

möglich ist, durch Erhöhen der Temperatur auch mit geringer Alkalikonzentration brauchbare Ausbeuten zu erzielen.

400 cm³ Ablauge, die 11 g Lignin und 15 g Natriumhydroxyd enthielt, wurden bei 110°, 125° und 135° unter Anwendung von 20 bis 25 atü strömender Luft verschieden lange druckoxydiert.

Temperatur	110°	125°	135°
Dauer in h	4 8 15	3 1/2 2 4 15	1 2 3 6
Druck	25 25 25	30 20 20 20	20 20 20 20
Vanillin in % des Lignins ..	3,5 0,5 0,5	2,5 4,1 3,2 0,4	6,2 4 4,6 0,5

Die geringe Alkalikonzentration von 3,75% kann also durch Temperaturerhöhung auf 135° und kurzes Erhitzen für die Ausbeute wenigstens teilweise wettgemacht werden. Der hohe Druck von 20 atü Luft wurde im Hinblick auf die unter 1. gemachte Erfahrung gewählt (Beispiel b und c) und um den Partialdruck des Sauerstoffs den unter 2. gewählten Bedingungen anzugleichen.

4. Da die Oxydation mit Kobalt(III)-hydroxyd an der Sulfitalblauge ergeben hatte, daß es zweckmäßig ist, diese einer Alkalivorbereitung zu unterziehen, wurde der gleiche Weg auch bei der Druckoxydation eingeschlagen. Auch in diesem Falle wurde aus praktischen Gründen eine nur 3,75%ige Natriumhydroxyd-Konzentration gewählt.

400 cm³ Ablauge, die 8,7 g Lignin und 14,07 g Natriumhydroxyd enthielt, wurden unter Stickstoff auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Dauer h	48	4	4
Temperatur	110	125	135
Vanillin in % des Lignins ..	3,2	3,9	4,1

Die 48 h bei 110° unter Stickstoff vorbehandelte Lauge wurde unter Aufrechterhaltung des Druckes mit strömender Luft von 20 atü bei 110° nachoxydiert.

Dauer h	0	2	4
Vanillin in % des Lignins ..	3,2	6	2,1

Eine zweistündige Nachoxydation bei 110° ergibt also die doppelte Ausbeute, wie durch Alkalieinwirkung allein bei 110° erhalten wird.

Die bei 135° bzw. 150–160° mit Alkali vorbehandelten Laugen wurden nun bei 110 bzw. 125° mit Luft bzw. Sauerstoff nachoxydiert. Der Druck wurde so gewählt, daß 2, 3 oder 4 Atome Sauerstoff je Lignineinheit (178) zur Verfügung standen.

Temperatur der Vorbehandlung unter N ₂	150—160°					135°	
Oxydations-temperatur °C.	110	110	110	110	110	125	125
Dauer h	4—5	4—5	4—5	4—5	4—5	2—2 ¹ / ₂	2—2 ¹ / ₂
Atome Sauerstoff je Lignineinheit	2	3	4	2	3	2	3
Zur Oxydation angewendet	Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff	Luft	Luft	Sauerstoff	Sauerstoff
Vanillin in % des Lignins	4,3	5,3	1,5	5,4	4,9	4,9	7,7

Es ist also zweckmäßig, eine nur 3,75% Alkali enthaltende Lauge bei 135° vorzubehandeln, die Nachoxydation mit Sauerstoff bei 125° vorzunehmen und den Druck so zu wählen, daß 3 Atome Sauerstoff je Lignineinheit zur Einwirkung gelangen. Somit können Überoxydationen, die zur Zerstörung bereits gebildeten Vanillins führen, vermieden werden.

5. Um mit Sicherheit entscheiden zu können, daß eine Vermehrung der Ausbeute nach Einwirkung von 3 Atomen Sauerstoff je Einheit nicht mehr eintritt, wurde eine so vorbehandelte Lauge bei 110° mit strömender Luft von 20 atü ein zweites Mal oxydiert.

