

Biliński, Roman

Badania spoiw malowideł olejnych oraz mikroanalityczne metody ich identyfikacji

Ochrona Zabytków 22/1 (84), 19-34

1969

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

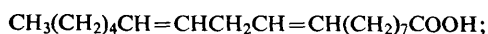
Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

BADANIA SPOIW MALOWIDEŁ OLEJNYCH ORAZ MIKROANALITYCZNE METODY ICH IDENTYFIKACJI

Wśród licznych wniosków opartych na wynikach badań oraz wielu też zbudowanych na rozważaniach teoretycznych dotyczących powstawania błon olejowych (4, 5, 10, 26)*, jedną z pierwszych a zarazem wysoce przekonującą okazała się teoria Englera (13). Słuszność jej uzasadniono wielokrotnie, zarówno praktycznie, jak — częściowo — doświadczalnie (7, 8, 27). Jej doskonałe założenia i wywody przetrwały z górą siedemdziesiąt lat i do dnia dzisiejszego są podstawą rozwijającej się wielkiej gałęzi nauki i wiedzy o powstawaniu błon olejowych i wszelkich spoiw olejnych, również malarskich, w których głównymi i jedynymi użytymi na nie surowcami są „schnące” oleje roślinne. Na długo przed badaniami zagadnień powstawania błon olejowych — różnego rodzaju spoiw oraz impregnatów olejowych — stwierdzono, że oleje roślinne są estrami odpowiednich kwasów organicznych czyli glicerydami. W skład ich wchodzi alkohol trójwodorotlenowy — gliceryna i średnie lub wyższe kwasy tłuszczowe z jednym, dwoma, względnie trzema wiązaniami podwójnymi. Liczne kwasy, z których składają się zawarte w olejach roślinnych glicerydy, to głównie — w różnym wzajemnym stosunku procentowym — kwas linolenowy, linolowy, oleinowy, stearynowy i palmitynowy. Wymienione kwasy połączone w naturalnej syntezie z gliceryną tworzą zasadnicze składniki większości olejów „schnących”. Np. w oleju lnianym występują niżej wyszczególnione kwasy, które w odpowiednim procentowym składzie z gliceryną tworzą następujące glicerydy: trójlinoleinian glicerylu czyli trójlinoleinę, która jest estrem gliceryny i kwasu linolenowego zawartego w ilości 42,5—45,2%, posiadającego wzór

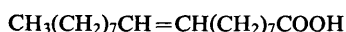


trójlinolinian glicerylu, tj. trójlinoleinę — ester gliceryny i kwasu linolenowego (27—30%) o wzorze

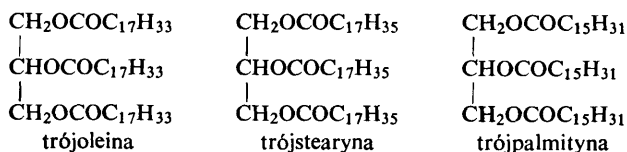


* Cyfry podane w nawiasach odnoszą się do pozycji bibliograficznych zestawionych na końcu artykułu.

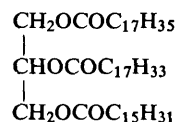
oraz trzeci z nich trójoleinian glicerylu, noszący nazwę trójoleiny, ester gliceryny i kwasu oleinowego związanego w ilości od 10 do 13,1%, którego wzór chemiczny ma postać



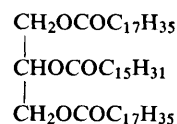
Dla przykładu celowe będzie podanie wzorów glicerydów prostszych, powstałych wskutek reakcji syntezy naturalnej między gliceryną i kwasami oleinowym lub palmitynowym czy też stearynowym.



W skład olejów i powstałych z nich błon wchodzi też liczne glicerydy mieszane o różnych wariantach usytuowania w łańcuchu rodniczków acylowych, np. oleinostearynopalmitynian glicerylu



lub mniej skomplikowany dwuoleinopalmitynian glicerylu



oraz wiele dziesiątków glicerydów tego typu, jak i innych mniej lub bardziej złożonych związków chemicznych, stanowiących różne ich komponenty (26).

Ciekłe oleje roślinne zawierające składniki o podwójnych wiązaniach złożone są nie tylko z cząsteczek czyli łańcuchów glicerydów prostych (symetrycznych) i mieszanych (18). Jak w licznych przypadkach stwierdzono, zawierają one wiele innych składników skłonnych do różnych rodzajów i rzędów polireakcji (22, 26),

w wyniku których powstają błony spoiw olejnych, zwane ogólnie oksynami (33). Dla poszczególnych błon utworzonych z odpowiednich rodzajów olejów wprowadzono odrębne nazwy. I tak np. oksyny powstałe wskutek zestalenia warstw oleju lnianego noszą nazwę linoksynów.

W zwykłych warunkach atmosferycznych, panujących w przestrzeni zamkniętej, warstwy surowych olejów niepreparowanych zestalają się przez stosunkowo długie okresy czasu (6). Dają one błony twardsze i po dłuższym czasie trudniej rozpuszczalne aniżeli błony z nałożonych na podłoże warstw olejów preparowanych, tj. przygotowywanych na spoiwa malarskie. Oleje surowe mają nadto jeszcze wiele innych niekorzystnych cech, dlatego też nie znajdują zastosowania w malarstwie artystycznym. Oleje roślinne „zagęszcza się” doprowadzając ich masę do stanu, w którym zostają zapoczątkowane polireakcje przyczyniające się do sukcesywnego przejścia w ciągu kilku dni półciekłych warstw oleju naniesionych na podłoże w twarde, elastyczne błony. Reakcje te prowadzące do powstawania błon, tj. substancji wielkocząsteczkowych w stanie stałym, inicjowane są przy pomocy różnych postaci energii. Inicjowanie agregacji olejów jako substancji niżej cząsteczkowych w substancje makrocząsteczkowe można prowadzić termicznie — przy pomocy nasłoneczniania, tj. oddziaływania promieniowania ultrafioletowego, katalitycznie oraz przy udziale różnych innych czynników fizycznych i chemicznych.

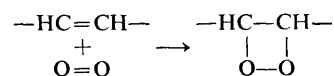
Zestalenie się spoiw olejnych i — ogólnie biorąc — wszystkich błon powstających ze „schnących” olejów roślinnych zachodzi w wyniku przebiegu szeregu równoczesnych, bezpośrednich i wtórnych procesów fizykochemicznych. Są nimi polimeryzacja oksydacyjna czyli samoutlenialna, posiadająca typowe cechy poliaddycji (teoria Englera), polikondensacja, polimeryzacja oraz kopolimeryzacja. Z punktu widzenia chemii fizycznej tym zasadniczym procesom wzrostu makrocząsteczek towarzyszą procesy uboczne jak ich łączenie się przez różnego typu sprzęganie, mostkowanie, nadto zjawiska rozkrzewiania ze znaczną rozbudową łańcuchów bocznych i liczne inne przemiany strukturalne oraz skomplikowane reakcje chemiczne różnych rodzajów i rzędów.

