

Malerei mit sympathetischen Farben im späten 19. Jahrhundert

Studie zu einer ungewöhnlichen künstlerischen Technik

Eva Krug von Nidda

Thema einer praktischen Studie an der Hochschule für Bildende Künste Dresden war die Malerei mit sympathetischen Farben nach Friedrich Dietrich. Zwei Farben auf der Basis von Cobalt(II)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid sowie eine Farbmischung aus Cobalt(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid wurden hergestellt und ihre Verwendungseigenschaften untersucht. Es folgte die Erprobung des Verfahrens beim Kolorieren einer Landschaftslithografie.

Painting with sympathetic colours in the late 19th century. A study on an unusual artistic technique

The subject of a practical study at the Dresden Academy of Fine Arts was painting with sympathetic colours invented by Friedrich Dietrich. Two colours based on cobalt(II)-chloride and copper(II)-chloride as well as a mixture of cobalt(II)-chloride and iron(III)-chloride were produced and their application characteristics were investigated. The process was then tested by colouring a landscape lithograph.

Einführung

„Diese so colorirten [sic!] Bilder haben das Ansehen jeder uncolorirten [sic!] Lithographie, bringt man dieselben jedoch in die Nähe eines Ofens, so treten die Farben nach und nach hervor, und es tritt so zu sagen ein reges Leben auf dem ganzen Bilde ein, gleichsam, als ob sich die Natur vor unseren Augen entfalte. [...] der Winter fängt an zu verschwinden, der Frühling erwacht, man sieht die Bäume und Wiesen sich nach und nach entfalten, das Laub und Gras entwickelt sich sichtbar vor unsren Augen, und prangt das Ganze zuletzt in der herrlichsten Sommerlandschaft; [...] [v]on der Wärme] entfernt treten die entgegengesetzten Erscheinungen ein; es wird nach und nach Herbst, bis zuletzt der harte Mann, der Winter, die vorher so schön prangende Landschaft mit seinem eisigen Armen umstrickt.“¹

Dieses Zitat findet sich im Kapitel „Malerei mit sympathetischen Farben“ im Buch „Anweisungen zur Oel-Malerei, zur Fresco- und zur Miniatur-Malerei“ von Friedrich Dietrich aus dem Jahr 1871. Es beschreibt die durch Erwärmung ausgelöste Farbveränderung einer Lithografie. Wie war dies möglich? Sympathetische Farben (auch: Geheimtinten, Zaubertinten, chemische Tinten usw.) sind Tinten, die zunächst unsichtbar sind und erst durch physikalische oder chemische Einflüsse in Erscheinung treten. Obwohl sympathetische Farben in der kunsttechnologischen Literatur, wie beispielsweise in der „Oekonomischen Encyklopädie“ von Johann Georg Krünitz², einen festen Stellenwert haben, ist es schwierig, in Kunstsammlungen dieser Technik zugeschriebene Werke zu finden. Im Rahmen eines Projektes an der Hochschule für Bildende Künste Dresden fand 2019 eine praktische Studie zur maltechnischen Quellenschrift von Friedrich Dietrich statt, um die Umsetzbarkeit seiner Anweisungen und die Wirkung der Malerei zu er-

mitteln.³ Innerhalb dieser Materialstudie wurden Angaben zur Herstellung der Farben untersucht und interpretiert. Anschließend wurde eine Landschaftslithografie koloriert. Die Ergebnisse der Studie werden im Folgenden vorgestellt.

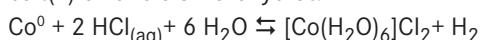
Anweisungen zur Farbenherstellung nach Friedrich Dietrich

Friedrich Dietrich beschreibt die Herstellung blauer, grüner und gelber Farbe auf der Basis von Cobalt(II)-chlorid, einer Mischung aus Cobalt(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid sowie Kupfer(II)-chlorid. Es handelt sich dabei um Salze, die in ihrer kristallwasserhaltigen und kristallwasserfreien Form eine unterschiedliche Farbigkeit aufweisen. Während die kristallwasserhaltigen Komplexe dem menschlichen Auge aufgrund ihrer hellen und transparenten Färbung unsichtbar erscheinen, weisen die kristallwasserfreien Formen der Salze eine intensive Farbigkeit auf. Folglich ließe sich der von Friedrich Dietrich beschriebene Farbumschlag in der Malerei auf eine durch Temperaturerhöhung induzierte Abspaltung von Kristallwasser zurückführen. Die dabei stattfindenden Vorgänge werden nachfolgend anhand der Anweisungen zur Farbenherstellung von Friedrich Dietrich differenziert betrachtet. Es handelt sich dabei um eine Interpretation der Quellenschrift.