400 cm³ Ablauge, die 8,7 g Lignin und 14,07 g Natriumhydroxyd enthielt, wurde 4 h bei 125° erhitzt, unter Aufpressen von 20 atü Luft bei einem zur Verfügung stehenden Gasraum von 410 cm³ (das entspricht 3 Atomen Sauerstoff je Lignineinheit). Dabei wurden 5,7% Vanillin gebildet. Die nachfolgende zweite Oxydation mit 20 atü strömender Luft bei 110° ergab nach 1 1/2 stünd. Einwirkung einen Abfall der Ausbeute auf 3,6%.

Faßt man die bei der Druckoxydation der Sulfitalblauge gewonnenen **Ergebnisse** zusammen, so ergibt sich aus dem Zusammenwirken der oben genannten Varianten: bei direkter Oxydation sind bei 110° nur bei Anwendung großer Alkalikonzentrationen brauchbare Vanillinausbeuten zu erzielen (5stündige Erhitzung auf 110° mit strömendem Sauerstoff von 5 atü: 8–9% Vanillin).

Die Herabsetzung der Alkalikonzentration kann durch Temperaturerhöhung bei kurzfristiger Einwirkung ausgeglichen werden (1 std. Erhitzen mit strömender Luft von 20 atü bei 135°: 6,2% Vanillin). Sauerstoff ist Luft in allen Fällen vorzuziehen. Alkalivorbereitung bei mittleren Temperaturen (135°) und Nachoxydation bei solchem Sauerstoffdruck, daß 3 Atome Sauerstoff auf 1 Lignineinheit zur Einwirkung kommen, ist bei Anwendung geringer Alkalikonzentrationen zweckmäßig, können doch so hohe Ausbeuten mit einer 3,75% Natriumhydroxyd enthaltenden Lauge auf anderem Wege nicht erzielt werden. (Bei 135° vorbehandelte, 3,75% NaOH enthaltende Lauge wird 2–2 1/2 h auf 125° mit 3 Atomen Sauerstoff je Einheit druckoxydiert. Ausbeute 7,7%).

V. Über die Oxydation mit aromatischen Nitro-körpern, besonders mit Nitrobenzol, wurde bereits an anderer Stelle berichtet¹⁷⁾. Der Vollständigkeit halber sei hier eine kurze Übersicht gebracht. Zum Zwecke der Oxydation wird Lignin, Holzmehl oder Sulfitalblauge mit überschüssigem Nitrobenzol in etwa 10%iger Alkalilauge erhitzt. Dabei wächst die Ausbeute mit steigender Temperatur, um bei 160–180° ihr Maximum zu erreichen (Beispiel: Cuproxamlignin):

Temperatur	103	103	140	160	180	200
Dauer h	24	72	20	20	18	8
Reinvanillin in % des Lignins	5,7	11,2	16,0	20	20	15,5

Holzmehl gibt unter optimalen Bedingungen (3stündiges Erhitzen bei 160°) noch etwas bessere Ausbeuten: bis 26% reines Vanillin, bezogen auf den Ligninanteil des Holzes. Sulfitalblauge verhält sich analog. Hier wurden 18,5–20,6% reines Vanillin erhalten.

Ganz ähnlich verläuft die Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosäurem Natrium. Bei 2stündigem Erhitzen von Holzmehl im Autoklaven bei 125–135° wurden 20–21% reines Vanillin erhalten.

Zusammenfassung.

Bei Anwendung milder Oxydationsmittel und geeigneter Reaktionsbedingungen gelingt es, ligninhaltige Stoffe zu Vanillin abzubauen. Die Ausbeuten übertreffen die bekannter Verfahren um ein Mehrfaches. Durch Reihenversuche wurden die optimalen Bedingungen der für die Technik wichtigen Druckoxydation ermittelt, besonders im Hinblick auf Anwendung geringer Alkalimengen.

Herrn Prof. Dr. K. Freudenberg sind wir für seine vielseitigen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Eingeg. 8. Juli 1940. [A. 83.]

Kunststoffe als Grundlage für ein neues Verfahren zur Erhaltung alter Glasmalereien

Von Dr. RICHARD JACOBI, München. Mitteilung des Doerner-Institutes.