Zjawiska związane z powstawaniem, składem i budową oraz destrukcją błon olejnych od z górą stu lat żywo zajmują naukę i technikę. Zagadnienia te są tym bardziej aktualne im intensywniej rozwija się fizyka i chemia i im bardziej nawarstwiają się — obecnie wyraźniej dostrzegane — problemy, dylematy i potrzeby. Tworząca się pod wpływem czynników atmosferycznych — głównie tlenu z powietrza, promieniowania słonecznego oraz wilgotności — błona z oleju, będąca spoiwem malowidła lub impregnatem, podlega różnym przemianom

fizycznym i chemicznym. Dokonują się one samorzutnie nie tylko wewnątrz jej masy ale też i na powierzchni. Cząsteczki, z których zbudowana jest błona spoiwa podlegają ciągłym przemianom zachodzącym przez okres wielu lat. Wielokrotne i ciągłe przeobrażenia, odbywające się w drodze licznych reakcji chemicznych, wpływają na zmianę struktury, a tym samym na własności i trwałość spoiw olejnych. Samorzutne reakcje powstawania spoiw olejnych zachodzą głównie pod wpływem molekularnego tlenu atmosferycznego. Według teorii Englera (13), oddziaływający na świeżo nałożone warstwy oleju tlen atmosferyczny tworzy bardzo reaktywne związki organiczne, będące nadtlenkami. Substancje te mimo, iż są nietrwałe, wykazują znaczną skłonność do przemiany w stabilne połączenia tlenkowe z łańcuchami glicerydów i innymi nienasyconymi związkami, stanowiącymi składniki olejów roślinnych. Czynnikiem inicjującym szybkość zestalenia się spoiw olejnych lub jej hamowanie, a więc aktywowanie albo inhibitowanie procesów powstawania błon, są również inne środki czynne. Do nich należą np. podłoże, pigmenty pochodzenia nieorganicznego i niektóre organiczne, jak również same produkty powstające w wyniku rozkładu niektórych związków chemicznych, stanowiących pierwotny skład świeżego oleju roślinnego.

Nielatwo jest stwierdzić konkretne przyczyny i warunki tej naturalnej autosyntezy błon olejnych, określanych w technice malarskiej nazwą spoiw olejnych. Tu należy zaznaczyć, że liczne badania naukowe i techniczne prace doświadczalne odnosiły się dotychczas przede wszystkim do spoiw olejnych będących różnymi lakierami i powłokami olejowymi, produkowanymi dla celów przemysłowych.

Duże zasługi w badaniu spoiw olejnych położyli Wolf i Dorn (44), P. Slánský (34, 35) oraz wielu innych. Badania te jednak miały charakter pionierski. Brak kadr naukowych i środków chemicznych potrzebnych do prac badawczych i pomocniczych — analitycznych, oraz niedostateczność na ogół rozwinięte fizykochemiczne możliwości instrumentalne, nie pozwalały na należyte zbadanie wielu zjawisk i procesów. Już w 1897 r. prawdziwe podstawy nauki o błonach olejnych stworzył i usystematyzował wspomniany już Engler, który wyszedł z założenia, że „schnięcie” olejów jako pierwsza faza tworzenia się spoiw olejnych ma wiele cech charakterystycznych dla reakcji towarzyszących jęczeniu aldehydowemu. Założenia te opierały się na dowodzeniu, iż atmosferyczny tlen molekularny łączy się w miejscach podwójnych wiązań kwasów tłuszczowych zawartych w glicerydach. Tworzenie się w ten sposób nadtlenków zostało ujęte w strukturalną postać równania



Reakcja ta w odniesieniu do olejów roślinnych jest typową poliaddycją, tj. polireakcją przebiegającą na zasadzie samoutlenialności kwasów tłuszczowych.

Carothers (10) i Bradley (7—9) stwierdzili, że tworzenie się błon olejowych jest wynikiem procesów powstawania substancji wielkocząsteczkowych. Odrzucili oni tym samym wywody i twierdzenia niektórych swych poprzedników posługujących się raczej dedukcjami niż dowodami popartymi doświadczeniami (34).

Badania, jakie przeprowadził Bowles (6) są specjalnej wagi osiągnięciem w zakresie prac odnoszących się do składu chemicznego spoiw olejnych. Wśród szeregu wniosków doszedł on m.in. do stwierdzenia, że pomimo pozornie zupełnego zestalania się i twardnienia błon olejowych zachodzą w nich przez setki lat procesy „schnięcia”. Dalsze badania doprowadziły do ustalenia, że nawet w bardzo starych spoiwach olejnych można stwierdzić obecność gliceryny związanej. Prace te dały impuls do licznych studiów teoretycznych i badań.

Zupełnie nowy pogląd na powstawanie błon olejowych przedstawili Morrell i Davis (22), uważając, że proces „schnięcia” oleju z przechodzeniem w błonę jest zgodny z mechanizmem polireakcji jakiegoś podlegają związki winylowe. Różnica polega jednak na tym, że w pierwszym przypadku powstają mostki tlenowe — O — O —, w drugim natomiast — między poszczególnymi cząsteczkami tworzą się wiązania węglowe.

Przeprowadzone w ostatnich latach badania Wekua i Klauscha (42, 43) oraz liczne prace doświadczałne, wykonane dla celów przemysłowych (22—25) dowiodły, że supozycję Morrella i Davisa były słuszne. Prace ich dotyczyły przede wszystkim kopolimeryzacji aldehydów z glicerydami zawartymi w olejach lnianym i tungowym. Swift i współpracownicy (38) zbadali, że jednym z produktów rozkładu błon olejowych jest akroleina.

Przedstawione rezultaty badań dały autorowi artykułu podstawy do przypuszczeń, że procesy, w których z łatwością wstępują w celowo inicjowaną polimeryzację glicerydy (oleje) z aldehydami w naturalnych warunkach atmosferycznych są bliskie autosyntezie oksynów. Potwierdzeniem tych sądów były prace badawcze, dotyczące procesu zestalania się błon z oleju lnianego, w których zastosowano typowe aktywatory polimeryzacji oraz charakterystyczny dla autosyntezy oksynów system technologiczny. Przedmiotem badań były również reakcje między olejem lnianym i akroleiną, jako ko-składnikami polimeryzacji oraz powstałą w jej wyniku produkty.

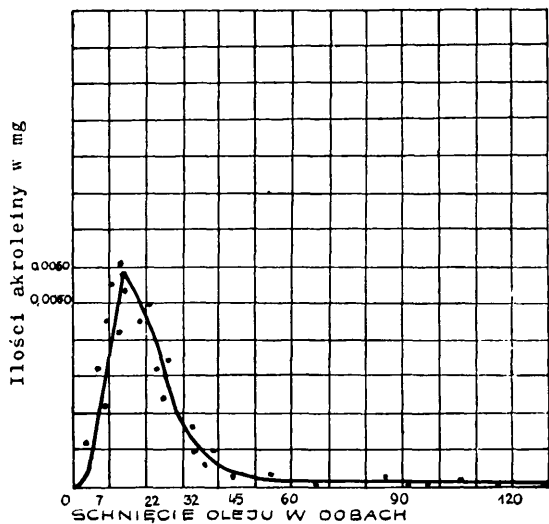
Prace prowadzono wielokierunkowo. W pierwszym etapie prac chodziło o zbadanie, jakie

ilości akroleiny powstają w różnych okresach czasu zestalania się spoiw olejnych zarówno pod wpływem warunków naturalnych jak w obecności czynników aktywujących proces „schnięcia”, tj. sykatyw i niektórych pigmentów. Próby wykonano na warstwach jednakowych gatunków i asortymentów oleju lnianego. Do doświadczeń użyto:

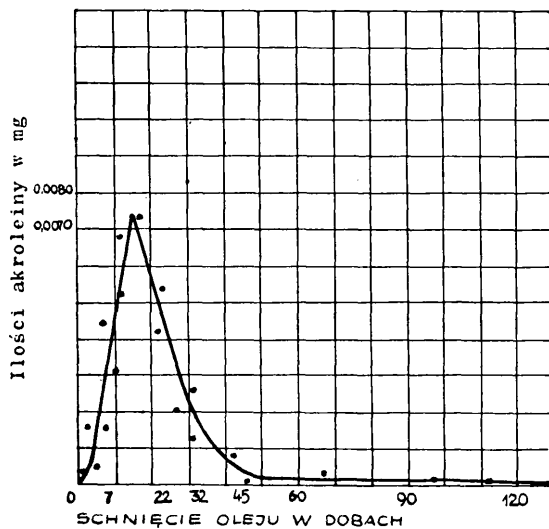
- a) oleju lnianego, czystego — nieaktywowanego,
- b) oleju lnianego aktywowanego oleinianem kobaltu,
- c) oleju lnianego aktywowanego naftenianem ołowiowo-manganowym,
- d) oleju lnianego aktywowanego pigmentem — żółcienią marsową Fe_2O_3 ,
- e) oleju lnianego aktywowanego pigmentem — zielenią chromową Cr_2O_3 oraz
- f) oleju lnianego inhibitowanego pigmentem — cynobrem HgS

Krzywe jako średnie — interpolowane ilustrują wyniki uzyskanych doświadczeń (il. il. 1—6). Obszerne zestawienie wyników można znaleźć w innej pracy autora („Zeszyty Naukowe”, nr 1, Kraków-ASP, 1969 w druku). W masie powstających oraz utworzonych błon, zarówno aktywowanego jak nieaktywowanego oleju lnianego, wykazano obecność akroleiny. Nadto ustalono, że akroleina obecna jest nie tylko w masie zestalającego się oleju ale również nad jego powierzchnią. Stwierdzono przy tym, że szybkość zestalania się warstw oleju lnianego i twardość utworzonych z niego w określonym czasie błon jest zależna od rodzaju inicjatora i pozostaje w ścisłym związku z ilościami powstającej akroleiny. Zilustrowane wykresami procesy wykazują, że jedne z zastosowanych pigmentów aktywują, inne — jak np. HgS — inhibitują zachodzące polireakcje. Można to z łatwością zaobserwować porównując krzywą zestalania się warstwy czystego oleju (il. 1) z krzywymi dla błon powstających pod częściowym wpływem wypełniaczy, zmieniających kierunek i szybkość pozostałych reakcji „schnięcia” warstw olejnych (il. 2—6).

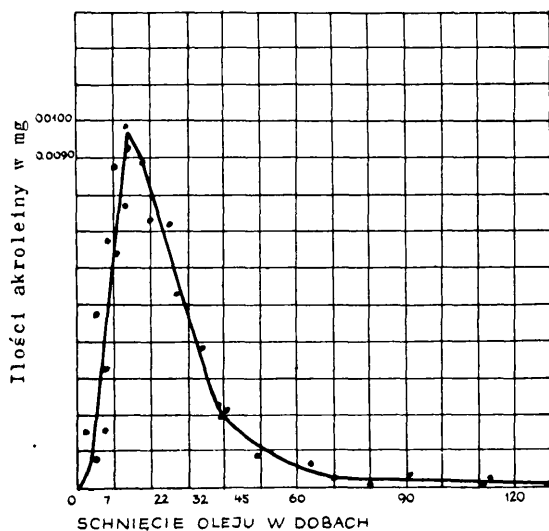
Warstwy olejne pozostające w fazie zestalania się zawsze zawierają wolną akroleinę. Daje się ona stwierdzić przy pomocy metod mikroanalizy, bez uciekania się do submikroanalizy. Pełne okresy formowania się twardych błon trwają średnio od 60 do 120 dni od nałożenia warstwy oleju na podłoże obojętne. Po tym okresie zawartość akroleiny w zestalających się masach olejów oraz wydzielanie się jej nad powierzchnią powstających spoiw wybitnie i sukcesywnie maleje do rzędu ilości wykrywalnych wyłącznie przy pomocy metod submikroanalizy. Błony stają się coraz twardsze i trudniej rozpuszczalne w takich rozpuszczalnikach organicznych, jak: alkohole — metylowy i etylowy, octany — metylowy, etylowy, amyłowy i inne, węglowodory parafinowe i aromatyczne, związki heterocykliczne, (np. dioksan) oraz ich różne mieszaniny.



1



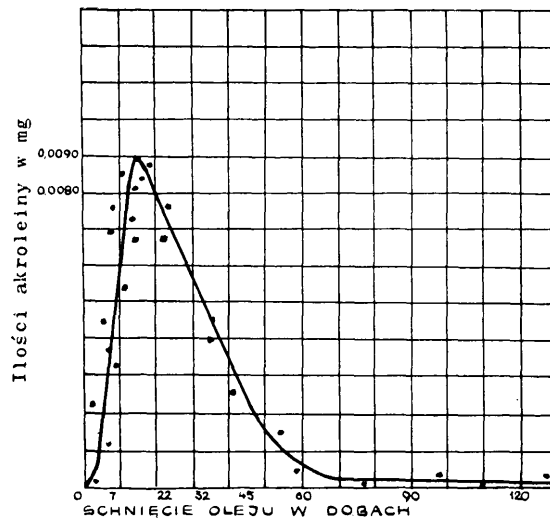
3



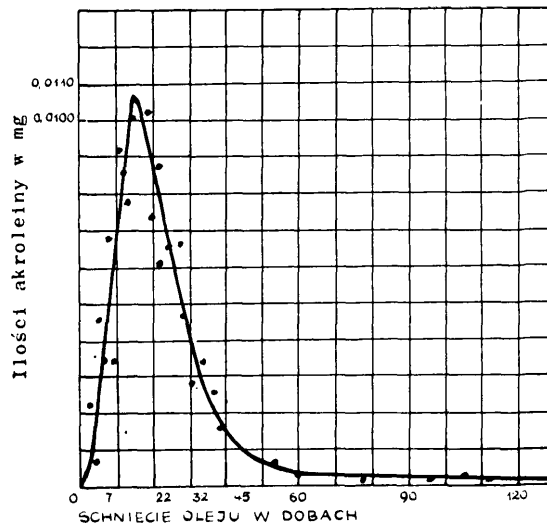
5

1. Krzywa interpolowana zawartości akroleiny w błonach z oleju lnianego czystego

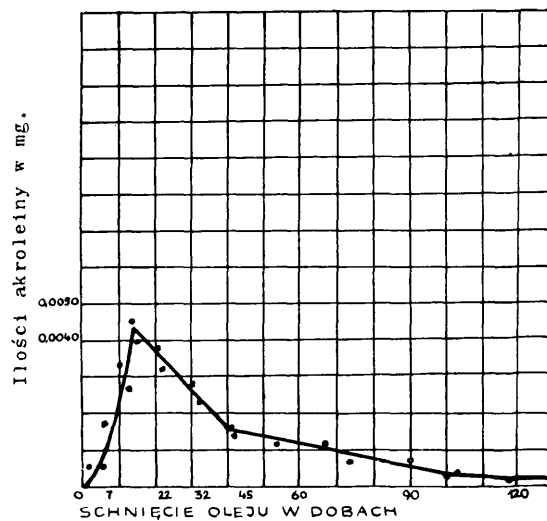
1. Courbe interpolée du contenu d'acroléine dans les membranes d'huile de lin pure



2



4



6

2. Krzywa interpolowana zawartości akroleiny w błonach z oleju lnianego sykatywowanego oleinianem kobaltu

2. Courbe interpolée du contenu d'acroléine dans les membranes d'huile de lin siccativee par l'oléate de cobalt

3. Krzywa interpolowana zawartości akroleiny w błonach z oleju lnianego sykatywowanego naftenianem ołowiuowo-manganowym

3. Courbe interpolée du contenu d'acroléine dans les membranes d'huile de lin siccativee par le naphthénate plombeux-manganique

