhr ermöglichte, mehrere Messzyklen am Tag durchzuführen.



Abb. 7.4\_8 Anordnung der DMA- Messapparatur durch Garry Foster. Im Vordergrund sieht man das Weingeistreservoir in der Wulfschen Flasche. Im Hintergrund die Messzelle (□) im Glaszylinder mit Schlauchanschluß für die Weingeistzufuhr

<sup>387</sup>Das Vorgehen basierte im Wesentlichen auf dem Prozedere, das sie gemeinsam mit Cohen publiziert haben. COHEN/ODLYHA/FOSTER 2000, S. 1-7.

## 7.2.4.1 DMA, Legenden

Tabelle 7.4.1h		Liste der mit DMA gemessenen Felder	
Symbol der Kurve	Code und Behandlung		
	B28	Feldart krepirt; Referenzmessung (Kontrolle genannt), ab Minute 20 bedampft;	
	B31	Feldart krepirt; 2. Referenzmessung ,	dito
	B29	Feldart krepirt; Souzabalsam anterior	dito
	B30	Feldart krepirt; imprägniert mit SDE-Destillat,	dito
	B22	Feldart krepirt; Balsam 2 anterior,	dito (reaktiviert)
	D24	Feldart normal,	ab Minute 20 bedampft;
	D17	Feldart normal; getränkt mit SDE-Destillat,	dito
	D25	Feldart normal; imprägniert mit SDE-Destillat,	dito
	D11	Feldart normal;	dito
	D22	Feldart normal, getränkt mit SDE-Destillat und ab Min. 20 dauerhaft hohe rF,	
	D23	Feldart normal; ab Minute 20 mit Unterbrechung hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt.	

Minuten	B28	B31	B29	B30	B22	D24	D17	D25	D11	D22	D23	Minuten
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	-0,45	-0,21	-0,27	-0,26	-1,41	-0,11	-0,38	-0,33	-0,49	-0,22	-0,14	5
10	-0,43	-0,29	-0,43	-0,34	-1,64	-0,17	-0,51	-0,53	-0,54	-0,33	-0,25	10
20	-0,52	-0,42	-0,53	-0,47	-2,08	-0,24	-0,57	-0,9	-0,67	-0,39	-0,34	20
20,5	-0,43	-0,41	-0,56	-0,42	-2,07	-0,2	-0,58	-0,97	-0,69	-0,38	-0,34	20,5
21	-0,46	-0,44	-0,55	-0,41	-2,09	-0,3	-0,57	-1,05	-0,72	-0,41	-0,35	21
22	-0,61	-0,68	-0,59	-0,51	-2,1	-0,48	-0,61	-1,17	-0,12	-0,42	-0,36	22
23	-0,67	-0,85	-0,6	-0,68	-3,33	-0,61	-0,56	-1,28	0,39	-0,44	-0,33	23
24	-0,74	-0,95	-0,59	-0,85	-3,63	-0,68	-0,54	-1,37	0,39	-0,43	-0,27	24
25	-0,81	-1,01	-0,55	-0,99	-4,6	-0,79	-0,86	-1,44	0,3	-0,42	-0,18	25
30	-0,93	-1,12	-1,7	-1,72	-5,45	-0,95	-1,88	-1,6	-0,07	-0,43	0,15	30
40	-1,07	-1,25	-2,16	-2,34	-5,71	-1,16	-2,28	-1,66	-0,47	-0,46	0,17	40
50	-1,1	-1,41	-2,33	-2,65	-5,91	-1,23	-2,33	-1,61	-0,66	-0,47	0,42	50
60	-1,26	-1,62	-2,45	-2,72	-5,99	-1,28	-2,37	-1,53	-0,68	-0,7	0,39	60
70				-2,83	-6,05			-1,44	-2,45	-0,76	0,41	70
71											0,4	71
72											0,34	72
73											0,37	73
74				-2,88				-1,4	-0,75	-0,77	0,18	74
75				-2,86				-1,39	-0,71	-0,71	0,01	75
76				-2,85				-1,34	-0,72	-0,74	-0,12	76
77											-0,33	77
78											-0,49	78
79											-0,62	79
80				-2,89				-1,37	-0,71	-0,72	-0,74	80
90											-1,25	90
100				-2,85						-0,67	-1,32	100
110										-0,66	-1,4	110
111											-1,37	111
112											-1,25	112
113											-1,18	113
114											-1,12	114
115										-0,62	-1	115

Tabelle 7.4.1i Verwendete DMA-Messwerte der Felder (Eindringtiefen in Mikrometern im Zeitverlauf),

Legende: schwarze Ziffern = Verhalten bei Grundlast (rote Ziffern siehe Korrelation Befeuchtung),

grüne Ziffern = Verhalten bei strömender Bedampfung,

blaue Ziffern = Verhalten bei relativer Luftfeuchtigkeit,

blaue Zellen = Einwirkung erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit.

### 7.2.4.2 DMA, Diagramme

#### Wiedergabe der Daten und Fehlertoleranz

Odlyha hat die digitalen Daten (Abb.7.4\_9) zur Verfügung gestellt, alle originalen Diagramme waren in derselben Farbe, in unterschiedlichen Skalierungen gegeben und der Startpunkt fast aller Diagramme lag nicht auf dem Nullpunkt. S. Anhang 7.4.5.

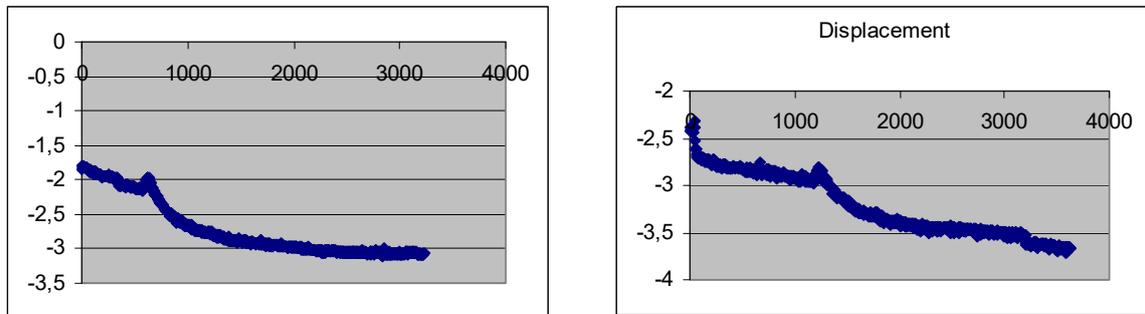


Abb.7.4\_9 Beispiele für Originaldiagramme von Odlyha Kurve D24 links und Kurve B28 rechts.

Als Kontrolle sind zwei gleichartige B-Felder gemessen worden, B28 (hellgrün, Symbol Raute) und B31 (olivgrün, Symbol Dreieck). Die Fehlerbetrachtung setzt sich zusammen aus dem systematischen Fehler (apparativer Ungenauigkeit), dem Ablesefehler (Strichbreite) und dem statistischen Fehler (Abweichung bei wiederholten Messungen gleicher Proben/ Bedingungen). Bei den DMA-Messungen kann dies genau angegeben werden: Systematische Fehler und Ablesefehler sind hier unerheblich, die Messwerte sind auf  $1/1000 \mu\text{m}$  genau und liegen sowohl als Kurve wie auch als Zahlenwerte digital vor. Die Abweichung der zweiten Kontrolle (B31) zur ersten (B28) im Zeitraum vor der Bedampfung (Min. 0-20) beträgt die max. Differenz ( $=\Delta$ )  $+0,2\mu\text{m}$  und  $\Delta +0,5 \mu\text{m}$  und  $\Delta -0,2\mu\text{m}$  im Zeitraum der Bedampfung (Min. 20-40). Setzt man den ermittelten maximalen Fehler von  $\Delta 0,4\mu\text{m}$  in das Verhältnis zur maximalen Messdifferenz im Versuchablauf von  $6 \mu\text{m}$  Deformation an Feld B22 (vgl. letzte Seite des Kapitels), ergibt sich eine<sup>388</sup> Fehlerquote von 15%. Der Fehler ist als senkrechter schwarzer Balken mit Streifen in jedem Messpunkt von B28 eingetragen. In den meisten weiteren DMA-Grafiken wird auf eine Wiederholung dieser Balken verzichtet.

<sup>388</sup>SCHILLING 1989, S. 115

Einzelne Diagramme zeigen einen längeren Messzeitraum. Die Messwerte der jeweils hier abgebildeten Messpunkte sind auf den Startpunkt Null Min. umgerechnet worden. Daher sind die originalen Daten für dieses Kapitel ebenfalls neu als DMA-Grafiken erstellt worden. Abb. 7.4\_10 zeigt exemplarisch die Gestaltung der Diagramme.

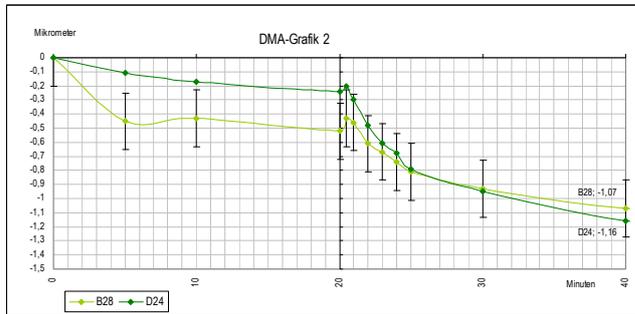


Abb. 7.4.10 DMA-Grafik 2 als Beispiel mit den Kurven der Kontrollfelder D24 und B28.

In den Diagrammen wird auf der Y-Achse der konkrete Mikrometerbetrag ( $\mu\text{m}$ ) Einsinken des Stempels angegeben, auf der X-Achse der Zeitverlauf in Min.

(Die Dateien von Odlyha geben fortlaufend Werte im 5-Sekundentakt an.<sup>389</sup>)

Eine Ausschnittverrößerung folgt (Abb. 7.4\_11).

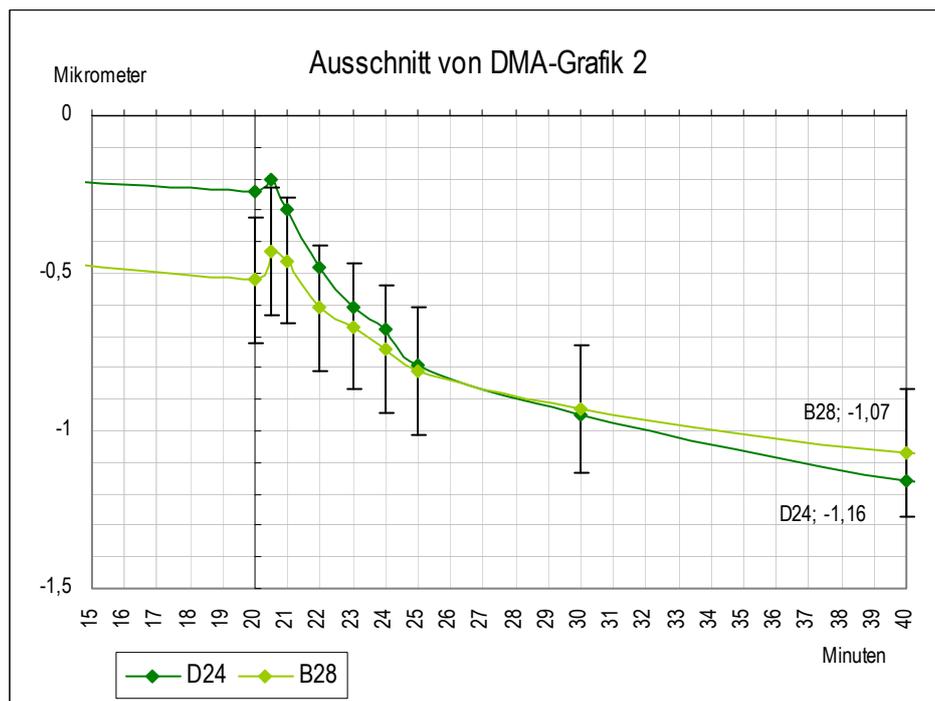


Abb. 7.4\_11

Für diese Diagramme sind die Werte alle 10 Min. entnommen worden, zusätzlich die Werte nach 5 und 20,5 min sowie die ersten 5 Min. der Bedampfung (Minute 20 bis 25) im Minutentakt.

Die verwendeten Messwerte sind in Tabelle 7.4i ersichtlch.

<sup>389</sup>Bei einigen Messungen lag die Temperatur um 2 Grad höher als regelhaft 25°C.

### Der Beitrag des Gewebes

Bei der kleinen Hebung in der ersten Minute interessierte, ob sie durch das Gewebe verursacht wird. Von Feld D11 ist daher die Malschicht mechanisch abgetragen und die bloßgelegte Leinwand gemessen worden (Abb. 7.4\_12). Als Kontrolle diente Feld D24. Während der Bedampfung reagierte das Gewebe D11 in der fraglichen ersten Minute nicht, es erweichte weiter minimal wie unter Grundlast. Ausschließlich in Minute 2-3 der Bedampfung verfestigte sich das Gewebe ruckartig und stark ( $\Delta 0,7\mu\text{m}$ ). Danach erweichte das Gewebe fast ebenso rasch wieder, ab Minute 5 erweichte es ähnlich wie die Kontrolle langsam abnehmend. Nach 40 Min. Bedampfung mit Weingeist zeigte das Gewebe dieselbe Festigkeit ( $-0,71\mu\text{m}$ ) wie vor dem Beginn der Bedampfung ( $-0,67\mu\text{m}$ ).

### Ausschnitt von DMA-Grafik 3

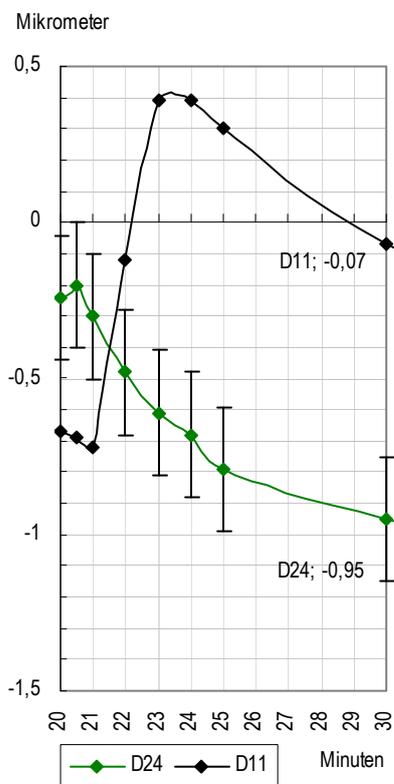


Abb. 7.4\_12

Im Kurvenverlauf des normalen Kontrollfeldes D24 zeigt sich die Quellung des Gewebes ab der 2. Min. in keiner Weise und kann daher vernachlässigt werden. Die Malschicht scheint das Gewebe zu befestigen und erlaubt daher dem Gewebe keine Quellung.

Die kleine Anfangshebung zeigen nicht alle anderen Felder und sie tritt an einigen geringfügig anders und zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf. Sie kann durch einen Ruck beim Einsetzen der Bedampfung verursacht sein. Da der Ausschlag eindeutig weit innerhalb der Fehlertoleranz liegt, wird er im Folgenden vernachlässigt.