Werkprüfungs- und Forschungsanstalt für Maltechnik der Reichskammer der bildenden Künste

Die Verwendungsmöglichkeiten der neuen Werkstoffe auf dem Gebiete der Kunst werden durch die neue Werkprüfungs- und Forschungsanstalt für Maltechnik (Doerner-Institut) geprüft.

Ein neues Gebiet zur Verwendung von Kunststoffen ergab sich bei der Konservierung alter Glasmalereien, die z. T. bis aus dem 12. Jahrhundert stammen und somit ein unersetzliches Kulturgut darstellen.

Die Bemalung an Glasfenstern besteht darin, daß auf einem farbigen Glas eine Zeichnung mit dem sog. Schwarzlot angelegt wird. Das Schwarzlot besteht aus Oxyden des Bleis, Eisens, Kupfers, neuerdings auch Kobalts und wird in das Glas eingebrannt. Die einzelnen Stücke werden durch die bekannte Bleiverglasung miteinander verbunden.

Durch die Einflüsse der Bewitterung treten Änderungen an diesen Fenstern auf. Durch Flugstaub und Feuchtigkeit bildet sich an der Außenseite der sog. Wetterstein, der in einem gewissen Umfang den künstlerischen Reiz der Glasmalerei erhöht. An der Innenseite mit der eingebrannten Kontur des Schwarzlotes tritt Schweißwasserbildung auf infolge des Temperaturgefälles vom Innenraum zur Außenluft. Vor allem dieses Schweißwasser bewirkt durch sein jahrhundertlanges Einwirken einen chemischen Angriff des Glases infolge Herauslösens des Alkaliegehaltes.

Die Konservierung soll also das locker gewordene Schwarzlot wieder festigen und es vor weiterem Angriff durch Schweißwasser sichern. Durch die natürliche Alterung des Glases und durch den Einfluß der Bewitterung sind diese Fenster auch brüchiger und dünner geworden, so daß die Bruchgefahr durch

den Winddruck sehr groß ist. Eine Konservierung hat also ferner eine Festigung durchzuführen.

In früheren Jahren hat man vielfach die alten Glasstücke, bei denen die Schwarzlotzeichnung wischte oder abblätterte, durch neue, oft künstlerisch wenig bedeutende Stücke ersetzt. Ferner versuchte man die verlorengegangene Zeichnung mit Schwarzlot neu zu malen und die Stücke neu zu brennen. Es ist jedem Glasfachmann bekannt, daß altes Glas beim Wiedererhitzen zum Mineralisieren neigt und oft starke Trübung und sog. Blindwerden eintritt. Ein großer Teil der Stücke ging denn auch bei dieser Maßnahme zu Bruch. In einzelnen Fällen hat man auch versucht, durch Lacküberzüge das lockere Schwarzlot wieder zu festigen. Natürlich kann ein solcher Lacküberzug dem Einfluß der Bewitterung und der dauernden Einwirkung des Schwitzwassers nur für einen verhältnismäßig kurzen Zeitraum und nicht für Jahrhunderte standhalten. Der Lack springt mit der Zeit ab und mit ihm das eingeschlossene Schwarzlot.

In neuerer Zeit hat man die Erhaltung des locker gewordenen Schwarzlotes dadurch zu erreichen versucht¹⁾, daß man mittels Glaspulver und Schmelzmittel bei möglichst niedriger Glühtemperatur eine neue Glashaut aufschmilzt. Abgesehen von der Gefahr des Mineralisierens und Blindwerdens sowie Springens beim Wiedererhitzen alter Gläser haften diesem Verfahren noch folgende Mängel an:



Abb. 1.
Glasflügel des Naumburger Domes im bisherigen Erhaltungszustand.

man mittels der modernen Sicherheitsglastechnik auf die Innenseite, welche die Zeichnung des Schwarzlotes trägt, mit einer Zwischenschicht von entsprechenden Eigenschaften, z. B. Acrylsäureester, eine Deckglasscheibe aufbringt, wodurch alle Forderungen einer einwandfreien Konservierung erfüllt werden.

