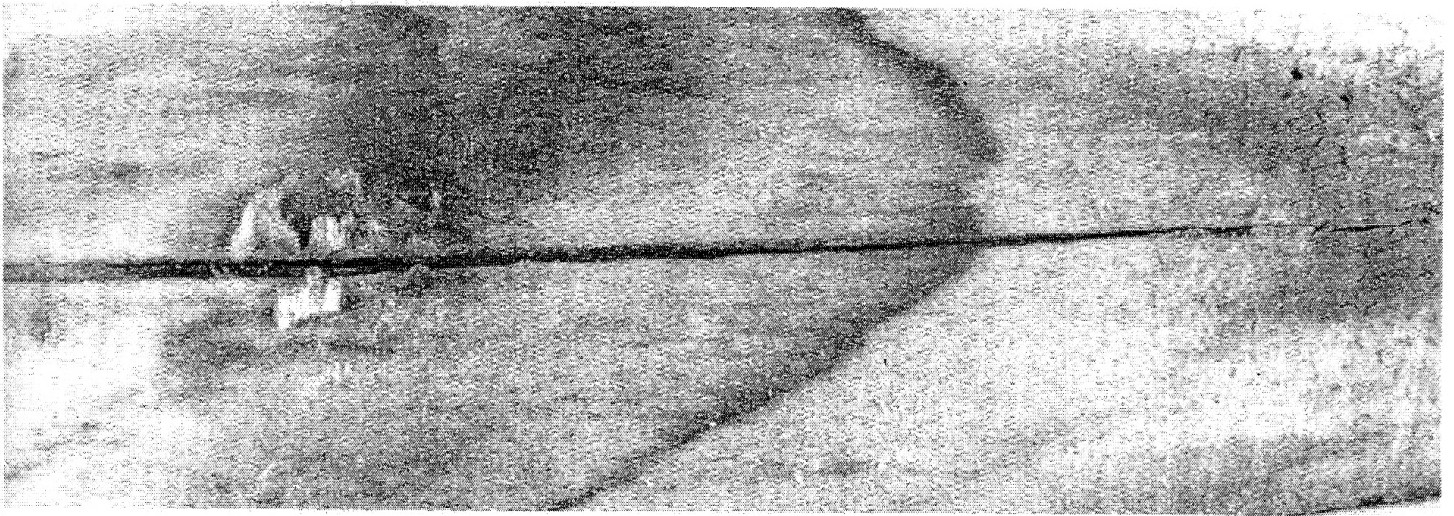


Hans Michaelsen
Achim Unger
Christian-Herbert Fischer

Blaugrüne Färbung an Intarsienhölzern des 16. bis 18. Jahrhunderts*

Wie kann sie identifiziert werden?



Intarsien an alten Möbeln: Die Farbe der Hölzer unterliegt im Laufe der Zeit Veränderungen. Für eine sachgerechte Restaurierung müssen Wege gefunden werden, die alten Beiz- und Färbetechniken zu entschlüsseln. Die blaugrüne Färbung eines faulenden Roteichenholzes ließ die Autoren eine neue Spur verfolgen.

Farbveränderungen an Intarsienhölzern

Das farbige Erscheinungsbild der Intarsien und Marketerien an alten Möbeln unterliegt im Laufe der Zeit vielfachen Veränderungen. Die natürlichen Holzfarben verbleichen oder dunkeln nach, und die künstlich eingefärbten Furniere verlieren durch Lichteinwirkung, klimatische Einflüsse, chemische Reaktionen, Abnutzung oder unsachgemäße Restaurierungen ihr anfängliches Kolorit. Oft belegen nur noch Beizrezepturen in hinterlassenen Schriftquellen oder noch erhaltene Farbreste an geschützten Stellen intarsierter Möbel oder Vertäfelungen die alte Far-

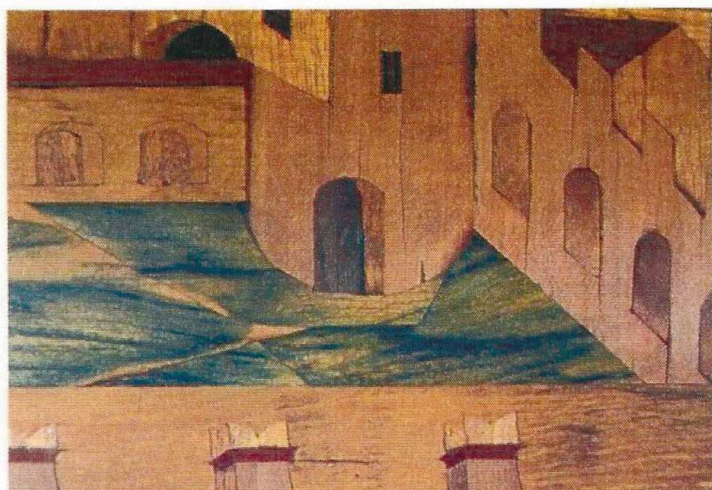
benpracht. Die gelungene Rekonstruktion einer historischen Färbevorschrift oder die Analyse eines Beiz- und Färbemittels mit Hilfe naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden vermittelt uns heute einen Eindruck von der ursprünglich beabsichtigten farbigen Wirkung dieser Arbeiten. Neben der Ergründung des originalen Farbbildes sind die Identifikation gut erhaltener Farbtöne und die Beherrschung alter Holzbeizpraktiken eine wichtige Grundlage für die fachgerechte Restaurierung historischer Möbel. Die in der ursprünglichen Technik ausgeführten Ergänzungen passen sich problemloser in ihre alte Umgebung ein und durchlaufen ähnliche Veränderungen während der Alterung wie das Original.

1 Detail aus
Abb. 6

* Der vorliegende Text basiert auf einem Vortrag, der auf der Arbeitstagung der Fachgruppe Möbel und Holzobjekte in der Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren Ende Oktober/Anfang November 1990 in Berlin von H. Michaelsen, A. Unger und W. H. Pape gehalten wurde.



2 Grünfarbiges Rotbuchenholz an einer Zimmervertäfelung, Tirol um 1565. Kunstgewerbemuseum Schloß Köpenick



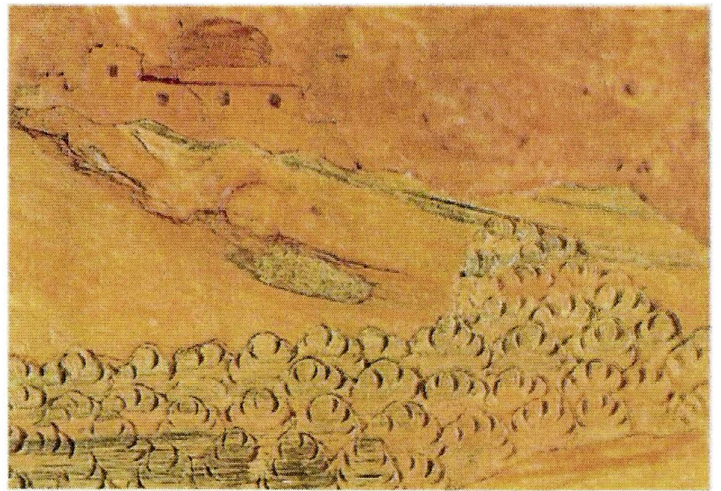
3 Detail einer Architekturintarsie mit blaugrün gefärbten Furnieren von der Zimmervertäfelung aus Schloß Haldenstein, dat. 1548. Kunstgewerbemuseum Schloß Köpenick