Blaue Farbe: Cobalt(II)-chlorid

„Um nun das Wasser, die Luft, überhaupt alle diejenigen Gegenstände, welchen man eine blaue Farbe zu geben beabsichtigt, anzulegen, bedient man sich der salzsäuren oder salpetersauren Kobalt-Auflösung, welche man je nach den verschiedenen Nüancen [sic!], ob dunkler oder heller, mit mehr oder weniger Wasser verdünnt; diese Verdünnung wendet man auch bei

Fernsichten und namentlich zur Schattierung der Wolken an.“⁴ Cobalt gehört gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe mit einem Standardpotenzial von $E^\circ = -0,28$ V zu den unedlen Metallen. Elementares Cobalt löst sich in einer exothermen Reaktion in Salz- oder Salpetersäure unter Bildung von Wasserstoffgas auf. Im Fall von Salzsäure entsteht das Salz Cobalt(II)-chlorid als Hexahydrat:



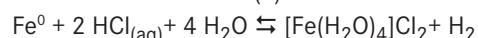
Der Feststoff Cobalt(II)-chlorid liegt als Hexaquokomplex vor. Bei Temperaturen < 35 °C weist das Hexahydrat eine blass-rosa Färbung auf. Bei Erwärmung > 35 °C kommt es durch die Abspaltung von Kristallwassermolekülen zu einem reversiblen Farbumschlag ins Blaue. Es handelt sich um eine endotherme Reaktion. An feuchter Luft nimmt das blaue wasserfreie Cobalt(II)-chlorid erneut Wassermoleküle auf und wird wieder rosa:



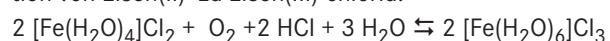
Grüne Farbe: Cobalt(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid

„Die grün zu haltenden, als Bäume, Wiesen, Berge etc. werden mit derselben Kobalt-Auflösung, welche jedoch vorher einige Zeit mit reinen Eisenpfeilspänen, oder noch besser mit feinem Eisenpulver in Berührung gestanden haben muß, angelegt; [...].“⁵

Eisen hat bezogen auf die Umwandlung zu Fe^{2+} ein Standardpotenzial von $E^\circ = -0,41$ V und gehört ebenfalls zu der Gruppe der unedlen Metalle. Sein Säureverhalten ist äquivalent zu dem von Cobalt. Es löst sich bei einem Überschuss an Salzsäure unter Bildung von Wasserstoffgas und Wärme auf. Es entsteht das Salz Eisen(II)-chlorid:

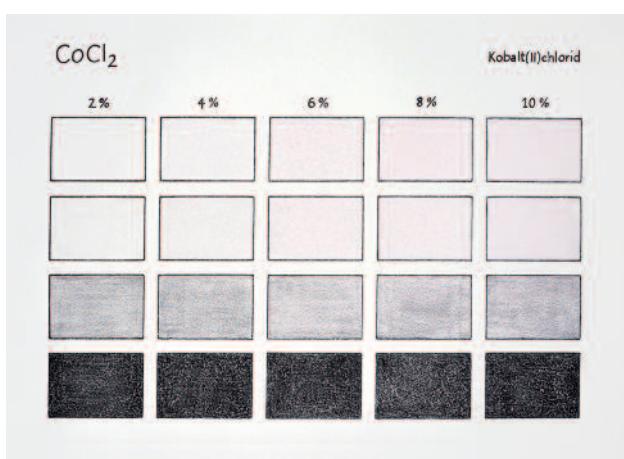


Die Anwesenheit von Sauerstoff aus der Luft führt zur Oxidation von Eisen(II)- zu Eisen(III)-chlorid:



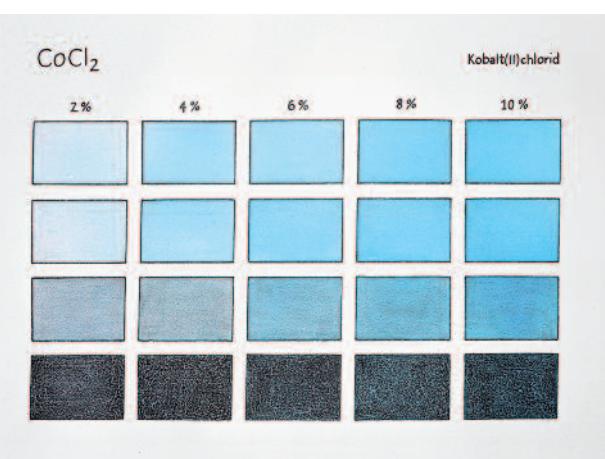
1

Materialstudie: Kristallwasserhaltiges Cobalt(II)-chlorid



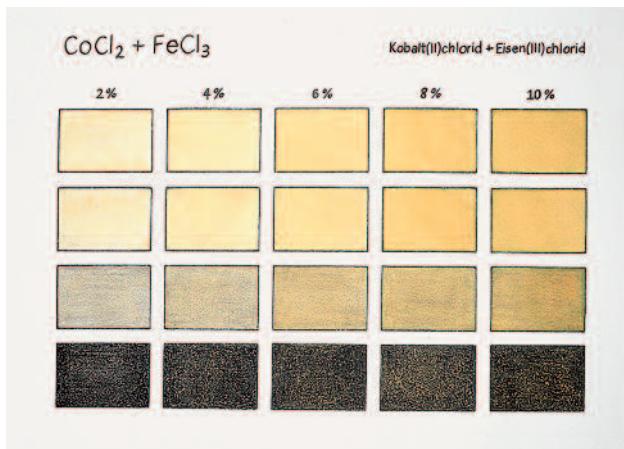
2

Materialstudie: Kristallwasserfreies Cobalt(II)-chlorid



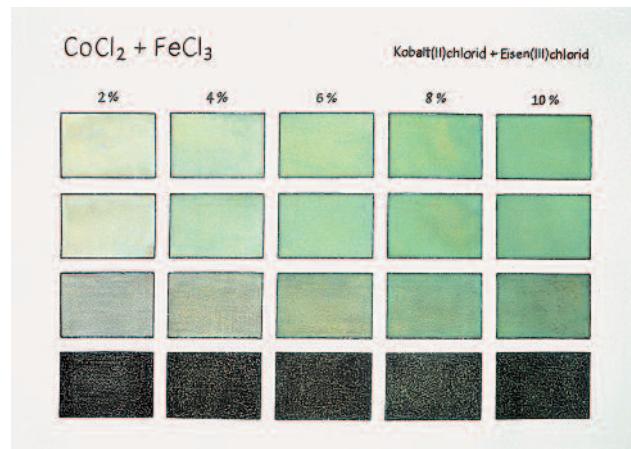
3

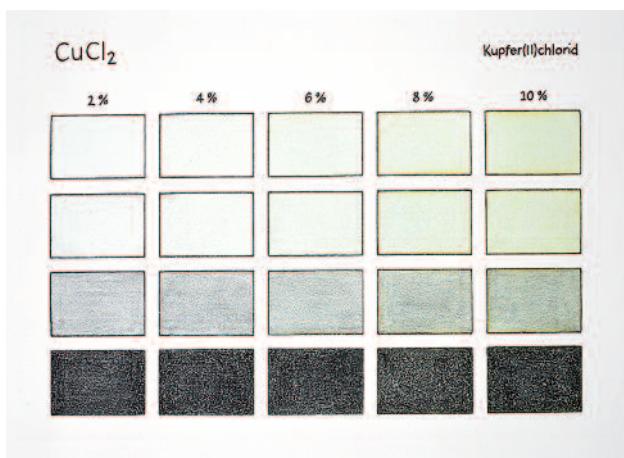
Materialstudie: Kristallwasserhaltiges Cobalt(II)-chlorid + Eisen(III)-chlorid (1:1)



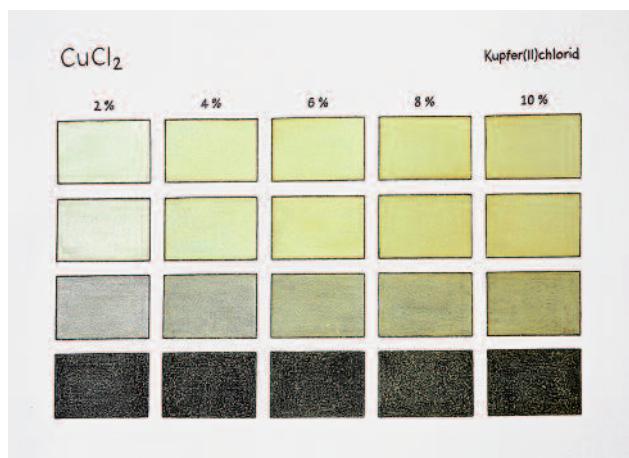
4

Materialstudie: Kristallwasserfreies Cobalt(II)-chlorid + Eisen(III)-chlorid (1:1)