4. Krzywa interpolowana zawartości akroleiny w błonach z oleju lnianego wypełnionego żółcieniem marsową — Fe₂O₃

4. Courbe interpolée du contenu d'acroléine dans les membranes d'huile de lin remplie de jaune de Mars — Fe₂O₃

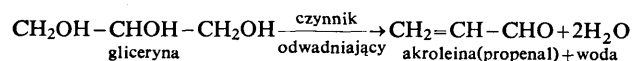
5. Krzywa interpolowana zawartości akroleiny w błonach z oleju lnianego wypełnionego zielenią chromową — Cr O

5. Courbe interpolée du contenu d'acroléine dans les membranes d'huile de lin remplie de vert de chrome — Cr O

6. Krzywa interpolowana zawartości akroleiny w błonach z oleju lnianego wypełnionego cynobrem — HgS

6. Courbe interpolée du contenu d'acroléine dans les membranes d'huile de lin remplie de cinabre — HgS

Akroleina ulatnia się z błon olejowych w bardzo nieznacznych ilościach nawet przez szereg lat, zależnie od warunków jakim podlega. Jej powstawanie w masie oleju wiąże się równocześnie nie tylko z tworzeniem się ale i z destrukcją błony olejowej przez starzenie. Coraz mniejsze ilości akroleiny, powstającej w warstwie zestalającego się oleju, świadczą o progresywnym rozkładzie wolnej i luźniej związanej gliceryny, która jest składnikiem olejów będących estrami. Reakcja ta przebiega wskutek powolnej dehydratacji (odwodnienia), wyrażającej się formułą



Spoiwo olejne podlega różnym wpływom chemicznym, fizycznym i biochemicznym. Te liczne czynniki prowadzą do przeobrażeń chemicznych i fizycznych błony olejowej, zmieniając zasadniczo jej budowę i własności. Na sumę wpływu tych czynników, którą jest w rezultacie destrukcja mechaniczna spoiwa, składa się oddziaływanie tlenu, przede wszystkim wspólnie ze światłem, temperaturą, wilgotnością (wodą) oraz z czynnikami biologicznymi. Szereg związków chemicznych, wchodzących w skład spoiw olejnych, ulega przeobrażeniu w produkty o różnych stanach skupienia, zasadniczo odrębne od komponentów pierwotnych. Produktami rozkładu błon olejnych są wyższe kwasy tłuszczowe stałe oraz niektóre lotne, różne aldehydy (wśród nich akroleina), ketony, woda, dwutlenek węgla i liczne inne zidentyfikowane i niezidentyfikowane substancje chemiczne. Najtrwalszym z komponentów olejów i produktów ich polireakcji, tj. powstałych z nich błon, jest gliceryna. Wolna i związana, pozostaje w spoiwach olejnych przez setki lat. W tej postaci ulega ona prawdopodobnie w ciągu bardzo dłu-

gich okresów czasu minimalnemu rozkładowi na akroleinę i wodę, zachowując dzięki temu, jako naturalny plastyfikator, kohezję spoiw olejnych. Jest to tym bardziej uzasadnione, że gliceryna jako alkohol absorbuje w dużym procencie wodę z atmosfery. Można założyć, że zjawisko trwałego pozostawania gliceryny w spoiwie olejnym zawdzięcza się również ewentualnemu powstawaniu azeotropu „specyficznego”, jakkolwiek możliwość taka — ze względu na znaczną różnicę temperatur wrzenia gliceryny i wody — jest wielce problematyczna. Niemniej byłoby to dodatkowym wytłumaczeniem „długowieczności” gliceryny w spoiwach z olejów roślinnych. Ta własność zatrzymywania gliceryny w spoiwach olejnych jest podstawowym warunkiem ich długiego istnienia, wypływającym z konsekwencji naturalnie przebiegających procesów fizyko-chemicznych.

Nawiązując do poruszonego poprzednio zagadnienia procesu rozkładu gliceryny z samorzutnym, możliwym jeszcze do ustalenia efektem powstawania akroleiny, należy stwierdzić, że okres ten może trwać szereg lat. W tym też kierunku przeprowadzono próby stwierdzenia obecności wolnej akroleiny w spoiwach obrazów olejnych, malowanych przed kilkunastu oraz dwudziestu laty. Wyniki doświadczeń ilustruje tablica 1. Dokładność oznaczeń osiągała 0,2 γ akroleiny, tj. około dwie dziesięciomilionowe części 1 g badanego spoiwa olejnego (41).

Tabl. 1

Próbka spoiwa obrazu namalowanego w roku	Ilość akroleiny w γ/g spoiwa
1965	0,8
1963	1,9
1959	0,7
1955	0,8
1952	0,2
1952	śląd
1950	0,2
1949	0,2
1949	śląd
1949	0,5
1948	śląd
1948	0,2

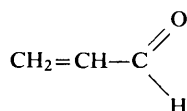
Prócz przedstawionych badań wykonano też inne próby, w których chodziło o ustalenie pewnej przybliżonej granicy wieku spoiwa olejnego, mogącego zawierać bliżej określone ilości akroleiny. Na osiem zbadanych spoiw, których okres przemian (tj. wiek malowidła) wynosił 22 do 44 lat, tylko w dwóch przypadkach próby dały wyniki pozytywne: wykryto obecność wolnej akroleiny w spoiwach sprzed 23 i 25 lat. W pozostałych próbkach spoiw, liczących 22, 33, 37, 39, 42 i 44 lata, nie znaleziono nawet śladowych ilości tego aldehydu.

Badania wykazały, że w spoiwach obrazów olejnych po okresie ponad dwadzieścia lat od

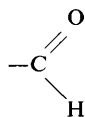
namalowania wykrycie submikroilości akroleiny, powstającej nadal wskutek samorzutnego i sukcesywnego rozkładu gliceryny, nie jest możliwe żadnymi ze znanych dotychczas metod analitycznych. Według wszelkich danych, opartych na dotychczasowych badaniach, część akroleiny wchodzi w trwałe połączenia wielkocząsteczkowe z olejem, tworząc w różny sposób ukonstruowane kopolimery. Część wolnej i luźniej związanej gliceryny wskutek dehydratacji przechodzi w akroleinę, która początkowo powstaje w błonach w ilościach większych, wydzielając się z nich obficie. W miarę ubytku gliceryny proporcjonalnie zmniejsza się zawartość i wydzielanie się akroleiny. Intensywność rozkładu gliceryny zależy niewątpliwie w dużej mierze od warunków w jakich obrazy olejne pozostają. Reakcję jej stałej, powolnej dehydratacji mogą inicjować i aktywować liczne ostateczne lub pośrednie produkty rozkładu.

Przeprowadzone badania i dedukcje dotyczące roli akroleiny jako materiału konstrukcyjnego, składającego się na część szkieletu spoiw olejnych, wymagają krótkiej charakterystyki podstawowych własności tego aldehydu nienasyconego.