Auch bei brüchig gewordenen Scheiben wird eine solche Festigung erzielt, daß durch den Winddruck keine weitere Zerstörung mehr eintreten kann. Die natürliche Patina des Glasfensters braucht nicht entfernt zu werden, so daß die künstlerische Wirkung vollkommen erhalten bleibt. Es tritt keinerlei Veränderung des Farbtones ein, da die Bindschicht das Schwarzlot nicht angreift. Die in gewissen Zeitabständen notwendige Reinigung könnte nunmehr ohne jegliche Gefahr für die Glasmalerei erfolgen. Es können auch gesplitterte Stücke konserviert werden, indem man beiderseitig eine Deckscheibe entsprechender Dicke anbringt.

Wo die Zeichnung des Schwarzlotes so locker geworden ist, daß bei der Herausnahme bzw. beim Zerlegen der Fenster ein Abblättern eintreten kann, fixiert man an Ort und Stelle vor der Herausnahme vom Gerüst aus



Abb. 2.
Derselbe Glasflügel nach der Konservierung.

Durch das nochmalige Brennen werden alte Gläser noch brüchiger und keineswegs fest. Ihre Widerstandskraft gegen den Winddruck ist verringert. Zum Einbrennen bei niedriger Temperatur sind Flußmittel notwendig, die ihrerseits eine leichtere Angreifbarkeit durch das Schwitzwasser bedingen, so daß die Wiederlockerung des Schwarzlotes in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum zu erwarten ist. Durch Flußmittel ist eine Änderung im Farbton nicht zu vermeiden, und es tritt sog. Grünwerden ein. Um ein Nachbrennen zu ermöglichen, muß der Wetterstein entfernt werden. Durch diese Zerstörung der natürlichen Patina verliert das Glasfenster seinen künstlerischen Reiz und einen natürlichen Watterschutz. Bruchstücke der alten Malereien können höchstens durch Hilfsbleilinen wieder mitverwendet werden, was aber u. U. eine empfindliche Störung der Gesamtbildwirkung mit sich bringt.

Es wurde nun — einer Anregung von Prof. T. Roth u. Glasmaler Jos. Oberberger folgend — ein Verfahren²⁾ gefunden, das eine vollständig einwandfreie Konservierung ohne die genannten Nachteile ermöglicht. Es besteht darin, daß

mit einer noch nicht polymerisierten Lösung entsprechender Konzentration der Bindschicht, z. B. des Acrylsäureesters, vor.

Bevor das Deckglas aufgebracht wird, muß durch den Künstler eine Vorkonservierung vorausgehen. Da man im vergangenen Jahrhundert die Fenster innen teilweise mit Lack versehen hat, bildete sich eine harte Staubkruste, welche die Klarheit der Schwarzlotzeichnung wesentlich beeinträchtigt und größtenteils überhaupt nicht mehr erkennen läßt. Diese Schicht zerstört im Gegensatz zu der Patina der Außenseite die künstlerische Wirkung und muß daher ohne Beschädigung der Schwarzlotzeichnung entfernt werden. Eine Reihe von Versuchen an wertlosen Stücken ergab, daß in diesem Sonderfall Kieselfluorwasserstoffsäure durch einfaches Auftragen und Wiederabspülen mit Wasser ein hervorragendes Reinigungsmittel darstellt.

Die mit solchen Bindschichten hergestellten Sicherheitsgläser haben sich hinsichtlich Temperaturfestigung, Alterungseigenschaften und Lichtbeständigkeit so bewährt, daß sie eine Konservierung der alten Glasfenster auf unbegrenzte Zeit gewährleisten und es selbst bei neuen, künstlerisch wertvollen Malereien zweckmäßig erscheint, diese von Anbeginn an in der geschilderten Weise zu schützen.

Eingeg. 21. Juni 1940. [A. 88].

¹⁾ Vgl. Ber. Bayr. Landesamt f. Denkmalspflege 1936/37, Sonderdruck 1937 des Bayr. Landesvereins f. Heimatschutz, S. 10.

²⁾ Die technische Durcharbeitung des neuen Verfahrens lag in den Händen von Dr. Mertens von der Sicherheitsglas G. m. b. H., Kunzendorf. Für die Durchführung von Vergleichsversuchen über Eignung anderer Kunststoffe auf Lackrohstoffbasis danken wir den Herren Dr. Prillwitz und Dr. Roßmann von der Abteilung Laro der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen.