

Ölüberzüge und Ölrückstände auf historischen Oberflächen

Johann Koller und Ursula Baumer

Oil Coatings and Residues on Historical Surfaces

Dieser Beitrag befasst sich mit der Untersuchung gealterter Ölüberzüge und Ölrückstände auf historischen Kunstwerken und kunstgewerblichen Objekten. Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen waren Versuche, diese Überzüge ohne Beschädigung von originalen Oberflächen wieder abzunehmen. Als Bestandteile ölhaltiger Schichten kommen zwar eine Reihe von Pflanzenölen in Frage, bei Untersuchungen werden aber fast nur Leinöl bzw. Leinölprodukte angetroffen. Obwohl also viele Überzüge Leinöl enthalten, reagieren sie bei dem Versuch, sie wieder abzunehmen stark unterschiedlich: Manche sind in unpolaren Lösemitteln löslich, andere nur in polaren Lösemitteln und einige sind sogar unlöslich. Es ist das Ziel dieses Beitrags, die unterschiedlichen Eigenschaften gealterter Leinölprodukte, insbesondere das unterschiedliche Löseverhalten, anhand von Untersuchungen und theoretischen Überlegungen sowie mit Hilfe von Fallbeispielen verständlich zu machen.

This article concerns the examination of aged oil coatings and oil residues on historical artworks and handcraft objects. Attempts to remove these coatings without damaging the original surface became the starting point for our analyses. Although it is true that a number of botanical oils may be components of oily layers, studies have almost exclusively encountered linseed oil and/or linseed oil products. Thus although many coatings contain linseed oil, they react very differently to attempts to remove them. Some are soluble in unpolar solvents, others only in polar solvents, and still others are actually insoluble. The aim of this article is to make clear the different characteristics of aged linseed oil products, in particular the various solubility behaviors, based on analyses and theoretical considerations as well as with the help of case studies.

Einleitung

Auf historischen Kunstwerken finden sich schon sehr früh Spirituslacke und Lacke auf der Basis von trocknenden Ölen. In vielen Fällen wurden diese originalen Lacke im 19. und frühen 20. Jahrhundert dann mit Öllacken bzw. Ölfirnissen überstrichen. Dabei handelt es sich bis zum Aufkommen der technischen Industrieöle, wie z.B. des Holzöls, praktisch ausschließlich um Leinöle.¹

Solche Ölfirnis- und Öllackschichten verändern sich mit der Zeit: Sie verfärben sich, bilden Runzeln oder reißen. Dies gilt im besonderen für Überstreichungen, die direkt dem Licht ausgesetzt sind. Wenn sich darunter originale Schichten erhalten haben, gibt es heute erste Ansätze, diese Überstreichungen aus ästhetischen und konservatorischen Gründen wieder abzunehmen. Sind die Originalschichten jedoch, wie auf dem Orgelgehäuse in Aich, leicht löslich, lassen sich die späteren, leinöhlhaltigen Überzüge nur schwer wieder entfernen.² Unter diesen erschwerten Bedingungen müssen zur Ablösung Sonderwege beschritten werden. Einen dieser Sonderwege, die Desoxycholat-Methode, haben wir eher zufällig bei der Überprüfung der Wolber'schen Seifen-Rezepturen entdeckt.³ Wir konnten in Aich zeigen, dass sich verdickte Desoxycholatseifen gut eignen, um schwerlösliche Leinöl-Standöl-Überstreichungen von darunterliegenden löslichen originalen Spirituslacken wieder abzunehmen (Abb. 1).⁴

Versuche, die Desoxycholatseifen-Methode generell zur Abnahme von Leinöl-Überstreichungen zu verwenden, scheiterten jedoch. Insbesondere ließen sich damit keine Leinölfirnis-Überstreichungen entfernen, wie sie z.B. auf der Innenausstattung der Kirche in Bamberg St. Getreu vorlagen (Abb. 2). Deren Abnahme war nur mit Lösemittelgelen auf Alkoholbasis durchführbar.⁵

Leinölfirnisse und Leinölstandöle - beide durch Erhitzen aus Leinöl hergestellt - zeigen im gealterten Zustand so große Unterschiede in ihrem Aussehen (vgl. Abb. 1 und 2), dass