5
Materialstudie: Kristallwasserhaltiges
Kupfer(II)-chlorid



6
Materialstudie: Kristallwasserfreies
Kupfer(II)-chlorid

Auch Eisen(III)-chlorid liegt als Feststoff als Hexahydrat vor und weist eine gelbe Färbung auf. Im Unterschied zu Cobalt(II)-chlorid ist es durch Temperaturerhöhung nicht in wasserfreies Eisen(III)-chlorid umzuwandeln.

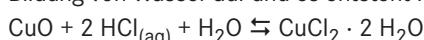
In der Mischung von gelbem Eisen(III)-chlorid und hellrosafarbenem Cobalt(II)-chlorid überwiegt zunächst die gelbe Färbung des Eisen(III)-chlorids. Bei einer Temperaturerhöhung $> 35^{\circ}\text{C}$ kommt es zu einem blauen Farbumschlag des rosafarbenen Cobalt(II)-chlorids. Die Erwärmung führt so, durch die Mischung aus Gelb und Blau, zu einem reversiblen Farbumschlag ins Grüne.

Gelbe Farbe: Kupfer(II)-chlorid

„[...] so wie endlich die gelb anzulegenden Gegenstände mit einer verdünnten salzauren Kupferauflösung angelegt werden.“⁶

Kupfer besitzt bezogen auf die Umwandlung zu Cu^{2+} ein Standardpotenzial von $E^{\circ} = +0,35 \text{ V}$. Im Gegensatz zu Cobalt und Eisen handelt es sich um ein edles Metall. Folglich lässt es sich nicht in Salzsäure lösen.

Geht man allerdings davon aus, dass anstelle von metallischem Kupfer, Kupfer(II)-salze verwendet wurden, ist eine Reaktion mit Salzsäure möglich. Kupfer(II)-oxid, beispielsweise, löst sich unter Bildung von Wasser auf und es entsteht Kupfer(II)-chlorid:



Als Feststoff liegt Kupfer(II)-chlorid als Dihydrat vor und zeigt eine hellblaue Färbung. Durch eine Temperaturerhöhung kommt es zur Abgabe von Wassermolekülen aus der Kristallstruktur und zu einer reversiblen Farbveränderung von Hellblau zu Gelb: $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Materialstudie

Innerhalb einer Materialstudie wurden die drei beschriebenen sympathetischen Tinten – blau, grün und gelb – hergestellt

und als 2, 4, 6, 8 und 10%ige Lösungen auf lithografisch vorbereitete Testfelder in verschiedenen Graustufen aufgestrichen. Für die Herstellung der Tinten wurden die Salze Cobalt(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid aus dem Labor der HfBK Dresden verwendet. Die Salze wurden mit entsprechenden Schutzmaßnahmen eingewogen und in entionisiertem Wasser gelöst.

Für die Dauer der Durchführung der Materialstudie wurden die Lithografien mit säurefreiem Nassklebeband auf Keilrahmen aufgespannt, um ein Verwerfen der Drucke im Zuge der wässrig ausgeführten Aufstriche zu verhindern. Eine rückseitige Wärmezufuhr über eine Heizplatte ermöglichte eine optische Beurteilung der Farben während der Ausführung. Die Beschriftung der Materialstudie erfolgte mit verdünnter schwarzer Tusche und einer Rohrfeder aus Bambus.

Anhand der Ergebnisse der Materialstudie wurden geeignete Konzentrationen zur Kolorierung der Landschaftslithografie ausgewählt.

Blaue Farbe: Cobalt(II)-chlorid

Cobalt(II)-chlorid zeigte im kristallwasserhaltigen Zustand auf dem Papier eine transparente bis blassrosa Farbe (Abb. 1), bei Erwärmung kam es zu einem intensiven, hellblauen Farbumschlag (Abb. 2). Im kalten Zustand erschienen die Tinten in den Testfeldern ohne und mit heller Unterlegung bis zu einer Konzentration von 6 % nahezu unsichtbar. Ab einer Konzentration von 8 % verstärkte sich die blassrosafarbene Wirkung. In den Testfeldern mit einer Unterlegung in mittlerem und dunklem Grauton zeigte sich keine Färbung. Der bei Erwärmung hervortretende intensive Blauton war in allen Testfeldern ohne sowie mit heller und mittlerer grauer Unterlegung deutlich erkennbar. In den dunkel unterlegten Testfeldern trat der Farbton erst ab einer Konzentration von 6 % sichtbar in Erscheinung. Eine möglichst transparente Wirkung im kalten und eine intensive Färbung im erwärmten Zustand konnte durch Konzentrationen von 2, 4, und 6 % erzielt werden.

Grüne Farbe: Cobalt(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid

Die sympathetische Farbe aus Cobalt(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid im Verhältnis 1:1 zeigte sich bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit nicht transparent. Im kalten Zustand wies sie aufgrund des enthaltenen Eisen(III)-chlorids eine stark gelborange Färbung auf, die sich bei Erwärmung nicht veränderte (Abb. 3). Der Umschlag des im kalten Zustand rosafarbenen und im warmen Zustand blauen Cobalt(II)-chlorids führte bei Temperaturerhöhung zu einem Farbwechsel ins Gelbgrüne (Abb. 4). Sowohl die gelborange als auch die gelbgrüne Färbung waren in allen Testfeldern entsprechend ihrer Konzentrationen deutlich sichtbar. Die Tinte wurde aufgrund ihrer signifikant gelborangen Färbung im kristallwasserhaltigen Zustand von der Verwendung zur Kolorierung der Landschaftslithografie ausgeschlossen.

Gelbe Farbe: Kupfer(II)-chlorid

Kupfer(II)-chlorid erschien im kristallwasserhaltigen Zustand bei Konzentrationen von 2-4 % schwach hellblau und wies bei Konzentrationen von 6-10 % einen leicht gelben Farbstich auf

(Abb. 5). Auffällig war eine gelbe, zunehmende Randbildung ab einer Konzentration von 6 %. Im kristallwasserfreien Zustand zeigte sich eine gelbe Farbe mit hoher Intensität (Abb. 6). Die Erkennbarkeit in den Testfeldern ohne und mit einer hell-, mittel- und dunkelgrauen Unterlegung entsprach im kalten sowie im erwärmeden Zustand der von Cobalt(II)-chlorid. Ein ausgeglichenes Verhältnis von Transparenz und Farbintensität erzielten 2-4%ige Chloridlösungen.

Kolorierung einer Landschaftslithografie

Als Vorlage für eine Landschaftslithografie wurde das Aquarell „Altmünchener Bach“ von Johann Georg von Dillis (um 1790/1800) ausgewählt. Es handelt sich um eine Naturstudie mit sparsam eingesetzten Aquarellfarben in Kombination mit Bleistift, Feder in Grau-Schwarz und Braun und schwarzer Kreide.⁷ Im Rahmen des Projektes erfolgten eine grafische Umsetzung als Lithografie und eine wässrige Kolorierung mit sympathetischen Farben. Die Ergebnisse der Materialstudie führ-



7
Kristallwasserhaltige Malerei nach
J. G. von Dillis



8
Kristallwasserfreie Malerei nach
J. G. von Dillis

ten zur Anwendung blauer und gelber Tinten auf Basis von Cobalt(II)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid. Anstelle der grünen Farbe aus Cobalt(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid wurde sich für die Verwendung einer Mischung aus Cobalt(II)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid im Verhältnis 1:1 entschieden. Äquivalent zur Materialstudie wurde die Kolorierung der Kopie im aufgespannten Zustand auf einer Heizplatte ausgeführt, um eine optisch nachvollziehbare Durchführung zu ermöglichen. Die Anlage erfolgte ausgehend von den hellen zu den dunklen Farbtönen mit ansteigender Konzentration. Zwischen den jeweiligen Farbaufträgen trockneten die Tinten.

Entgegen den zuvor erzielten Resultaten konnte keine vollständig transparente Wirkung der sympathetischen Farben im kristallwasserhaltigen Zustand erreicht werden (Abb. 7). Die mit Kupfer(II)-chlorid kolorierten Partien zeigten im kalten Zustand eine gelbe Färbung mit stark ausgebildeten Schwemmrändern. Entsprechend blieben gelb und grün angelegte Bereiche der Malerei dauerhaft sichtbar. Die konträren Ergebnisse könnten durch den mehrmaligen Farbauftrag in der Malerei im Vergleich zu der Materialstudie erklärbar sein. Dadurch könnte es zu einem Lösen der bereits im Papier gebundenen Salze und einem Aufkonzentrieren am Rand der Farbflächen während der Trocknung gekommen sein. Blaue, cobalt(II)-chloridhaltige Farbpartien erschienen im kristallwasserhaltigen Zustand nahezu unsichtbar. In Abhängigkeit zur Luftfeuchte waren die Ränder zum Teil bereits in ihrer kristallwasserfreien Färbung wahrnehmbar. Durch Erwärmung wurde ein reversibler Farbumschlag hervorgerufen (Abb. 8). Die erzielten Farbtöne wiesen eine moderne, synthetisch wirkende Farbigkeit auf. Während im Vordergrund die Schwemmränder durch die kontrastreicher ausgeführte Lithografie optisch geringer auffielen, dominierten im Hintergrund die entstandenen Formen gegenüber dem durch die Luftperspektive schwächer angelegten Druck. Die Stärke der Schwemmränder stieg mit der Konzentration, der Auftragsmenge und der Anzahl an Übermalungen an. Eine Korrektur des Farbauftrages war bedingt durch Befeuchten der Fläche und Abtupfen der wässrigen Lösung möglich.

Fazit

Das von Friedrich Dietrich beschriebene Erwachen des Frühlings aus einer schwarz-weißen Winterlandschaft durch die Kolorierung einer Lithografie mit sympathetischen Farben war im Rahmen des Projektes nur eingeschränkt möglich. Während im Papier enthaltenes Cobalt(II)-chlorid im kalten Zustand optisch vermeintlich unsichtbar schien, zeigte Eisen(III)-chlorid eine stark gelborange Farbe. Auch Kupfer(II)-chlorid wies ab einer erhöhten Konzentration eine gelbe Färbung auf. Optimale Konzentrationen, bei der die Farben im kristallwasserhaltigen Zustand möglichst transparent erschienen und bei Erwärmung eine hohe Farbintensität erreichten, wurden je nach sympathetischer Tinte bei zwischen 2 und 6 % erzielt. Je höher die Konzentrationen, desto stärker erschien die Sichtbarkeit der sympathetischen Farben im kalten Zustand und desto intensiver wirkten die Farbtöne bei Erwärmung. Im kristallwasserfreien Zustand stimmten die Beschreibungen Friedrich Dietrichs mit der Praxis überein. Die Abspaltung eingelagerter Kristallwassermoleküle durch Temperaturerhöhung führte zu einem reversiblen Farbumschlag ins Blaue, Grüne und Gelbe.

Die Studie stellt einen ersten Ansatzpunkt für die Umsetzung und Wirkung der Malerei mit sympathetischen Farben nach Friedrich Dietrich dar. Unerforscht bleiben das Alterungsverhalten und mögliche, einhergehende Veränderungen im optischen Erscheinungsbild. Die erfolgte Visualisierung der Farben kann für die Erfassung originaler Kunstwerke und ihre werktechnische Untersuchung als Hilfestellung dienen. Gegebenenfalls sind Rückschlüsse auf die Verbreitung dieser ungewöhnlichen künstlerischen Technik möglich.

Eva Krug von Nidda
Katharinenstraße 5
01099 Dresden
eva-krug@gmx.de

Anmerkungen

- 1 DIETRICH 1871, S. 146-148
- 2 KRÜNITZ 1773-1858
- 3 Für den Hinweis auf das Thema und die Betreuung der Arbeit danke ich Prof. Ivo Mohrmann und Dipl.-Rest. Monika Kammer.
- 4 DIETRICH 1871, S. 147
- 5 Ebd.
- 6 Ebd.
- 7 Vgl. HEILMANN 1991, S. 86

Literatur

- DIETRICH 1871: Friedrich Dietrich, Anweisungen zur Oel-Malerei, zur Fresco- und Miniatur-Malerei, Hannover 2002 (Reprint nach dem Original der 6. Aufl. von 1871)
- HEILMANN 1991: Christoph Heilmann (Hrsg.), Johann Georg von Dillis. Landschaft und Menschenbild, München 1991
- KRÜNITZ 1773-1858: Johann Georg Krünitz, Oekonomische Encyklopädie, oder allgemeines System der Staats- Stadt- Haus- u. Landwirthschaft, in alphabetischer Ordnung, Trier 1773-1858, <http://www.kruenitz1.uni-trier.de/> (10.04.2019)

Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen: Autorin