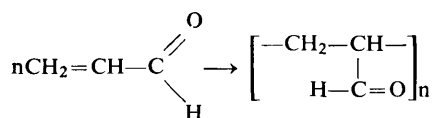
Akroleina czyli propenal



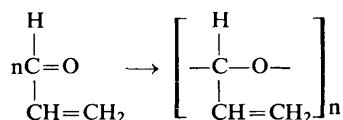
jest w omawianych warunkach substancją powstającą we wszystkich formujących się, tj. „schnących” błonach olejowych, częściowo z nich odparowującą. Nawet w normalnych warunkach atmosferycznych akroleina tworzy szereg różnie zbudowanych polimerów lub kopolimerów, przyłączając inne substancje. Skłonność ta wynika stąd, iż posiada ona w cząsteczce dwa wiązania podwójne. Jedno z nich między dwoma sąsiednimi atomami węgla α i β , drugie natomiast w grupie karbonylowej, między atomami węgla i tlenu



Dlatego też — nazwijmy akroleinę monomerm — mogą formować się z niego dwie postacie polimerów o odmiennych budowach łańcuchów poliakroleiny



lub też



W pewnych warunkach samorzutnego lub kierowanego procesu polimeryzacji mogą tworzyć się obydwie postacie związku wielkocząsteczkowego, sprzężonego w jednym łańcuchu (30). Akroleina tworzy w naturalnych warunkach pod wpływem tlenu atmosferycznego różne polimery, które noszą nazwę polipropenali. Szczególnie często omawiany jest polimer uzyskiwany na drodze reakcji nieinicjowanej, zwany disakrylem. W postaci błony jest on półprzezroczysty, biały, jak również szaro- lub kremowo-biały o znacznej twardości; podgrzewany nie topi się ani nie rozpuszcza w rozpuszczalnikach organicznych. Polimery akroleiny można z łatwością uzyskać w środowisku wodnym, stosując nadtlenek wodoru (wodę utlenioną) lub niektóre inne nadtlenki w charakterze aktywatorów. Te właśnie substancje jako aktywatory sztucznie inicjowanej polireakcji akroleiny, wskazują na ciekawą i ważną rolę nadtlentków, które stanowią podstawę teorii Englera.

Trudno jeszcze obecnie wysnuwać daleko idące wnioski i przewidywania, dotyczące poglądu nieco różnego od klasycznej teorii Englera, z powodu częściowo odmiennego tłumaczenia chemizmu i mechanizmu polireakcji określających udział nadtlentków w budowie spoiw olejnych. Niełatwo jest również precyzować i rozszerzać tę jaką stawia autor niniejszego artykułu, odnoszącą się do udziału w budowie spoiw olejnych akroleiny i innych substancji, skłonnych do wchodzenia z nią w związki wielkocząsteczkowe. Faktem jest jednak wielostronnie, eksperymentalnie udowodniony związek między zachodzącymi zmianami fizycznych i chemicznych własności błon olejnych, a tworzeniem się i wydzielaniem z nich wolnej akroleiny. Za przedstawionymi nowymi wnioskami przemawiają również wszystkie z opisanych procesów, odbywające się w warstwach naniesionych świeżych olejów oraz w zestalonych już spoiwach olejnych.

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń oraz wysnute na ich podstawie wnioski są w wielu szczegółach zgodne z pracami wykonanymi przez Andrzejewą i współpracowników (1). Uzyskali oni, zależnie od zastosowanych inicjatorów, szereg różnego rodzaju polimerów akroleiny. Produkty te różniły się wielu zasadniczymi własnościami. Na podstawie wyników prac opublikowanych w cytowanej literaturze, wykonano próby kopolimeryzacji akroleiny i oleju lnianego. Otrzymano produkty optycznie podobne do błon z oleju lnianego i o zbliżonych do nich własnościach fizycznych i chemicznych. Podobieństwo wyprowadzonych błon poli — (olejowo-akroleinowych) do naturalnie powstałych z olejów lnianych wzrastało w zależności od ilości akroleiny użytej do przeprowadzenia reakcji błonotwórczej. Przez stosowanie w reakcji mniejszych ilości akroleiny uzyskiwano błony o wyglądzie zupełnie zbliżo-

nym do błon z oleju lnianego, wyprowadzonych w naturalnych warunkach atmosferycznych. Pomimo wszystkich cech zbliżonych, uzyskane błony poli- (olejowo-akroleinowe) wykazywały od 7 do 13% więcej wolnej akroleiny aniżeli normalnie powstałe błony z oleju lnianego. Większe ilości wolnej akroleiny utrzymują się w błonach poli- (olejowo-akroleinowych) przez okres 15 do 35 dni, mniejsze zaś — przy tym sukcesywnie malejące — nawet do 130 dni. W tym okresie stopniowo zmniejszająca się zawartość akroleiny jest w analogicznych warunkach zawsze jednak o kilka procent większa, niż u błon uformowanych z czystego oleju lnianego. Fakt zatrzymywania się akroleiny w błonach dłużej daje podstawy do wyciągnięcia daleko idących wniosków, odnoszących się przede wszystkim do składu chemicznego oraz fizycznej strony procesu powstawania i wielkocząsteczkowej budowy błon. Należy przypuszczać, że zamknięta w warstwie oleju akroleina podlega procesowi polimeryzacji, łącząc się w warunkach normalnych z olejem w sposób specyficzny. Takie warunki procesu sprzyjają też tworzeniu się kopolimeru niskopodstawionego akroleiną. Bardziej prawdopodobne jest jednak powstawanie mostków poliakroleinowych względnie trudnych do określenia postaci polimerów mieszanych, wiążących ze sobą poprzecznie łańcuchy glicerydów. Powstałe błony kopolimeru mają większą odporność wobec rozpuszczalników organicznych oraz mniejszy stopień pęcznienia w porównaniu z błonami z czystego oleju lnianego. Jak wykazano przy pomocy ilościowych metod submikroanalitycznych, zawierają one nieco większe ilości związanej akroleiny, co ze względu na własności zbliża je do disakrylu.

Częściowe przyłączenie dodawanej do oleju akroleiny oraz uzyskiwane w ten sposób przez błony własności potwierdzają, że pozostająca przez dłuższy okres czasu zamknięta w oleju akroleina jest substancją, z której składa się również wiążąca łańcuchy glicerydów część szkieletu, tworzącego konstrukcję spoiw olejnych uformowanych w naturalnych warunkach atmosferycznych.

Przeprowadzone próby dodatkowe wykazały, iż dodawanie do zestalającej się masy oleju lnianego np. hydrochinonu i innych inhibitorów tworzyw winylowych przyczynia się do zahamowania procesów schnięcia. Procesy te przebiegają w tych warunkach analogicznie jak w przypadkach inhibitowania styrenu, metakrylanu metylu, octanu winylu i innych monomerów winylowych. Jest to jeszcze jeden z dedukowanych dowodów pośrednich trwałego wbudowywania się akroleiny w łańcuchy glicerydów.

Rola jaką spełnia zawarta w spoiwach olejnych wolna oraz związana gliceryna jest z różnych

względów niewątpliwie wielka. Prócz tego, iż jest ona źródłem jednego z surowców stanowiących budulec szkieletu zestalającej się jak też zestalonej masy błon olejowych, jej stała obecność w spoiwie wiąże się z nader ważną funkcją naturalnego plastyfikatora. Utrzymuje ona bowiem nawet przez setki lat względną wytrzymałość mechaniczną i elastyczność malowidła. Obecność gliceryny w próbkach pobranych ze spoiw starych malowideł świadczy o tym, iż uzyskano je z olejów roślinnych. Jest ona zatem, jako mała lecz określona zawartość masy malowideł, związkiem pomocniczym w ogólnym różnicowaniu spoiw oraz kluczem do niezawodnej identyfikacji starych malowideł na okoliczność ich powstawania z wyżej wspomnianych olejów.