## Bedampfung

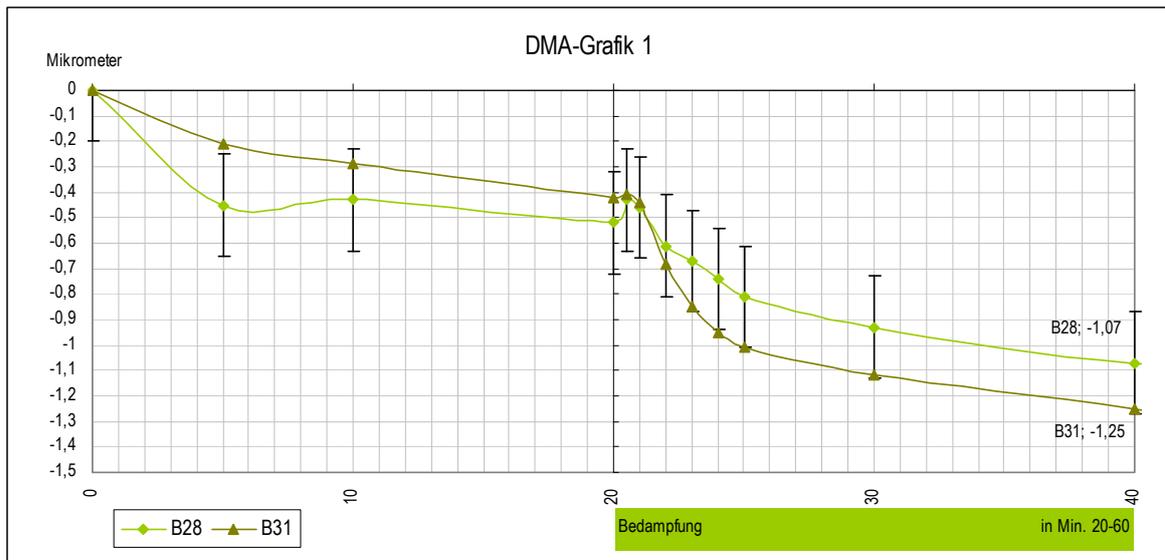


Abb. 7.4\_13

Die Bedampfung wirkte standardisiert erst ab Min. 20 bis 60 ein, insgesamt als 40 Min.

In Grafik 1 ist dies zusätzlich als grüner Balken entlang der Zeitskala dargestellt. Davor wirkte nur die Grundlast des Messfühlers ein, daher kann ein Feld beide Zustände repräsentieren.

*Erhöhte Luftfeuchtigkeit*

Die Felder D11 (normales Feld, bloßgelegtes Gewebe), D23 normales Feld und D22 normales Feld getränkt mit SDE-Destillat) sind bei erhöhter Luftfeuchtigkeit (96% RH) gemessen worden.

Bei der Messung von Feld D22 wurde die erhöhte Befeuchtung unterbrochen.

Für Feld 23 ist zusätzlich der erste Zeitraum des Abtrocknens (Minute 70 bis 75) und des erneuten Befeuchtens (Minute 110 bis 115) im Minutentakt erfasst worden.

*Korrelation von Schichten und Eindringtiefe der Prüfstempels*

Bei jeder Messung wurde vor der Behandlung die Stärke eines Feldes vom Fragment inklusive Leinwand gemessen, mit einem Betrag von durchschnittlich  $0,8 \text{ mm} = 800 \text{ Mikrometer} = 800 \text{ }\mu\text{m}$  Gesamtstärke (s. Abb. 7.4\_14).

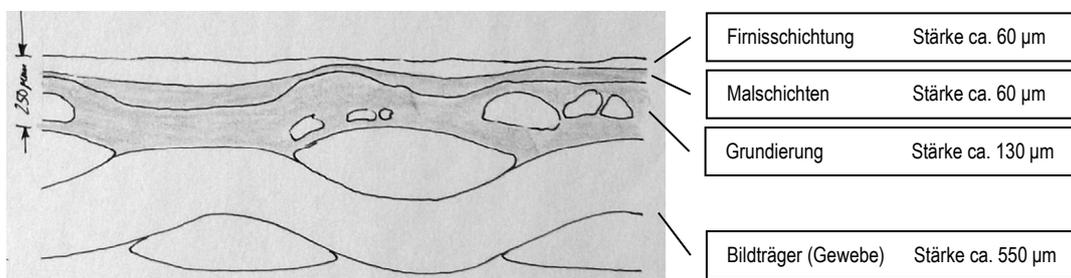


Abb. 7.4\_14 Dabei entsprechen  $8 \text{ }\mu\text{m}$  1%,  $60 \text{ }\mu\text{m}$  entsprechen der Firnisschichtung und 7,5%.

### Grundlast und Bedampfung

Bei den DMA-Messungen erfolgte die Bedampfung während der Messungen. Sie erfolgte in der Regel über 60 Min., in den ersten 20 Min. ohne Bedampfung, ab Minute 20 lief während der Messung eine Bedampfung. Dabei wurde Weingeist strömend über die Proben geführt, dies vereinheitlichte die Bedampfung und erlaubte mehrere Proben an einem Tag nacheinander zu messen.

### Verhalten in den ersten Minuten

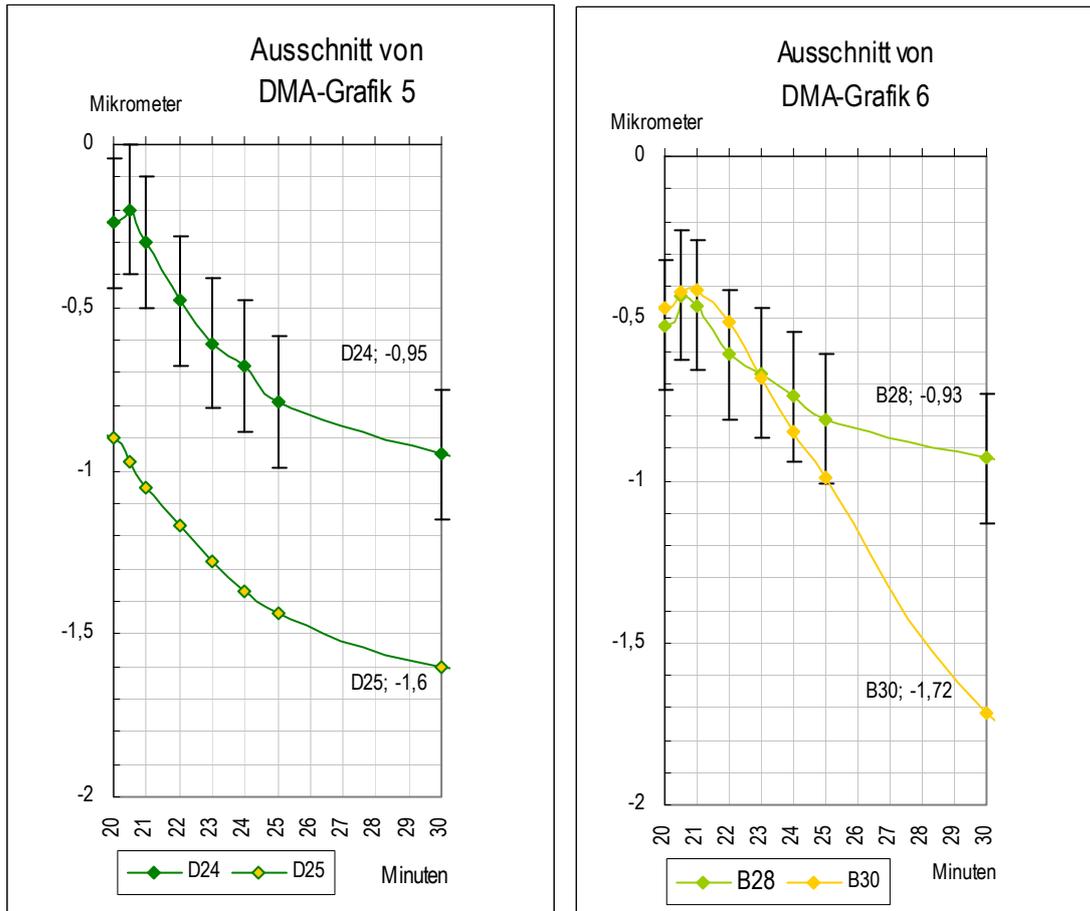


Abb. 7.4\_15 DMA-Grafik 5 und 6

Anders als Feld B30 erweicht Feld D25: - ohne kleine Hebung des Stempels,

- **ohne Verzögerung** und

- von Beginn an außerhalb der Toleranz.

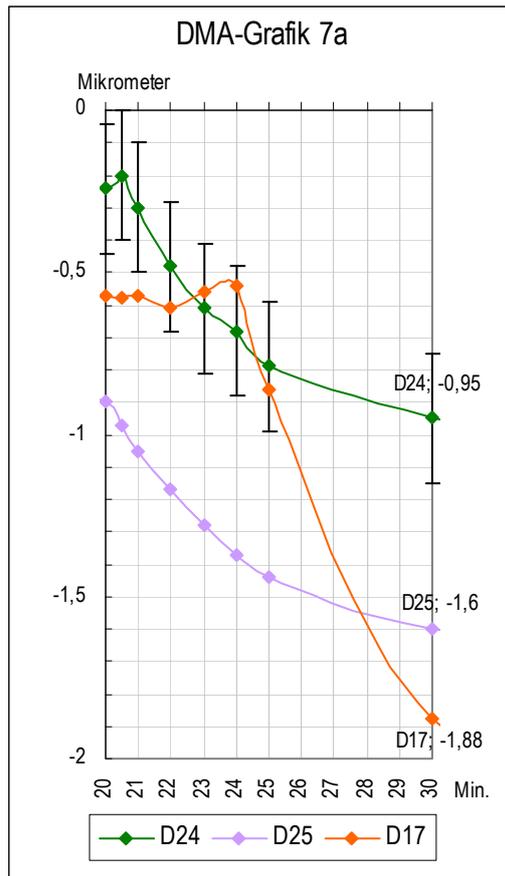


Abb. 7.4\_16

DMA-Grafik 7a zeigt die Kurven der Felder D24 (Kontrolle), D25 (imprägniert mit SDE-Destillat) und D17 (getränkt mit SDE-Destillat).

Der Vergleich hebt heraus, welchen Effekt die Menge Copaivaöl hat. Drei Minuten lang blieb die orangefarbene Kurve von Feld D17 waagrecht, die kleine Hebung zeigt es in der 4. Minute. Ab Minute 5 zerfließt die Struktur stark – eine Minute früher als B29 (Souzabalsam bedampft). In der 7. Minute tritt diese Kurve aus der Fehlertoleranz und erreicht danach höhere Werte als D25 – mehr Material wirkt später, nach 8 Min. gleich und danach stärker.

Nach 20 Min. Bedampfung ist die Erweichung bei all diesen Kurven geringer und stagniert, bis auf Feld D25 dessen Verlauf gering rückläufig ist.

Den Vergleich mit weiteren kreperten Feldern ermöglicht Grafik 7 ( Abb. 7.4\_17) mit folgenden Kurven: D24 (Kontrolle), D25, D17(Tränkung) und, B29 (Souzabalsam), B30 (alle vier mit Gehalt von Copaivaöl) sowie B29 (Souzabalsam), sämtlich ab Min. 20 zusätzlich bedampft.

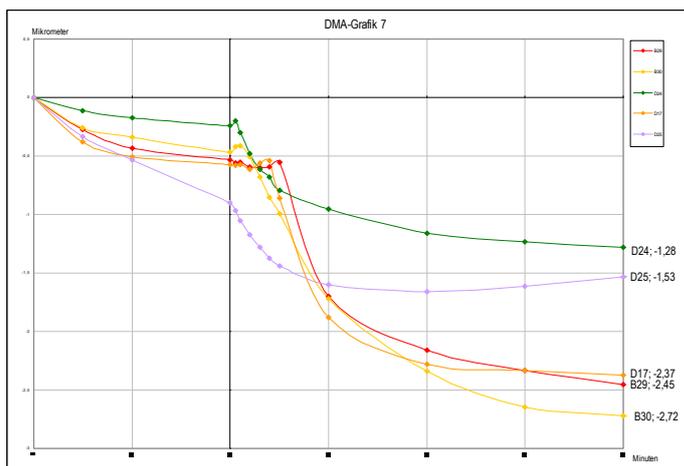


Abb. 7.4\_17

Ab 8 Min. Bedampfung wirkt SDE-Destillat

an normaler Feldarten (D25, D17) nach Menge unterschiedlich,

an kreperten Feldern (B30, B29) unabhängig von der Menge ähnlich wie eine Tränkung am normalen Feld.

Interessant ist, dass ausschließlich das imprägnierte normale Feld schon bei Grundlast stärker erweicht nach Ablauf der 60 Min. die geringste Eindringtiefe zeigt – es erleidet die geringsten Dimensionsveränderungen.

Der Effekt von SDE-Destillat und Souzabalsam an kreprierten Feldern wird an DMA-Grafik 8 und am Ausschnitt dieser Grafik näher betrachtet (Abb. 7.4\_18 und 19). Bekannte Kurven werden hier neu zusammengestellt. B26 (Kontrolle), B30 (imprägniert mit SDE-Destillat), sowie B29 (Souzabalsam) und B22 (Balsam 2), sämtlich ab Min. 20 zusätzlich bedampft.

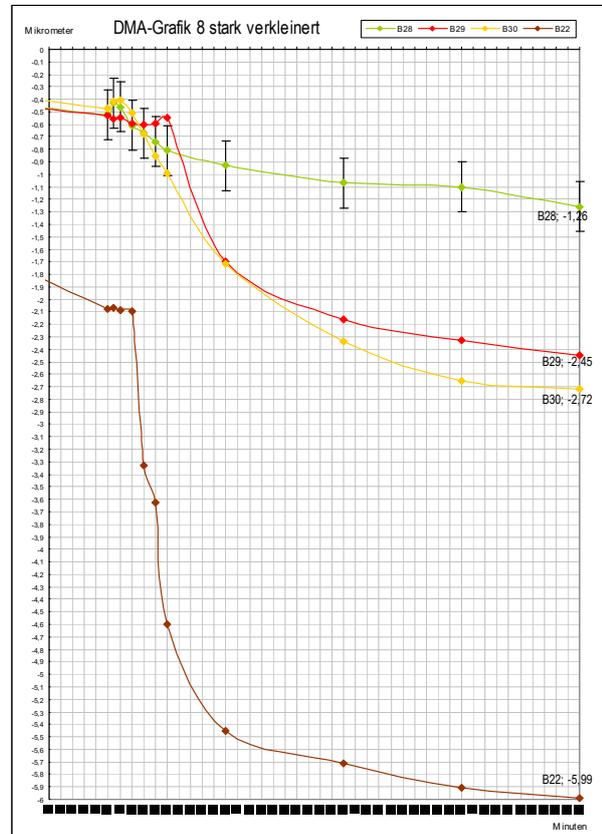
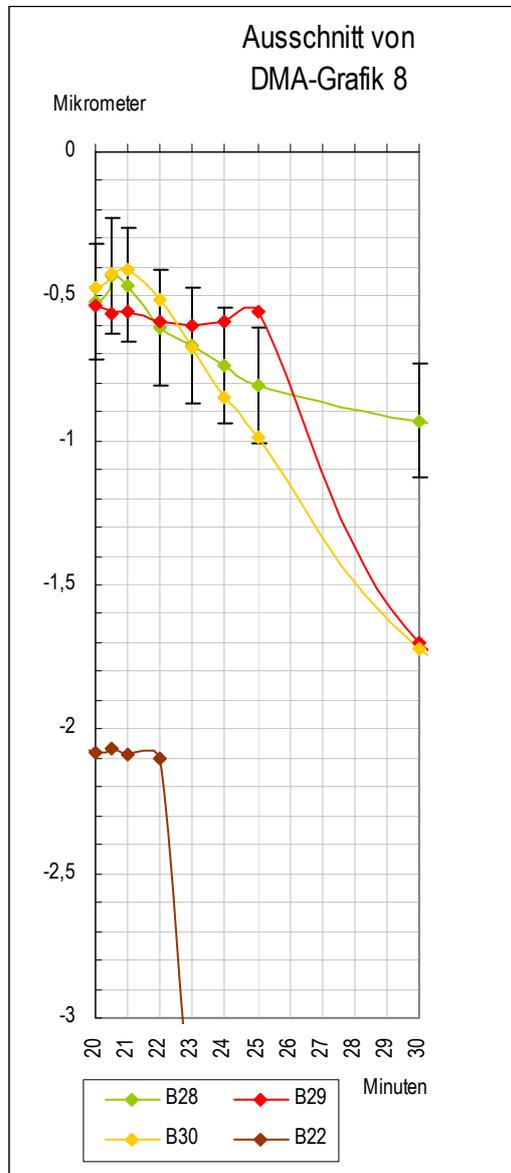


Abb. 7.4\_18 DMA-Grafik 8

Abb. 7.4\_19 Ausschnitt von DMA-Grafik 8

Bis auf Kurve B22 bleiben in den ersten 8 Min. alle Kurven innerhalb der Fehlertoleranz. Danach erweichen die Felder mit SDE-Destillat fast identisch, beide überschreiten geringfügig die Erweichung, die Kurve B22 bei Grundlast hatte.