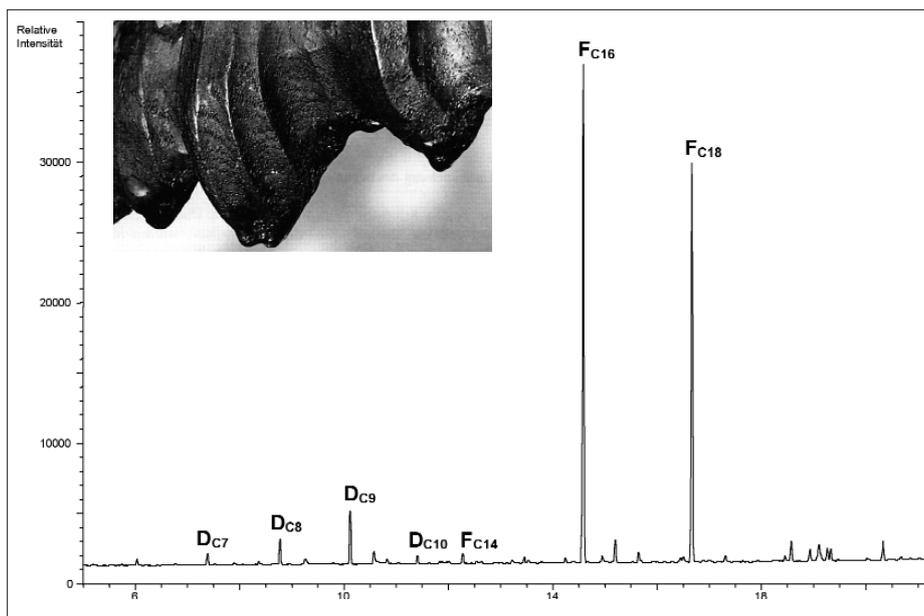


Abb. 1
Standöl-Überstreichung aus dem 19. Jahrhundert auf dem Orgelgehäuse der katholischen Pfarrkirche in Aich bei Landshut mit dem zugehörigen Gaschromatogramm. Der gerunzelte und mit Schmutz und Ruß durchsetzte schwerlösliche Überzug liegt auf einem hellen Spirituslack aus dem 18. Jahrhundert. Das Fettsäureprofil des Chloroformextrakts besteht fast ausschließlich aus Palmitin- (F_{C16}) und Stearinsäure (F_{C18}). Der Anteil der niedermolekularen Folgeprodukte (Dicarbonsäure D_{C7} bis D_{C10}) des oxidativen Abbaus ist vernachlässigbar gering.

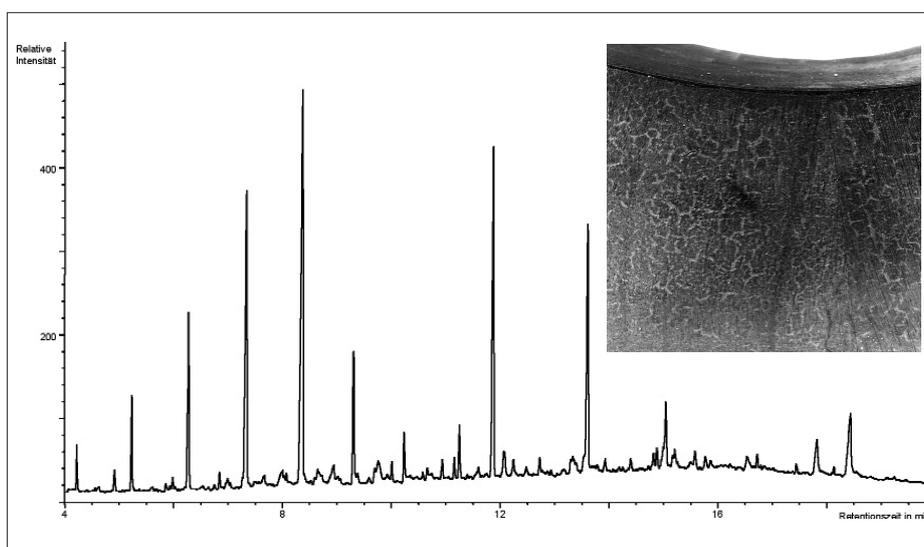


Abb. 2
Leinölfirnisüberstreichung des 19. Jahrhunderts auf der Innenausstattung der Kirche St. Getreu in Bamberg mit dem zugehörigen Gaschromatogramm. Partien des Überzugs, die der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt waren, zeigen deutliche Krokodilierungserscheinungen. Das Fettsäureprofil des Methanolextrakts setzt sich aus gesättigten Fettsäuren (F_{C9} bis F_{C11} und F_{C14} bis F_{C22}) und niedermolekularen Dicarbonsäuren (D_{C5} bis D_{C13}) zusammen. ODA (=Oxo-Dehydroabietinsäure) stammt aus dem Sikkativanteil („Resinat-Trockner“).

sich diese nicht mehr nur durch Alterungs- und Verwitterungsprozesse erklären lassen. Als eine denkbare Ursache hierfür boten sich jedoch die gänzlich verschiedenen Herstellungsprozesse an. Um diese Unterschiede erkennbar und auch plausibel zu machen, werden im folgenden die Trocknungsmechanismen von Rohleinölen, die Herstellungsprozesse der beiden Spezialprodukte Leinölfirnis und Leinöl-Standöl und ihre besonderen Merkmale beschrieben. Anhand von Fallbeispielen lassen sich diese zunächst nur theoretisch abgeleiteten Merkmale schließlich durch Untersuchungen bestätigen.

Leinöl-Triglyceride

Leinöl zählt zu den so genannten trocknenden Ölen, die unter dem Einfluss von Luft-sauerstoff durch Autoxidation allmählich fest werden („trocknen“). Chemisch gesehen stellen die trocknenden Pflanzenöle flüssige Fette dar, die sich aus Triglyceriden zusammensetzen. Dabei handelt es sich um Verbindungen von jeweils drei Fettsäuren, die esterartig an einem dreiwertigen Alkohol (Glycerol) gebunden sind (Abb. 3).

