

Restauro

Zeitschrift für
Kunsttechniken,
Restaurierung
und Museums-
fragen.
Mitteilungen
der IADA

2 1990
April



Vergoldungstechniken
und Ornamentapplikationen

Beobachtungen an archäologischen Glasobjekten

Objekte aus Metall im Niederdruckplasma

Bestimmung von Holzarten

Säureanschlag auf drei Dürer-Werke in der Alten Pinakothek München

Schadensbeschreibung und Wege zur Konservierung aus naturwissenschaftlicher Sicht

Wie im letzten Heft berichtet, geschah am 21. April 1988 ein Attentat, bei dem drei Hauptwerke Albrecht Dürers in der Alten Pinakothek zu München zerstört wurden. In diesem Beitrag geht es darum, welche Überlegungen Chemiker anstellten, welche Wege sie einschlugen, um das zu retten, was noch zu retten war.

Wie im Detail bereits in RESTAURO, Heft 1/1990, S. 13 ff., ausgeführt, fielen in den ersten Minuten, Stunden und Tagen nach dem Attentat Entscheidungen für wichtige Erstmaßnahmen, für eine Erfassung, Beschreibung und Erklärung des Schadens sowie für eine naturwissenschaftlich begründete Konservierung. Abgesehen von den Regungen, die wohl jeden angesichts eines derartigen Bildes der Zerstörung befallen (Abb. 1–4), wird nicht nur dem Chemiker das Stichwort »Attentat mit konzentrierter Schwefelsäure« genügen, um die auf den Gemälden verursachten Veränderungen und die Irreversibilität der Schäden erahnen zu können. Auch alle technischen Bemühungen werden nie wieder den Zustand herstellen, der vordem war: das bewunderte

und vielen Besuchern unseres Museums vertraute Original. Um was es bei unseren Bemühungen einzig gehen konnte und kann, ist, das Verbliebene zu bewahren und aus einer Sondersituation heraus die Voraussetzungen für die »Retusche des Verlustes« zu schaffen. Die Verwirklichung dieser für Restaurierungen allgemeingültigen Zielsetzung bedurfte in unserem besonderen Fall einer naturwissenschaftlichen Fundierung, da eine Anwendung gängiger Konservierungs- und Restaurierungsverfahren auf den unbehandelten Schadflächen nicht möglich erschien. Die im Doerner-Institut gegebenen Voraussetzungen – das Neben- und Miteinander einer Restaurier- und einer naturwissenschaftlichen Forschungsabteilung – erwiesen sich diesbezüglich als eine große Hilfe, als ein Glücksfall für alle Beteiligten. Dieser Beitrag schildert die naturwissenschaftlichen Aspekte der bisherigen Maßnahmen: zwangsläufig ein Zwischenbericht, da die Notwendigkeit unmittelbarer, naturwissenschaftlich fundierter und zugleich anwendungstechnisch praktikabler Gegenmaßnahmen bislang eine Auseinandersetzung mit sämtlichen für das Gesamtverständnis erforderlichen Fragen verhinderte.

*Andreas Burmester
und Johann Koller**



1 Albrecht Dürer: Paumgartner Altar, hier Mitteltafel: Geburt Christi, Lindenholz, 155 × 126 cm München, Bayerische Staatsgemäldesammlungen (Inv.Nr. 706)

2 Wie Abb. 1: Nach dem Attentat mit konzentrierter Schwefelsäure

* Aus: Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Jahresbericht 1987/88

3 Albrecht Dürer: Beweinung Christi, Nadelholz, 151 × 121 cm München, Bayerische Staatsgemäldesammlungen (Inv.Nr. 704)

4 Wie Abb. 3: Nach dem Attentat mit konzentrierter Schwefelsäure



Erste Reaktionen

Bereits zwanzig Minuten nach dem Attentat zeigte sich ein einheitliches Bild: In von der Säure getroffenen Bereichen war die Oberfläche mit einer dunklen, stechend riechenden, sirupartigen »Flüssigkeit« (im folgenden Reagens genannt) bedeckt. Die Ränder zu unzerstörten Bereichen hin waren scharf begrenzt. Bereits jetzt war schon absehbar, daß die Wirkung der Säure auf jeden Fall bis zur Grundierung, ja möglichenfalls bis zur Holztafel hinabreichte. Nur noch vereinzelt konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden, die Reaktion schien weitgehend abgeklungen. Sofortige pH-Messungen zeigten, daß der Säuregehalt des Reagens sehr hoch war. Einzig die sirupartige Konsistenz des Reagens verhinderte offensichtlich eine weitere Verbreitung über die Ränder hinaus und somit auch ein weiteres Abreagieren der Säure in der Fläche – gespeist durch unbeschädigte benachbarte Malschichten.

Wie erwartet, führte die erhöhte Viskosität des Reagens zu einer örtlichen Begrenzung, also einer Abkapselung der Reaktion: ein Effekt, der ganz wesentlich zur Verlangsamung der Reaktion geführt hat. Unter diesen Umständen hätte jede Verdünnung, zum Beispiel mit Wasser – wie andernorts als Sofortmaßnahme empfohlen –, sofort zur Verflüssigung des Reagens, folglich zu einem Aufbrechen der Abkapselung und einem erneuten Abreagieren in bislang noch unbeschädigten Bereichen geführt. Nach unserer Einschätzung empfahl sich deshalb sogar eine Absenkung der Luftfeuchte. Deshalb wurden sämtliche Tafeln bereits einen Tag nach dem Attentat

in eine Werkstatt mit kontrolliert niedriger Luftfeuchtigkeit gebracht.

Unter der stark oxidierenden Wirkung der Schwefelsäure schien die Malschicht gleichsam »verbrannt«, »verätzt« oder »verkohlt« zu sein – um nur wenige Begriffe aus der Fülle der gegebenen Beschreibungen von Augenzeugen (siehe auch RESTAURO, Heft 1/1990, S. 13) anzuführen. Auch wenn dies im chemischen Sinn das eigentliche Reaktionsgeschehen nur partiell beschreibt, gibt es doch trefflich die farblichen Veränderungen und die geruchliche Komponente des Geschehens wieder. Die zunehmend schwarze, dunkelbraune, zum Rotbraun hin reichende Färbung des Reagens verhinderte eine sichere optische Beurteilung, was in den betroffenen Bereichen eigentlich geschah und was an Malschichten noch erhalten war, wo ein Blau ein Blau, ein Gelb ein Gelb geblieben oder wo die Reaktion gar bis auf das Holz der Maltafel selber durchgedrungen war: Fragen, die bis zum Abschluß der Konservierung unbeantwortet bleiben müssen. Gleichwohl wurde deutlich, daß die farbgebenden Schichten, sofern sie nicht gänzlich zerstört wurden, bereits partiell der Fließbewegung des Reagens gefolgt waren: ein weiteres Argument für ein sofortiges Abhängen und Flachlegen der Tafeln.

Angriffspunkte

Die von Dürer und seiner Zeit verwendeten Malmaterialien sind weitgehend bekannt. Auf seiner Palette finden sich mit Gewißheit Kreide in der Grundierung, sowie Bleiweiß, Ultramarin, Azurit, Smalte, Malachit, Zinnober, rote Farblacke, Mennige, Blei-Zinn-Gelb, Pflanzenschwarz und manch anderes Pigment

in den Malschichten. Was die genaue Natur des Bindemittels betrifft, ist unser Wissen allerdings schon mehr Spekulation denn wissenschaftliche Gewißheit. So sprechen phantasievolle maltechnische Berichte von einer eigenständigen Mischtechnik Dürers unter bevorzugter Verwendung von Nußöl. Wirklich genaue Analysen fehlen allerdings bislang: eine Lücke, die zu schließen dieses Attentat trauriger Anlaß ist. Aber gerade diesen Bindemitteln wird nach unserer Ansicht eine besondere Bedeutung im Zusammenhang mit den säureverursachten Veränderungen zukommen. Dieser Punkt wurde bislang anders bewertet.

Stellt man sich eine Malschicht stark vereinfacht als eine Struktur vor, in der das Pigment als füllende oder farbgebende Komponente eingebettet in einer stark vernetzten Matrix komplexer organischer Moleküle (dem Bindemittel) vorliegt, so wird dies schon verständlicher. Dem Chemiker ist nun vertraut, daß das Bindemittel mit seiner Fülle funktioneller Gruppen Angriffspunkte über Angriffspunkte für die konzentrierte Schwefelsäure bietet. Er denkt an Hydrolysen, Oxidationsreaktionen, Dehydratisierungen usw. Und ist einmal der natürliche Schutz des Pigmentes durch das Bindemittel verloren, wird die Natur oben genannter Pigmente – zumindest was die Carbonate betrifft, die mengenmäßig den größten Anteil ausmachen, und zudem unter dem Angriff überschüssiger Schwefelsäure – einen rasanten Zerfall begünstigen (Abb. 5).

Analytisches Verstehen

In den Wochen nach dem Attentat führten Fragen wie: »Was ist da passiert?«, »Wieviel ist noch da?« und »Was können wir (noch) tun?« zu tagesfüllenden Diskussionen und schlaflosen Nächten. Die von uns beiden Naturwissenschaftlern erwarteten Antworten konnten dabei nicht genau genug sein. Auch Gespräche mit Fachkollegen bestärkten uns in unserer Auffassung, daß weniger ein von dritter Seite angeregtes Symposium, als vielmehr eine rasche und möglichst exakte analytisch-chemische Untersuchung des Geschehens auf unseren Dürer-Tafeln eine tragfähige Basis für alle weiteren Entscheidungen und auch Diskussionen erwarten ließe. Diese analytischen Untersuchungen sind noch längst nicht abgeschlossen.

Als erschwerend kam hinzu, daß beantragtes Zeitpersonal nicht bewilligt wurde, daß also diese Aufgabe höchster Dringlichkeit neben bestehenden Verpflichtungen abgeleitet werden mußte, daß aufgrund des Abweichens von konventionellen Konservierungsverfahren fast alle Facetten des Problems vom Punkt Null an erarbeitet werden mußten, daß Litera-

tur und Chemikalien besorgt, die apparativen Möglichkeiten geschaffen, die Analysenmethodik erarbeitet und daß die jetzt schon vorliegende Fülle von Beobachtungen, Meßergebnissen und Schlußfolgerungen zu einem schlüssigen Modell zusammengefügt werden mußten.

Bausteine für ein derartiges Modell sind bislang:

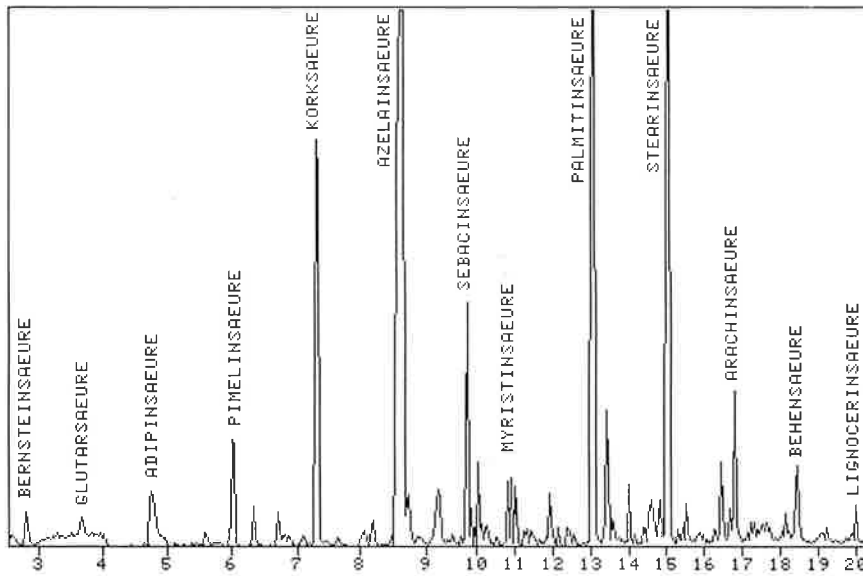
– Während die Schadflächen auf den Gemälden relativ rasch »abtrockneten«, blieben von der Säure betroffene Partien des hölzernen Bildträgers selber – insbesondere im Staubebereich des Stirnholzes an den unteren Bildrändern – anhaltend »feucht«. Wir verdanken Prof. Dr. Fengel (Institut für Holzforschung der Universität München) wertvolle Hinweise und auch Meßergebnisse zum Zustand des Bildträgers. So erwies sich für alle weiteren

5 Wie Abb. 2: Zerstörte Malschicht im Bereich des Monogramms



Schritte als wesentlich, daß die konzentrierte Schwefelsäure unter anderem das für die Festigkeit des Holzes verantwortliche Lignin, das die Zellwände verstärkt, nachhaltig verändert hat. Zurück blieb eine stark saure, weiche, klebrige schwarz-braune Masse, deren mechanische Abnahme unvermeidbar war. Raster-elektronische Aufnahmen zeigten, daß die Säure entgegen unseren Erwartungen nur wenige Millimeter in das Holz eingedrungen war. Offensichtlich erhöhten die bei der Zersetzung gebildeten Kohlenhydrate oder deren Abbauprodukte die Viskosität des Reagens dann derart, daß die Holzkanäle und Zwischenzellräume rasch verstopft wurden. Aufgrund der durch das hohe Alter verringerten Festigkeit der Tafeln, ihrer Fugen, Risse und Insektenfräßgänge mußten wir allerdings punktuell von

6 In Krusten nachweisbare Zerfallprodukte des Leinölbindemittels (Dicarbonsäuren und Fettsäuren) am »Paumgartner Altar« (Abb. 2)



einem ungleichmäßigen Eindringen der Säure in das Holz und damit auch möglichenfalls unter die Malschichten ausgehen.

– Die vor dem Attentat stabile und bezüglich ihres Säuregehaltes neutrale Malschicht hat sich in eine stark saure (pH circa 2), überall gleich strukturierte und in polaren Lösemitteln wie Wasser oder Aceton gut lösliche Kruste (Abb. 6) verwandelt. Dies hat vielerlei Konsequenzen. Der Gehalt an freier Schwefelsäure in den Krusten liegt im unteren Prozentbereich: ein für uns zuerst einmal überraschendes Resultat, da doch die Schicht nach wie vor sehr sauer ist. Was ist mit dem Großteil der Schwefelsäure geschehen?

Unsere analytischen Ergebnisse bestätigen unsere Prognose, daß sich die konzentrierte Schwefelsäure bereits während der ersten Sekunden oder Minuten nach dem Auftreffen auf der Gemäloberfläche mit fast allen Komponenten des in unserem Fall dünnen Firnisses, der Mal- und Grundierungsschichten, chemisch umsetzte. Selbst wenn heute Partien in den von Säure betroffenen Bereichen rein optisch noch intakt, möglichenfalls etwas farblich verändert erscheinen, »erinnern« diese häufig nur noch morphologisch an die ursprüngliche Malschicht. Sie sind jedoch chemisch in der Regel völlig verwandelt. Dieses war ein von allen nur schwer zu akzeptierendes Faktum. Doch was hat sich im einzelnen getan?

– Um ein erstes wichtiges Ergebnis vorwegzunehmen: Bei den gaschromatographischen/massenspektrometrischen Untersuchungen ergab sich bereits nach kurzem, daß – abgesehen von den blauen Partien – auf den untersuchten Werken Dürers praktisch eine Ölmalerei vorliegt. Dabei fand Leinöl als das Stan-

dardbindemittel in Mittel- und Nordeuropa Verwendung. In den unzerstörten Bereichen bildet Leinöl eine fette, wasserabstoßende, auch säureempfindliche Pigmente schützende und stabile Schicht. Ganz anders in den Schadflächen: Unglücklicherweise reagiert die Schwefelsäure äußerst heftig mit den Pflanzenölen und verwandelte das Bindemittel in ein leicht wasserlösliches, nicht mehr schützendes und stark saures Milieu. Die dabei erfolgte Bildung von Schwefelsäureestern mag zwar bei der industriellen Synthese von Türkischrotöl erwünscht sein (was uns tiefe Einblicke in die genau erforschten und ausführlich publizierten Reaktionen von fetten Ölen mit konzentrierter Schwefelsäure gestattete), hat jedoch weitreichende Folgen auf unseren Bildern. So sind wir inzwischen überzeugt, daß der hohe Säuregehalt der Schadstellen auch diesen sulfatierten Fettsäuren zuzuschreiben ist. Da sie unter Einwirkung von Feuchtigkeit unbeständig sind und dabei – zwar langsam aber stetig – kleine Mengen von Schwefelsäure abspalten, sind sie als besonderer Risikofaktor anzusehen. Ihre Löslichkeit und ihre Acidität wird zudem Probleme bei der Reinigung und notwendigen Retusche aufwerfen: Quasi jedes Lösemittel wird die Schwefelsäureester weiter in das Bild in noch unbeschädigte Bereiche verschleppen. Ihre Verträglichkeit mit bei der Retusche eingesetzten Pigmenten und insbesondere Bindemitteln wird klein sein und mag jedwede restauratorische Bemühung schon nach kurzer Zeit zunichte machen. Eine klassifizierende Bezeichnung als »Schadstoffe« erscheint vor diesem Hintergrund somit als nachvollziehbar und gerechtfertigt. Daß diese Schadstoffe zu guter Letzt massive allergische Irritationen der Haut, der Schleimhäute und der Atemorgane bei fast jedem von uns hervorriefen, macht sie zu einem Problemfall, der nur durch ihre vollständige Beseitigung zu lösen ist.