*Effekte auf normale Feldart bei hoher Luftfeuchtigkeit, ohne und mit SDE-Destillat*

Pettenkofer hatte beobachtet, dass mit Copaivabalsam behandelte Felder länger der Luftfeuchtigkeit widerstanden. Nachdem bekannt und durch Analyse bewiesen ist, dass die Harzkomponente im Copaivabalsam ein reines Diterpenharz ist und versprödet, war zu schlussfolgern, dass der Schutz gegen Feuchtigkeit vom unpolaren Sesquiterpen herrühren muss. Der Effekt von SDE-Destillat wird an einem Paar normale Felder geprüft, eines dient als Referenz **D23**, das andere wurde imprägniert **D22**. Bei den Messungen lief die Grundlast unterschiedliche Dauer, die Werte wurden für die folgenden Grafiken korreliert, so dass beide wie gewohnt bei 20 Min. Grundlast dargestellt werden (Wert 5 Min. korreliert zu Wert 10 Min., rote Ziffern in Tabelle Tabelle7.4i) . Die Felder **D11** (normales Feld, bloßgelegtes Gewebe), **D23** und **D22** sind bei erhöhter Luftfeuchtigkeit (96% rF) gemessen worden. Bei der Messung von Feld **D22** wurde die Befeuchtung unterbrochen. Von Feld **D23** wurde der erste Zeitraum des Abtrocknens (Minute 70 bis 75) und des erneuten Befeuchtens (Minute 110 bis 115) im Minutentakt erfasst. DMA-Grafik 9 (Abb. 7.4\_20) zeigt den Effekt auf das normale Feld **D23** bei befristeter wiederholter Befeuchtung. Die Feuchte setzte in Min. 20 ein. Bei Min. 70 wurde die Zufuhr von Feuchtigkeit unterbrochen, bei Min. 110 setzte sie erneut ein, befeuchtete Zeitspannen sind blau lasiert. Die Zeitachse ist stark gestaucht, um den zweistündigen Messzeitraum darzustellen. Die gestrichelte Linie markiert das Maximum bei Grundlast, die roten Rahmen umschließen den ersten Kurvenanstieg jeweils bei einsetzender Befeuchtung.

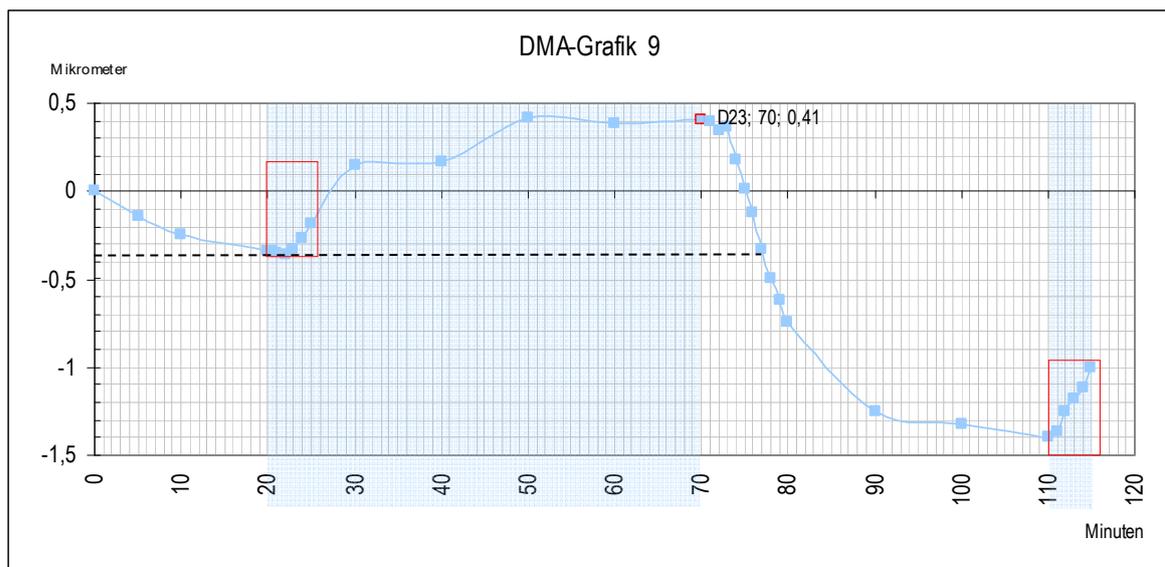


Abb. 7.4\_20

Bei Grundlast sinkt Kurve **D23** auf 0,34 (Min.20). steigt verzögert an, die Verfestigung bestätigt die Annahme, dass Wassergehalt im Weingeist verfestigend wirkt. Feld **D23** bildet im Anstieg eine deutliche Stufe und stagniert nach einer halben Stunde Bedampfung mit einem positiven Betrag von ca. 0,4 µm.

Mit Abbruch der Befeuchtung und nach kurzer Verzögerung fällt die Kurve, nach 7 Min. Trocknung hat sie (-0,34 µm) erreicht, das Feld ist also +/- diesen Betrag weich, fester und wieder weich geworden. Bei anhaltendem Trocknen (!) sinkt die Kurve weiter auf -1,4 µm, insgesamt  $\Delta$  2 µm. Mit neu einsetzender Befeuchtung steigt die Kurve erneut. Die Bereiche der roten Rahmen in Grafik 9 (Abb. 7.2.4.6e) werden auf der nächsten Seite aus Ausschnitte gezeigt. Sie zeigen den ersten und zweiten Kurvenanstieg bei einsetzender Befeuchtung im gleichen Maßstab. Jeweils innerhalb von 5 Min. steigt die Kurve bei der ersten Befeuchtung um 3 Min. verzögert nur 0,16 µm Hebung, bei der zweiten Befeuchtung fast sofort 0,28 µm – Feld **D23**,

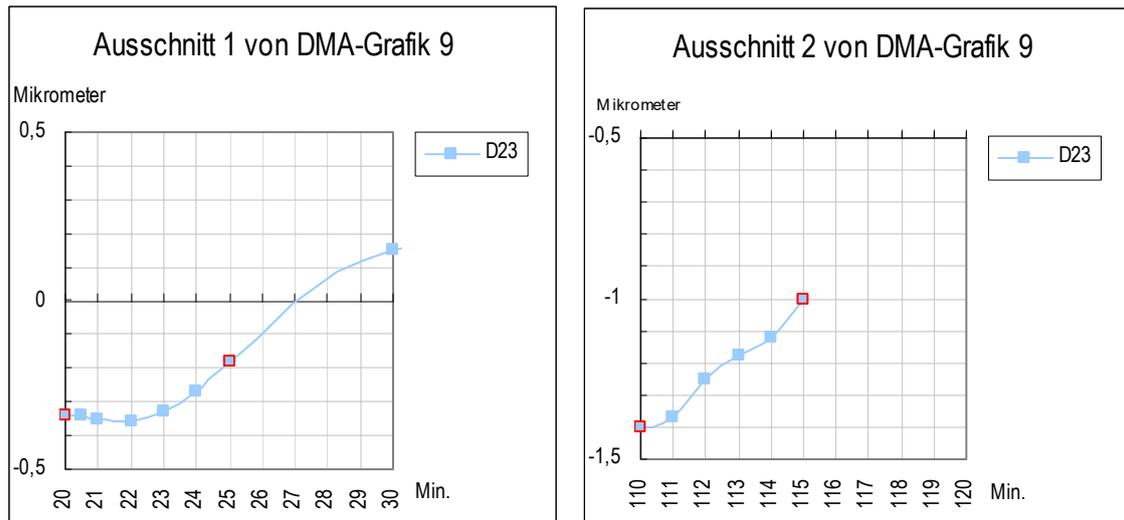


Abb. 7.4\_21

Indirekt befeuchtete normale Gemäldestruktur macht divergierende Änderungen durch. D23 reagiert schneller und stärker als beim ersten Mal, die strukturellen Veränderungen sind dauerhaft und summieren sich bei Wiederholung. Mit diesen Daten gibt es Referenzmaterial für das imprägnierte Feld D22.

#### *Effekt von hoher Luftfeuchtigkeit an normalem Feld nach Tränkung mit SDE-Destillat*

Als Simulation einer präventiven Behandlung dient Feld D22, DMA-Grafik 10 zeigt das Verhalten im gesamten Verlauf der gemessenen vier Stunden (Zeitachse extrem gestaucht).

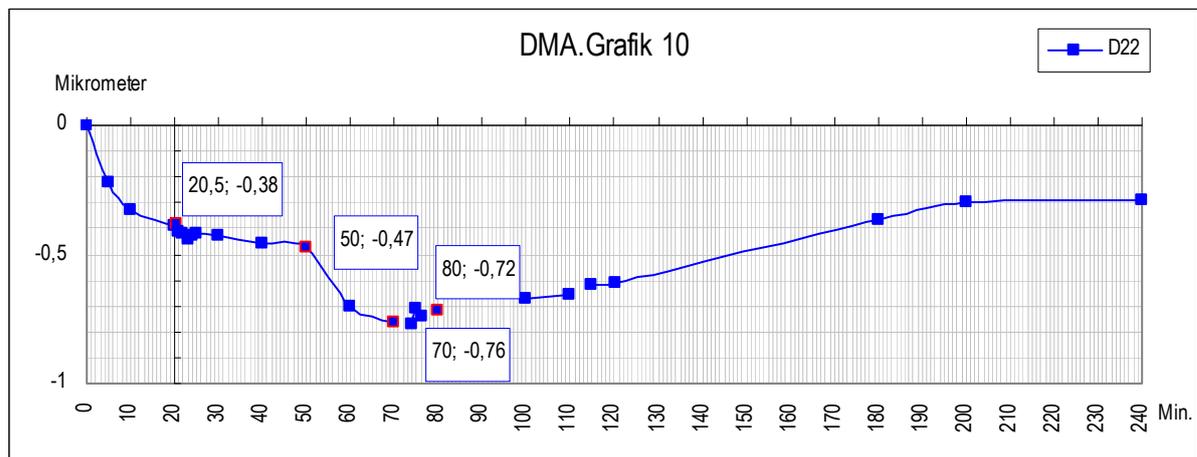


Abb. 7.4\_22 DMA-Grafik 10

DMA-Grafik 11 bildet die Kurven beider Felder gemeinsam ab, der Ausschnitt zeigt nur die Phase der ersten Befeuchtung, die ungestauchte Zeitachse in gewohnter Skalierung.

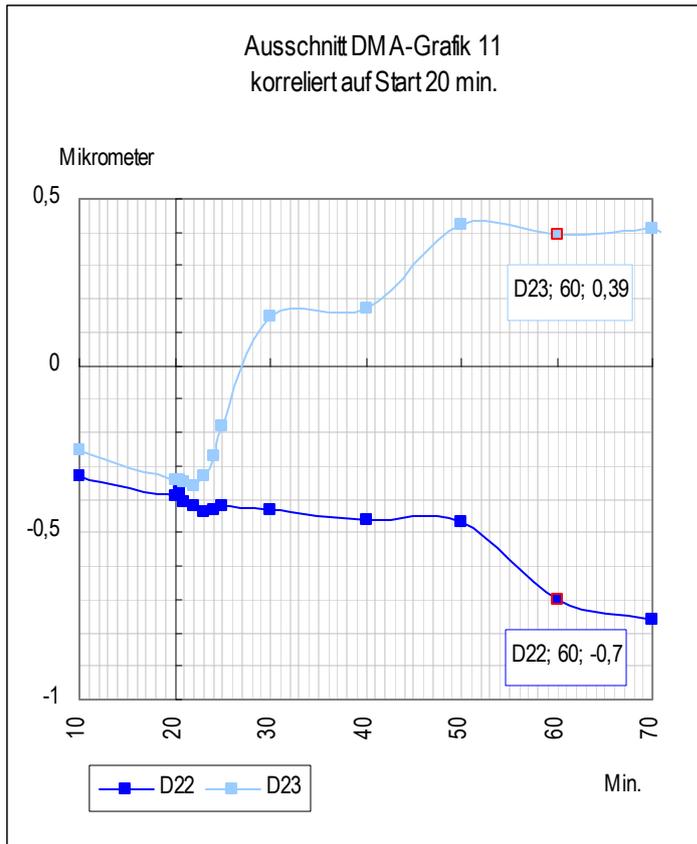


Abb. 7.4\_23

Unter Grundlast sinken die Kurven von beiden Feldern sehr ähnlich.

Beim imprägnierten Feld D22 entfällt der stufenweise Anstieg bei Befeuchten, den D23 zeigt.

Nach 30 Min. Befeuchten sinken beide Kurven, Kurve D22 deutlich;

nach 40 Min. stagniert D23, während D22 weiter sinkt.

In Grafik 10 steigt die Kurve vom getränkten Feld B22 ab der 50. Minute langsam aber stetig an, nach 160 Min. hat sie den maximalen Wert unter Grundlast (-0,38 µm) wieder erreicht und übersteigt diesen noch minimal. Nach drei Stunden tritt perfekte Stagnation ein.

Eine einmalige nur vorderseitige Tränkung mit Copaiva-Öl schützt also technisch effektiv gegen Quellung durch Feuchtigkeit, **sie wird 50 Min. lang vollkommen unterdrückt.**

Der Betrag an Erweichung, der danach eintritt, ist gering er ähnelt dem Absinken unter Grundlast. Danach steigt die Kurve fast perfekt linear an und dies über zwei Stunden. Demnach kann in dieser Phase die Feuchtigkeit stark reduziert wirken.