Blaugrüne Holzverfärbungen

Aus diesen kunsttechnologischen und restauratorischen Gründen finden historische Holzfärbungen, die heute noch in einem guten Erhaltungszustand sind, besonderes Interesse. So sind in den letzten Jahren schon größere Fortschritte bei der Analyse und Rekonstruktion besonders resistenter Beiz- und Färbemittel des 18. Jahrhunderts erreicht worden¹. Zur Farberscheinung und zu den Beizrezepturen der Einlegearbeiten des späten Mittelalters und der Renaissance gibt es sowohl in der Quellenliteratur als auch durch Untersuchungen am Objekt selbst bisher nur wenige Hinweise und Erfahrungen. Betrachtet man die Intarsien dieser Zeit, so fällt an den größtenteils in natürlichen Holzfarben gehaltenen Arbeiten immer wieder eine blaugrüne Färbung auf, die durch ihre Leuchtkraft



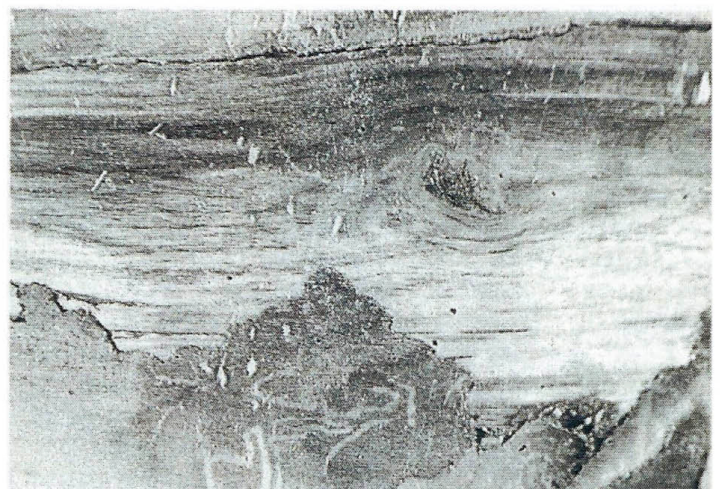
4 Grünfarbige Einlagen an einer süddeutschen Truhe, 2. Hälfte 16. Jh. Kunstgewerbemuseum Schloß Köpenick



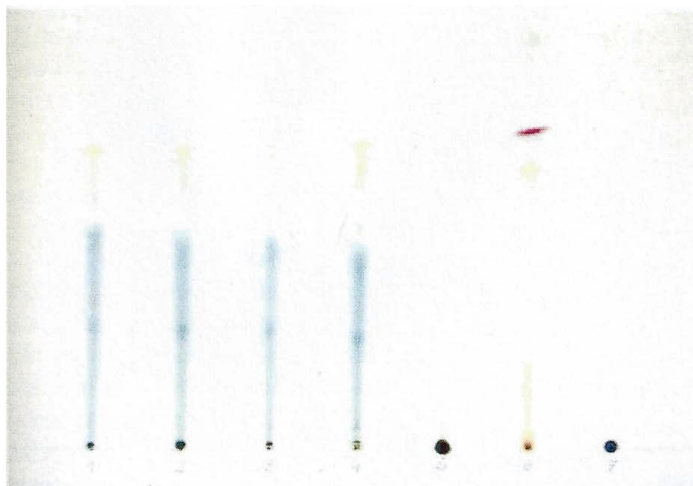
5 Unterschiedlich grün gefärbtes Pappelholz in den Reliefintarsien von einem Kabinettschrank, Eger, Anfang 18. Jh. Privatbesitz



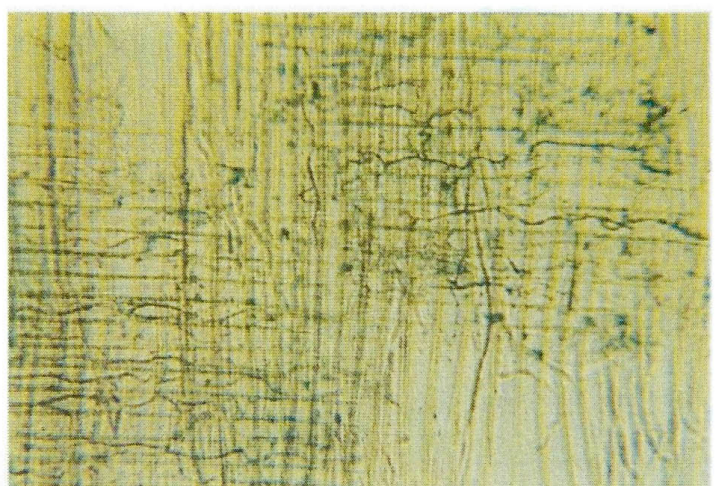
6 Positives Farbbild eines tangential aufgeschnittenen Furniers von der Rückseite einer Reliefintarsie am Egerer Kabinettschrank (s. Abb. 5)



7 Unterschiedliche Grünfärbungen an der Rückseite der Intarsienfurniere vom Egerer Kabinettschrank (s. Abb. 5)



8 DC-Trennung auf Kieselgel: 1 blaugrünes Roteichenholz; 2 Farbstoff von einer Truhe, süddeutsch, 2. Hälfte 16. Jh.; 3 Farbstoff vom Egerer Kabinettschrank, Anfang 18. Jh.; 4 Farbstoff von der Zimmertäfelung Neßfells, 1724/25; 5 Farbstoff vom Antoinette-Sekretär David Roentgens, 1779; 6 Naturindigo; 7 Indigodisulfonsäure (Indigocarmin)



9 Hyphen von *Chlorosplenium* sp. in den blaugrünen Intarsienhölzern vom Egerer Kabinettschrank (s. Abb. 5)

und Farbintensität beeindruckt. Die grügefärbten Furniere wurden von den alten Meistern mit unübertrefflichem Gefühl für das rechte Maß eingesetzt, so daß sie den unterschiedlichen Brauntönen der Intarsien farbige Akzente geben und den Motiven eine naturalistische Wirkung verleihen.

Verwendung und Aussehen

Die grünfarbigen, heimischen Hölzer benutzen bereits die italienischen Intarsienkünstler des Quattrocento für ihre Arbeiten an Chorgestühlen, Zimmertäfelungen und Mobiliar. Besonders typisch waren die Grünfärbungen für die süddeutschen Einlegearbeiten der Renaissance, sind aber auch im nordeuropäischen Raum und noch bis ins 17. Jahrhundert vereinzelt anzutreffen (Abb. 2–5). Erst im 18. Jahrhundert wurden sie durch den verstärkten Einsatz exotischer Hölzer und durch andere Beiz- und Färbefahren verdrängt, die allerdings meist von weitaus geringerer Lichtresistenz waren.

Von anderen, grün eingetönten Hölzern unterscheidet sich diese blaugrüne Färbung durch ihren auch nach über 400 Jahren meist noch ausgezeichneten Erhaltungszustand und ihr typisches Farbbild. Charakteristisch für sie ist ein positives Holzbild mit sich blaugrün abzeichnenden Spätholzjahren und

erzielt: Radial aufgeschnittene Furniere zeigen im Splintbereich ein Holzbild von gleichmäßiger Struktur mit dunklen, blaugrünen Spätholzpartien und hellem, gelblich grünem Frühholz, während im gelblich braunen Kern nur einige dunkelgrüne Streifen auftreten (vgl. Abb. 7). Diese schlichten Furniere wurden von den Intarsienschneidern mit Vorliebe in vegetabler Ornamentik für Blumen- und Pflanzenblätter oder für Bandelwerkeinlagen und Friese eingesetzt (vgl. Abb. 4). In Landschaftsdarstellungen verwendeten sie gern tangential aufgeschnittene Furniere, mit deren lebhafter Textur die malerische Wirkung von Hügeln, Bergen, Feldern, Bäumen und Sträuchern hervorgehoben wurde (vgl. Abb. 5, 6). Stark gemaserte Wurzelholzfurniere mit ihren unterschiedlichen Grünfärbungen benutzten sie ebenfalls zur naturalistischen Gestaltung der Intarsienbilder, z. B. zur Darstellung schroffer Felsen, oder sie erzielten mit ihnen marmorähnliche Effekte, die als Schmuckelement an Fassadenschränken dienten.