Wśród starych spoiw malarskich, spoiwa olejne przedstawiają trudne do zróżnicowania obiekty zarówno dla konserwatorów jak chemików czy też dla fizyków. Radykalne rozwiązanie zagadnienia bezwzględnie pewnej identyfikacji przynoszą opisane w dalszej części artykułu submikroanalityczne metody chemiczne.

Wstępne lecz niezwykle ważne dla identyfikacji starych spoiw olejnych, okazały się prace, jakie wykonał D'Ans (12) i Merzbacher (21). Badali oni skład chemiczny błon olejowych. Merzbacher ustalił skład ilościowy błon uzyskanych z oleju lnianego, tj. linoksynu. Stwierdził on, że w skład jego wchodzi liczne kwasy tłuszczowe o pojedynczych i podwójnych wiązań, rozpuszczalne i nierozpuszczalne kwasy oksynowe, liczne inne mało znane lub nieznanne substancje rozpuszczalne w wodzie, lotne produkty rozkładu wielu składników oleju lnianego, popiół, woda a przede wszystkim — jak już wspomniano — gliceryna.

Ilościowe zestawienie rozpoznanych związków chemicznych zawartych w spoiwie z oleju lnianego przedstawiono w tabeli 2.

Tabl. 2

Nazwa substancji	% — wag.
Kwas mrówkowy	ok. 1,0
Kwas propionowy	ok. 1,0
Kwas kapronowy	ok. 0,3
Kwas pelargonowy	ok. 1,6
Kwas azelainowy	ok. 9,0
Inne kwasy nasycone	ok. 9,0
Kwasy nienasycone, rozpuszczalne w eterze naftowym	ok. 9,6
Kwasy oksynowe rozpuszczalne w wodzie	ok. 8,0
Kwasy oksynowe nierozpuszczalne w wodzie	ok. 26,0
Różne substancje rozpuszczalne w wodzie	ok. 3,0
Różne lotne produkty rozkładu	ok. 13,1
Gliceryna związana	ok. 9,0
Popiół	ok. 0,4
Woda	ok. 9,0

Z zamieszczonego zestawienia widać, że nie wszystkie związki zawarte w linoksynie zostały wykryte i zbadane. W rozłożonej błonie olejo-

wej jako powstałej w rezultacie licznych przemian estrów, z pierwotnych, charakterystycznych komponentów, pozostała tylko związana gliceryna. Na podstawie obecności jej w identyfikowanej próbce, można jednoznacznie określić rodzaj badanego spoiwa.

Gliceryna spełnia zatem w spoiwie olejnym kilka funkcji i ról, z których każda ma wielkie znaczenie. Prócz tego, że — jak już omówiono — jest ona źródłem surowca konstrukcyjnego dla spoiwa olejnego dzięki przechodzeniu w akroleinę posiadającą własności łatwej polimeryzacji. Jako alkohol absorbujący wodę, spełnia ona również zadanie naturalnego plastifikatora spoiwa. W obydwu przypadkach warunkuje wytrzymałość mechaniczną błony olejowej, zachowuje jej kohezję, chroniąc tym samym przed zupełną destrukcją. Gliceryna, zawsze pozostająca w ilości około 9% w spoiwie olejnym, spełnia funkcję jego mechanicznego stabilizatora.

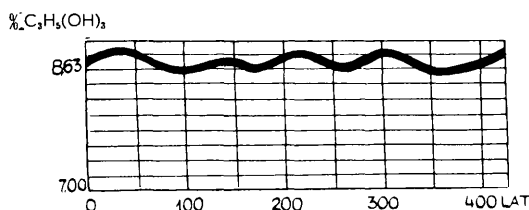
Jak to stwierdził Bowles (6) nawet w spoiwach liczących kilka wieków zachowuje się stale pewna ilość gliceryny związanej. Nie zbadał on natomiast, jakie ilości gliceryny zawierają omawiane przez niego spoiwa olejne. Z zestawienia ilościowych oznaczeń Merzbachera wynika natomiast, że wprawdzie w błonach olejowych zachowuje się zawsze około 9% gliceryny związanej lecz nie odnosi się to zdecydowanie do spoiw malarskich ani też do błon, które przetrwały kilkaset lat.

Na podstawie prac Bowlesa i Merzbachera autor oparł swe badania mające na celu oznaczenie średniej ilości gliceryny, która zachowuje się w spoiwach malarskich przez bardzo długie okresy czasu. W tym celu poddał badaniu szereg obiektów, potwierdzając wyniki obydwu badaczy. Stwierdził przy tym, że w spoiwach starych obrazów zawarta jest gliceryna związana, której ilości wahają się w stosunkowo wąskich granicach od 7,94 do 9,12%. Stąd wniosek, że zawartość jej w starych spoiwach olejnych stanowi w normalnych warunkach atmosferycznych połączenia trwałe i jest przybliżenie stała. Wszystkie, wielokrotnie konfrontowane analizy, wykonywane były z próbek takich spoiw, których „schnięcie”, tj. procesy polimeryzacji, nie odbywały się pod wpływem pigmentów inhibujących.

Tabl. 3

Rok namalowania obrazu	Ilość gliceryny w %
1817	8,65
1730	8,28
ok. 1720—1750	7,94
„ 1730—1750	9,08
„ 1670	9,12
„ 1650	8,83
„ 1580—1600	8,75
„ 1560—1600	7,97
„ 1550	9,05

Jak widać z wyników zestawionych w tabeli 3, średnia różnica między wynikiem jaki uzyskał Merzbacher wyraża się zaledwie 0,375%. Diferencja ta jest prawdopodobnie spowodowana różną ilością zaabsorbowanej przez spoiwo wody, którą w warunkach analizy trudno było z trwalszych i wyżej wrzących połączeń gliceryny odzyskać bez użycia odpowiednich, nie istniejących podówczas urządzeń. Z wykonanych obecnie doświadczeń wynika, że przeciętna ilość gliceryny zawartej w starych spoiwach olejnych waha się średnio w granicach 8,625%. Uwzględniając dużą skłonność gliceryny do absorpcji wody z atmosfery należy przyjąć, że oznaczona przez Merzbachera jej zawartość 9% w stosunku do masy spoiwa olejnego (z oleju lnianego) jest wynikiem wysokiej ścisłości.



7. Zawartość gliceryny w zależności od zesterzenia spoiwa olejnego

7. Contenu de glycérine en fonction du vieillissement du liant huileux

Krzywa ilustrująca na rysunku (il. 7) zależność między pozostałą ilością gliceryny w starych spoiwach z olejów lnianych a okresami ich zesterzenia, ma bieg łagodnie falisty lecz równoległy do osi odciętych. Fakt ten świadczy o pewnej w wąskich granicach oscylującej ale trwałej, równowadze układu stare spoiwo olejne — atmosfera, dzięki której jego „długowieczność” w regulowanych, stałych warunkach otoczenia może być znacznie zwiększona.

Analiza mikro- i submikropróbek pobieranych ze starych, kilkusetletnich malowideł była dotychczas problemem niełatwym. Ze względu na to, iż substancja identyfikowana ulega pełnemu rozkładowi i przeobrażeniu morfologicznemu, nie można doszukiwać się i określać cech szczególnych, właściwych dla świeżych lub niecałkowicie rozłożonych olejów w starych spoiwach olejowych żadnymi z metod fizycznych ani chemicznych. Niemniej konserwatorzy i chemicy uciekają się często do stosowania niepewnych metod organoleptycznych lub mało uzasadnionych i zawodnych innych sposobów fizycznych (33, t. II).

Próbka pobrana ze starego, rozłożonego wskutek naturalnego przeobrażenia spoiwa olejnego jest identyfikowana przez oznaczenie akroleiny, uzyskanej w procesie dehydratacji zawartej w niej resztkowej gliceryny związanej (27, 29, 33).