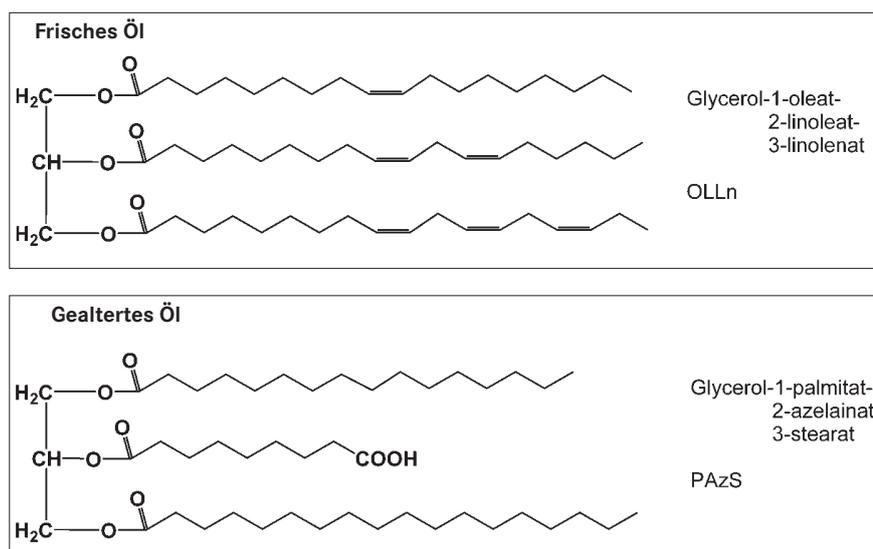
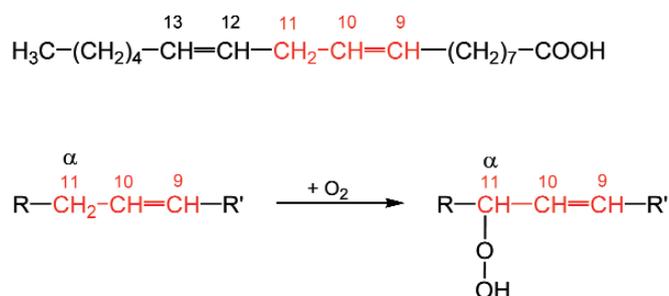


Abb. 3
Charakteristische Triglyceride in frischem und gealtertem (getrocknetem) Leinöl. Die Triglyceride werden auch als Triacylglycerole bezeichnet. Chemisch gesehen sind es Triester des Glycerols (veraltet Glycerin) mit unterschiedlichen Fettsäuren.

Abb. 4
Autoxidation von trocknenden Ölen (1. Stufe), dargestellt am Beispiel der Linolsäure

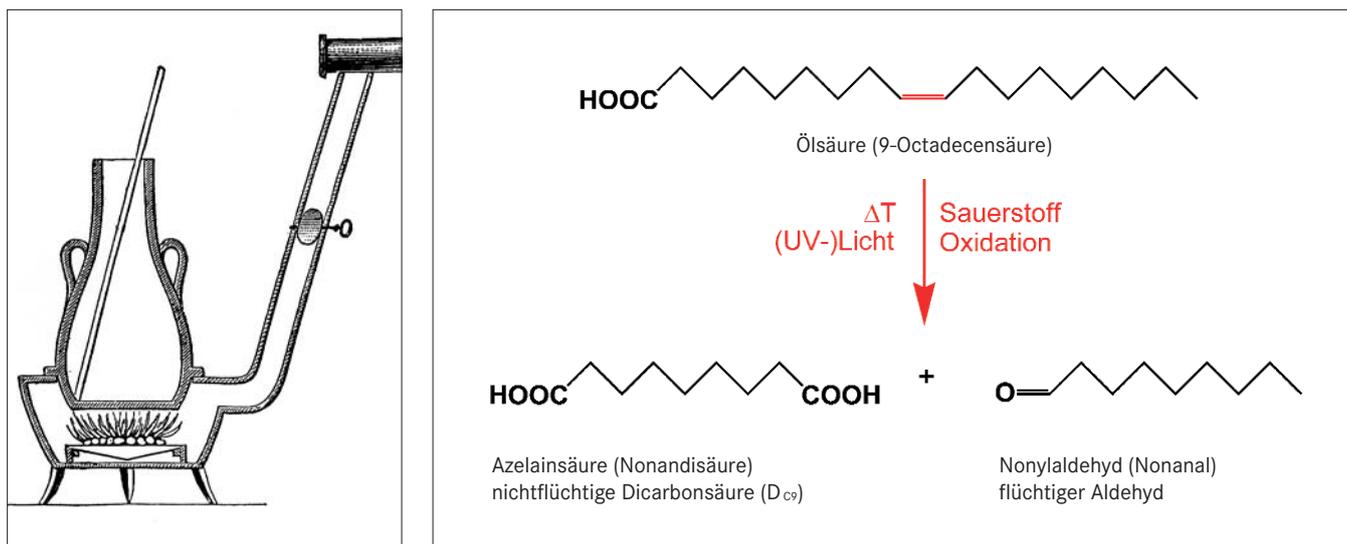
Radikalketten-Mechanismus

(stark vereinfacht, nach Farmer und Bolland, zitiert in Kaufmann 1957):



Bildung von Hydroperoxiden an der α -Methylen-Gruppe. Die Doppelbindung bleibt erhalten. Liegen keine Katalysatoren vor, so ist auch die Hydroperoxid-Gruppe zunächst stabil. Es kommt zu keiner Weiterreaktion und damit auch zu keiner Molekülvergrößerung („Polymerisation“) durch Autoxidation.