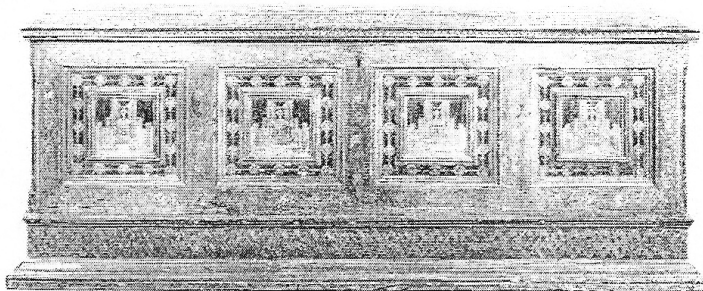
Die aufgeschnittenen Furniere weisen an den untersuchten Objekten maximale Breiten von 50–60 mm auf, das heißt, es wurden meist nur kleine Stämmchen oder Äste verwendet (vgl. Abb. 7). Im Unterschied zu anderen, meist nur oberflächlich getönten Intarsienhölzern durchdringt diese blaugrüne Färbung die Furniere vollkommen. Ihr positives Holzbild und ihre streifenförmige, der Holzmaserung und dem Holzaufbau folgende Durchfärbung las-

1. eine in der Natur vorkommende Holzart mit diesem Farbton,
2. eine durch Pilze oder oxidative Prozesse in Holz entstandene Verfärbung,
3. eine spezielle künstliche Beiz- oder Färbetechnik.

Makro- und mikroskopische Holzuntersuchungen grünfarbiger Furniere von verschiedenen Objekten des 16.–18. Jahrhunderts ergaben fast immer die in Europa häufig vorkommende Zitterpappel oder Aspe (*Populus tremula* L.). In zwei Fällen konnte auch Rotbuche (*Fagus sylvatica* L.) bestimmt werden. Bei beiden Holzarten tritt die vorliegende Grünfärbung als natürliche Holzfarbe nicht auf, so daß diese Möglichkeit ausschied.

In Erwägung gezogen wurden weiterhin die oxidativen Grünfärbungen, die als Holzfehler bei Erle, Linde, Ruster und Kirschbaum auftreten. Von den Hirnholzflächen einziehend sind sie auf holzeigene beizaktive Stoffe und eisenhaltiges Wasser zurückzuführen, z. B. bei längerer Lagerung auf feuchtem Boden². Denkbar waren auch Verfärbungen durch Pilze, die blaue, blaugrüne, blaugraue, aber auch braune oder gelegentlich andersfarbige Farbabweichungen des Holzes von der normalen Farbe hervorrufen können. Sie sind meist punkt- bis streifenförmig ausgebildet, oft nur auf das Splintholz begrenzt und kommen an allen Stammteilen auch im Ast- und Wurzelbereich vor³. Auf diese natürlichen Erscheinungen weist schon 1773 ein Holzartenwerk hin, das grünlich verfärbte Pappel abbildet und folgendermaßen beschreibt: »Pappel so vom Walde grün (id est, wenn solches lange Zeit in der Erde lieget, so bekommt das Holz so eine grüne Farbe)«⁴. Auch Stöckel schreibt in seinem Buch über die Tischlerkunst zum Holz der Schwarzpappel: »... lange in der Erde liegend wird es grün«⁵.

Da es sich bei allen diesen Verfärbungen um Holzschäden handelte, die relativ selten vorkommen und uns in der hier vorliegenden Art in der Natur noch nicht begegnet waren, ließen wir zunächst auch diese Möglichkeit außer Betracht, so daß letztlich nur noch eine künstliche Einbeizung oder Färbung in Frage kam. Auf Grund des frühen Auftretens der blaugrünen Färbung waren besonders mittelalterliche Quellenschriften bei der Suche nach Hinweisen zu grünen sowie blauen und gelben Färbemethoden durchzusehen.



10 Truhe, Florenz um 1500: grünfarbige Pappelholzeinlagen im Blockmosaik des Sockels. Kunstgewerbemuseum Schloß Köpenick

helleren Frühholzpartien sowie eine oft ungleichmäßige Färbung, das heißt, dunkelgrüne Zonen wechseln sich ab mit hellgrünen Streifen und völlig ungefärbten Partien. Meist weisen die Splintholzteile dieser Furniere eine intensivere und durchgehendere Färbung auf, während das Kernholz oft ungefärbt ist oder nur von wenigen dünnen Farblinien durchzogen wird (Abb. 6, 7).

Je nach Anordnung des Furnierschnittes vom Stamm werden unterschiedliche Farbeffekte und Strukturen

sen an eine chemische Durchbeizung in den noch funktionsfähigen, wasserführenden Holzgefäßen oder an eine natürliche Entstehung denken.

Hypothesen

Nach Feststellung dieser typischen Merkmale der grünfarbigen Furniere mußten für die Überlegungen zur Erklärung dieser Färbung folgende Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

Quellenstudium

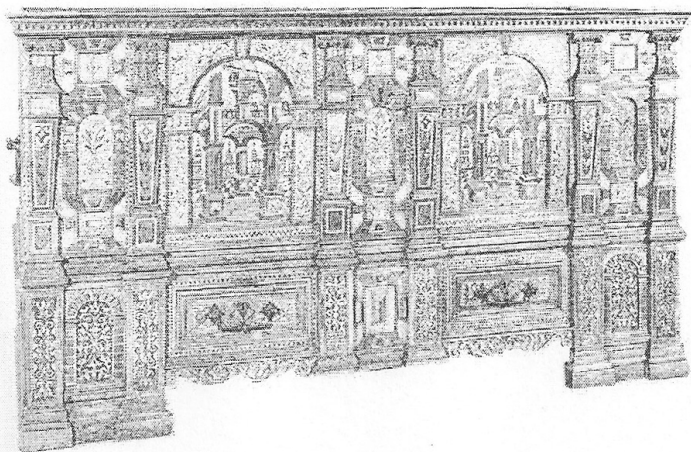
Die aufgefundenen Rezepturen für grüne Beizungen basieren größtenteils auf Kupferverbindungen, meist Grünspan, einem basischen Kupferacetat, der sich durch Besprengen von Kupfer mit Essig in feuchter Luft bildet. Schon 1431 empfiehlt Jehan Le Begue in seiner Rezeptsammlung, das Holz in einer Lösung aus Essig, Mes-

Brühe siedet, lässt sie dann erkalten und nimmst das heraus, was du hineingetan hast. Hierauf bereitest du Indigo, legst ein, was du färben willst, lässt es 5 Tage stehen, nimmst es dann heraus und wäscht.«⁹ Der hier erstmals zum Färben von Holz angegebene Indigo wird an gleicher Stelle auch ohne andere Zusätze für blaugrüne Färbungen empfohlen, wobei die meist gelbliche Eigenfarbe der verwendeten Hölzer einen grünlichen

land 2. Hälfte 16. Jahrhundert; einer Truhe, Süddeutschland Mitte 16. Jahrhundert (Abb. 11); einem Kabinettschrank, Eger um 1720 und einer Zimmertafelung von J. Neßfell, Franken 1724/25.

Nach der Auswertung der Fach- und Quellenliteratur konzentrierten sich die Arbeiten zunächst auf den Nachweis von Kupferverbindungen bzw. Indigo.

