

Beiträge zur Lumineszenzanalyse II

Über die Lumineszenz der weißen Malerfarben und die Anwendung der Lumineszenzanalyse zur Untersuchung von Gemälden¹

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1930)

Da die scharf kennzeichnende Lumineszenz des *Zinkweißes* und des *Bleiweißes* bei ihrer Bestrahlung mit filtriertem ultraviolettem Lichte zur Unterscheidung beider dienen kann, lag es nahe, die Quarzlampe auch zur *Untersuchung von Gemälden* heranzuziehen. Schon die ersten Beobachtungen von Ölgemälden erwiesen, daß das Zinkweiß seine kräftig gelbe Lumineszenz auch in Form des Ölfarbenanstriches beibehält, daß aber die gelbbraune Lumineszenz des Bleiweißes in keinem Falle festgestellt werden kann. Mit Bleiweiß gemalte Bilder zeigen regelmäßig eine fast weiße, blau- oder gelbstichige Lumineszenz. Um diese auffallende und für die Analyse der Bildfläche bedeutsame Erscheinung zu erklären, wurden die folgenden Untersuchungen angestellt.

Die erste Aufgabe war, die *Lumineszenz der „ungebundenen“* Pigmente genau festzustellen, worauf zur *Untersuchung der eigentlichen Ölfarben* vom Zeitpunkte des Auftrages bis zur Erhärtung und Vergilbung geschritten wurde.

A. Die Lumineszenz der ungebundenen Weißpigmente.

1. Z i n k w e i ß².

Weitaus die meisten der untersuchten Zinkweißproben lumineszierten *kräftig hellkanariengelb*, doch gibt es auch Arten von Zinkoxyd, wie z. B. ZnO pro Anal., Merck, die mattkreib bis braun erscheinen³. Vom Bleiweiß sind die Pigmentpulver aber

¹ I.: Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 158, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 74.

² Vgl. E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG loc. cit.

³ Eine Untersuchung über die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist im Gange.

auch im letzteren Falle leicht zu unterscheiden, da die Lumineszenzfarbe des ZnO gleichmäßig ist, während bei Bleiweiß dunkle Körner auf hellerem Grunde zu beobachten sind. Die *Intensität der Lumineszenz* ist bei einzelnen Zinkweißsorten so stark, daß bei Vergleich mit den reinen Proben 0·1% ZnO im Bleiweiß noch zu erkennen ist. Eine Probe mit 10% ZnO erscheint fast wie reines ZnO. Dementsprechend macht sich erst ein verhältnismäßig großer Gehalt von Bleiweiß im Zinkweiß im U-Lichte bemerkbar. Gelegentlich untersuchten wir eine als „Zinkweiß“ bezeichnete Handels-Tubenölfarbe; das vom Öl befreite Pigment zeigte eine auffallend matte, graugelbe Fluoreszenz, die etwas dunkler war als eine Vergleichsmischung von 50 Teilen ZnO und 50 Teilen Bleiweiß. Die Analyse dieser Farbe ergab einen Gehalt von 74·96% Bleiweiß! In einer anderen Handelsölfarbe, die als „Kremserweiß“ bezeichnet war, konnte ein Zinkweißgehalt an der gelben Fluoreszenz unmittelbar erkannt werden.

2. Bleiweiß.

Die Lumineszenzfarbe des Bleiweißes wird in der Literatur als „Braun-Violett, Stich grau“⁴ und „Rosa-Hellbraun mit violettem Stich“⁵ bezeichnet. Wir haben sieben Bleiweißproben verschiedener Herkunft untersucht und festgestellt, daß bei einer vergleichenden Betrachtung der Pulver unter der Quarzlampe merkliche Unterschiede zu beobachten sind, indem der Ton zwischen Gelbbraun und Veilbraun schwankt; die Bezeichnung „beige“ dürfte den eigentlichen Farbton noch am besten charakterisieren. Besonders kennzeichnend ist der bereits oben erwähnte uneinheitliche Charakter der Lumineszenzfarbe.

Mischungen von Bleiweiß und Barytweiß. Ein Zusatz von 50% Barytweiß zu Bleiweiß ist im U-Lichte deutlich wahrzunehmen, sinkt jedoch der Zusatz auf 25%, so läßt er sich nicht mehr einwandfrei feststellen, dagegen geben sich 25% Bleiweiß in einer Mischung mit 75% Barytweiß deutlich zu erkennen.

3. Titanweiß.

Reines TiO₂ (Kahlbaum) luminesziert *dunkelveil*.

Mischungen von TiO₂ und ZnO zeigen folgende Lumineszenzfarben:

⁴ A. EIBNER, L. WIDENMAYER, A. STOIS, *Farbenztg.* 31, 1926, S. 2399.

⁵ K. SCHMIDINGER, *Farbenztg.* 31, 1926, S. 2451.