Die vielen Doppelbindungen in den ungesättigten Fettsäuren des Leinöls machen das Öl anfällig gegenüber Oxidationsprozessen durch Luftsauerstoff. Dabei sind auch sehr verschiedene Oxidationsformen möglich, die sich neben- oder nacheinander abspielen können. Es sind dies Oxidationen ohne Einfluss auf die Kohlenstoffkette der Fettsäuren (z.B. die ersten Stufen der Autoxidation, Abb. 4), Oxidationen unter Molekülvergrößerung (Sauerstoffvernetzung) sowie Oxidationen unter Sprengung der Kohlenstoffkette (oxidativer Abbau). Bei den trocknenden Ölen ist die Autoxidation mit nachfolgender Molekülvergrößerung die Voraussetzung für die Verfilmung, d.h. die Bildung fester Anstrichfilme.



Autoxidation und Trocknung

Die ersten Stufen der Autoxidation, bei denen es zur Bildung von Hydroperoxiden kommt, werden in verkürzter Form in Abbildung 4 gezeigt. Unter dem Einfluss von Katalysatoren kommt es zu einer Weiterführung des Autoxidationsprozesses, bei der schließlich durch Verknüpfung von zwei als Radikale vorliegenden Fettsäuren über eine Sauerstoffbrücke (Ether-Verknüpfung) eine Molekülvergrößerung stattfindet.⁶

Leinöl gehört zu den am schnellsten trocknenden Pflanzenölen. Unter günstigen Umweltbedingungen verfestigt es sich, in dünner Schicht aufgetragen, in drei bis sechs Tagen zu einer elastischen Linoxyn-Haut. Zum Durchtrocknen sind zusätzlich Katalysatoren erforderlich, die in reinen Linoxyn-Filmen nicht vorhanden sind. Reine Leinölfilme werden deshalb nie ganz fest und können – unpigmentiert und dem Licht ausgesetzt – rasch verrotten. In der Malerei wird die Funktion des Katalysators vom Pigment übernommen.

Extrem lange Trockenzeiten und die geringe Haltbarkeit der Leinölfilme im Außenbereich, haben über die Jahrhunderte hinweg Bemühungen nach besseren und haltbareren Leinölprodukten in Gang gesetzt, die schließlich mit der Entwicklung der rasch trocknenden Leinölfirnisse und der haltbaren Standöle endeten.

Leinölfirnisse – gekochte Leinöle mit Trockenstoffzusatz

Man hat schon sehr früh festgestellt, dass Leinöl schneller trocknet, wenn es längere Zeit stark erhitzt („gekocht“) wird. Sehr bald hat man auch erkannt, dass die Trocknungsfähigkeit des Leinöls noch weiter gesteigert werden konnte, wenn Trockenstoffe in das erhitzte Leinöl eingerührt wurden. Da für diesen Zweck vom frühen Mittelalter bis ins 19. Jahrhundert nur unlösliche Metalloxide zur Verfügung standen, mussten diese erst durch intensives Rühren bei hohen Temperaturen (ca. 300°C) im Leinöl aufgelöst werden. In offenen Gefäßen kam es dabei zu einem intensiven Durchmischen des heißen Leinöls mit dem Luftsauerstoff (Abb. 5). Dies führte ab etwa 150°C und sehr intensiv ab etwa 250°C zur Einlagerung von Sauerstoff in die Fettsäuren und zur Bildung eines „voroxi-

Abb. 5
Firniskochen: Herstellung von Leinölfirnis. Die Darstellung zeigt den technischen Stand gegen Ende des 19. Jahrhunderts. Aus dieser Zeit stammen viele Überstreichungen mit Leinölfirnis. Die Heizquelle (samt Kaminabzug) ist hermetisch gegen die Feuerstelle abgeschlossen. Damit soll verhindert werden, dass sich die Abgase des Firnisses entzünden.

Abb. 6
Oxidation unter Sprengung der Kohlenstoffkette der Fettsäure, dargestellt am Beispiel der Ölsäure. Die Einwirkung von kurzzeitigem energiereichem Licht führt zum oxidativen Abbau des Leinöls. Die ungesättigten Fettsäuren (bevorzugt die Linol- und Linolensäure) werden an den Doppelbindungen gespalten. Dabei entstehen Dicarbonsäuren (meist D_{C4} bis D_{C11}, Hauptbestandteil Azelainsäure D_{C9}) und Aldehyde.

dierten“ Produkts, das besonders anfällig gegen oxidativen Abbau ist (Abb. 6). Das dabei entstehende Öl wurde als Leinölfirnis und der Prozess selbst als „Firniskochen“ bezeichnet.