Die optische Emissionsspektalanalyse ergab an den blaugrün gefärbten Holzproben von der süddeutschen Truhe und dem Egerer Kabinettschrank die Anwesenheit von Cu, Fe, Ca, Mg, K und Si. Die Gehalte von Cu, Fe und Ca lagen gegenüber rezentem Material (ohne Färbung) der gleichen Holzart etwas höher. Weiterhin wurde durch Elementaranalyse ein erhöhter Schwefelgehalt ermittelt. Mittels Dünnschichtchromatographie (DC) ließen sich jedoch Kupferverbindungen wie Grünspan und Kupfer(II)-sulfat ausschließen, weil diese Substanzen in der Nähe des Startpunktes liegenblieben, während der in den Extrakten enthaltene blaugrüne Farb-



11 Truhe, Süddeutschland, Mitte 16. Jh.: Für die vegetabile Ornamentik der Intarsien wurden grünfarbige Pappelholzurniere verwendet. Kunstgewerbemuseum Schloß Köpenick

singspänen, Roman Vitriol (Eisensulfat?) und Alaun aufzukochen, bis es eine dauerhafte Farbe bekomme⁶. Das »Kunstabüchlin« (1535) rät, das Holz nach einer Aufbereitung in Alaunwasser in eine Lösung von Grünspan, Sal armonicum (Ammoniumchlorid oder -carbonat?) und starken Essig zu legen⁷. Die »curieuse Kunst- und Werkschul« (1696) enthält zwei Rezepte, um »Holz schön grün zu färben«⁸. Das eine besteht wieder aus Grünspan, der mit Essig angerieben und mit Vitriol (Eisensulfat) versetzt wurde. In dem anderen Rezept sollen grüne Nußschalen in einer Lauge aus blauem Vitriol (Kupfersulfat) und Alaun aufgeköcht werden. Das zu färbende Holzwerk wird zuerst ein paar Tage in starken Weinessig gelegt, danach soll mit Essig abgeriebener Grünspan in die obige Lauge gegeben und das Holz darin aufgeköcht werden.

Neben diesen metallhaltigen Verbindungen finden sich recht früh Mischungen aus Blau- und Gelbbeizen zur Erzielung grüner Färbungen. Eine sehr frühe Quelle, das im 8. Jahrhundert entstandene Lucca-Manuskript, enthält eine Anweisung zur Grünfärbung von Knochen, Horn und Hölzern: »Knochen legst du 12 Tage in asiatischen Alaun, Horn beizest du 8 Tage, Holz aber 4. Dann kochst du Wau gehörig, legst hinein, was du färben willst, lässt es liegen, bis die

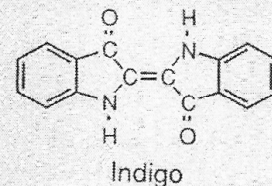
Ton ergab, der sich durch die natürliche Alterung noch verstärkte.

In der Tuchfärberei war Indigo in Italien mindestens seit 1140, in Frankreich seit dem Beginn des 13. Jahrhunderts und in England seit 1275 gebräuchlich, wie Hinweise in den Handels- und Zolltarifen belegen. In Deutschland wurde Indigo um 1500 zu einem Konkurrenzprodukt für das seit dem 10. Jahrhundert gebräuchliche Färberwaid, dem er an Färbekraft und Brillanz weit überlegen war¹⁰. Zum Färben von Holz taucht Indigo in verstärktem Maße aber erst in den Rezepturen des 18. Jahrhunderts auf. Angegeben wird immer eine Auflösung des Indigos in konzentrierter Schwefelsäure und ein Verdünnen mit Wasser auf den gewünschten Farbton. Mit dieser Indigobeize hat nachweislich noch bis 1780 die Werkstatt David Roentgens ihre Marketerien eingebeizt, wie Analysen in jüngster Zeit ergaben¹¹.

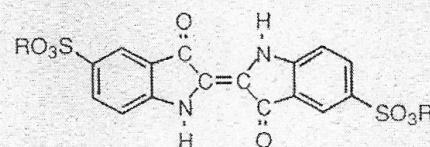
Erste Untersuchungen

Für die Identifizierung der blaugrünen Färbung konnten an insgesamt sechs Objekten kleine Holzproben von der Rückseite abgehobener Furniere entnommen werden. Untersucht wurden die Grünfärbungen von Intarsien an einer Truhe, Florenz um 1500 (Abb. 10); einer Zimmertafelung, Tirol um 1565; einem Tisch, Süddeutsch-

12 Strukturformel des Indigo



13 Strukturformel der Indigo-disulfonsäure bzw. des Indigocarmins



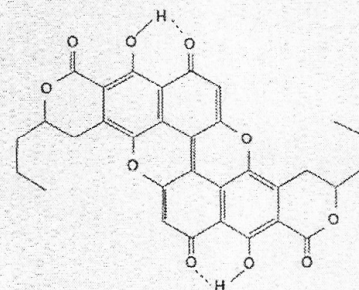
R = H :

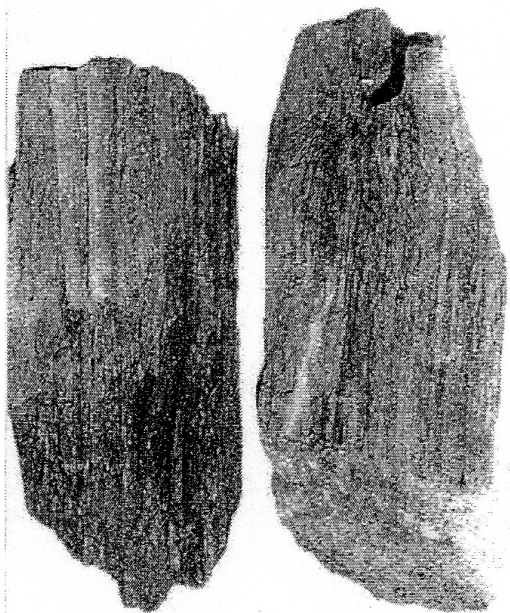
Indigo - 5,5' - disulfonsäure

R = Na :

Indigo - 5,5' - disulfonsäure
Dinatriumsalz (Indigocarmin)

14 Strukturformel des Xylindeins



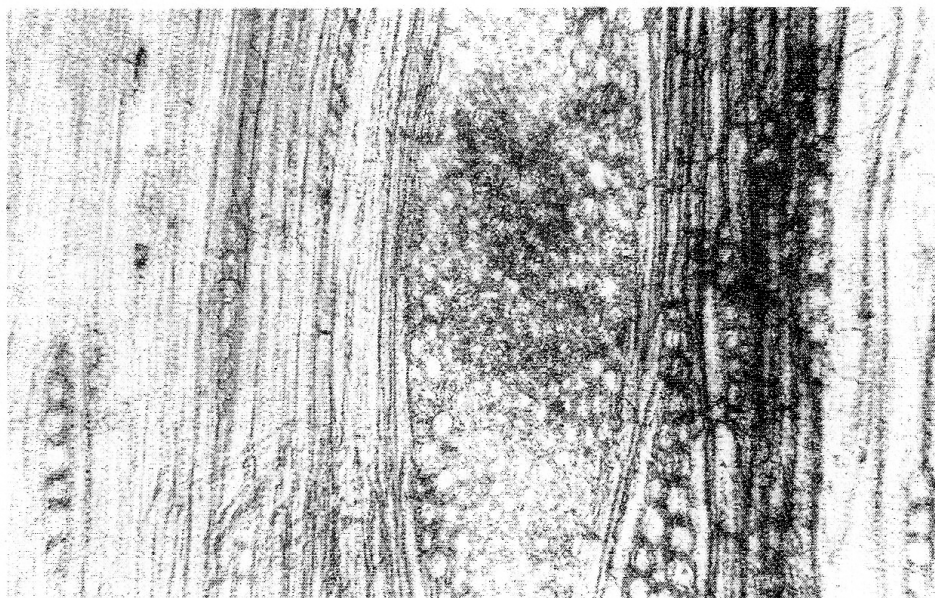


15 Blaigrün gefärbtes Roteichenholz (*Quercus rubra* L.)

stoff auf der DC-Platte mit dem Laufmittel wanderte. Auch durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen und die Anwendung der Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) konnte das Vorliegen von Kupferverbindungen nicht bestätigt werden.

