

Über den in der Malerei verwendeten gelben Farbstoff der alten Meister

Von Dr. RICHARD JACOBI, München.

Mitteilung des Doerner-Institutes,

Werkprüfungs- und Forschungsanstalt für Maltechnik der Reichskammer der bildenden Künste

Die gelbe Farbe der alten Meister, wie wir sie in der Gotik vom 15. Jahrhundert an bis zu den Niederländern Ende des 16. und Anfang des 17. Jahrhunderts finden, hat sich auffallend gut und mit großer Leuchtkraft erhalten. Es ist daher nicht verwunderlich, daß diese Farbe in den vergangenen Jahrzehnten die Maler und auch die Chemiker interessiert und beschäftigt hat, worüber eine Reihe von Veröffentlichungen Auskunft gibt.

Da Farbproben an alten Bildern nur in sehr geringer Menge entnommen werden können, führen die mikroskopischen und mikrochemischen Reaktionen zu keinem endgültigen Ergebnis. Erst als wir die spektralanalytischen Untersuchungen für unsere Arbeiten heranzogen und die Methodik zur Untersuchung kleinstter Farbproben wesentlich verfeinerten, ist es uns gelungen, dieses Gelb an einer Reihe von Bildern einwandfrei zu analysieren und auf Grund dieser Ergebnisse synthetisch herzustellen.

Das Gelb der alten Meister wurde nach den bisherigen Untersuchungen entweder für Neapelgelb oder Bleigelb (Massicot) gehalten. Raehlmann gibt in seinem Buch „Über die Farbstoffe der Malerei“ bekannt, daß er in einer Reihe von Bildern der Renaissancezeit Neapelgelb gefunden habe. Als Beweis führt er die Reaktion mit Schwefelnatrium in Lösung an: „Die Teilchen des Neapelgelbs werden schwarz, die des gelben Ockers bleiben unverändert.“ Raehlmann zieht daraus den Schluß, daß Neapelgelb sowohl in der Tempera- als auch in der Ölmalerei aller Zeiten bis heute sehr häufig verwendet wurde.

Dr. de Wild kommt dagegen in seinem Buch „Wissenschaftliche Gemäldeuntersuchung“ zu einer anderen Feststellung. In den von ihm untersuchten gelben Farbstoffen wurde kein Neapelgelb vorgefunden. Er schreibt, daß sich seine Untersuchungen mit der Feststellung von Fields decken, daß Neapelgelb von den alten Meistern nicht gebraucht wurde. Die Entdeckung des Neapelgelbs auf Gemälden der Renaissancezeit durch Raehlmann sei daher mit Zurückhaltung aufzunehmen, da die Prüfung (Schwarzfärbung durch Schwefelnatrium) nicht charakteristisch sei. de Wild kommt daher zu dem Schluß, daß das bleihaltige Gelb der alten Meister Bleigelb oder Massicot sein müsse, das durch Erhitzen von Bleiweiß erhalten wurde. Das Bleigelb identifiziert er durch Mikroreaktion, Auflösen in Salpetersäure und Nachweis als Nitrat und Tripelnitritreaktion als Kaliumkupferbleinitrit, die unter dem Mikroskop leicht zu erkennen sind. Dieses angebliche Bleigelb stellte er fest bei 39 Proben an Bildern deutscher und holländischer Meister von 1450—1707.

Dieses Gelb der alten Meister hat sich als citronenfarbiger Ton außerordentlich gut gehalten, während von Bleigelb bekannt ist, daß es sich am Licht in eine rotbraune Form umwandelt. de Wild nahm an, daß die Umwandlung in die rotbraune Form so langsam vor sich gehe, daß man das gelbe Bleigelb zu den beständigen Substanzen rechnen muß. Es ist jedoch bekannt, daß ein in einer Flasche aufbewahrtes Bleioxyd bereit's in wenigen Tagen an der Oberfläche bräunt.

Max Doerner hat daher, wie er in seinem Buch „Malmaterial und seine Verwendung im Bilde“ auf Seite 48 bekannt gibt, an einer führenden Stelle der deutschen Farbenindustrie Versuche anstellen lassen, ein lichtbeständiges Massicot herzustellen. Das Ergebnis dieser Versuche war, daß die rasch auftretende Tonveränderung photochemischer Natur sei und daher ein beständiges citronenfarbiges Bleigelb (Massicot), wie es die alten Meister angeblich verwendeten, nicht herzustellen sei.

Wir haben uns daher Proben dieses Gelbs der alten Meister aus deutschen gotischen Bildern des 15. und Anfang des 16. Jahrhunderts sowie aus holländischen Bildern aus der Zeit des 16. und Anfang des 17. Jahrhunderts beschafft und mit dem Quarzspektrographen der Firma Zeiss qualitativ und näherungsweise quantitativ untersucht.