Historische und moderne (technische) Leinölfirnisse

Durch „Kochen“ von Leinöl mit Metalloxiden entstand der „historische Leinölfirnis“, der in dieser Form noch bis zum beginnenden 20. Jahrhundert hergestellt wurde.⁷ Der „historische Leinölfirnis“ stellt ein voroxidiertes (sauerstoffhaltiges) Leinöl mit Trockenstoffanteil (Katalysator) dar, das rasch, d.h. innerhalb von wenigen Stunden klebefrei aufgetrocknet. Weil Katalysator und Sauerstoff bereits in dem aufgetragenen Leinölfirnis-Film vorhanden sind und nicht mehr zugeführt werden müssen, härtet dieser auch in dicker Schicht durch. Unglücklicherweise ging der Name Leinölfirnis gegen Ende des 19. Jahrhunderts allmählich auf Produkte über, die durch Einrühren von löslichen Trockenmitteln, sog. Resinaten (d.h. Metallseifen von Diterpen-Harzsäuren in Leinöl) bei deutlich niedrigeren Temperaturen (etwa 120–180°C) hergestellt wurden. Auch auf kaltem Wege wurden so genannte Linoleate, also Metallseifen der Linolensäure, dem Leinöl beigemischt. Diese modernen Leinölfirnisse sind keine gekochten und somit auch keine voroxidierten Öle mehr, sondern nur noch sikkativierte Leinöl-Produkte.

Standölkochung: Thermische Polymerisation von Leinöl

Im Laufe der Zeit wurde allmählich erkannt, dass es zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren des Firniskochens gibt: eines mit offenen Reaktionsgefäßen und eines mit abgedeckten. Die Erkenntnis, dass man mit abgedeckten Gefäßen besonders haltbare und witterungsbeständige Leinöle erhält, hat in den Niederlanden zu Beginn des 19. Jahrhunderts zur Entwicklung des Standölkochens geführt. Dabei wurde gereinigtes, gebleichtes und vor allem entschleimtes Leinöl in geschlossenen Kesseln mit Abzugsvorrichtungen mehrere Stunden auf 280 bis 300°C erhitzt.⁸ Der Prozess wurde später noch vervollkommenet, indem durch CO₂-Gas der Sauerstoff vollständig verdrängt wurde. Die Abwesenheit von Sauerstoff führt dazu, dass beim Standölkochen keine Oxidationsreaktionen (wie beim Firniskochen) ablaufen können, sondern nur thermische Polymerisationen. An Doppelbindungen finden dabei Diels-Alder-Additionsmechanismen statt, die zu intra- und intermolekularen Ringschlussreaktionen mit Molekülvergrößerung führen (Abb. 7).⁹ Da nur C-C-Verknüpfungen erfolgen und außerdem die Anzahl der ursprünglichen vorhandenen Doppelbindungen erniedrigt wird, entsteht ein relativ witterungsbeständiges Anstrichbindemittel.

Filmbildung und höhermolekulare Strukturen

Trocknende Öle, vor allem Leinöle, spielten als Rohstoffe für Lacke und Anstriche bis um die Mitte des 20. Jahrhunderts eine dominierende Rolle. Eng verknüpft mit ihrer wirtschaftlichen Bedeutung war auch das wissenschaftliche Interesse. Die Untersuchung der Autoxidations- und Filmbildungsprozesse an den natürlichen Ölen verlief lange zeitgleich mit den höchst erfolgreichen Entwicklungs- und Untersuchungsphasen der modernen polymeren Kunststoffe. Diese zeitliche Parallelität hat auch zu gleichartigen Betrachtungsweisen geführt, d.h. man hat wiederholt versucht, die Struktur der aus den trocknenden Ölen gebildeten Mal- und Lackschichten anhand von Polymertheorien zu interpretieren.

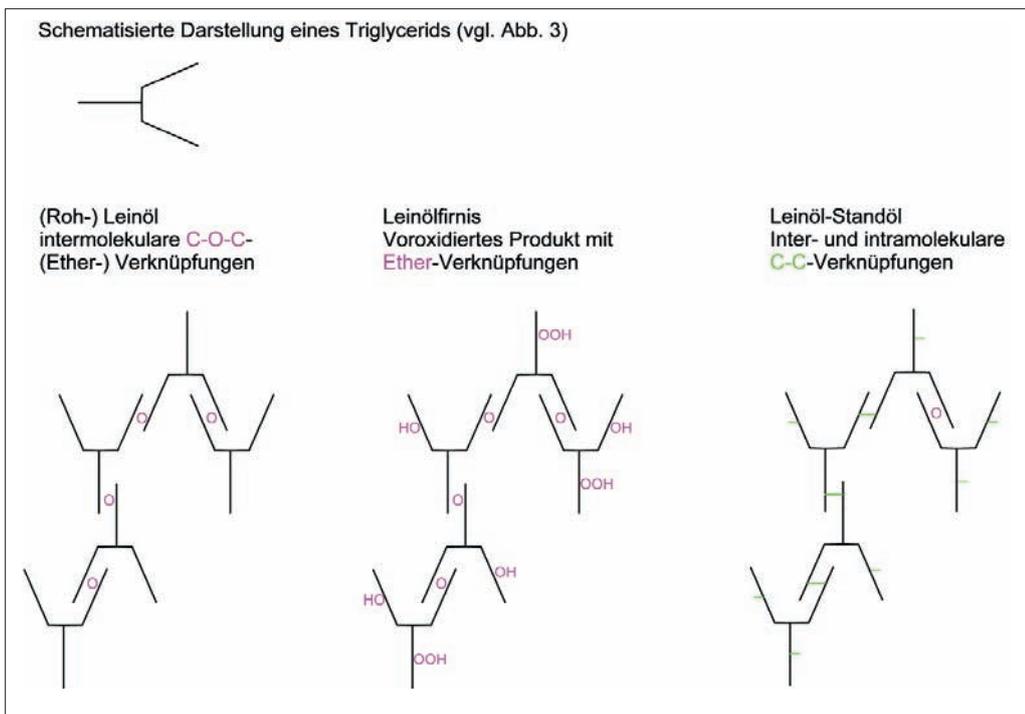
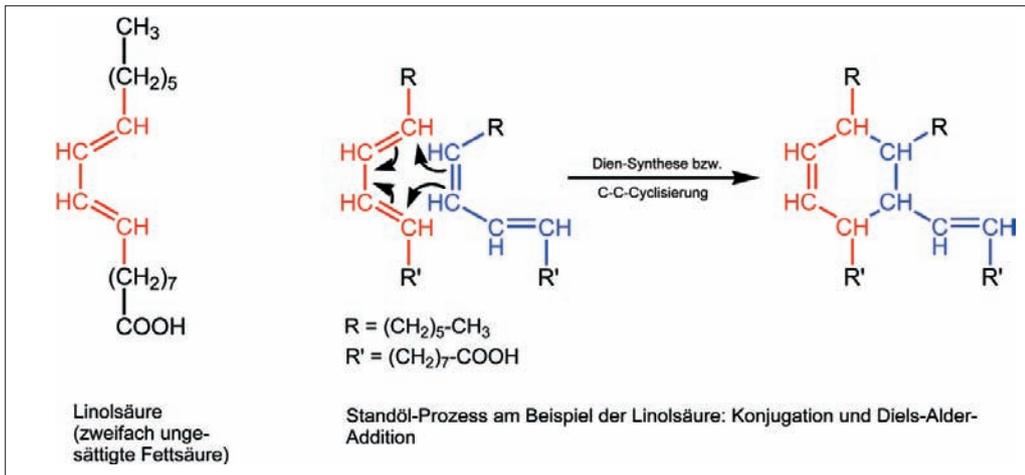