Der stickstoffhaltige Indigo oder das Indigoblau (Abb. 12) ist in vielen Lösemitteln unlöslich. Er löst sich jedoch in Chloroform, Eisessig, Anilin und Phenol (in Form einer etwa 90%igen wässrigen Lösung, sog. verflüssigtes Phenol) mit

16 Hyphen von *Chlorosplenium* sp. in Roteichenholz



blaugrüner bzw. dunkelgrüner Farbe. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Indigo aufgelöst und in Indigodisulfonsäure (Abb. 13) umgewandelt. Aus mit schwefelsaurer Indigolösung eingefärbtem Pappelholz kann die Indigodisulfonsäure mit den oben angegebenen Lösemitteln ebenso wie der Indigo herausgelöst werden. Eine Differenzierung zwischen Indigo und Indigodisulfonsäure läßt sich durch Verküpfung erreichen. Indigo kann durch ein Gemisch von Natronlauge und Natriumdithionit unter Gelbfärbung verküpt werden. Überschichtet man diese Küpe mit Ethylacetat, färbt sich nach Schütteln die obere Phase blau¹².

Indigodisulfonsäure wird in Form seines Na-Salzes (Indigocarmin) ebenfalls unter Gelbfärbung verküpt. Beim Überschichten mit Ethylacetat und Ausschütteln bleibt aber die organische Phase farblos. Mit schwefelsaurer Indigolösung behandeltes Pappelholz verhält sich wie bei der Indigodisulfonsäure beschrieben. Die Proben von den blaugrün gefärbten Intarsienhölzern des 16.–18. Jahrhunderts gleichen in ihrem Verhalten gegenüber den angegebenen Lösemitteln und der Küpe frappierend dem indigogefärbten Pappelholz. Ebenso wie bei letzterem wird der Farbstoff aus den Intarsienproben mit Chloroform, Eisessig, Anilin und Phenol unter blaugrüner Verfärbung der Lösemittel herausgelöst. Besonders viel Farbstoff wird durch Phenol extrahiert. Nach der Verküpfung der Intarsienproben unter Gelbfärbung bleibt die über-

schichtete Ethylacetatphase farblos. Eine manchmal auftretende, schwach grünliche Färbung läßt sich darauf zurückführen, daß sich durch die Küpe herausgeschlämmte blaugrüne Holzfasern in der Ethylacetatphase angesammelt haben.

Aus dem aufgezeigten Verhalten könnte zunächst der Schluß gezogen werden, daß die Intarsienhölzer mit schwefelsaurer Indigolösung behandelt worden sind. Diese Schlußfolgerung stellt sich aber als falsch heraus, wenn die Proben und das Vergleichsmaterial dünnstichtchromatographisch untersucht werden. Für die DC wurden Fertigplatten mit Kieselgel 60 F₂₆₄ der Firma Merck, Darmstadt, verwendet. Als Fließmittel diente Toluol/Ethylformiat/Ameisensäure (5:4:1)¹³. Die Auftrennung erfolgte in einer Sandwichkammer. Das Proben- und Vergleichsmaterial wurde meistens mit Eisessig extrahiert. Die DC-Untersuchung ergab, daß die Proben von den blaugrün gefärbten Intarsienhölzern kein Indigo und keine Indigodisulfonsäure enthalten (Abb. 8). Während die blauen Flecken, die bei der Auftrennung von Indigo bzw. der Indigodisulfonsäure entstehen, innerhalb kurzer Zeit stark verblassen, sind die blaugrünen Flecken des unbekanntes Farbstoffs sehr lichtbeständig.

Identifizierung

Den entscheidenden Anstoß zur Klärung der Herkunft des blaugrünen Farbstoffs gab nun einer der Autoren (H. Michaelsen), der von einer Englandreise Stücke von faulendem, blaugrün gefärbtem Roteichenholz (*Quercus rubra* L.) aus der Umgebung von London mitbrachte (Abb. 15)¹⁴. Dieses Roteichenholz war von einem Pilz der Gattung *Chlorosplenium* (Fam. *Leotiaceae*, Ord. *Helotiales*, Kl. *Ascomycetes*) befallen. Pilze dieser Gattung verursachen an feucht lagernden Laubbölzern intensiv grüne bzw. blaugrüne Holzverfärbungen¹⁵. Die für Mitteleuropa wichtigsten Arten sind *Chlorosplenium aeruginosum* OED. (Syn.: *Chlorociboria aeruginosa*) und *Chlorosplenium aeruginascens* NYL. (Syn.: *Chlorociboria aeruginascens*). *C. aeruginosum* OED. wird als Grüner Becherling¹⁶ oder Grünspanbecherling¹⁷ bezeichnet. Die Farbe ist auch in die wissenschaftliche Bezeichnung eingegangen (chloros = grün). In der Literatur wird *C. aeruginosum* OED. meistens an Rotbuche und *C. aeruginascens* NYL. an Bergahorn beschrieben¹⁸. Meier¹⁹ und Dixon²⁰ er-

wählen aber auch Pappel/Aspe neben weiteren Laubhölzern.

Die blaugrüne Färbung des Holzes geht auf einen Farbstoff zurück, der vom Myzel bzw. den Hyphen (Pilzfäden) von *Chlorosplenium* abgesondert wird. Dieser Farbstoff zog schon frühzeitig das Interesse von Naturwissenschaftlern auf sich. Döbereiner (1780–1849), seit 1810 Professor der Chemie, Pharmazie und Technologie in Jena, Feuerzeugerfinder und Berater Goethes in chemischen Fragen, berichtet in einem Beitrag aus dem Jahre 1813 über »eine grüne Materie im faulenden Holze²¹. Er befaßt sich mit Lösungsversuchen und vergleicht das »Holzgrün« mit Indigo. Von Rommier²² erhält der Farbstoff den Namen Xylindein, was soviel wie »Holzindigo« bedeutet. Diese Bezeichnung ist recht zutreffend gewählt, wenn man die große Ähnlichkeit der Färbung des Holzes durch Indigo und Xylindein und ihre gleichartige Löslichkeit in Chloroform, Eisessig, Anilin und Phenol betrachtet. Aus dem Jahre 1874 stammt eine Arbeit von Liebermann²³, der das blaugrüne Holz mit Phenol extrahiert und daraus kupferglänzende rhombische Blättchen isoliert, die »in Glanz und Farbe dem Coerulignon oder sublimiertem Indigo nicht unähnlich sehen«. Einleitend teilt er mit, daß er das Holz aus den Wäldern um Königsbronn (Württemberg) erhalten hat. Kögl und von Taeuffenbach²⁴ sammeln das »grünfaule« Buchenholz für ihre Versuche in der Nähe von Holzkirchen und Schliersee (Oberbayern). Weiteres Material erhalten sie aus dem Gebiet um Inzell. Interessanterweise korrespondieren diese Vorkommen mit der süddeutschen Herkunft des überwiegenden Teils der Möbel und der Zimmerfärbung von Neßfelf. Da aber die holz-anatomische Untersuchung hauptsächlich Aspe und weniger Rotbuche für die Intarsien ergab, bleibt die Frage offen, ob während der Entstehungszeit der Objekte in Süddeutschland größere Mengen blaugrünen Aspenholzes verfügbar waren oder das Material vielleicht aus Italien bezogen wurde.