Bei kleinsten Farbproben kommt überhaupt nur eine näherungsweise quantitative Bestimmung in Frage, weil die alten Meister ihre Farben zum Teil mit Bleiweiß gemischt haben, zum Teil in Tempera mit Bleiweiß untermalten und so das Verhältnis von Blei und Zinn sich nur mit einem Fehler von mehreren Prozenten bestimmen läßt. Sicher ist jedoch, daß das Mengenverhältnis in der angegebenen Größenordnung liegt. Die Größenordnung ergibt sich aus dem spektralphotometrisch gemessenen Verhältnis z. B. der Bleilinie 2833 zur Zinnlinie 2840 bzw. anderer geeigneter Linien, die nicht in dem Spektrum abgebildet sind.

| Farbprobe | Photometerausschlag der | | Linienverhältnis |
|---|-------------------------|-------------------|------------------|
| | Bleilinie 2833 | Zinnlinie 2840 | |
| Synthetisches Blei-Zinn-Gelb | 46,5 | 60 | 0,775 |
| Blei-Zinn-Gelb aus niederländischen Stillleben | 26 | 35 | 0,743 |
| v. Jan Fyt „Neptun und Amphitrite“ | 36 | 49,5 | 0,728 |
| Bei den weiteren Beispielen ist das Blei-Zinn-Gelb mit Bleiweiß ausgemischt und daher das Verhältnis niedriger: | | | |
| Blei-Zinn-Gelb aus Frühgotischer Madonna um 1430 | 110 | 164 | 0,67 |
| Blei-Zinn-Gelb aus italienischem Renaissancebild, Abendmahl, Art des Bassano | 17 | 27 | 0,63 |
| Blei-Zinn-Gelb aus holländischem Porträt, Sarburgh, Bildnis der Anna Heidelin 1619 | 21 | 39 | 0,54 |

Ausschnitte aus den Spektren sind in den Abb. 1, 2, 3 und 4 wiedergegeben. Man sieht bereits aus den Linien die stoßliche Gleichheit dieser citronenfarbigen gelben Farbstoffe und erkennt, daß außer Blei (Linien bei 2802, 2823, 2833, 2873 Å) auch Zinn (Linien bei 2840 und 2863 Å) in nicht geringer Menge vorhanden ist. Die Kieselsäurelinie auf 2882 Å, ebenso die Magnesiumlinien röhren von anhaftender Grundierung her. Die näherungsweise Bestimmung ergab, daß das Blei als orthozinnsaures Blei gebunden sein muß.

Abb. 1. Gelb aus gotischem Altarbild um 1450, wahrscheinlich Schule von Soest. Bleilinien auf 2833, 2873, Zinnlinien auf 2840 und 2863 Å.

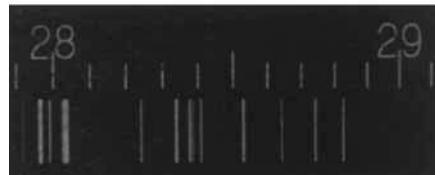


Abb. 2. Gelb aus gotischem Altarbild um 1512, schwäbischer Meister. Bleilinien auf 2833, 2873, Zinnlinien auf 2840 und 2863 Å.

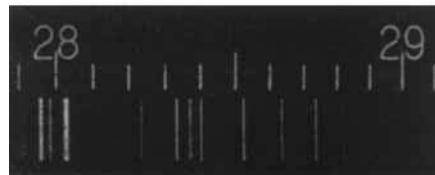


Abb. 3. Gelb aus niederländischem Stillleben um 1600, unbekannter Meister. Bleilinien auf 2833, 2873, Zinnlinien auf 2840 und 2863 Å.

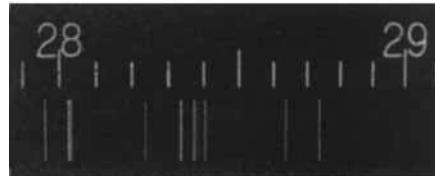
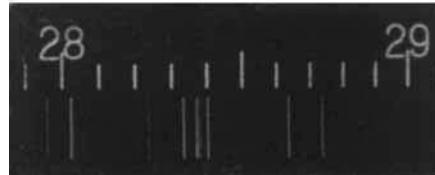


Abb. 4. Spektrum eines synthetisch hergestellten Blei-Zinngelbs. Bleilinien auf 2833, 2873, Zinnlinien auf 2840 und 2863 Å.