Abb. 7
Standölkochung – Reaktionsmechanismen (Beispiel). Bei der Standölkochung wird Leinöl in geschlossenen Gefäßen unter Luftausschluss mehrere Stunden lang bei hohen Temperaturen (280–300°C) erhitzt. Dabei laufen im wesentlichen drei Prozesse ab: Isomerisierung, Diels-Alder-Addition und Umesterung.

Abb. 8
Strukturvorstellungen zur Filmbildung in Leinöl, Leinölfirnis und Leinölstandöl (nach Talen 1963 und 1966, verändert)

Mit dieser analogen Betrachtungsweise hat man auch Modellvorstellungen über die Filmbildung trocknender Öle entwickelt, die sich ebenfalls an den Polymeren orientierten. Diese auf Talen¹⁰ zurückgehenden Vorstellungen werden in Abb. 8 in modifizierter Form dargestellt. Sie geben zwar nur idealisierte Strukturen wieder, die so in getrockneten Ölfilmen praktisch nie vorliegen, erlauben aber dennoch Typisierungen der Leinölprodukte, indem sie ihre charakteristischen Merkmale und ihr Alterungsverhalten zeigen. So lassen sie z.B. erkennen, dass in den aus Leinöl und Leinölfirnis gebildeten Filmen die Triglyceride über Sauerstoffbrücken verknüpft sind und im Leinöl-Standöl-Film diese Verknüpfung über C-C-Brücken erfolgt.

Da der oxidative Abbau bevorzugt an den Sauerstoffverknüpfungen (Etherbrücken in Abb. 8) und an den Doppelbindungen erfolgt (Abb. 6), sind Filme aus (Roh-) Leinöl und Leinölfirnissen weitaus unbeständiger als Standölfilme. Die große Anzahl der verbliebenen Doppelbindungen (vgl. hierzu Abb. 4) begünstigt außerdem die Bildung vieler kleiner Bruchstücke, die zu einer Zerstörung der Leinöl- und vor allem der Leinölfirnis-Filme führen.

Anders ist die Situation beim Leinöl-Standöl. Hier wird die Anzahl der Doppelbindungen (nach Abb. 7) bei der Standölkochung reduziert. Da außerdem nur wenige Etherverknüpfungen vorliegen, führt eine Spaltung an diesen (wenigen) Schwachpunkten nur zu wenigen großen Produkten. Diese verschlechtern zwar die Lackfilmeigenschaften, führen aber nicht unmittelbar zu dessen Zerstörung.

Untersuchung gealterter Leinölfilme: Präparation und Analyseergebnisse

In gealterten Mal- und Lackschichten liegen sehr verschiedenartige Komponenten vor, die nur durch eine differenzierte Probenaufbereitung bei der Analyse erfasst werden können. Bei der Lösung dieses Problems hilft uns der Umstand, dass aus dem in unpolaren Lösemitteln löslichen Leinöl ein Produkt geworden ist, das sich nur noch zum geringen Teil in diesen schwachen Lösemitteln löst, zum weitaus größeren Teil aber erst in polaren oder sehr starken Lösemitteln in Lösung geht oder sogar unlöslich geworden ist. Diese differenzierten Löslichkeiten werden von uns in einem darauf abgestimmten Extraktionsschema zur Auftrennung der wichtigsten Bestandteile genutzt. Bei diesem werden zuerst mit Isooctan die wenigen unpolaren Komponenten herausgelöst. Polare Bestandteile werden mit Methanol und schwerlösliche mit Chloroform/Methanol (7:3) extrahiert. Aus den Metallseifen werden weitere Anteile mit 10%iger Oxalsäure in Methanol freigesetzt.