Kögl und von Taeuffenbach sowie Kögl und Erxleben²⁵ versuchen erstmals die Konstitution des Farbstoffs zu bestimmen. Sie ermitteln für ihn die Summenformel $C_{34}H_{26}O_{11}$ und postulieren auf Grund zahlreicher Versuche, daß er eine komplizierte Chinonstruktur aufweist. Erst Anfang der sechziger Jahre können Blackburn u. a.²⁶ die Struktur des Farbstoffs endgültig aufklären. Sie finden eine Molmasse von 568 und geben als Summenformel $C_{32}H_{20}O_{10}$ an. Die Struk-

tur des Xylindeins (Abb. 14) verdeutlicht den bereits von Kögl u. a. gefundenen Chinoncharakter und unterscheidet sich wesentlich von derjenigen des Indigos bzw. der Indigodisulfonsäure (vgl. Abb. 12, 13). Generell lassen sich die farbigen Chinone zu farblosen Hydrochinonen reduzieren. So ist auch die chinoid-Struktur des Xylindeins dafür verantwortlich, daß sich die Verbindung zu einer farblosen bis schwach gelblichen »Leukoverbindung« verküpen läßt. Damit erklärt sich das zunächst irreführende, der Indigodisulfonsäure (ebenfalls reduzierbar) ähnliche Verhalten.

Unter dem Mikroskop waren deutlich die grünen Hyphen und die durch den von ihnen abgesonderten Farbstoff verfärbten Zellwände des Roteichenholzes aus England zu erkennen (Abb. 16). Bei der mikroskopischen Untersuchung der blaugrün gefärbten Intarsienhölzer des 16.–18. Jahrhunderts stellte sich heraus, daß in allen Mikrotomschnitten ebenfalls grüne Hyphen von *Chlorosplenium* im Aspenholz auftraten (Abb. 9)²⁷.

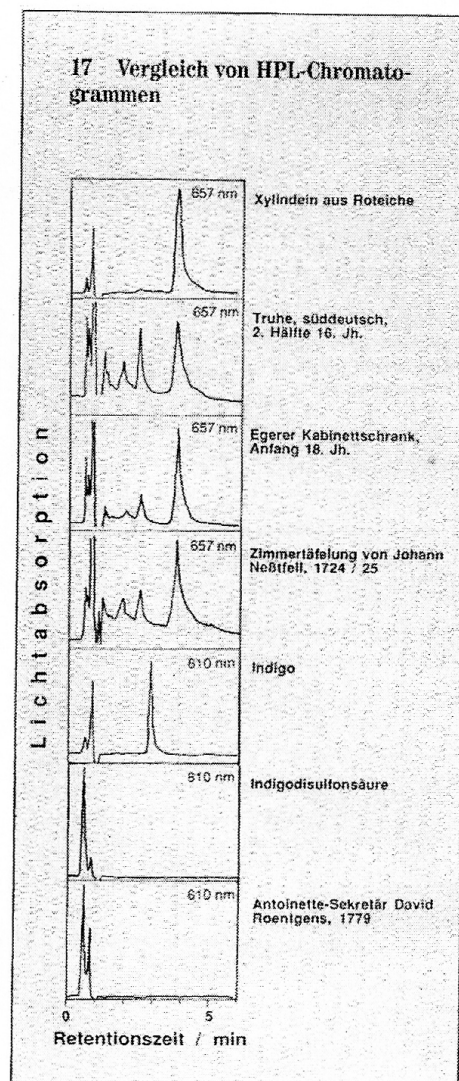
Zur Erhärtung des Befundes der holz-anatomischen Untersuchungen wurde eine DC-Trennung des in den blaugrün gefärbten Intarsienhölzern enthaltenen Farbstoffs vorgenommen (Abb. 8). Als Vergleichsmaterialien dienten das blaugrün gefärbte Roteichenholz aus England, eine blau gefärbte Furnierprobe vom Antoinette-Sekretär David Roentgens sowie Indigo und Indigodisulfonsäure (Indigocarmin). Auf der DC-Platte ist die Übereinstimmung des Farbstoffs vom Roteichenholz mit dem der Intarsienhölzer der Truhe, des Kabinett-schranks und der Zimmertäfelung deutlich sichtbar.

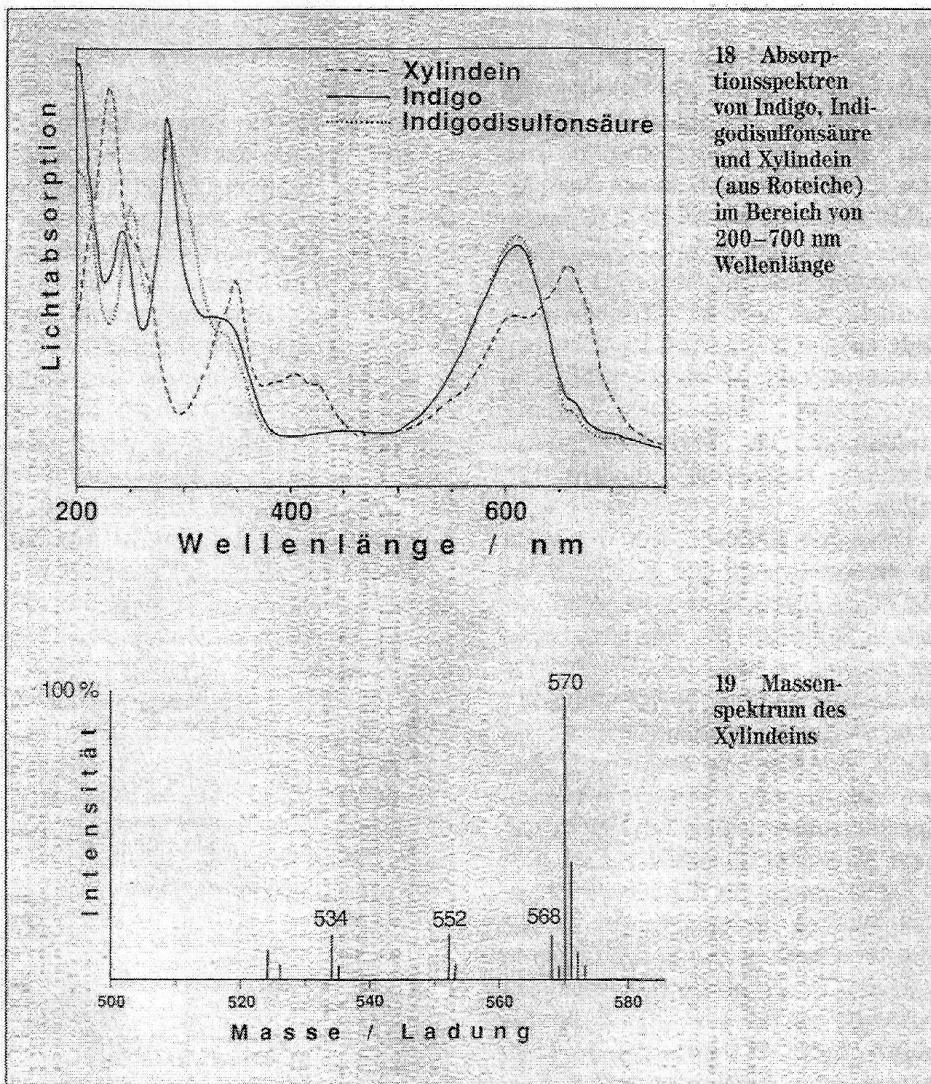
Dagegen enthält die Probe vom Antoinette-Sekretär kein Xylindein, den blaugrünen Farbstoff von *Chlorosplenium*. Statt dessen ist offensichtlich mit schwefelsaurer Indigolösung gearbeitet worden.