Dehydratacja pobudzana katalitycznie

Wszystkie niżej podane metody identyfikacji spoiwa olejnego opierają się na dehydratacji gliceryny do akroleiny. Reakcje prowadzące do uzyskania akroleiny przebiegają w temperaturze znacznie powyżej 250°C pod wpływem czynników odwadniających jak: kwaśny siarczan potasu, pięciotlenek fosforu, tlenochlorek fosforu i inne.

Pełną i szybko inicjowaną dehydratację przebiegającą już w znacznie niższej temperaturze (ok. 200°) udało się autorowi przeprowadzić przez dodanie czynnika katalizującego. W tym celu wprowadzono katalizator składający się z mieszaniny 55% tlenku glinu (Al_2O_3), 40% tlenku kadmu (CdO) i 5% chlorku cezu ($CsCl$) w ilości około 0,006 g na jedną mikroanalizę. Wykonane doświadczenia wykazały, że proces odwodnienia gliceryny pod wpływem zastosowanego katalizatora wraz z czynnikiem odwadniającym przebiega szybciej i ze znacznie większym efektem przemiany jej w akroleinę. Zestawione w tablicy 4 wyniki prób, świadczą wymownie o roli i udziale użytego katalizatora.

ny świadczy, iż analizowane spoiwo jest temperą tłustą (15).

Pobranie i przygotowanie próbki

Jednym z podstawowych warunków wiernego wyniku analizy jest pobranie próbki bez zanieczyszczenia podłożem lub podobrazem. Mogą one bowiem być impregnowane olejem (pokostem), np. drewno rzeźby lub różnych większych drewnianych obiektów polichromowanych.

Próbkę powinno się pobierać w takich warunkach, by badana substancja docierała do analizy w stanie wysoko czystym. W tym celu powierzchnię miejsca, z którego zdejmuje się próbkę, trzeba zmyć wielokrotnie gorącą wodą destylowaną, posługując się przy tym czystym płótnem lub watą. Następnie niezbędne jest obejrzenie powierzchni przy pomocy lupy w celu stwierdzenia, czy nie jest ona pokryta warstwą werniksu lub innego tworzywa powłokowego. Jeśli warstewka obcej substancji pokrywa spoiwo, należy ją całkowicie usunąć z jego powierzchni w sposób mechaniczny. Niezależnie jednak od takiego przypadku, powinno się

Tabl. 4

Waga próbki spoiwa olejnego w g	Wiek spoiwa w latach	Ilość akroleiny powstałej z dehydratacji gliceryny przy użyciu		Czas pełnego przereagowania (dehydratacji) gliceryny w obecności	
		samego czynnika odwadniającego ($KHSO_4$) w g	czynnika odwadniającego ($KHSO_4$) z katalizatorem w g	samego czynnika odwadniającego ($KHSO_4$) w sek.	czynnika odwadniającego ($KHSO_4$) i katalizatora w sek.
1,030	ok. 140	0,0000436	0,0000645	186	114
1,142	ok. 180	0,0000323	0,0000562	348	170
0,9897	ok. 165	0,0000329	0,0000519	265	192
0,9964	138	0,0000494	0,0000615	204	112
1,1073	ok. 250	0,0000351	0,0000737	398	164
1,0849	ok. 190	0,0000087	0,0000099	318	146
1,1602	93	ślad	0,0000110	332	123
0,9873	214	0,0000608	0,0000927	383	211
1,0121	ok. 300	ślad	0,0000198	397	219
1,2008	ok. 210	0,0000118	0,0000241	389	195

Pod wyłącznym wpływem samego czynnika odwadniającego, np. stosowanego w opisywanych analizach i doświadczeniach $KHSO_4$, reakcja dehydratacji gliceryny do akroleiny przebiega znacznie wolniej i nie całkowicie, tj. tylko z częściowym przereagowaniem oraz — jak wspomniano — w wyższej temperaturze. Zasadnicze zastosowanie znajduje omawiany katalizator przede wszystkim przy identyfikacji starego spoiwa ze znikomymi małych próbek. Należy stosować go również przy ustalaniu w próbkach obecności gliceryny jako produktu pozostałego z rozpadu bardzo małych ilości polimerów oleju, które stanowiły skład spoiw badanych w tempery tłuste. W tych przypadkach konieczne jest jednak zbadanie również obecności białka, skrobi i innych substancji. Występowanie wymienionych związków w próbce obok glicery-

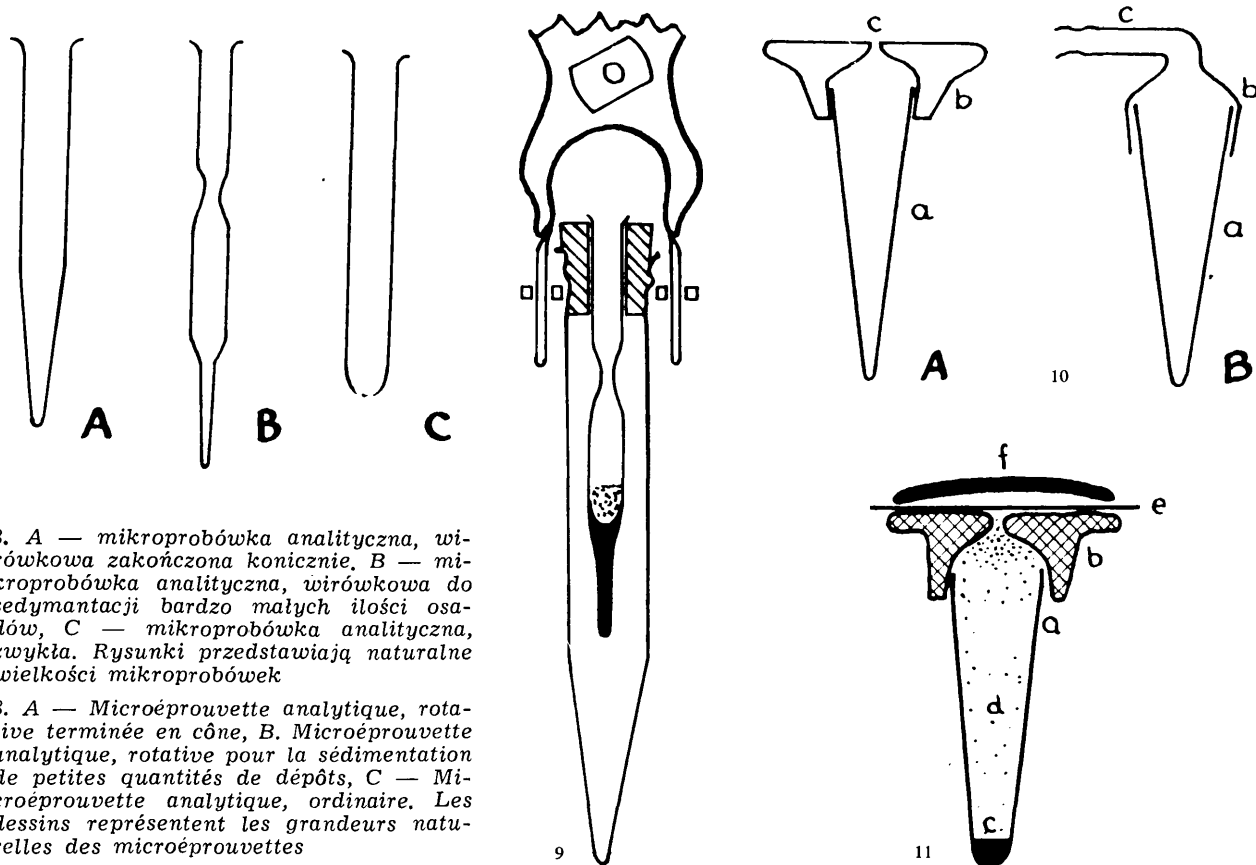
dotatkowo zmyć powierzchnię spoiwa, używając do tej czynności płótna nasyconego czterochlorkiem węgla albo dioksanem (dwueterem glikolu). Po zmyciu powierzchni i usunięciu powłoki brudu czy też innej warstwy leżącej na malowidle, pobiera się próbkę spoiwa, zdejmując ją z obiektu selektywnie przy pomocy skalpela.