Unter anhaltender Befeuchtung zeigen beide Felder Stagnation,

- D23 (Referenz) bereits nach einer halbe Stunde (bei etwa + 0,4 µm)
- D22 (getränkt) erst nach drei Stunden (bei etwa -0,4 µm).

Der Effekt der Tränkung mit SDE-Destillat gegen Feuchtigkeit an normalem Feld auf ein paar Stunden befristet.

Bei Kontakt mit Alkohol (Bedampfung) treten voraussichtlich die zuvor studierten Erweichungen ein.

7.4.4.1 TMA-Figures

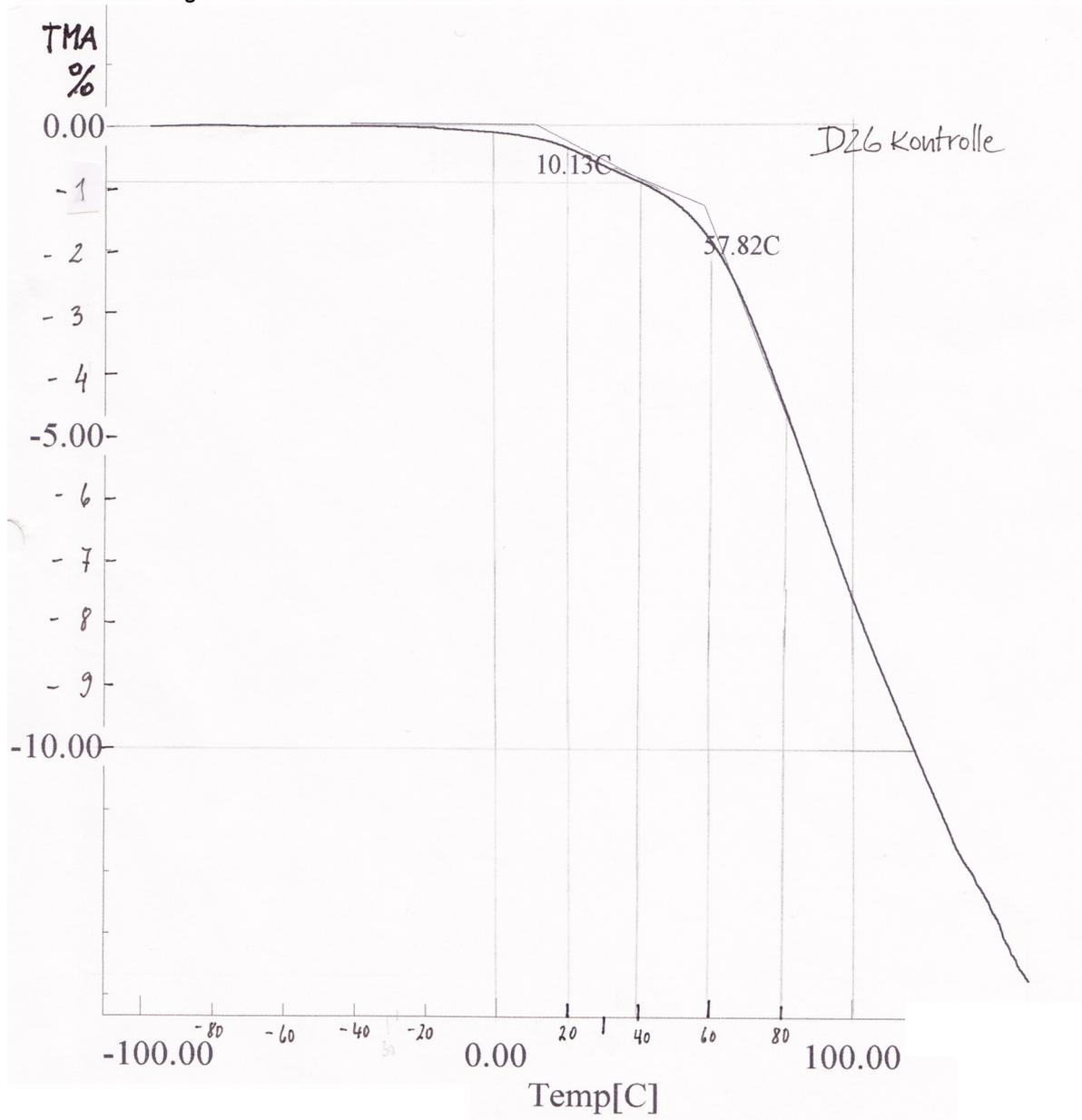


Fig.1

7.4.4.1 TMA-Figures

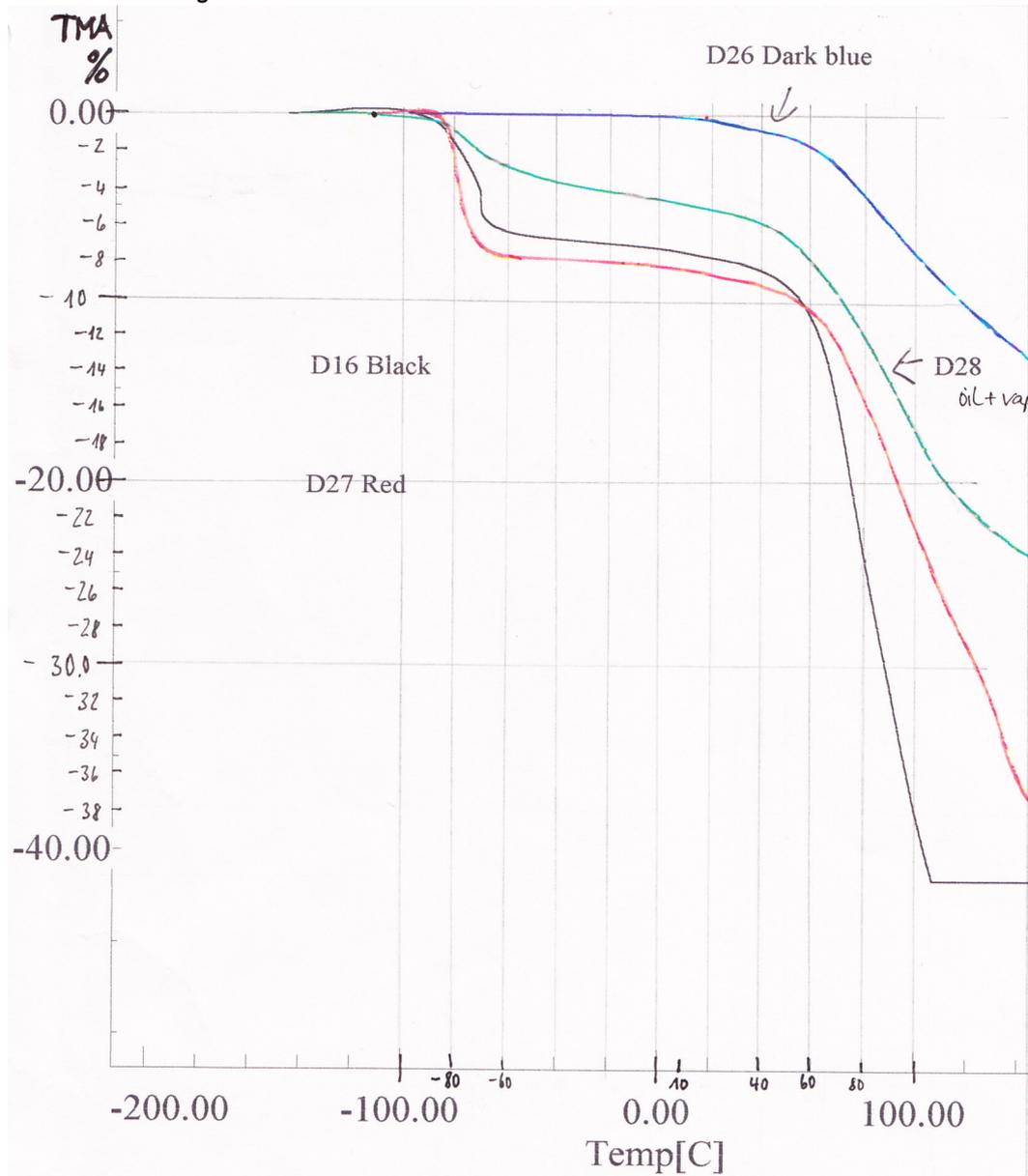
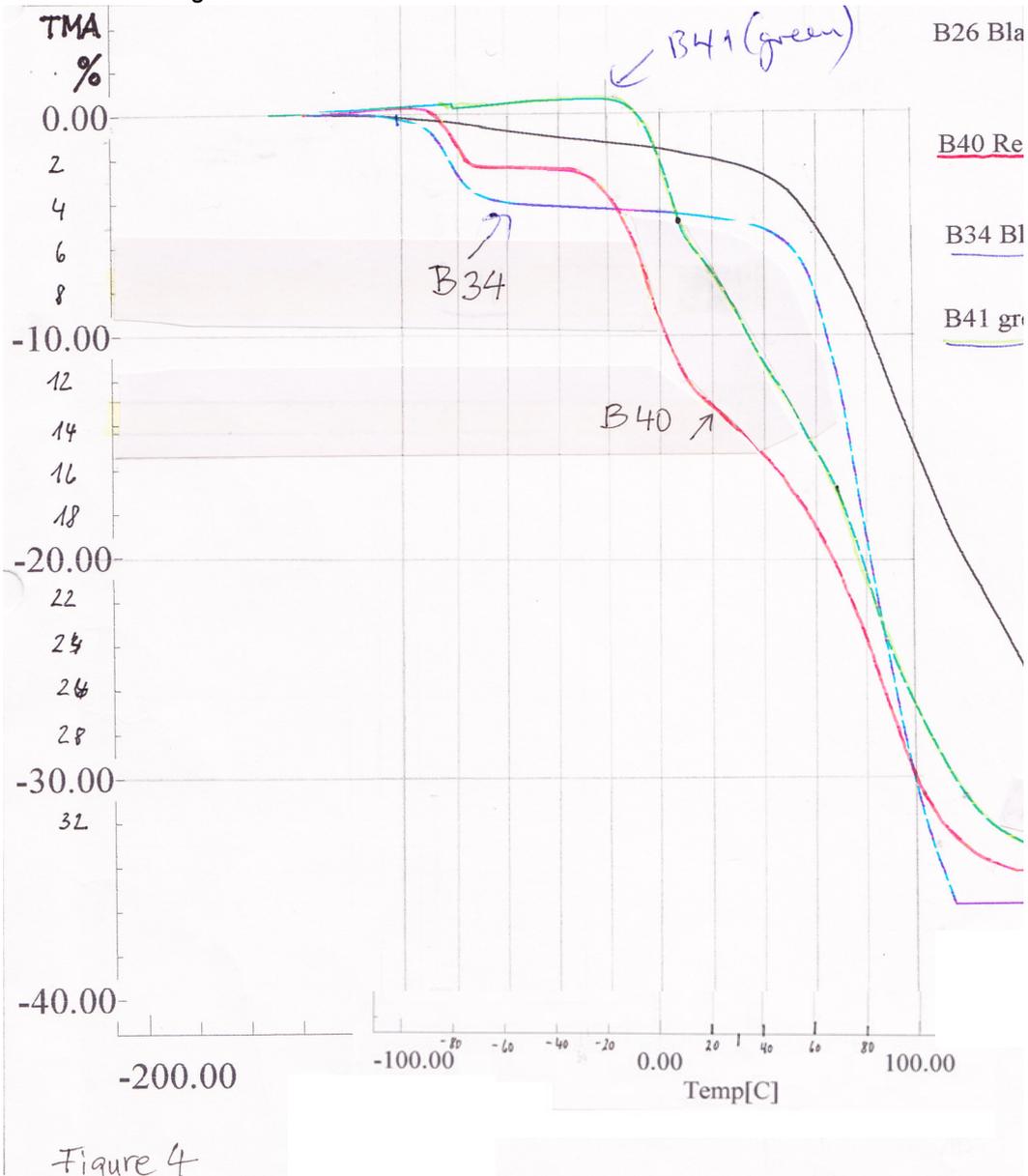
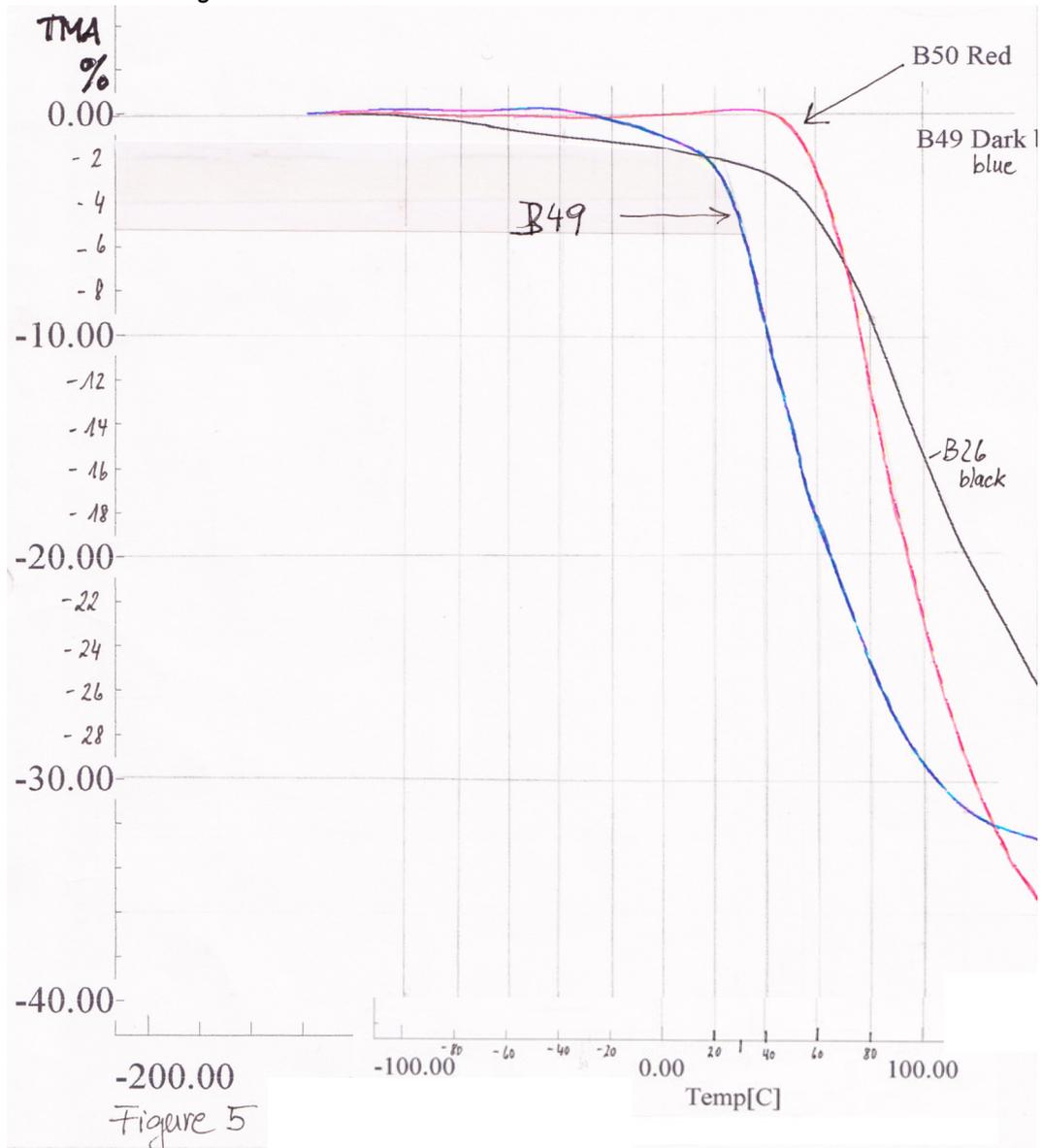