Zur weiteren Absicherung und Präzisierung der DC-Experimente wurde das Probenmaterial mittels HPLC untersucht²⁸. Den Ergebnissen²⁹ (Abb. 17) ist zu entnehmen, daß sowohl der blaugrüne Xylindein-Extrakt aus Roteichenholz als auch die blaugrünen Extrakte aus den Intarsienproben (Truhe, Kabinett-schrank, Zimmertäfelung) nach einer Retentionszeit von 3,8 min einen Peak in der Lichtabsorption bei 657 nm (blauer Bereich des Spektrums) aufweisen. Damit ist die Verwendung von mit *Chlorosplenium* infiziertem Holz für die Marke-

nachgewiesen. Indigo, Indigodisulfonsäure und die Probe vom Antoinette-Sekretär zeigen im Bereich um 3,8 min überhaupt keinen Peak. Dagegen erscheint bei Indigodisulfonsäure und der Probe vom Antoinette-Sekretär ein sehr interessanter Peak bei 0,5 min. In beiden Fällen liegt das Absorptionsmaximum bei 610 nm (Xylindein = 657 nm). Diese Maxima liegen zwar noch im blauen Bereich, sind aber gegenüber Xylindein deutlich zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Indigodisulfonsäure ist demnach der Farbstoff in der blauen Intarsienprobe vom Antoinette-Sekretär. Indigo selbst besitzt eine längere Retentionszeit und war in der hier benutzten Probe nicht nachzuweisen. Wie signifikant sich die recht ähnlichen Absorptionsspektren von Indigo und Indigodisulfonsäure von denjenigen des Xylindeins im Bereich von 200–700 nm Wellenlänge unterscheiden, geht aus Abbildung 18 hervor. Sie zeigt deutlich, wie nützlich gerade bei Farbstoffuntersuchungen die On-line-Kopplung von HPLC mit optischer Spektroskopie ist.

Zum endgültigen Nachweis, daß von





Chlorosplenium abgesondertes Xylindein tatsächlich vorliegt, wurde der Chloroform-Extrakt des blaugrünen Roteichenholzes massenspektrometrisch untersucht. In einem Massenspektrometer werden Moleküle im gasförmigen Zustand in die entsprechenden Molekülkalkulationen überführt. Diese zerfallen im Spektrometer zu Fragmentationen, wobei der Bindungsbruch an den schwächsten Bindungen auftritt, man könnte sie molekulare »Sollbruchstellen« nennen. Die Intensität aller positiv geladenen Ionen wird als Funktion des Quotienten Masse/Ladung des Ions registriert (meist tragen die Ionen nur einfache Ladung, so daß der Meßwert der Masse entspricht). Das Massenspektrum des Roteichenextraktes stimmt sehr gut mit dem in der Literatur angegebenen überein (Abb. 19)³⁹. Die Molmasse des Xylindeins beträgt – wie bereits erwähnt – 568. Im Massenspektrum tritt neben der Masse 568 sehr stark die Masse 570 auf. Dies ist dadurch zu erklären, daß sich die chinoide Struktur des Xylindeins durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome (Atommasse 1) im Massenspektro-

meter sehr leicht in eine hydrochinoide umwandelt, der die Masse 570 zukommt.

Einfache Nachweisverfahren

Neben DC- und HPLC-Untersuchungen ist ein Nachweis von blaugrünem *Chlorosplenium*-Holz auch für den Restaurator mit weniger aufwendigen Methoden möglich. Sehr hilfreich bei dieser Bestimmung und zur Abgrenzung gegenüber Indigo und anderen Blaufärbungen ist die Betrachtung eines hauchdünnen Schnittes (Mikrotom oder Rasierklinge) des Holzes in seinen drei Schnittebenen unter dem Mikroskop. In den meisten Fällen sind die charakteristischen Hyphen von *Chlorosplenium* in und zwischen den Holzgefäßen recht deutlich in Form von grünen Bändern und blaugrünen Farbflecken erkennbar, während eingefärbte Hölzer eine gleichmäßig verteilte und weit geringere Farbintensität zeigen. Weiterhin kann mit *Chlorosplenium* befallenes Holz von mit Indigo behandeltem Material auf chemischem Wege mit

Acetanhydrid (Essigsäureanhydrid) unterschieden werden. Gibt man etwas Acetanhydrid und ein bis zwei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu einem kleinen Holzspan, dann bleibt beim indigohaltigen Material die Lösung in der Kälte farblos. Durch Erwärmen färbt sich diese Lösung braun. Dagegen wird die Lösung bei mit *Chlorosplenium* befallenen Holz in der Kälte sofort blau bzw. blaugrün. Dieser Farbton bleibt auch beim Erwärmen erhalten.

Schlußfolgerungen

Die Erkenntnis, daß die Intarsienkünstler die durch *Chlorosplenium*-befall hervorgerufene intensiv blaugüne und lichtechte Färbung verschiedener Laubhölzer bewußt für die Gestaltung ihrer Arbeiten ausnutzten, revidiert die bisherigen Vorstellungen vom ursprünglichen farbigen Erscheinungsbild der Intarsien des späten Mittelalters und der Renaissance. Offensichtlich haben die alten Meister ganz gezielt weitgehend alle in der Natur am Holz auftretenden Farbnuancen und Texturen ausgenutzt, bevor sie überhaupt eine Einfärbung der Hölzer in Betracht zogen bzw. vornahmen. Erst im 17. und 18. Jahrhundert, als die Ebenisten teure exotische Hölzer zu imitieren versuchten und mit ihren Marketerien die »Malerei in Holz« anstrebten, dominieren die künstlich eingefärbten Hölzer.

Die Verarbeitung der blaugrün gefärbten *Chlorosplenium*-Hölzer war unter den Intarsienschneidern über zwei Jahrhunderte sehr beliebt und besonders im südeuropäischen Raum verbreitet. Das oftmalige Auftreten der grünfarbigen Furniere in den Intarsien läßt darauf schließen, daß das »grünfaule Holz« im Gegensatz zu heute in früheren Zeiten öfter gefunden werden konnte. Wahrscheinlich boten die damals riesigen Wälder mit ihren alten Baumbeständen und Sümpfen günstigere Lebensbedingungen für die Entwicklung von *Chlorosplenium*. Denkbar ist auch, daß die begehrten Grünhölzer gezielt gesucht und die »gefärbten Späne« an die Intarsienkünstler verkauft wurden. Da die frühesten Beispiele für *Chlorosplenium*-Holz an italienischen Arbeiten vorkommen und größtenteils das Holz der Pappel verwendet wurde, das in Italien sehr verbreitet war, ist auch ein Export dieser Hölzer aus Italien in andere Länder in Betracht zu ziehen. Eine letzte Möglichkeit ist einer Notiz von

Berkeley³¹ zu entnehmen, die für die Restaurierung interessant ist. Er schrieb 1860, daß die »Brut« (»spawn«) von *Chlorosplenium aeruginosum* von den Handwerkern in Tunbridge Wells (Großbritannien) verwendet wurde. Offenbar versuchten sie sogar, Holz mit dem Myzel zu infizieren und verarbeiteten es nach der Blaufärbung für Mosaiken an

Schachteln, Spielzeug und Schalen. Nach der Encyclopaedia Britannica³² existierte die Kunstgewerbeindustrie von Tunbridge Wells über 300 Jahre, bevor sie einging.