– Ein Großteil der Pigmente hat sich zu Sulfaten umgesetzt. So identifizierten röntgendiffraktometrische Untersuchungen (Abb. 7) ein breites Spektrum von Sulfaten, die in der abgetrockneten Kruste heute unterschiedlich hydratisiert und in kristalliner Form vorliegen. Diese Umwandlung betrifft im wesentlichen carbonathaltige Pigmente, wie zum Beispiel das Bleiweiß. Die Reaktion ist mit einer Freigabe von Kohlendioxid (Gasentwicklung, siehe unten) und Wasser verbunden. Gerade dieses Reaktionswasser führte zu einer Erhöhung der Acidität – ein äußerst unangenehmer Effekt – und zu einer Herabsetzung der Viskosität des Reagens, was ein Vordringen in bislang unbeschädigte Bereiche erleichtert haben mag.

– Der unter den Malschichten liegende Kreidgrund – also die praktisch ausschließlich calciumcarbonathaltige Schicht direkt auf der Holztafel – hat sich weitgehend in eine calciumsulfathaltige Schicht verwandelt. Unter Aufnahme von Wasser hat sich Gips gebildet: Mit dieser simplen Umsetzung verbunden ist jedoch eine starke Volumenvermehrung und somit Lockerung der inneren Festigkeit der verbliebenen Schicht. Doch zuerst einmal setzt die Umwandlung von Kreide in Gips Wasser und – in saurem Milieu – vor allem Kohlendioxid frei, das gasförmig durch das Reagens zu entweichen sucht und für die beobachtete Schaumbildung in den ersten Minuten verantwortlich zeichnet. Die Reaktion verläuft sehr heftig, führt jedoch – und das ist für den Schadensverlauf von Bedeutung – zur Fixierung hoher Anteile der Schwefelsäure oder auch der sulfatierten Produkte.

Leitlinien

Vor dem Hintergrund dieses Befundes und der Modellvorstellungen wurde ein Konsens zwischen uns Naturwissenschaftlern und den beteiligten Restauratoren dahingehend erzielt, – daß eine Neutralisation saurer Bestandteile unverzichtbar ist, also die Flächen auf einen neutralen pH-Wert gebracht werden sollten. Dies würde eine Fortsetzung der konservatorischen wie auch restauratorischen Arbeit auf gewohnte und bewährte Weise gestatten, – daß eine adsorptive Beseitigung irreversibel veränderter Bestandteile der Mal- und Grundierungsschichten dann erforderlich wäre, wenn diese als chemisch instabil angesehen werden müssen. Aus restauratorischer Sicht vordringlich ist dabei allerdings der Erhalt von unzerstörten Bereichen innerhalb der Schadflächen (und seien sie auch noch so klein) und von an das Original erinnernden Strukturen, – daß der Einsatz von Lösemitteln, die keinen neutralisierenden oder Schadstoff bindenden Effekt haben, wo immer möglich vermieden werden sollte. Hiermit könnte ein »Verfrachten« der in den meisten von Restauratoren verwendeten Lösemitteln gut löslichen Schadstoffe in bislang unbeeinträchtigte, benachbarte Bereiche unterbunden werden, – daß (und dieser Punkt sollte noch einmal explizit aufgegriffen werden) jegliche Maßnahme ihre Wirksamkeit rein auf die Schadflächen beschränken sollte.

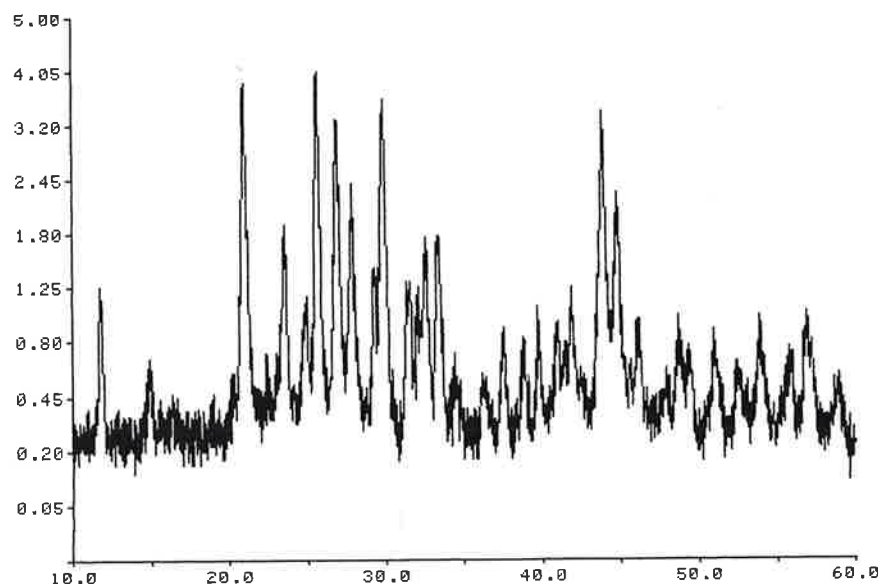
Wie sind diese engen Randbedingungen zu erfüllen?

Theoretische Lösungen versus Anwendbarkeit

Eine ausführliche Diskussion aller bislang bei Attentaten vergleichbarer Art ergriffenen Kon-

servierungsmaßnahmen aus chemischer Sicht soll einer separaten Fachpublikation vorbehalten sein. Weiterhin soll im folgenden nur der Teil unserer Überlegungen wiedergegeben werden, der zur Vermittlung eines neuen, hier vorgestellten Konzeptes nötig ist. Im wesentlichen kennt die Literatur Adsorptions- oder (naß)chemische Neutralisationsverfahren, die alle auf ein Entfernen von Säureresten oder auf eine Neutralisation der Malschichten abzielen.

Sowohl bei der Adsorption mit beispielsweise trockenen Pulvern als auch bei der Aufgabe von zum Beispiel trockenen Bariumsalzen – die eine chemische Umsetzung in das inerte



Bariumsulfat einleiten soll – wurde bereits früher ein aus restauratorischer Sicht sehr ungünstiges Verkrusten der Schadflächen beobachtet. Ein Nacharbeiten mit dem Skalpell erwies sich dort häufig als notwendig. In unserem Fall war zudem stark zu bezweifeln, daß die Adsorption des hochviskosen Reagens bzw. dessen chemische Umsetzung quantitativ und vor allem in die Tiefe erfolgen würde: Ein Einwand, der nie wirklich zur Abklärung kam, da sich bereits das Aufbringen der trockenen Substanzen als unmöglich erwies. Das hochviskose Reagens wich über die jetzigen Schadensränder hinaus in bislang unbeschädigte Bereiche aus: ein sicherlich unerwünschter Effekt.

Diese praktischen Erfahrungen zeigten, daß einzig die Anwendung nasser Adsorptionsmittel oder naßchemischer Neutralisationsverfahren erfolgreich zu sein versprach. Die Versuche hierzu nahmen breiten Raum ein. Aber obgleich sich derart ein Spektrum chemisch sinnvoller Verfahren eröffnete, beschränkte die geringe Kontrollierbarkeit, insbesondere der eingeleiteten Neutralisationen, bei der Be-

7 In Krusten nachweisbare kristalline Abbauprodukte (im wesentlichen Bleisulfat $PbSO_4$ und Gips $CaSO_4 \cdot H_2O$) am »Paumgartner Altar« (Abb. 2)

handlung von Mal- und Grundierungsschichten ihre praktische Anwendbarkeit. Als weitere gravierende Nachteile erwiesen sich der hohe Wassergehalt und die hohe Alkalität der Neutralisationslösung: Schäden an intakten Malschichten waren vorhersehbar und wurden aufgrund der geringen Kontrollierbarkeit im Experiment leider dann auch beobachtet. Aber gerade im Hinblick auf die Schwefelsäureester erschien uns eine Neutralisation als unverzichtbarer Schritt auf dem Wege zu einer erfolgreichen Konservierung der betroffenen Malschichten. Der konventionelle Weg ist demnach nicht gangbar! Die Lösung muß also anders aussehen.