Fig.2

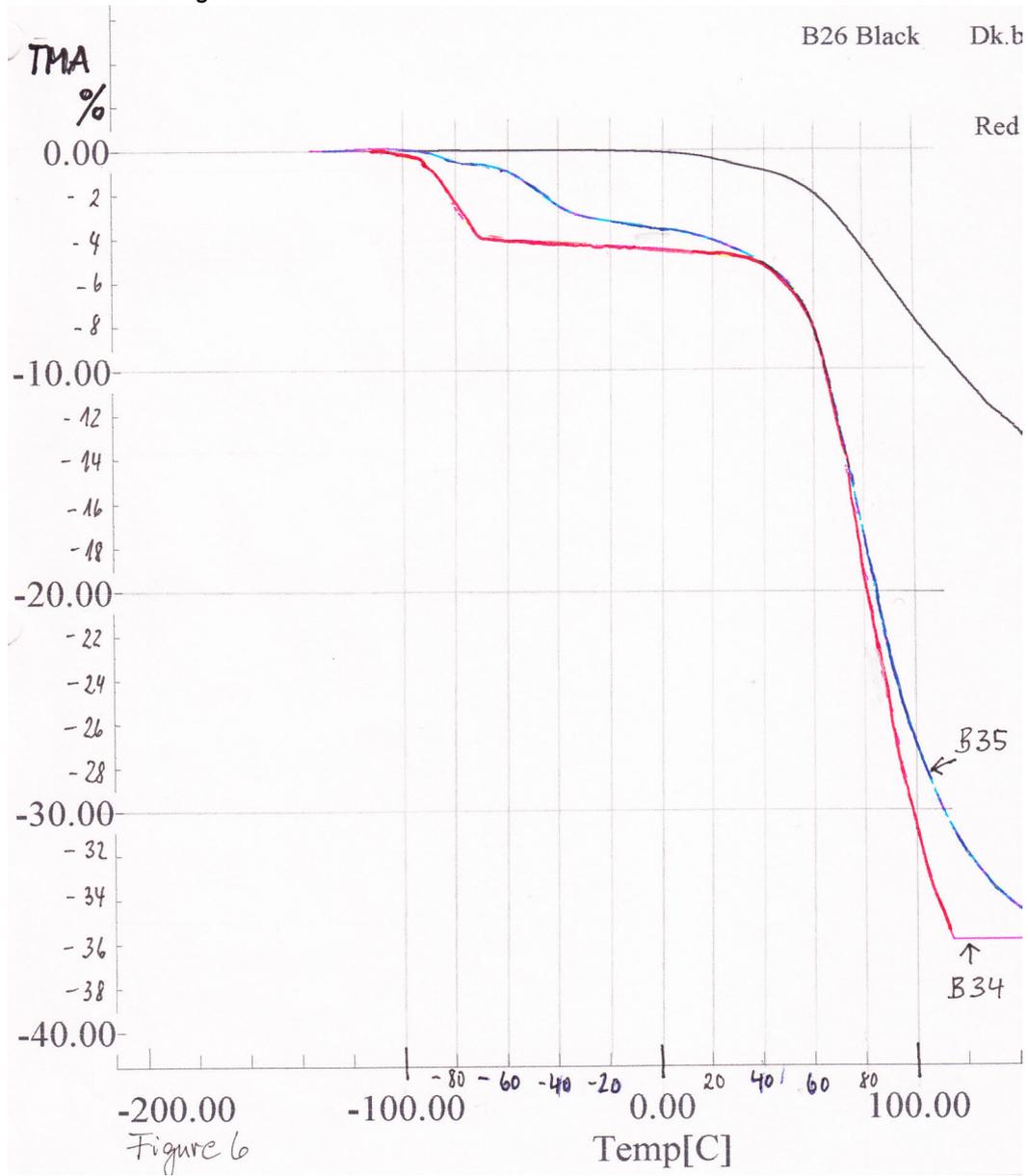
7.4.4.1 TMA-Figures



7.4.4.1 TMA-Figures



7.4.4.1 TMA-Figures



7.4.4.1 TMA-Figures

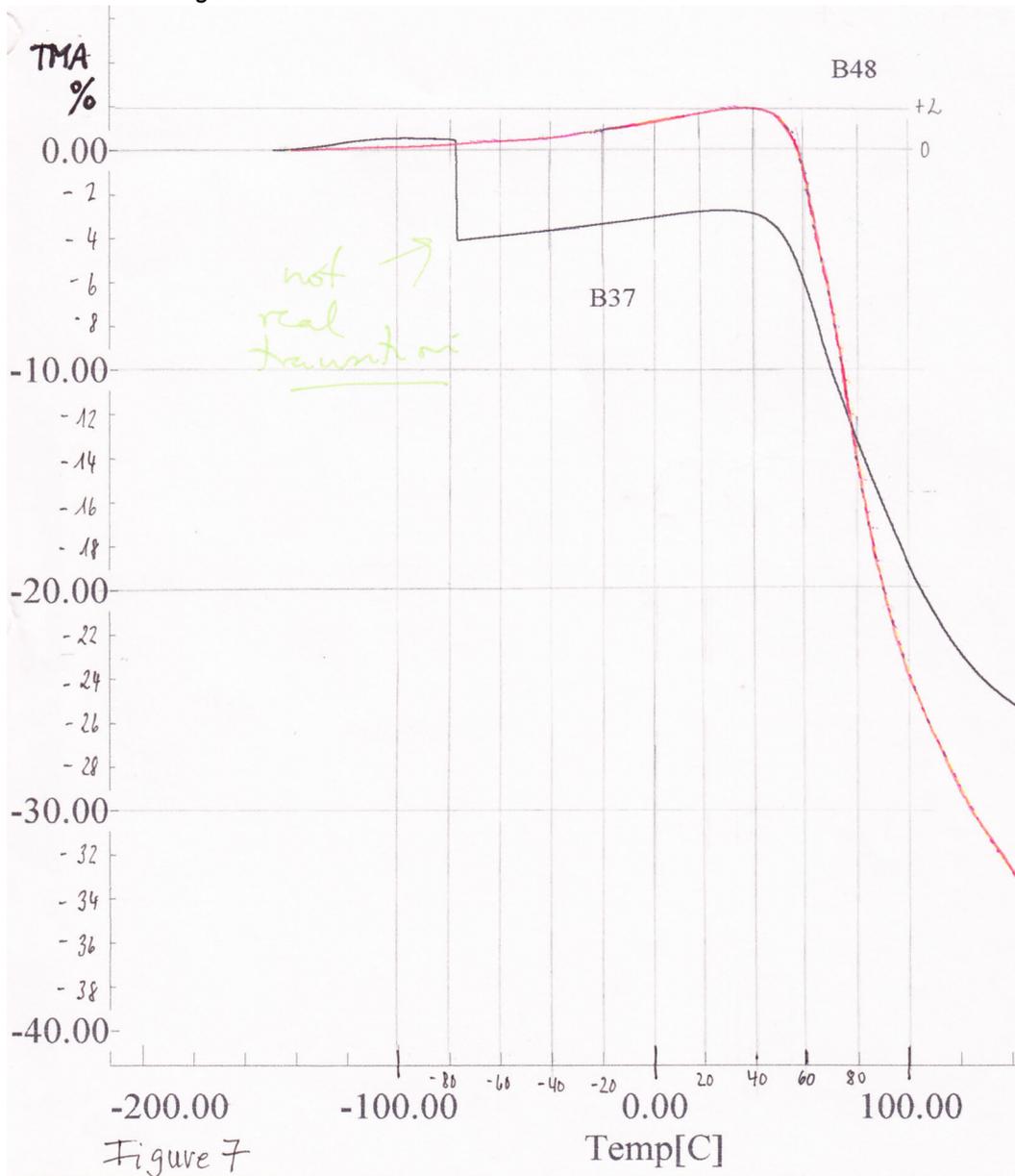


Figure 7

## 7.4.4.2 TMA-Figures, markiert (interpretiert Schmitt, Scans)

**Kurvendiagramme der TMA-Messungen und ihre Markierungen**

Der engl. Kurzbericht von Odlyha wird auf den folgenden Seiten übersetzt zusammen mit Scans der originalen Diagramme vorgestellt. Es handelt sich um sechs Ausdrücke bezeichnet als Fig. 1,2 und 4-7. Die Kurvenbezeichnung ist zusammengesetzt (D für normale Felder, B für krepierete, Feld-Ziffer und kleine Buchstaben für die Behandlung). Die Farben der Kurven dienen Odlyha nur der Unterscheidung innerhalb eines Diagramms, sind also nicht spezifisch für die Art/ Präparation/ Behandlung des zugehörigen Feldes.

Die Verflüssigung ereignet sich mit steilem Abfall.

Die Eintragungen von Sekanten, Tangenten (...), onsets(I), midpoints bzw. Fließen (⊗), (○) für T<sub>g</sub>.

Exzerpte der Temperatur-Markierungen je Kurve finden sich

Unten in den Diagrammen eingeblendet steht jeweils ein Kasten, darin werden für die abgelesenen Temperaturwerte je Kurve dargestellt; in den Diagrammunterschriften stehen Ergänzungen [in Klammern].

Reihenfolge der Diagramme/ „figures“ mit den Kurven der Felder:

Fig. 1	D26
Fig. 2	D27i, B28ib, D16t
Fig. 4a	B41rb
Fig. 4b	B34i, B26
Fig. 5	B50ub
Fig. 6	B35s, B49ib
Fig. 7	B48b

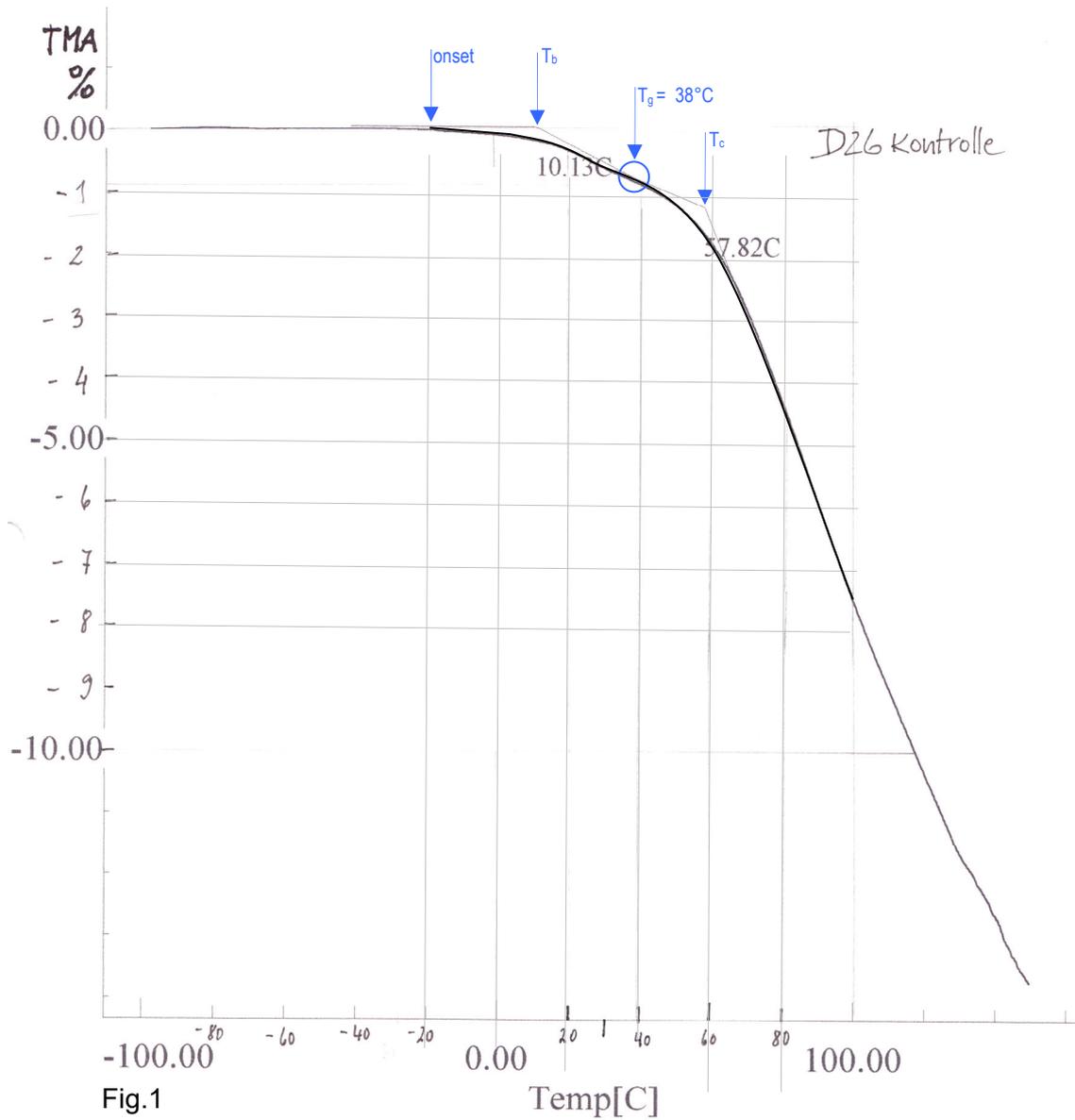
Auf den nächsten Seiten folgen diese originalen Diagramme mit eingezeichneten Markierungen.

bei Grad Celsius	-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80
	„first softening“								„final softening“
B34i SDE-Destillat 1x	-80								80
D27i SDE-Destillat	-80					10-20		60-80	
D16t SDE-Destillat Tränkung	-80							60-80	
B40ib SDE-Destillat bedampft	-80							60-80	
B35s Souzabalsam								60	
B41rb Balsam 2 bedampft						20			

Odlyhas Werte bei letzter Erweichung („final softening“) für die Felder B34i, B40ib liegen bei ca. -20%, und für Feld D16t bei -16% sowie für Feld D26i bei -12%.