Die Untersuchung der verschiedenen Extrakte erfolgt mit der Gaschromatographie (GC) und der Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS). Die Analyse an den Extrakten aus gealterten Leinölfilmen unterscheidet sich grundlegend von der an frischem Leinöl. Die Leinöl-Triglyceride in der ursprünglichen Form, insbesondere die darin enthaltenen ungesättigten Fettsäuren, sind nicht mehr vorhanden. Im gealterten Film verbleiben nur veränderte Triglyceride (Chloroform/Methanol-Extrakt) mit jeweils hohen Anteilen an gesättigten Fettsäuren und Dicarbonsäuren (Abb. 3), die nach ihrer Umesterung (mit Trimethylsulfoniumhydroxid, TMSH) gaschromatographisch als Methyl ester analysiert werden können. Die neu gebildete unlösliche hochmolekulare Matrix („unlöslicher Rückstand“) ist nicht mehr direkt analysierbar. Nur die darin enthaltenen gesättigten Fettsäuren können durch Verseifung freigesetzt werden. Direkt für die Untersuchung zugänglich sind die freien Fett- und Dicarbonsäuren aus den Isooctan- und Methanol-Extrakten. Die selben Komponenten werden mittels Oxalsäure auch aus den Metallseifen freigesetzt.

Die Analysenergebnisse werden als Gaschromatogramme dargestellt und zeigen jeweils die charakteristischen Fett- bzw. Dicarbonsäureprofile der betreffenden Extrakte.

Die Leinöl-Überstreichungen in Aich und Bamberg ließen bereits bei der Probenpräparation charakteristische Unterschiede erkennen. Die fast unlösliche Überstreichung aus Aich enthielt nur im Chloroformextrakt analysierbare Anteile, während der Hauptanteil der Probe aus Bamberg bereits mit Methanol, also in der vorhergehenden Extraktionsstufe, lösbar war.

In Abbildung 1 wird das Fettsäureprofil der Standöl-Überstreichung auf dem Orgelgehäuse in Aich gezeigt, in dem zwei gesättigte Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure) dominieren, die sehr stabil sind und deshalb unverändert die Aufbau- und Abbauprozesse überstehen. Da die Triglyceride des Standöls überwiegend durch C-C-Verknüpfungen vernetzt sind (Abb. 8) und nur noch wenige Doppelbindungen enthalten (Abb. 7), sind sie insgesamt wenig anfällig gegen oxidativen Abbau. Sie weisen deshalb kaum Abbauprodukte (Dicarbonsäuren) auf.

In Abbildung 2 wird das Fettsäureprofil der Leinölfirnis-Überstreichung in der Kirche St. Getreu aus Bamberg dargestellt. Es zeigt ein völlig anderes Bild. Neben den auch hier vorhandenen gesättigten Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure) liegen in großen Mengen zahlreiche niedermolekulare Dicarbonsäuren vor, die aus oxidativen Abbauprozessen stammen (Abb. 6).

Fallbeispiele: Analysenergebnisse, Filmcharakter und Restaurierungsmaßnahmen

Die Analysenergebnisse in Bamberg St. Getreu sind relativ leicht interpretierbar. Aus ihnen lassen sich sowohl die typischen Erscheinungen der gealterten Überstreichung erklären, als auch mögliche Restaurierungsmaßnahmen ableiten. Das besondere Merkmal in Abbildung 2 stellen die Dicarbonsäuren dar. Ihre große Anzahl und Menge lässt sich nur aus dem Leinölfirnis-Charakter der Überstreichung erklären. Der beim Firniskochen unter Luftzutritt in großen Mengen in das Leinöl eingelagerte Sauerstoff bewirkt zwar ein rasches, klebefreies Auftrocknen. Das Leinöl wird dabei aber voroxidiert und zugleich vorgeschädigt, da es zahlreiche Positionen enthält (Ether-Verknüpfungen), die anfällig gegen Lichteinwirkung sind. An Stellen mit direkter Sonneneinstrahlung findet an diesen voroxidierten Positionen sowie an den weitgehend erhalten gebliebenen Doppelbindungen bevorzugt der Angriff des Luftsauerstoffs statt, der zu einem Abbau unter Sprengung der Kohlenstoffketten der Fettsäuren führt. Parallel dazu findet auch ein hydrolytischer Abbau statt, d.h. eine Spaltung der Triglyceride unter Bildung von freien Fettsäuren, die schon beim Firniskochen eingesetzt hat. Oxidations- und Hydrolyseprozesse führen zu zahlreichen niedermolekularen Abbauprodukten, die sich aus Dicarbonsäuren sowie flüchtigen Aldehyden und niedermolekularen Fettsäuren zusammensetzen.¹¹ Durch allmähliche Verflüchtigung der Aldehyde und niedermolekularen Fettsäuren entstehen große Materialverluste, die der Anstrichfilm durch Verkleinerung des Volumens auszugleichen versucht. Da dieser Ausgleich im festen Film nicht stattfinden kann, bilden sich zunächst mechanische Spannungen aus, die erst bei Erweichung des Films unter direkter Sonneneinstrahlung durch Rissbildung („Krokodilisierung“) wieder ausgeglichen werden können. Die Bildung von freien Fettsäuren und vor allem von Dicarbonsäuren verändert die Löslichkeitsparameter des Leinöls so stark, dass dieses nur noch in polaren Lösemitteln, d.h. in Alkoholen, löslich ist. Eine Abnahme der Überstreichung kann somit nur noch mit Alkoholen erfolgen.