Nur bei den geschädigten Holzpartien war der konventionelle Weg erfolgreich. Hier zeigten die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen behandelter Partien eine Überraschung: Die Neutralisationslösung drang nur so weit vor, wie die Säure auch vorgedrungen war, beschränkte sich also in ihrer Wirksamkeit auf die geschädigten Bereiche. Diese Beobachtung rechtfertigte eine unmittelbar notwendig erscheinende Neutralisation insbesondere der Stirnholzflächen an den Bildunterkanten mit konventionellen naßchemischen Verfahren.

Ionenaustauscher: Ei des Kolumbus?

Der aus obigen Versuchen abgeleitete wesentliche Gedanke war, daß zwar ein Adsorbieren oder Neutralisieren der Schadstoffe wichtig und richtig, jedoch ein Einbringen und -dringen bildfremder Substanzen prinzipiell falsch ist. Einzig ein Austausch der Schadstoffe könnte eine Alternative sein, wobei dieser Austausch so zu beeinflussen wäre, daß keinerlei bildfremde Komponenten in die Malschichten gelangen. Dies ist jedoch bei den geschilderten Adsorptions- und Neutralisationsverfahren ausnahmslos der Fall.

Der Durchbruch auf dem Wege zur Verwirklichung dieser Idee bedeutete zum einen ein Anknüpfen an Versuche mit Ionenaustauschern, die bereits zehn Jahre zuvor anlässlich des Kasseler Rembrandt-Attentats in unserem Hause – allerdings erfolglos – angestellt worden waren. Zum anderen verdanken wir wertvolle Anregungen Dr. H. Kawinski, Grenzach, der uns aufgrund eigener Versuche zur Anwendung spezifischer Formen von Ionenaustauschern ermunterte. Weitere anwendungstechnische Hinweise verdanken wir der Firma BAYER AG, Leverkusen (Dr. P.M. Lange), die uns zudem Ionenaustauscher aus ihrer Produktionspalette kostenlos zur Verfügung stellte.

Was ist ein Ionenaustauscher? Ionenaustauscher sind Kunstharze, die in der Lage sind, an



das Harz gebundene Ionen gegen in einer Lösung befindliche Ionen auszutauschen. Dieses Prinzip findet vielfältige Anwendung in allen Bereichen unseres Alltags. Auf unser spezifisches Problem bezogen besteht die Grundidee nun darin, derart die Schadfläche zu neutralisieren und zugleich Schadstoffe zu binden: ein komplexer Schritt (aber eben nur einer), auf den hier nicht im Detail eingegangen werden soll.

Die Anwendung des für unsere Bedürfnisse geeignet konditionierten Ionenaustauschers (Abb. 8) war einerseits natürlich (wie sollte es auch anders sein) mit einer Reihe von uner-



8 Ionenaustauscher während der Applikation auf der »Beweinung Christi« (Abb. 4)

9 Zustand der Schadstellen nach Abtrocknen (oben) und Entfernen (unten) des Ionenaustauschers auf der »Beweinung Christi« (Abb. 4)

warteten Schwierigkeiten verbunden: Schwierigkeiten, die in endlosen Diskussionen zwischen den Restauratoren und uns aus dem Wege geschafft werden mußten. So mußte die Konsistenz der Ionenaustauschpaste optimiert, der Frage der Trocknungszeiten nach Auftrag des Ionenaustauschers nachgegangen oder das Problem einer vorgeschalteten Festigung gelöst werden. Neben diesen rein anwendungstechnischen Aspekten erwies sich die erstmalige Einführung eines Ionenaustauschers zu Konservierungszwecken auf Gemälden in unserem Haus im wesentlichen jedoch nur als psychologische Hürde. So erschien es offensichtlich kaum vorstellbar, daß – entsprechend unserer Prognose – eine Applikation des Ionenaustauschers in einem Schritt die Krusten aufweicht, sie neutralisiert, die Schadflächen gleichzeitig von Schadstoffen reinigt und zudem stabile oder unveränderte Bereiche weitgehend unbeeinflusst läßt.

Andererseits wurde die Anwendbarkeit des Ionenaustauschers auf unseren Tafeln durch die Natur der Schadstoffe sehr begünstigt. Da ist zum einen ihre weitgehende Löslichkeit in Wasser zu nennen, zum zweiten die Eigenschaft, die Oberflächenspannung der aufgetragenen Ionenaustauscherpaste derart zu beeinflussen, daß eine Anwendung wirklich rein auf die erwünschte Fläche beschränkt bleibt. Nach erfolgtem Austausch und Abtrocknen läßt sich der Ionenaustauscher dann einfach durch Absaugen oder mit einem Pinsel beseitigen, ohne mit der Malschicht verbacken zu sein! Die pH-Werte der behandelten Oberflächen zeigen Werte zwischen 5 und 7, bewegen sich also in einem neutralen oder nur noch schwach sauren Bereich.

Obgleich wir noch nicht am Ende unserer Arbeiten angelangt sind, kann doch schon festgehalten werden, daß der Ionenaustau-

scher somit alle oben genannten Wünsche und Vorstellungen der Naturwissenschaftler und der Restauratoren befriedigt. Zudem löst er ein Problem, das unserer Einschätzung nach auf konventionellem Weg derart effektiv und einfach nicht hätte bewältigt werden können.

Der Weg ist offen

Was bleibt nach der Behandlung mit dem Ionenaustauscher (Abb. 9)? Diese Frage ist für den Restaurator natürlich die einzig relevante, da dieser konservierende Schritt ja »nur« die (allerdings entscheidende) Voraussetzung für alle weiteren konservierenden Schritte (z. B. Festigung) und auch die eigentliche Restaurierung (z. B. Aufkitten und Retuschieren) bilden soll. Wie ist die Oberflächenstruktur? Wie die Farbe?

Gemäß unseren Erwartungen sind die behandelten Flächen stark gelockert. Diese Aussage bezieht sich im wesentlichen auf die Stellen, wo die darüberliegenden Malschichten gänzlich verlorengingen. Wo noch farbige Reste sichtbar sind, sind diese unserem Befund nach dann häufig zersetzt, sind also nicht mehr das originale Pigment, sondern sind im günstigsten Fall in farblich verwandte, stabile und mit dem Ionenaustauscher nicht entfernbare Verbindungen umgesetzt. Der verbliebene, chemisch nicht beeinträchtigte Teil der Pigmente oder gar die Zersetzungsprodukte »erinnern« nun zumindest morphologisch an die ursprünglich vorhandenen Mal- und Grundierungsschichten. Doch selbst dieser Abglanz des Originals stellt für alle weiteren Schritte eine wertvolle Orientierungshilfe dar.

Im Prinzip erlaubt der Zustand der Oberfläche nach der Behandlung mit dem Ionenaustauscher nunmehr jedweden notwendigen Schritt, sei es die Festigung mit Wachs, sei es ein Aufkitten.

SUMMARY

The Acid Attack on Three Dürer Paintings in the Alte Pinakothek – Damage Assessment and Scientific Conclusions on Conservation Methods

As reported in the previous issue, on April 21, 1988, three Dürer masterpieces at the Alte Pinakothek were attacked with acid and were seriously damaged.

The topic of this issue are the scientific investigations into the nature and extent of the damage following the immediate steps, such as taking the paintings down and temporarily storing them in an atmosphere with low humidity. Whereas these initial measures were taken by the Conservators in conjunction with

the scientific department, the scientist were specifically required for the subsequent examinations which had to be carried out before starting with the actual restoration. Substantially they found out that it was essential to remove all remnants of the acid from the paintings before beginning any retouching.

Wet chemical neutralization methods could not be resorted to without causing greater damage. Instead a new method was developed using commercial ion exchangers as a base. With this new method, the acidic parts could be removed from the damaged areas without introducing additional injurious materials into the painting.