Diese Feststellung bot für eine Synthese keinerlei Schwierigkeiten, und so konnten wir dieses Blei-Zinn-Gelb der alten Meister in verschiedenen Tönen leicht erhalten. Es wurden Mischungen von etwa je drei Gewichtsteilen Bleioxyd, Mennige oder Bleidioxyd mit einem Teil Metazinnsäure bei Temperaturen von 650—800° gebrannt. Gute Feinmahlung des Gemisches ist notwendig. Zwischen 650 und 680° erhält man mehr orangefarbige Töne, bei 700° ein sattes Gelb, bei 740—800° citronenfarbige Töne, die dem Gelb der alten Meister in jeder Weise entsprechen. Aus Gründen der Lichtbeständigkeit ist es zweckmäßig, einen geringen Überschuß von Zinnsäure zu nehmen, der im obigen

Mischungsverhältnis bereits enthalten ist. Besonders schöne Töne erhält man bei Verwendung von Mennige oder Bleidioxyd, während bei Verwendung von Bleioxyd die Töne etwas erdiger und dem Neapelgelb ähnlicher werden.

Bei unseren Untersuchungen aus den Zeitperioden alter Meister haben wir immer dieses Blei-Zinn-Gelb angetroffen und konnten niemals Massicot oder Neapelgelb finden, das an

den Antimonlinien des Ultraviolettspektrums mit aller Sicherheit erkannt worden wäre. Damit dürfte eine alte Streitfrage über das Bleigelb der alten Meister endgültig geklärt sein.

Frau Lolo von Lenbach danke ich für die Zurverfügungstellung von Bildmaterial für die Untersuchungen an dieser Stelle bestens.

Eingeg. 12. Oktober 1940. [A. 111.]

Gewinnung und Verarbeitung von Blutplasma auf dem Hamburger Schlachthof*)

Von Dr. R. VAN DER LEEDEN, Hamburg

Bei den laufenden Schlachtungen fallen in Hamburg jährlich etwa 2 Mio. l Blut an, die nur zum geringen Teil für den menschlichen Genuss verwertet wurden; der größte Teil wurde früher nach den östlichen Randstaaten verschickt. Um diese Eiweißquelle dem deutschen Verbraucher zu sichern, nahm sich die Schlachtvieh-Abfall-Verwertungs-G. m. b. H. in Hamburg des Problems an. Die Blutmengen, die nicht von dem einzelnen Schlächter zur Wurstverarbeitung benötigt wurden, wurden in sorgfältig vorgereinigten Kannen gesammelt und in einer dem Schlachthof angegliederten Zentrifugenanlage weiterverarbeitet.

Dieser Weiterverarbeitung lagen folgende Erfahrungen zugrunde:

Die Gerinnung des Blutes besteht in dem Übergang des im Blut enthaltenen Eiweißkörpers Fibrinogen in das unlösliche Fibrin; und zwar geschieht dies unter dem Einfluß eines Ferments, des Thrombins, bzw. einer Vorstufe, des Prothrombins. Voraussetzung ist Gegenwart von Calcium-Ionen.

Während man nun früher durch Abstehenlassen des geronnenen Blutes lediglich das fibrinfreie Blutserum gewinnen konnte, gelingt neuerdings die Abtrennung eines goldgelben Plasmas, das dünnflüssig und nahezu ungefärbt ist und das Fibrinogen in seiner ursprünglichen Auflösung enthält. Ermöglicht wird dies durch Einführung calciumbindender Substanzen, wie Natriumfluorid, -oxalat, -citrat, -phosphat, die bei einem Zusatz von 0,5—1% die Bildung von Thrombin und damit die Gerinnung verhindern. Ein Zusatz von etwa 0,5% NaCl verhüttet dauernd jegliche Fibrinausscheidung.

Fußend auf den eingehenden Vorarbeiten der Chemischen Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H. in Ludwigshafen und auf deren Anregung wurde die Gewinnung von Blutplasma auf den öffentlichen Schlachthöfen durch Zugabe des „Fibrisol-salzes“, bestehend aus Natrium citricum oder Natriumphosphaten mit gewissen Zusätzen von Kochsalz, von der Behörde zugelassen. Das mit Fibrisol versetzte Blut wird in einer geeigneten Blutschleuder in 70% gelbes bis goldgelbes Plasma und in 30% rote Blutkörperchen oder „Dickblut“ getrennt.

Dabei ist darauf zu achten, daß der Gehalt an Elektrolyten vor dem Zentrifugieren der Dichte einer mindestens 0,9%igen Kochsalzlösung entspricht, da sonst Hämolyse, d. h. Übertritt von Hämoglobin aus beschädigten Erythrocyten in das Plasma und unerwünschte Verfärbung eintritt.