Um die Vermutung zu bestätigen, daß die Möbelschreiner früherer Zeiten eventuell sogar Holz bewußt dem Angriff von *Chlorosplenium* aussetzten, laufen

gegenwärtig Experimente zur Anzucht von *Chlorosplenium*-Arten auf verschiedenen Laubhölzern. Ein erfolgreicher Ausgang dieser Bemühungen würde diese These stützen und es erlauben, originalgetreu zu restaurieren, ohne von dem sporadischen Vorkommen pilzbefallenen Holzes in der Natur abhängig zu sein³³.

Anmerkungen

¹ R. Vuilleumier: Historische Holzbeizen, in: *Restauro* 3/1978, S. 150–170;

Th. Brachert: Historische Holzbeizen, in: *Restauro* 3/1981, S. 194–202

² R. Wagenführ, Ch. Scheiber: *Holzatlas*, Leipzig 1985, S. 140

³ Siehe Anm. 2, S. 143

⁴ Abbildung Inn- und Ausländischer Hoelzer sowohl von Baenmen, als Staudengewachsen, Nürnberg 1773, Tafel II, No. 5; Tafel VII, No. 5. Für diesen Hinweis danken wir Mechthild Baumeister, Restauratorin am Metropolitan Museum of Art, New York.

⁵ H. F. A. Stöckel: *Die Tischlerkunst in ihrem ganzen Umfange*, 6. Aufl., Weimar 1873, S. 83

⁶ Manuscripts of Jehan Le Begne, M. P. Merrifield (Ed.): *Original Treatises on the Arts of Painting*, Bd. I, Dover 1967

⁷ *Kunstbüchlin gerechten gründlichen Gebrauchs aller kunstbaren Werkleut*, Augsburg 1535

⁸ *Curieuse Kunst- und Werkschul*, Nürnberg 1696, S. 107 und S. 116

⁹ *Lucca MS, Compositiones ad tingenda musiva, Antiquitates Italica II, Dissertatio XXIV*, S. 364–387

¹⁰ J. Beckmann: *Anleitung zur Technologie oder zur Kenntnis der Handwerke und Manufacturen*, Vandenhoeck 1796, S. 127–130; R. Gelius: *Zur Geschichte des europäischen Waidindigos*, NTM Schriftenreihe, Leipzig 17 1980 2, S. 65–83; E. E. Ploss: *Ein Buch von alten Farben*, Heidelberg/Berlin 1962, S. 59–61

¹¹ H. Michaelsen: Ein frühes Möbelensemble aus der Werkstatt David Roentgens, in: *Restauro* 2/1989, S. 101–124 (speziell S. 117); R. Buchholz, J. Schneider: *Berliner Blau oder Indigo?*, in: *Restauro* 2/1989, S. 125–128; H. Kühn: *Untersuchungsbericht vom 20. Juni 1988* (München)

¹² J. J. Hofenk-De Graaff: A simple method for the identification of Indigo, in: *Studies in Conservation*, 19, 1974, S. 54–55; H. Schweppe: Nachweis natürlicher organischer Künstlerpigmente, in: *Mikrochimica Acta* 1977, II, S. 589–596;

H. Schweppe: Identification of dyes on historic textile materials, BASF Aktienges. Ludwigshafen

¹³ W. G. Th. Roelofs: An aid for the analysis of binding materials and natural dyestuffs from works of art, ICOM Committee for Conservation, Madrid 1972

¹⁴ Für die Bereitstellung des Probenmaterials möchten wir an dieser Stelle besonders Peter Mactaggart, Restaurator in Welwyn, Herts. (Großbritannien), danken.

¹⁵ V. Rypáček: *Biologie holzerstörender Pilze*, Jena 1966, S. 28; Antorenkollektiv: *Leitfaden für den Holzschutz-Fachmann, KdT-Lehrmaterial* 1987, S. 36; A. D. M. Rayner, L. Boddy: *Fungal decomposition of wood*, Chichester 1988, S. 13; H. Dörfelt (Hrsg.): *BI-Lexikon Mykologie – Pilzkunde*, Leipzig 1988, S. 89

¹⁶ D. Grosser: *Pflanzliche und tierische Bau- und Werkholzschildlinge*, Leinfelden-Echterdingen 1985, S. 42

¹⁷ J. E. Lange, M. Lange: *600 Pilze in Farben*, München/Basel/Wien 1964, S. 42

¹⁸ Siehe Anm. 13

¹⁹ J. J. Meier: *Bestimmung holzverfärbender Pilze*, Moskau/Leningrad 1953

²⁰ J. R. Dixon: *Chlorosplenium* and its segregates. I. Introduction and the genus *Chlorosplenium*, in: *Mycotaxon* I, 1974, 2, S. 65–104; II. The genera *Chlorociboria* and *Chlorencoelia*, in: *Mycotaxon* I, 1975, 3, S. 193–237

²¹ J. W. Döbereiner: Fragmente zur Phytochemie, in: *Schweiggers Journal für Chemie und Physik*, 9, 1813, S. 160–168

²² M. A. Rommier: *Compt. rend.*, 66, 1868, S. 108 ff.

²³ C. Liebermann: Ueber Xylindein, in: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 7, 1874, S. 1102–1103

²⁴ F. Kögl, G. v. Tauffenbach: Untersuchungen über Pilzfarbstoffe, IV. Über das Xylindein, den Farbstoff des grünfaulen Holzes (I), in: *Liebigs Ann. Chem.* 445, 1925, S. 170–180

²⁵ F. Kögl, H. Erxleben: Untersuchungen über Pilzfarbstoffe, X. Über das Xylindein, den Farbstoff des grünfaulen Hol-

zes (II), in: *Liebigs Ann. Chem.* 484, 1930, S. 65–73

²⁶ a: G. M. Blackburn, A. H. Neilson, Lord Todd: The structure of Xylindein, in: *Proc. Chem. Soc.* 10, 1962, S. 327–328

b: G. M. Blackburn, D. E. U. Ekong, A. H. Neilson, Lord Todd: Xylindein, in: *Chimia* 19, 1965, S. 208–212

²⁷ Für die holzanatomischen Bestimmungen und den Nachweis von *Chlorosplenium* sei insbesondere Herrn R. Wendler, Staatliche Museen zu Berlin, aber auch Herrn Dr. C. Schirarend, Museum für Naturkunde der Humboldt-Universität zu Berlin, und Dr. W. Unger, Forschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Eberswalde, gedankt, wobei letztere den Fortgang der Arbeiten auch durch die Beschaffung von Spezialliteratur gefördert haben.

²⁸ Ausführliche Beschreibungen finden sich in: J. G. Rabe, M. Bischof, Ch.-H. Fischer: *Natürliche und synthetische Farbstoffe in Teppichen und Flachgeweben*, in: *Restauro* 3/1990, S. 189–195; Ch.-H. Fischer, M. Bischof, J. G. Rabe: Identification of natural and early synthetic textile dyes with HPLC and UV/VIS-spectroscopy by diode array detection, in: *Journal of Liquid Chrom.*, 13, 1990, S. 319–331

²⁹ HPLC-Bedingungen: Säule: Merck RT 8 (12 cm × 4 mm), Eluens: A: Acetonitril, B: Phosphorsäure pH 2,8, Gradient von 50% A bis 85% A in 7 min, Fluß: 1,5 ml/min

³⁰ Siehe Anm. 26b

³¹ M. J. Berkeley: *Outlines of British Fungology*, London 1860, S. 422

³² Anonymus: Tunbridge Wells (Royal): *Encyclopaedia Britannica*, 22, 1964, S. 548

³³ Eine andere Methode zur künstlichen Erzeugung dieser blaugrünen Färbung hat H. W. Pape auf der Berliner AdR-Tagung Ende Oktober 1990 vorgestellt. Sie besteht darin, daß saftfrisches Holz mit schwefelsaurer Indigolösung behandelt wird. Diese Ergebnisse werden in einem Sonderheft der AdR-Tagung erscheinen.