Nr.	% TiO ₂	% ZnO	Lumineszenzfarbe
1	100	0	Dunkelveil
2	99·9	0·1	Dunkelveil
3	99·0	1·0	Mattgrau, Gelbstichig
4	90·0	10·0	Schmutziggelbgrau
5	75·0	25·0	Mattgelb
6	50·0	50·0	Mattgelb
7	1·0	99·0	Hellgelb

Handels-Titanweißsorten:

1. „Kronos“-Titanweiß, Extra T (60% TiO₂⁶): dunkelveil.
2. „Kronos“-Titanweiß, Standard T (25% TiO₂ + BaSO₄⁶): dunkelveil.
3. „Kronos“-Titanweiß, Standard A (25% ZnO⁶): mattgelb.

B. Lumineszenz der Anstriche.

1. Z i n k w e i ß.

Um die verschiedenen, in der Kunstmalerei angewendeten Zinkweißfarben im *U*-Lichte vergleichen zu können, wurden Aufstriche von ZnO mit *verschiedenen Bindemitteln* auf Glasplatten in der Größe von 9 : 12 cm aufgetragen. Untersucht wurden folgende Farben und Anstriche: a) Aquarellfarbe; b) Temperafarbe (PEREIRA); c) ätherische Harzölfarbe (FIEDLER); d) Leinöl- und Mohnölanstriche; e) Anstriche mit Mastixlösung; f) Anstriche mit einer Mischung von Leinöl und Mastix als Bindemittel. Sämtliche Anstriche wurden sowohl im *ungetrockneten* als auch im *getrockneten* Zustande beobachtet. Die Untersuchung ergab, daß sich ein Einfluß des Bindemittels kaum geltend macht; in sämtlichen Fällen war die Fluoreszenz bräunlichgelb bis grüngelb. Bei allen untersuchten Ölgemälden konnte die Verwendung von Zinkweiß auf Grund seiner Lumineszenz scharf nachgewiesen werden.

2. B l e i w e i ß.

Ungebundenes Bleiweiß luminesziert „beigefarben“. Zur Aufklärung der eingangs erwähnten, sehr auffallenden *weißen* Lumineszenz alter Bleiweißschichten in Ölgemälden waren daher die *Veränderungsmöglichkeiten des Pigmentes (a)*, *des Bindemittels (b)* und *die Reaktion zwischen Pigment und Bindemittel (c)*

⁶ Die Werte sind einer Druckschrift entnommen und gelten nur annähernd.

zu erwägen und die Lumineszenz der entstandenen Verbindung zu prüfen.

a) Das Bleiweiß der Bildschichte kann sich unter dem Einfluß von Schwefelwasserstoff der Luft in *Bleisulfid* und dieses durch Oxydation in *Bleisulfat* verwandeln. Da jedoch Bleisulfat unter der Quarzlampe dunkel bleibt, kann die weiße Lumineszenz alter Bleiweißschichten nicht auf die eben angegebene Veränderung zurückgeführt werden. Auch normales *Bleikarbonat*, dessen Bildung aus Bleiweiß ebenfalls in Betracht gezogen werden könnte, verhält sich unter der Quarzlampe indifferent und kommt daher für die Aufklärung der weißen Lumineszenz nicht in Betracht.

b) Als chemisch veränderliche Bindemittel der Ölfarben waren die trocknenden Öle: *Leinöl*, *Mohnöl* und *Nußöl* zu untersuchen. Ihre Erhärtung erfolgt bekanntlich unter Sauerstoffaufnahme und die auffallende weiße Lumineszenz alter Bleiweißölfarben könnte möglicherweise durch die entstandenen Oxydationsprodukte veranlaßt werden. Es wurden daher sowohl frische als auch erhärtete Aufstriche trocknender Öle auf ihre Lumineszenz geprüft, worauf folgendes festgestellt werden konnte:

Ein frischer Leinölaufstrich erscheint im *U*-Lichte trübe und schwach veilblau; der erhärtete, acht Monate alte Aufstrich trübe hellgraublau. Das oxydierte Mohnöl erscheint im *U*-Lichte etwas stärker blaustichig als das Leinöl, aber auch seine Lumineszenz läßt sich mit der intensiven Lumineszenz eines alten Bleiweißanstriches nicht vergleichen. Die letztere kann also auch nicht auf die Oxydation des Bindemittels zurückgeführt werden.

c) Für die Erklärung der auffallenden Lumineszenz alter Schichten von Bleiweißölfarben kommt also nur die Reaktion zwischen dem Pigmente und dem Bindemittel, u. zw. die *teilweise Verseifung* des letzteren unter Bildung von *Bleilinoleat* in Betracht. Um dessen Lumineszenz zu untersuchen, wurde Bleilinoleat durch Fällung einer Natriumlinoleatlösung mit Bleiazetat hergestellt.

Unmittelbar nach dem Zusatz des Fällungsmittels entsteht eine dichte weiße Trübung, welche, durch Filtration gewonnen, einen hell gefärbten Stoff von seifenartiger Beschaffenheit gibt, der sich alsbald in eine zähe, braune Masse von karamelartigem Aussehen verwandelt, der auch dann entsteht, wenn man den zunächst gebildeten weißen Niederschlag nicht abfiltriert, sondern stehen läßt.