Die Verteilung der Blutbestandteile beim Fibrisol-verfahren ist folgende:

| | |
|--|---------|
| 100 kg Blut ergeben: | |
| 66 kg Plasma mit 8,64% Eiweißgehalt | 5,7 kg |
| 33 kg rote Blutkörperchen mit 38% Eiweißgehalt | 12,5 kg |
| 1 kg Fibrisol-salz | 1,0 kg |
| | 19,2 kg |

Der Gehalt des wasserfreien Plasmas beträgt 70 bis 75% organische Substanz, 2,35—5,3% Fett, 15—16% Asche, in der letzteren 9—12,5% Kochsalz und 4% Phosphate; im Fett außerdem Cholesterin, Lecithin, das fettlösliches Vitamin A enthält, sowie Vitamin B.

*) Die ausführliche Fassung dieser Arbeit erscheint demnächst im Jb. „Vom Wasser“ Bd. XV. Verlag Chemie.

Da die fermentative Gerinnung durch Abkühlung verzögert wird, eine sofortige Abkühlung des Blutes nach dem Schlachten aber schwierig durchzuführen ist, sorgt man für schleunige Verarbeitung des noch warmen Blutes und Abführung aus der Zentrifuge über einen Rieselkühler, indem das Plasma auf eine Temperatur dicht über 0° gebracht wird (die roten Blutkörperchen werden ohne Kühlung in Kannen abgefüllt). Von dort gelangt es in einen mehrere 1000 l fassenden Vorratsbehälter aus Aluminium, der sich in einem gekühlten Raum (0—3°) befindet. Bei dieser Behandlung bleibt die Flüssigkeit auch im Sommer tagelang lagerfähig. Der Keimgehalt beträgt nur einige tausend Keime pro Kubikzentimeter; nach 48 h Lagerung tritt sogar ein Rückgang der Keinzahlen ein. Von hier aus erfolgt unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln die Abgabe an die Fleischwarenbetriebe.

Obwohl sich nun das Plasma in der Wurstfabrikation durchaus bewährte¹⁾, entsprach die Nachfrage häufig nicht dem Angebot, so daß schwankende Mengen der hochverdünnten, leicht verderblichen Flüssigkeit im Betriebe gelagert werden mußten. Trocknung und Abgabe in Pulverform an die Wurstfabriken wurde von der Behörde nicht zugelassen; anderweitige Formen der Konservierung, stärkere Salzzugabe, oligodynamische Behandlung usw., konnten sich in der Praxis nicht durchsetzen. Man mußte daher nach anderen Verwendungsmöglichkeiten Ausschau halten.

Nun ist das Plasma eiweiß sowohl durch Quellfähigkeit als auch durch eine besondere Schaumentwicklung ausgezeichnet; zwei Vorteile, die seine Verwendung für backtechnische Zwecke nahe legten. Es wurden daraufhin Versuche angestellt, die tatsächlich zu günstigen Ergebnissen führten: das Bluteiweiß des Plasmas liefert ein gutes Eiweißgerüst für Konditorwaren und kann ohne weiteres mit Eiereiweiß in Wettbewerb treten. Die Löslichkeit wird durch den NaCl-Gehalt gefördert, auch die Schlagbarkeit erfährt dadurch nach den bisherigen Beobachtungen eine Verbesserung. Ein Vergleich mit Milcheiweiß ist nicht ohne weiteres möglich, da dieses wegen seines Milchzuckergehaltes ein weniger starkes Eiweißgerüst liefert. Beim Erhitzen wird die Schaumbildung noch dadurch gefördert, daß das löslich gebliebene Fibrinogen schon bei 53—55° voluminös ausflockt und große Wassermengen aufnimmt. Demgegenüber koaguliert das fibrinfreie Serum erst bei 72—75° und ist daher für die vorliegenden Zwecke kaum geeignet.

Da diese Versuche so günstig verlaufen waren, wurde im Sommer 1939 auf dem Hamburger Schlachthof eine Rav-Rapid-Trockenmaschine aufgestellt, die nach dem Zerstäubungstrockenverfahren arbeitet und ein mehlfeines Pulver mit einer durchschnittlichen Restfeuchtigkeit von 5% liefert, das nach den bisherigen Erfahrungen unbegrenzt haltbar ist. Der stündliche Anfall an Sprühplasma beträgt etwa 50 kg.

Durch das in Hamburg eingeführte Verfahren ist es somit erstmalig gelungen, die gerade in der Kriegszeit stoßweise auf den Markt kommenden Überschüsse von frischem Tierblut nutzbringend zu verwerten und darüber hinaus die Bestrebungen des Vierjahresplans, die auf eine tüchtliche Einsparung an Eiern ausländischer Herkunft abzielen, wesentlich zu unterstützen.

Eingeg. 15. November 1940. [A. 108.]

1) 1938 wurde durch einen Erlass des Reichsministeriums des Innern den Wurstfabriken die Möglichkeit gegeben, das Plasma in begrenzter Menge (bis zu 10% der Füllmasse von Koch- und Brühwürsten) mit zu verwenden.