Tabelle 7.2.5a Auswertung Schmitt		1.Bereich midpoint	2.Bereich midpoint	3.Bereich onset Tg/fließen		Fließen (onset)
<b>D26</b>	= Kontrolle normal			-20	<b>38</b>	über100
Fig.1			0%	-0,8%		
<b>D28ib</b>	= imprägniert +bedampft	-80 (weich)	-10	20	55	
Fig.2		-1%	-4%	-5%	-7%	
<b>D16t</b>	= getränkt	<b>-80 (mittel)</b>	-25	15	50	<b>(60) 80</b>
Fig.2		-3%	-7%	-7%	-9%	-16%
<b>D27i</b>	= imprägniert	<b>-80 (steil)</b>	-35	0	<b>10-20</b>	<b>* 50 (60)80</b>
Fig.2		-4%	-8%	-8%	-8%	-10-12%
<b>B26</b>	= Kontrolle krepert	ab -100 absinken-40		10	<b>50</b>	
Fig.4		-1%		-2%	-4%	
<b>B48b</b>	= bedampft	ab -120 steigen -40		35	<b>50</b>	
Fig.7		+0,5%		+2%	+1,5%	
<b>B41rb</b>	= Balsam 2 + bedampft	ab -100 steigen		-20	<b>-10/ 20</b>	
Fig.4a				+1%	0% -7%	
<b>B40ib</b>	= imprägniert +bedampft	<b>-80 (mittel)</b>	-50	-30	-20	<b>(60)80</b>
Fig.4a		-1%	-2,5	-2,5%	-3%	-21%
<b>B34i</b>	= imprägniert	<b>-80 (mittel)</b>	-20	20	45	<b>80</b>
Fig.4b		-2%	-4%	-5%	-6%	-20%
<b>B49sb</b>	= Souzabalsam + bedampft			-40	<b>10</b>	
Fig.5				0%	-1%	
<b>B50ub</b>	= Balsam 1 + bedampft		ansteigend	35	<b>55</b>	
Fig.5				+1%	-1,5%	
<b>B35s</b>	= Souzabalsam	-80	-50	-30	-10	<b>(10) 45 60</b>
Fig. 6			-0,5%	-2%	-3,5%	-4 -5,5 -8%

\*onset Fließen für D27i



**Fig.1** Scan des Original-Diagramms Odlyha mit erläuternden Eintragungen Schmitt (hier blau, ausschließlich in diesem Diagramm zur Verdeutlichung von der Kurve abweichende Farbigkeit).

D26 mit T<sub>g</sub> 38 °C zeigt die TMA Messung des Feldes **D26** und die Berechnung der Erweichungstemperaturen [T<sub>a</sub> = onset] 10,13°C bis [T<sub>c</sub>] 57,82°C.

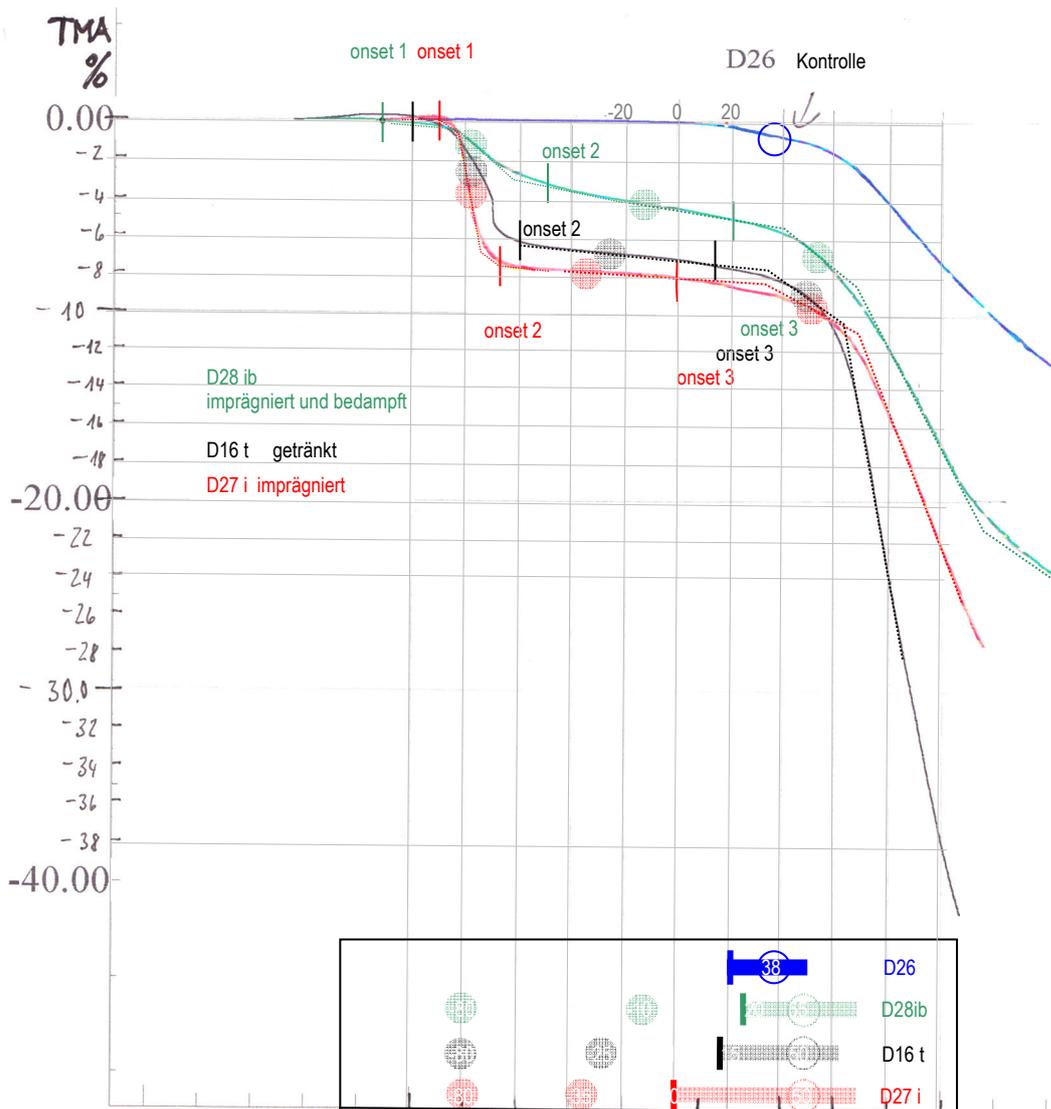
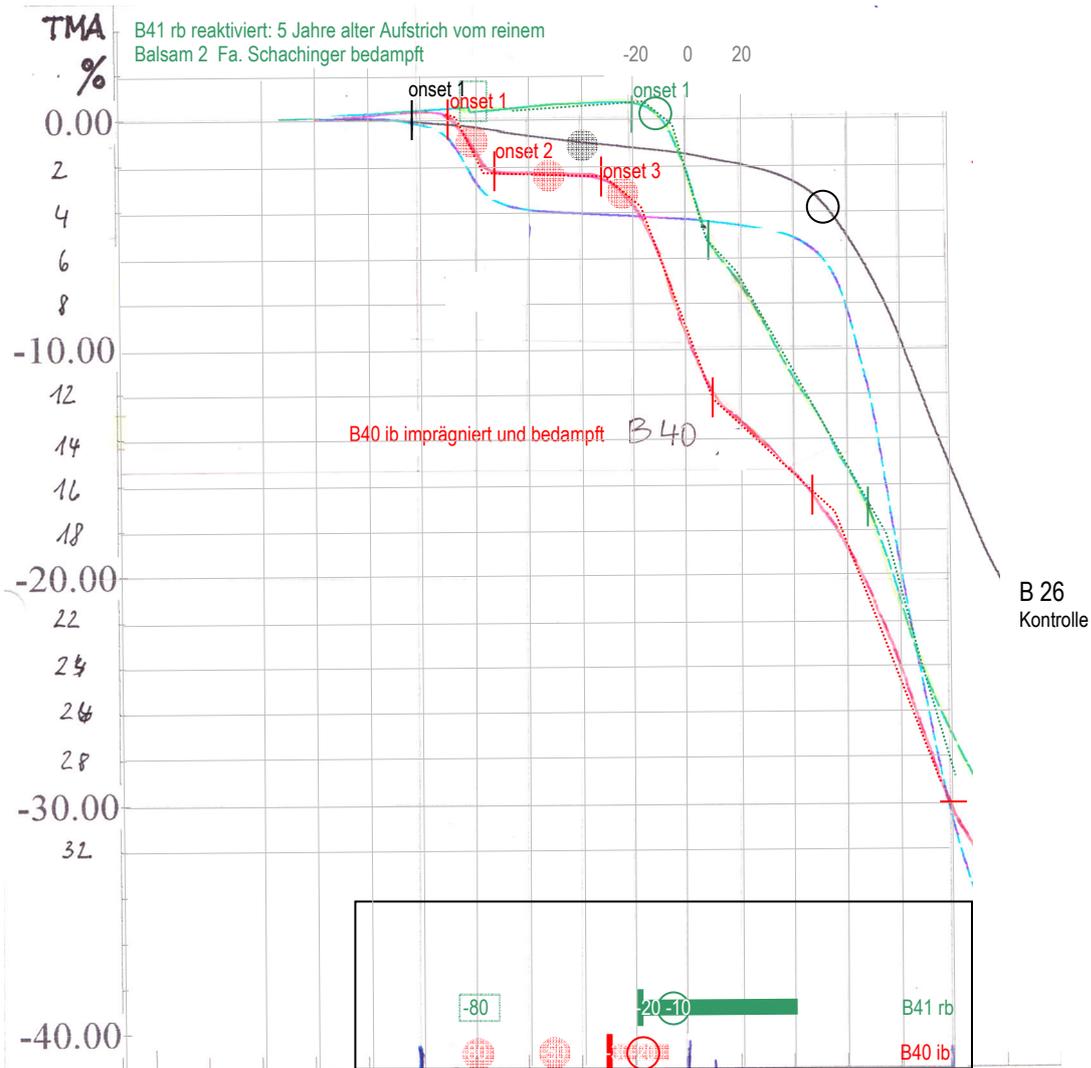


Fig. 2 zeigt die Kurven vom Kontrollfeld D26 zusammen mit denen von drei behandelten normalen Feldern:

- imprägniertes Feld D27 i [einmaliger Auftrag von Copaivaöl],
- ein imprägniert und bedampftes Feld D28 ib sowie
- ein getränktes Feld D16 [Immersion in Copaivaöl für 30 Min.].

Die behandelten Felder zeigen gemeinsam eine erste Erweichung bei niedrigen Temperaturen (**-80°C**);

Charaktermerkmale von Feld D28ib [vor der Messung zusätzlich 15 Min. lang bedampft] liegen zwischen den genannten mit Copaivaöl behandelten Feldern.



**Fig.4a** zeigt vier Kurven krepierter Felder zugleich – Markierungen zu den Feldern B 26 und B34 finden sich separat in einer Wiederholung dieses Diagramms auf der nächsten Seite.

Das [krepierete Kontroll-]feld B26 [schwarze Kurve] hat keinen Übergang bei niedrigen Temperaturen und erweicht etwa bei  $60^{\circ}\text{C}$ , darüber nimmt die Erweichung zu, wie bei den vorigen [normalen] Feldern.

Das mit Copaivaoöl behandelte [imprägnierte] Feld **B34i** ist ähnlich hinsichtlich der ersten Erweichung bei  $-80^{\circ}\text{C}$ , erweicht aber dann erst bei hoher Temperatur  $80^{\circ}\text{C}$ .

Das Feld B40ib zeigt eine Erweichung bei  $-80^{\circ}\text{C}$ , gefolgt von einer Erweichung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  und dann einer endgültigen Erweichung, die bei  $60-80^{\circ}\text{C}$  einsetzt.

Feld B41 rb zeigt keine Erweichung bei niedriger Temperatur dieses Feld erweicht bei  $20^{\circ}\text{C}$  die Gesamterweichung folgt etwa bei  $60-80^{\circ}\text{C}$ .

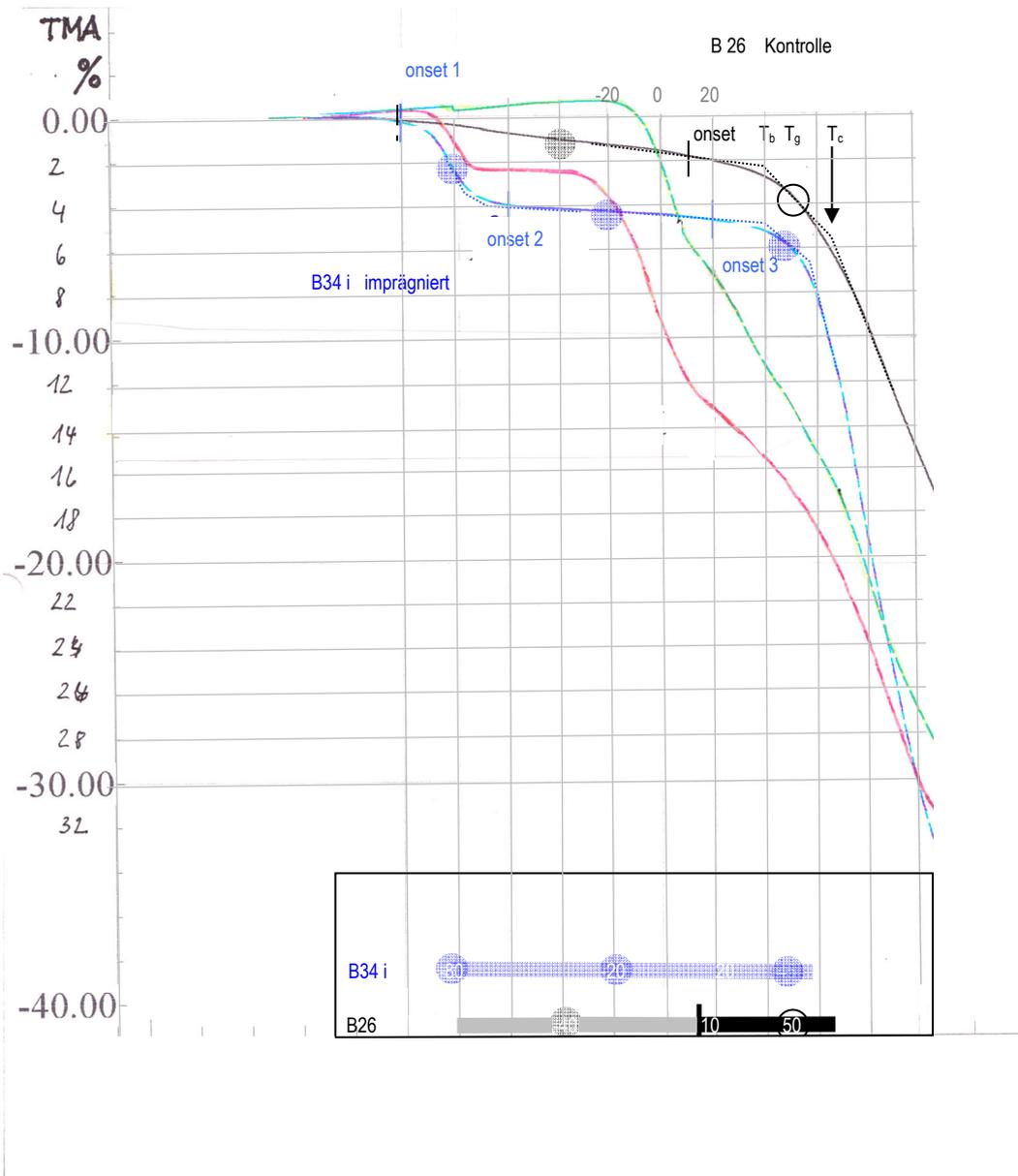


Fig.4 b

[Wiederholung des vorigen Diagramms, hier mit Markierungen der Kurven B26 und B34 i]

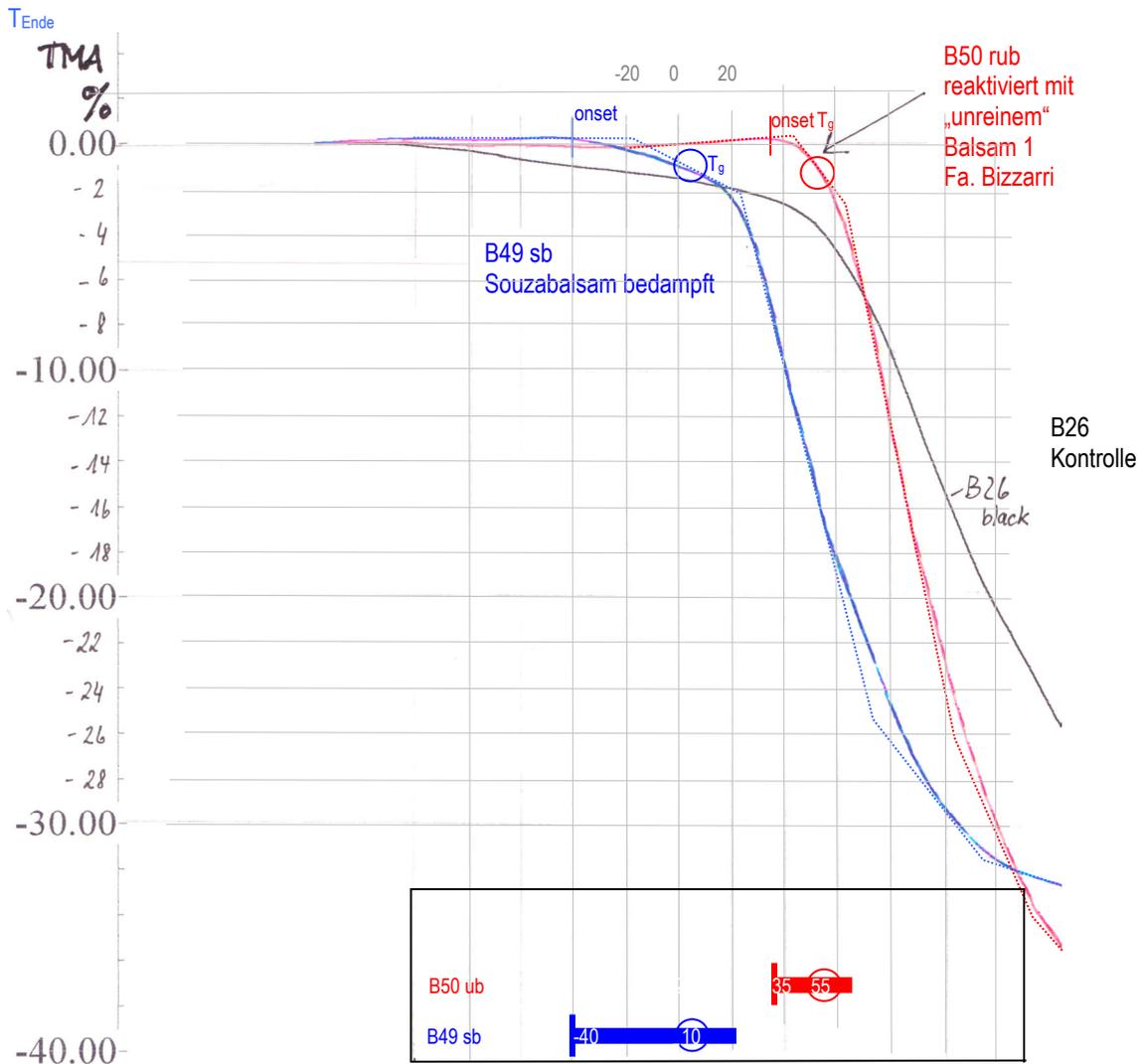
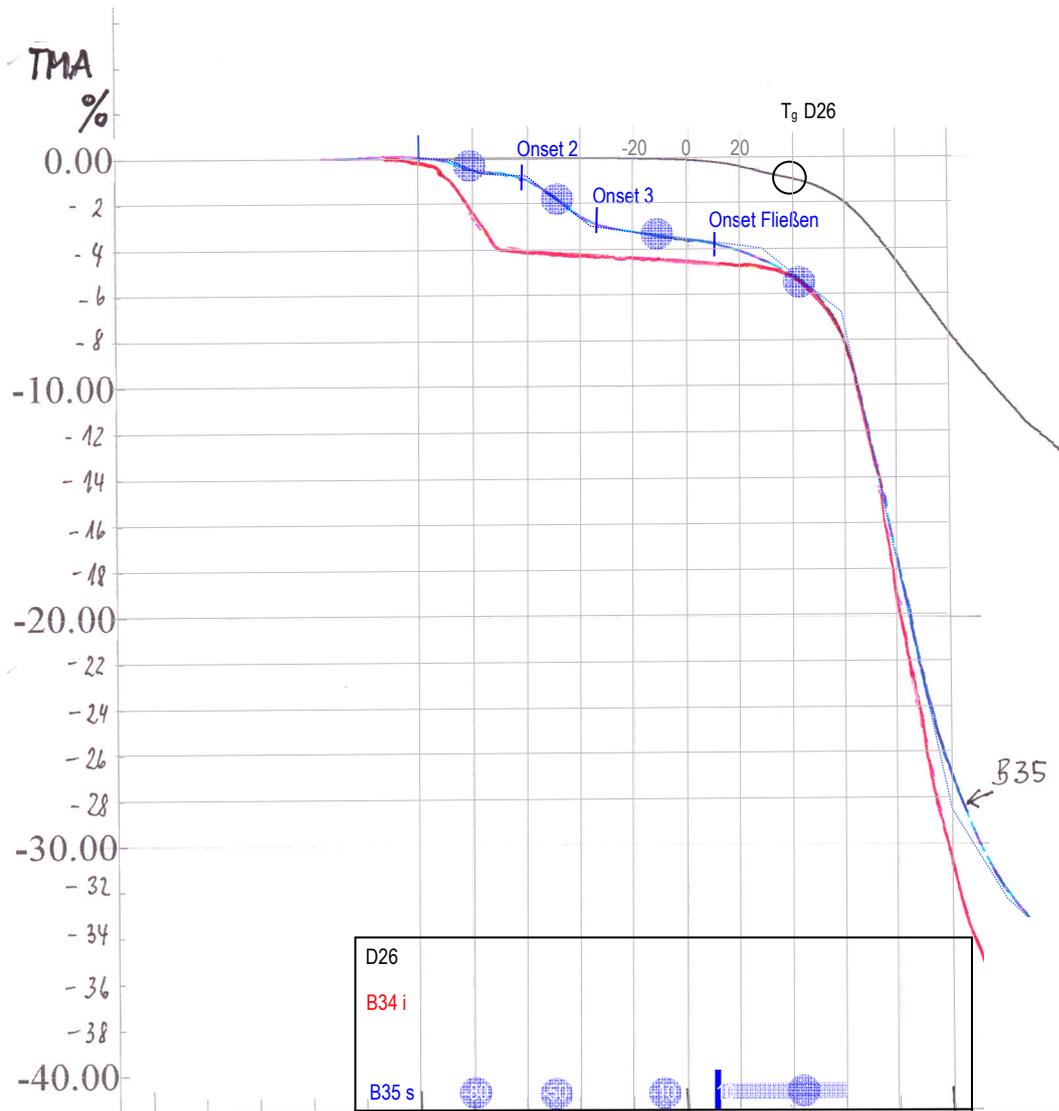


Fig.5 zeigt [kreperte] Kurven.

Das [gepettenkoferte] Feld **B49 psb** ist einmalig mit frischem Copaivabalsam (Souza) bestrichen und bedampft.

**B50 ub** (5 Jahre alter Aufstrich mit [unreinem alten Copaivabalsam] Balsam 1 zusätzlich 15 Min. lang bedampft) erscheint härter als die Kontrolle und erweicht bei etwas höherer Temperatur (etwa 80°C).



**Fig.6**

zeigt Feld B35 s (einmaliger Auftrag von frischem Copaivabalsam Souza) erweicht [in mehreren Schritten] und [ist] dann bei 60°C [zertiflossen]. Die Kurve von Feld B34 i (mit Copaivaoöl behandelte, [imprägnierte]) und die normale Kontrollkurve werden [zum Vergleich] gezeigt.

[Im Kasten unten sind zum Vergleich die Markierungen weiterer Kurven (ohne Werte) eingeblendet.]

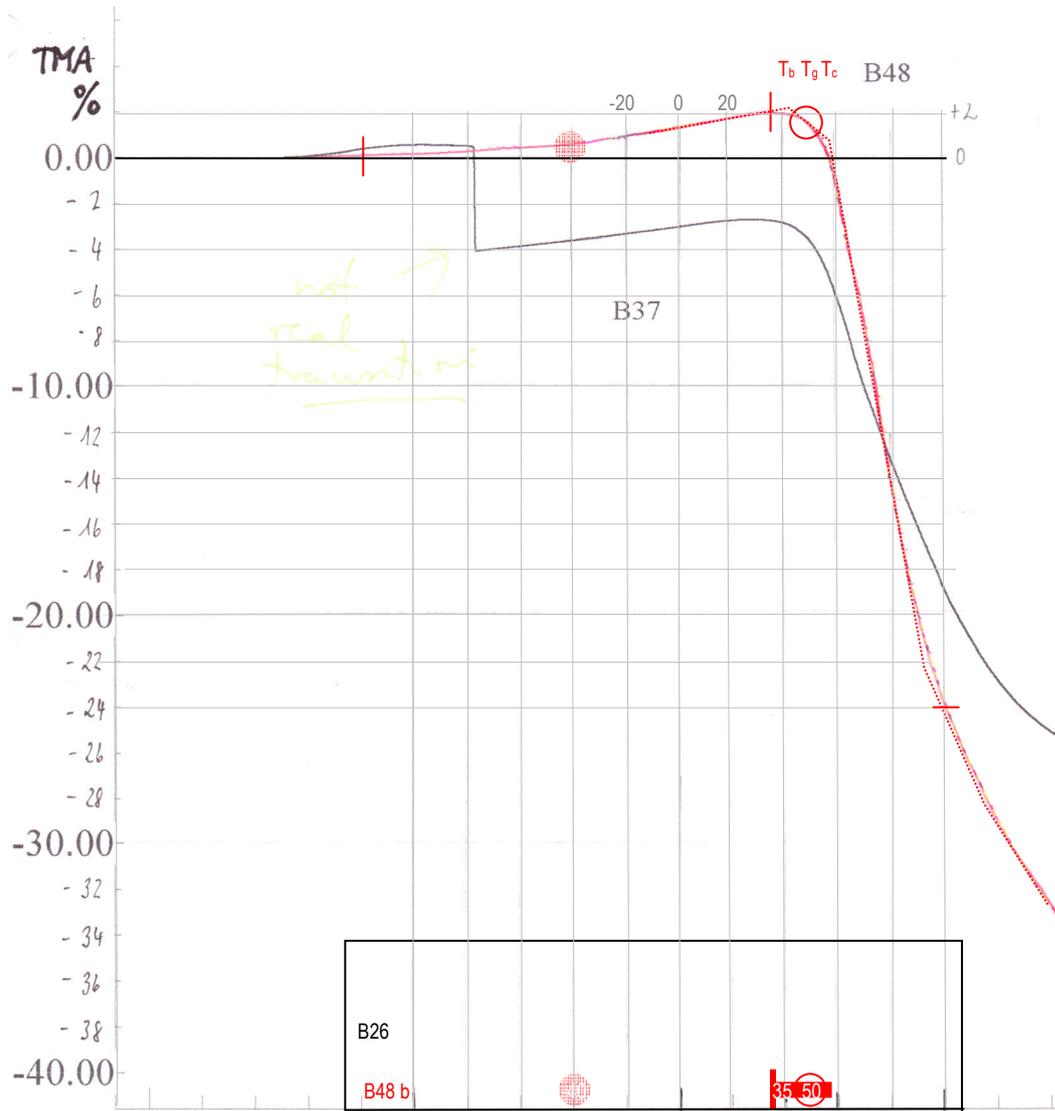


Fig.7

[hier ergänzt, die originale Seite 7 zeigt Kurve **B48b** krepieretes bedampftes Feld]

## 7.5 Verwendete Materialien und Methoden

### Filmmaterial

KODAK 320 Diafilm Kelvin

### Mikroskopie und UV-Untersuchung

Für die mikroskopische Untersuchung der Gemälde vor Ort hat die Autorin ein Reisemikroskop mitgeführt (MZ8, Fa. Leica, Wetzlar, Deutschland) und mit mehreren Adaptern und langen horizontalen Auslegern an den örtlichen Stativen gearbeitet.

Fa. Leica MZ8, mit Accromat-Okular x15 in beiden Tuben sowie Vorsatzlinsen 1,0; 1,5; 2,0

Als besonders hilfreich erwiesen sich ein Paar arretierbare Lichtleiterhalterung der Fa. Multiblitz (sogenannte „Affenärmchen“, Miniaturausgaben der gängigen Klemmarme). Je ein solcher Klemmarm sitzt mit kopflosen Feststellschrauben an einer Ringhalterung. Beide Ringhalterungen werden vor Anbringen der Vorsatzlinse auf den Zylinder des Mikroskop-Objektivs geschoben. Im Auftrag der Autorin hat Herr Pauly (Fa. Leica Wetzlar) die Endglieder modifiziert: er hat das letzte Glied zu einer Keulenform gedreht und im Lot zur Achse eine zweite Bohrung geschaffen:

- die größere, konventionelle erlaubt, den flexiblen Lichtleiter ganz hindurch zu schieben.
- eine parallele zweite kleinere Bohrung nimmt nur die Metallhülse des Lichtleiters auf und umschließt diese bündig.

Da beide Bohrungen mit feinjustierbaren Arretierungsschrauben versehen sind, können beide Lichtleiter in einem Endglied ein starkes Streiflicht bieten, wobei beide Lichtkegel sich günstiger Weise teilweise überlappen und so ergänzen. Alternativ kann ein Lichtleiter in ca. 5 cm Distanz entfernt mit der Metallhülse bündig im Kegel sicher kantenfrei arretiert werden und stört nicht bei Manipulationen, der andere einen anderen Winkel einnehmen.

Ist ein Streiflicht ganz nah an der Untersuchungsstelle erforderlich, wird ein Lichtleiter ca. 3 cm hindurchgeschoben und kann dann nahezu parallel, in sehr flachem Winkel von links bis 1 cm dicht an die Untersuchungsstelle geführt werden, ohne die Gemäldeoberfläche zu berühren. Bei so naher Distanz muss die Dauer der Belichtung auf wenige Minuten begrenzt werden, da sonst Strahlungsschäden an der Gemäldestruktur eintreten.

Lichtmikroskopie der Querschliffe erfolgte im Jahr 2002 mit einem Mikroskop DMR X der Fa. Leica. Ein A 100 W Halogenbrenner diente im Hell- und Dunkelfeld bei normalem Licht.

UV Aufnahmen sind mit Hilfe einer Hochdruck-Quecksilber-Projektionslampe HBO 50 aufgenommen worden, als Filter dienten zwei Typen,

- A Ausschluss 340-380 nm, Auslass > 425 nm und
- D Ausschluss 360-425 nm, Auslass > 460 nm.