In der Überstreichung in Aich sind die löslichen Anteile insgesamt sehr gering. Durch Anwendung von Lösemitteln kann somit keine Zerstörung der festen Filmstruktur erreicht werden. Eine Auflösung der festen Überstreichung wäre allein mit starken Laugen (Kalilauge) und Hitze teilweise erreichbar. Da diese drastischen Maßnahmen auf Holzoberflächen mit historischen Lacken ausscheiden müssen, blieben nur kostspielige mechanische Methoden oder gegebenenfalls kostengünstigere Sondermethoden übrig. Eine dieser Methoden geht auf die von Richard Wolbers entwickelte verdickte Desoxycholaseife zurück.¹² Die Desoxycholsäure gehört zu den sekundären Gallensäuren, deren Seifen als Fettlöser bekannt sind. Von ihr wissen wir außerdem, dass sie mit Fettsäuren sehr stabile Komplexe bilden können.¹³ Aufgrund dieser Hinweise in der Literatur wurde von uns eine starke Wirkung der Desoxycholaseife auf Fette vermutet, die sich bei ihrer Anwendung auf die Überstreichung in Aich überraschend bestätigte. Allerdings musste dabei der pH-Wert der Wolbers-Seife erhöht werden, um eine verbesserte Wirksamkeit zu erzielen. Bedauerlicherweise besitzen wir bis heute keine konkreten Vorstellungen über den Wirkungsmechanismus dieser Seife in gealterten unlöslichen Standölen und müssen deshalb letztlich auch die Frage unbeantwortet lassen, weshalb sie bei Leinölfirnissen bislang unwirksam war.

- 1 Koller u.a. 1997, S. 160–196
- 2 siehe Beitrag (Walch-) v. Miller, in diesem Band, S. 210–217
- 3 Wolbers 2000, Koller 1990, S. 106–110
- 4 Walch u.a. 1997, S. 334–346

- 5 Katharina Walch-von Miller 2003 und Beitrag (Walch-) v. Miller in diesem Band, S. 210–217
- 6 Kaufmann 1957, S. 156, Tabelle 5a
- 7 Wulf o. J.
- 8 Wolff 1933

- 9 Boelhouwer u.a. 1967
- 10 Talen 1963 und Talen 1966
- 11 Kaufmann und Vogelmann 1959
- 12 Wolbers 2000
- 13 Sobotka 1934
- 14 Walch-von Miller 2003

Literatur

- C. Boelhouwer, J. Th. Knetgel und M. Tels, On the Mechanism of the Thermal Polymerisation of Linseed Oil. In: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 69, 1967, S. 432–436
- H. P. Kaufmann, Oxidation und Verfilmung trocknender Öle. In: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 59, 1957, S. 153–162
- H. P. Kaufmann und M. Vogelmann, Über die Einwirkung des Lichts auf die Autoxidation trocknender Öle. II. Oxidationsprodukte und Kennzahlen. In: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 61, 1959, S. 561–569
- Johann Koller, Emilia Schmid und Ursula Baumer, Transparente Lacke des Barock und Rokoko. I. Eine naturwissenschaftliche Analyse. In: *Lacke des Barock und Rokoko*. Hrsg. v. K. Walch und J. Koller, Arbeitsheft 81 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München 1997, S. 160–196
- Johann Koller, Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soaps: mechanism and residue studies. In: *Cleaning, Retouching and Coatings, IIC-Preprints of the contributions to the Brussels Congress, 3–7 Sept. 1990*. Hrsg. v. J. S. Mills and P. Smith, London 1990, S. 106–110
- Harry Sobotka, The chemistry of the bile acids and related substances. In: *Chemical Reviews* 15, 1934, S. 311–376.
- H. W. Talen, The requirements for the prediction of paint performance. In: *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association* 46, 1963, S. 940–974
- H. W. Talen, De rol van de vetzuurverbindingen in de verf-technologie. In: *Chemisch Weekblad* 62, 1966, S. 30–42
- Katharina Walch, Johann Koller, Ursula Baumer, Die Restaurierung des Aicher Orgelgehäuses. In: *Lacke des Barock und Rokoko*. Hrsg. v. K. Walch und J. Koller, Arbeitsheft 81 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München 1997, S. 334–346
- Katharina Walch-von Miller, Lösemittelgele und Seifen zur Trennung von Überzügen, Siegl, München 2003.
- Richard Wolbers, *Cleaning painted surfaces – Aqueous Methods*, Archetype Publication, London 2000
- Hans Wolff, *Firnisse und Lacke*. In: *Chemische Technologie der Neuzeit*, 2. Auflage, Hrsg. von F. Peters und H. Großmann, Enke Stuttgart, IV. Band, 1933, S. 129–155
- Heinrich Wulf, Lehrbrief 38 „Firnisse“, Berlin o. J. (~1920)