Löst man das Bleilinoleat in Benzin und läßt dieses verdunsten, so erhält man es in Form einer klaren, gelben, klebrigen Masse.

Die eben gekennzeichneten *verschiedenen Formen des Linoleats* verhalten sich unter der Quarzlampe verschieden, doch leuchten sie durchwegs intensiv, die hellere Form hellgelb, fast weiß, trüb, die braune Form olivstichig trübbraun. Da das in der Bildschicht entstehende Linoleat vermöge des ganz anderen Verteilungszustandes auch eine etwas andere Beschaffenheit aufweisen kann als die durch Fällung gewonnenen Formen, erscheint es wohl möglich, daß die besondere weiße Lumineszenz auch dieser besonderen Form zukommt.

Diese Annahme wird durch folgende Beobachtung gestützt: Ein frischer, noch nicht erhärteter Farbaufstrich von Bleiweiß mit 15% Lein- oder Mohnöl erscheint im *U*-Lichte hellbraun bis veilbraun. Nach acht Stunden, noch immer von zäher Beschaffenheit, leuchtet er dunkelbraun, nach 24 Stunden, nun völlig getrocknet, ist seine Lumineszenz mattveil geworden. Diese Farbe wird beim Altern des Farbauftrages zunehmend heller und erscheint nach 5—6 Tagen fast weiß, nach einigen Monaten intensiv bläulichweiß.

Von der Glasseite betrachtet, ist auch nach dieser Zeit eine braungelbe Lumineszenz, besonders unter dicker aufgetragenen Stellen des Anstriches, zu beobachten.

Die Lumineszenz der Bleiweißfarbschichten wird aber nicht nur durch ihr Alter, sondern auch durch den *Grad ihrer Vergilbung durch Lichtmangel* bedingt, ja eine für das Auge kaum wahrnehmbare Vergilbung ist im *U*-Lichte sofort zu erkennen.

An einem Ölgemälde, dessen Ränder ein Rahmen gedeckt hatte, wurde beobachtet, daß der Rand, der kaum stärker vergilbt erschien als das Bild selbst, bei der Betrachtung unter der Quarzlampe stark bräunlich-gelb lumineszierte und deutlich abgegrenzt erschien. Bleiweißanstriche, die etwa ein Jahr im Dunkeln lagen und auffallend vergilbt erschienen, wiesen stark gelbliche Lumineszenz auf, andere leuchteten weiß mit bläulichem Stich. Dem hellen Sonnenlichte ausgesetzt, ging die Vergilbung der Versuchsanstriche in allen Fällen schon nach wenigen Stunden stark zurück, der anfangs gelb leuchtende Anstrich leuchtete zunächst weiß und erschien nach längerer Belichtung bläulich; der ursprünglich weiß lumineszierende wurde matter und violettstichig. Scharf abgedeckte und belichtete Proben, die dem Auge

im gewöhnlichen Lichte kaum verändert erschienen, zeigen im U-Lichte auffallende Unterschiede der vergilbten von den regenerierten Flächen. Die Sonnenbestrahlung behebt die Vergilbung auch durch eine Glasplatte hindurch.

Obwohl zu vermuten ist, daß die Vergilbung der Bleiweißfarbschichten mit der Linoleatbildung zusammenhängt, bedarf die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung noch einer eingehenden Untersuchung. Festgestellt erscheint jedoch die praktisch wichtige Tatsache, daß *die Lumineszenz der Bleiweißfarbschichten sehr von dem Grade ihrer Vergilbung abhängt*. Stark vergilbte Schichten lumineszieren gelblich, weniger vergilbte weiß⁷, unvergilbte veil, frische gelbbraun. Da alle Gemälde, die nicht unmittelbar dem hellen Tageslichte ausgesetzt sind, mehr oder weniger vergilbt sind, zeigen sie zumeist eine weiße Lumineszenz mit bläulichem Stiche. Da Zinkweiß und Titanweiß in Farbschichten ihre Lumineszenz nicht wesentlich ändern, *ist damit die lumineszenz-analytische Unterscheidung weißer Pigmente in Gemälden gegeben*.

Infolge der reichlichen Verwendung von Bleiweiß in der heutigen Ölmalerei — nach DOERNER⁸ bestehen zumeist drei Viertel des Farbkörpers im Bilde aus Kremserweiß — werden auch die anderen Pigmente, die, soweit sie mineralischer Natur sind, unter der Quarzlampe dunkel erscheinen müßten, aufgehellt.

Hieraus ergeben sich wesentliche Unterschiede bei der U-Lichtbestrahlung von Gemälden verschiedener Epochen und verschiedener Meister, und es öffnen sich neue Wege in das Gebiet der Bildforschung. Auch für die Beurteilung der verschiedenen Malgründe ist die Lumineszenzanalyse von Bedeutung, da sich die zur Grundierung verwendeten Stoffe an wenig übermalten Stellen zu erkennen geben.

⁷ Aus Veil (Leinöl) und Hellgelb (schwach vergilbtes Bleiweiß) entstanden.

⁸ MAX DÖRNER, Malmaterial und seine Verwendung im Bilde, Weizinger & Co., München 1922, S. 44 f.