Lichtmikroskopie der Querschliffe im Jahr 2003-2005 erfolgte im Fb Papierkonservierung Oliver Hahn, der FH-Köln, am Mikroskop der Fa. ZEISS;

Strahlenquelle: Quecksilberhochdruckkurzbogen;

Filter 02 Anregung 345 nm austretende Strahlung: ab 425 nm

Filter 9 Anregung 420 nm austretende Strahlung: ab 575 nm

Filter 15 Anregung 575 nm austretende Strahlung: ab 605 nm

Lichtmikroskopie der Querschliffe im Jahr 2006 erfolgte im Labor Anheier / Dr. Jägers mit dem Axiophot-Mikroskop, sogenannter Blaufilter 450-490nm

sogenannter Gelbfilter Anregung 395-440 nm

Lichtmikroskopie der Querschliffe im Jahr 2007 erfolgte am ICN (ehemals CL) Amsterdam mit einem Axioplan-Mikroskop, Filterblock I.

Anregung: 487901 – 9901 excitation BP (band pass) 365/12 appl. UV H + diroic beam filter FT 395+ barrier filter LP (long pass) 395

Thomas Krämer nutzte Mikroskop-Ausstattung der Fa. Leica: MZ16, Objektiv Planacromat 1x, Videotubus HU, C-Mount-Adapter1,0x, Kamera DC300F, Bilderverarbeitungsprogramm IM 100, mit Multifokus, UV-Stereo-Fluoreszenzmodul mit Filtersatz Nr. D 360/40 x 13636.

## Verwendete Verfahren und Vorgehen bei Entnahme von Firnisproben

### FTIR

siehe WEERDT 2002 (FTIR mapping am Institut für Physikalische Molekularforschung (FOM amolf) Amsterdam) und Bericht 1992 Zentrallabor Amsterdam (CL) (betreffende Seiten s. 8.5.1)

### DTMS

siehe LANGURI 2004  
(Mitteilungen der Ergebnisse erfolgte per E-Mail oder Fax)  
bei Indizien für eine positives Ergebnis erfolgte später Gaschromatografie

### Py-TMAH-GC/MS

siehe Werf in SCHMITT/WERF et al 2000; Modifikation THAH auf Anregung Ken Sutherland, realisiert bei Analysen Henk Keulen RCE 2007-2009.

### SEM-EDX

siehe LOON 2008, S. 26-32  
Analysen für Elementnachweise wurden mit dem Hochvakuumelektronen-Mikroskop XL30 SFEG der Fa. FEI, Eindhoven, Niederlande) ausgeführt.

### Erläuterungen zu Analysenergebnissen Annebeth Kerkhoff 2000 (s. 7.3.1.1)

#### Analysenergebnisse Annebeth Kerkhoff 2003

Im Jahr 2003 wurden die Analysenergebnisse von Kerkhoff als Exzerpt zusammen gestellt. Diese Tabelle liegt als Scan bei (s. 7.3.1.1). Mit dem Analyseverfahren von Werf (Py-TMAH-GCMS) hat die Laborantin des FOM-Institutes 2 Proben vom Fragment und 18 Proben von 11 Gemälden untersucht und je Probe einen mehrseitigen Bericht geliefert. Diese Unterlagen enthalten jeweils mehrere Seiten, die ersten beiden Formblätter zeigen tabellarisch die möglichen Komponenten nach Zusammensetzung getrennt auf, die Individuellen Daten werden mit der Hand eingetragen.

- Formblatt 1
- Formblatt 2
- Diagramme mit Ausschlägen für Copaivabalsam
  - TIC (Total Ion Chromatogramm) Chromatogramm mit vollständigem Zeitverlauf
  - Einzellonendiagramm Zeitausschnitt (differenzierte Ansicht der Ausschläge für ausgewählte Komponenten)
- Diagramme mit Ausschlägen für weitere Komponenten

Diese Ergebnisse von Annebeth Kerkhoff betreffen  
Das Fragment Feld B24 und Feld B14 (tr = treated) sowie  
Die Gemälde  
aus der Staatliche Gemäldesammlungen Kassel (WH, heute MLH)  
WH REMBRANDT 234 und WH BOL 238

aus den Bayerischen Staatsgemäldesammlungen München (AP)  
AP ADAM WAF11, AP TENIERS 1211, AP NECKER 1557, AP SCHLICHTEN 2160 und AP WOUWERMAN 1035

aus der Gemäldegalerie (GG), Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz Berlin  
GG DYCK Nachfolger, B 18 GG MAZZOLINO 273 und GG VRIES 803

Die Werte aus den Spalten 3 bis 5 dieser Tabelle sind vollständig wiedergegeben im Katalog untersuchter Gemälde (KuG) jeweils im letzten Bock Analysenergebnisse.

Spalte 3: Gehalt von Ölkomponten  
Spalte 4: Gehalt von Abietan-/ Diterpenkomponenten  
Spalte 5: Gehalt von Copaivaharzsäureestern  
Spalte 6: Triterpengehalte  
Spalte 7: andere Komponenten

wenn die genannten Komponenten vorhanden sind, erscheint yes,  
bei viel Gehalt im Fettdruck **yes**;  
Eine große Menge zeigt sich im Chromatogramm als große Fläche des Ausschlags).

Für den Gehalt von Ölkomponenten gab Boon drei Verhältnisse an:

1. C18:C16 meint die damals üblichen Palmitin-/ Stearinsäure-Ratio (P/S) nachgewiesene Fettsäuremethylester (Fsm), der als Indikator der Ölart gewertet worden ist, dabei wurden Werte zwischen 1 und 1.5:1 als Leinöl interpretiert, Werte um 3:1 als Wallnussöl und Werte über 3 :1 als Mohnöl.
2. all DiA:C9diA meint das Verhältnis von der Summe aller Fettsäureester zu Azelainsäure (Di9A), welche als Indiz für eine Vorbehandlung der Öle durch heiße Zubereitung mit Trockenstoffen gewertet worden ist (Vorpolymerisieren).
3. 9diA:C18 meint das Verhältnis von Azelainsäure zu Palmitinsäure und wurde als Wert für den Oxidationsgrad angesehen.

In einer komplexen Bruchrechnung ermittelten die Chemiker den IDOX-Wert, der als Kennwert der graduellen Alterung von diesen Diterpenharz gewertet worden ist. Die Berechnungsgrundlage lautet:

$$\text{IDOX} = \frac{(1.AA) + (1/3 A) + (2/3 B) + 1 I}{AA + A + B + I} \quad \text{ergibt Werte unter 1}$$

wobei A = DHA Dehydroabietinsäure, B = 7-oxo-DHA  
und I = 15-methoxy-7oxo-DHA bedeutet. B ist eine Komponente in stark gealtertem, I eine Komponente in extrem stark gealtertem Diterpenharz<sup>1</sup>.

### Pragmatische Tipps zur Untersuchung regenerierter Gemälde

Grundlegend wird bei regenerierten Bildern, oder solche die im Verdacht stehen, übermäßig erweicht worden zu sein, eine ungewöhnlich ausgiebige mikroskopische Voruntersuchung mit 100-facher Vergrößerung und extremen fokussiertem Streiflicht (Lichtleiter auf flachem Keil, 2 cm von der Position) angeraten, mindestens 1-4 Tage. Die Diagnose muss ergebnisoffen sein und kann nicht unter Termindruck erfolgen. Analytischer Beistand sollte verfügbar gemacht werden, der Aufwand des Probenprotokolls, Durchführung der Entnahme wie die Art/ Dauer der Analyse und der Anspruch an den Bericht, Rücklauf sowie die Nutzungsrechte an der Probe und an den Ergebnissen sind vorab im Dialog der Beteiligten zu klären und verbindlich festzuschreiben. Für die Fotodokumentation am Gemälde ist in der Regel weitreichender Horizontalausleger/ eine Brücke erforderlich, für die Fotodokumentation der Anschliffe von Proben empfiehlt sich eine integrierte Messskala zu verwenden. Vor einem Lösmitteltest sollte eine oder mehrere Proben der Firnissschichtungen entnommen werden, sie können als Quer- oder Dünnschliff an Analysemikroskopen mit verschiedenen UV-Filterssystemen sehr gut studiert werden. An mit Bedacht gewählter Stelle (meist am Rand) entnommen, bringt eine kleine Probe mit allen Firnislagen so viele Informationen, dass der Materialverlust dafür in Kauf genommen werden kann, selbst Splitter, z. Bsp. aus Schabproben, können wichtige Aussagen liefern. Brammer hat gezeigt, dass bei Verwendung eines Spatenförmigen selbstgemachten Miniatur-Skalpells, Vorritzung und steilem Einstichwinkel kohärentere mehrlagige Proben auch spröder Firnissschichtungen möglich sind. In Hinblick auf Analysen bleibt äußerste Hygiene zu beachten, Laborbedingungen auch für Werkzeug, Watte und Pinsel zum Vorreinigen und Probengefäße! Das Einbettungsmittel (heute häufig das Acrylharz TECHNOVIT 2000) kann die Acrylharze und Diterpenharze (also Copaiva-Balsam und Kolophonium) **anlösen**, die Querschliffe stören und – im Fall von Copaivagehalt – mit der Zeit unkenntlich machen. Carlyle hat deswegen ihre Präparate vor dem Einbetten mit einem PE-Film ummanteln lassen. Er bleibt als dicke gleichförmige Schicht im Querschliff enthalten, lässt sich aber sicher unterscheiden. (Lösefähigkeit alternative Giesharze prüfen). Das

<sup>1</sup> Berg/ Pastrova/ Spetter/ Boon 1996, S. 930-937.

Problem, spröde Partikel bei Anschliff heraus zu reißen und an der Schliffebene zu verschmieren, kann durch **sehr langsame** Schleifbewegung vermindert, bei anschließenden ausreichend langem, sehr langsamen druckfreiem Polieren auf weichem Papiervlies auch ganz vermieden werden. Im Zweifel sollte man bei regenerierten Gemälden **vor** einem neuen Lösemittelkontakt einen geeigneten Nachweis auf Copaiva-Balsam beauftragen, was gegen Honorar am RCE in Amsterdam möglich wurde. Die erforderliche Materialmenge ist derzeit 3 x 6 mm Schabprobe, die sich unter dem Zierrahmenfalz an geeigneter Stelle entnehmen lässt.

## Inhaltsverzeichnis zum Anhang

<b>7</b>	<b>Anhang</b>	(elektronische Ressource)	
<b>7.1</b>	<b>Daten zur Restauriergeschichte</b>		
7.1.1	Katalog der untersuchten Gemälde.....		1-45
7.1.2	Korrelationen.....		46-53
<b>7.2</b>	<b>Daten zu Versuchsmaterialien.....</b>		<b>54</b>
7.2.1	Fragmentfelder.....		53
7.2.1.1	<i>Felder - Benennung (Symbol) Behandlung, Verwendung.....</i>		<i>54</i>
7.2.1.2	<i>Vorgehen bei der künstlichen Krepierung.....</i>		<i>55</i>
7.2.1.3	<i>Kartierung der Abschnitte.....</i>		<i>56</i>
7.2.1.4	<i>Übersicht Felder, geordnet nach Verwendung.....</i>		<i>58</i>
7.2.1.5	<i>Originale Grafiken zur DMA-Messung.....</i>		<i>60</i>
7.2.1.6	<i>Benennung, Behandlung der Felder A01 bis B24 in Serie 1.....</i>		<i>61</i>
7.2.1.7	<i>Legenden zu den Feldern.....</i>		<i>71</i>
7.2.1.8	<i>Zusammenfassung.....</i>		<i>73</i>
7.2.1.9	<i>Exemplarische Abbildungen einzelner Felder 19 Jahre nach der Behandlung.....</i>		<i>74</i>
7.2.2	Balsame (Ordner mit vier Dateien ohne Seitenzählung)		
7.2.2.1	<i>IR-Spektren zu Balsam 1,2 (CL 1992, Auswahl von Scans)</i>		
7.2.2.2	<i>Bericht über Destillation (Dr. Hener 2000)</i>		
7.2.2.3	<i>Lösemittelparameter von Souzabalsam (Zumbühl 2007)</i>		
7.2.2.4	<i>Diagramme zu Souzabalsam (FOM-Amolf, Kerkhoff 2000)</i>		
<b>7.3</b>	<b>Daten zu Analysen</b>		
7.3.1	FOM-Amolf, Amsterdam (Kerkhoff) – Proben von Gemälden (Scans)		
7.3.1.1	<i>Tabellarische Übersicht 2003 (Berechnungsformel für den IDOX-Wert s. 7.5) .....</i>		<i>75</i>
	Fragmentfeld B24		
	Fragmentfeld B14 (behandelt)		
	AP ADAM WAF 11		
	AP BORCH 206.2, 206.3		
	AP NECKER 1557.1		
	AP WOUWERMANN 1035		
	AP SCHLICHTEN 1260.1		
	AP TENIERS (Kopie) 1211.1, 1211.2, 1211.3		
	GG DYCK Nachfolger B18.2, B18.3		
	GG MAZZOLINO 272.1, 273.2		
	GG VRIES 803.3, 803.4		
	REMBRANDT 234.3		
	WH BOL 238.25		

7.3.1.2	<i>Exemplarische Datenexzerpte</i> .....	76-83
	AP ADAM WAF 11	
	AP BORCH 206	
	AP NECKER 1557	
	AP WOUWERMANN 1034	
	AP WOUWERMANN 1035	
	GG REMBRANDT 828B.1 und Bericht Koller 1992 zu 828B	
7.3.1.3	<i>Gehalte von Öl- und Abietinsäuren</i> .....	84-90
7.3.2	RCE, Amsterdam (Keulen) – Proben von Gemälden.....	91-96
7.3.2.1	<i>Exemplarische Datenexzerpte:</i>	
	WH PIJNACKER 340	
	GG KONINGH 819	
	GG REMBRANDT 812	
	GG ROGHMAN 807A	
	GG VRIES 803	
<b>7.4</b>	<b>Experimente – Serie2</b> .....	97
7.4.1	Behandlung der Felder	
7.4.1.1	<i>Feldarten und Vorgehen</i>	
7.4.2	Verfahren und Versuchsanordnung TMA.....	102
7.4.2.1	<i>TMA, Versuchsanordnung</i>	
7.4.2.2	<i>TMA, Legenden</i>	
7.4.2.3	<i>TMA, Diagramme</i>	
7.4.3	Verfahren und Versuchsanordnung DMA.....	114
7.4.3.1	<i>DMA, Messverfahren</i>	
7.4.3.2	<i>DMA, Versuchsanordnung</i>	
7.4.3.3	<i>DMA, Legenden</i>	
7.4.3.4	<i>DMA, Diagramme</i>	
7.4.4	Messwerte TMA (Ordner mit originalen Diagrammen)	
7.4.4.1	<i>TMA-Figures (Rohscans Odlyha)</i> .....	127-132
7.4.4.2	<i>TMA-Figures, markiert (interpretiert Schmitt, Scans)</i> .....	133-141
7.4.5	Messwerte, DMA (Ordner mit je sechs Dateien mit originalen Diagrammen ohne Seitenzählung)	
7.4.5.1	<i>DMA-Dateien, B-Serie, B22, B28, B29, B30, B31, B51</i> (Ordner enthält 6 Excel-Diagramme, Rohdaten)	
7.4.5.2	<i>DMA-Dateien, D-Serie D22, D23, D24, D17, D25, D11</i> (Ordner enthält 6 Excel-Diagramme, Rohdaten)	
<b>7.5</b>	<b>Verwendete Materialien und Methoden</b> .....	142-145
	detailliertes Inhaltsverzeichnis zum Anhang.....	146