Fiolka do przenoszenia lub przechowywania próbki musi być umyta i przepłukana alkoholem metylowym albo etylowym, następnie osuszona przez swobodne odparowanie (nie wycierana wewnątrz!). Po umieszczeniu w niej próbki spoiwa należy otwór zamknąć, podkładając pod korek oczyszczoną przez przetarcie alkoholem i osuszoną folię z celofanu (krajowy odpowiednik nosi nazwę „tomofan”).

Szkło i pomocniczy sprzęt laboratoryjny

Analizę spoiwa można wykonać przy pomocy małej ilości szkła laboratoryjnego i nieskomplikowanego urządzenia pomocniczego. Skromny zestaw naczyń i sprzętu pomocniczego służący do analizy spoiwa olejnego da się z łatwością zainstalować w każdej małej pracowni konserwatorskiej. Trudniejsza ze względu na wyposażenie i obsługę techniczną jest analiza wykonywana ostatnią z trzech niżej opisanych metod, ponieważ dla określenia celowo przeprowadzonych charakterystycznych reakcji ustalających pochodzenie spoiwa, nieodzowna jest aparatura do wytwarzania promieniowania nadfioletowego.

Na niżej zamieszczonych schematycznych rysunkach, przedstawiono oddzielnie poszczególne szklane naczynia laboratoryjne o kształtach znormalizowanych (il. 8) oraz dwa rodzaje probówek — naczynek zaprojektowanych i używanych przez autora do analizy mikropróbek spoiwa olejnego (il. 10). Zilustrowano nadto dwa schematy zestawów (il. 11, 13). Rysunek (il. 9) uwidacznia zestaw mikroprobówki wirówkowej, stożkowej, umocowanej w korku i osadzonej w dużej, znormalizowanej tulejce wirówki. W ten sposób umożliwiono odwirowywanie na wielkiej wirówce mętnych płynów zawartych w probówce mikroanalitycznej. Na rysunku (il. 11) widać zestaw przygotowany do mikroanalizy spoiwa olejnego, przedstawiający probówkę, sprzęt pomocniczy, bibułę chroma-



8. A — mikroprobówka analityczna, wirówkowa zakończona konicznie, B — mikroprobówka analityczna, wirówkowa do sedymentacji bardzo małych ilości osadów, C — mikroprobówka analityczna, zwykła. Rysunki przedstawiają naturalne wielkości mikroprobówek

8. A — Microépreuve analytique, rotative terminée en cône, B. Microépreuve analytique, rotative pour la sédimentation de petites quantités de dépôts, C — Microépreuve analytique, ordinaire. Les dessins représentent les grandeurs naturelles des microépreuves

9. Mikroprobówka wirówkowa umocowana w korku i osadzona w znormalizowanej tulejce wirówki

9. Microépreuve rotative fixée dans un bouchon et enchassée dans la douille normalisée du centrifugeur

10. A — probówka-naczyńko do analizy mikropróbek spoiwa olejnego; a — mikroprobówka, b — korek szklany o szerokiej, okrągłej powierzchni, zamykający probówkę na szlif, c — otwór w korku odprowadzający z probówki pary akroleiny B — probówka-naczyńko do analizy mikropróbek spoiwa olejnego; a — mikroprobówka, b — kołpaczek zamykający probówkę na szlif, c — rurka podłączona do wężyka gumowego, odprowadzająca pary akroleiny

10. A — Epreuve pour l'analyse des microéchantillons du liant huileux; a — microépreuve, b — bouchon de verre à large surface ronde, fermant l'épreuve par filet, c — ouverture dans le bouchon,

évacuant les vapeurs d'acroléine de l'épreuve, B — Epreuve-réceptacle pour l'analyse des microéchantillons du liant huileux; a — microépreuve, b — capot fermant l'épreuve par filet, c — tube de raccordement du tuyau en caoutchouc, évacuant les vapeurs d'acroléine

11. Probówka-naczyńko; a — probówka, b — korek szklany z otworem pośrodku, zamykający probówkę na szlif, c — substancja badana, poddawana rozkładowi termicznemu, d — pary akroleiny unoszące się ku wylotowi w korku, e — bibuła z naniesionym odczynnikiem, f — szkiełko zegarkowe

11. Epreuve-réceptacle; a — épreuve, b — bouchon en verre avec ouverture au milieu, fermant l'épreuve par filet, c — substance examinée, soumise à la décomposition thermique, d — vapeurs d'acroléine s'élevant vers l'ouverture du bouchon, e — papier avec le réactif, f — verre du cadran

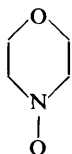
tograficzną nasyconą odczynnikami i ułożoną u wylotu probówki oraz nakrywającą ją szkiełko zegarkowe.

Mikropalnik do podgrzewania zawartości probówki (il. 12) składa się z rurki szklanej zgiętej pod kątem prostym, na końcu wyciągniętej w kapilarę i zaopatrzonej w dwustronny uchwyt. Palnik taki można z łatwością sporządzić i ukształtować w huczącym płomieniu palnika Bunsena (3). Tak uformowaną rurkę włącza się — jak widać na rysunku — do węzła gumowego doprowadzającego gaz świetlny. Wąż gumowy na odcinku około 2 cm wypełnia się tamponem z waty i zakłada ściskacz śrubowy, przy pomocy którego reguluje się strumień dopływającego gazu do palnika a więc wysokość mikropłomienia.

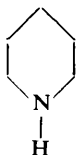
I. IDENTYFIKACJA SPOIWA OLEJNEGO NA PODSTAWIE PRZEMIANY GLICERYNY W AKROLEINĘ

Odczynniki:

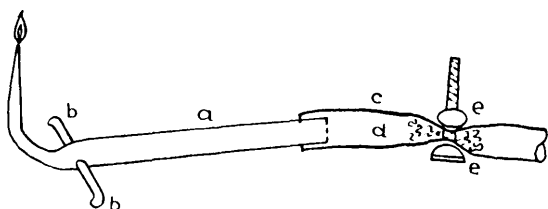
1. Nitroprusydek sodu $\text{Na}_2 \text{Fe}(\text{CN})_5/\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 5% roztwór w wodzie destylowanej.
2. Morfolina (czterohydro-1,4-oksazyna)



3. Piperydyna (sześćhydro-pirydyna)



obydwa jako 20% roztwory w wodzie destylowanej. Każdy z roztworów przygotowuje się w małych ilościach (5—10 ml) i przechowuje oddzielnie. Roztwór 1 należy mieszać z roztworem 2 lub 3 bezpośrednio przed analizą na bibule chromatograficznej (Watman Nr 120 do



12. Mikropalnik (3/4 naturalnej wielkości); a-rurka szklana, b-dwustronny uchwyt, c-wąż gumowy, d-tampon z waty, e-ściskacz śrubowy

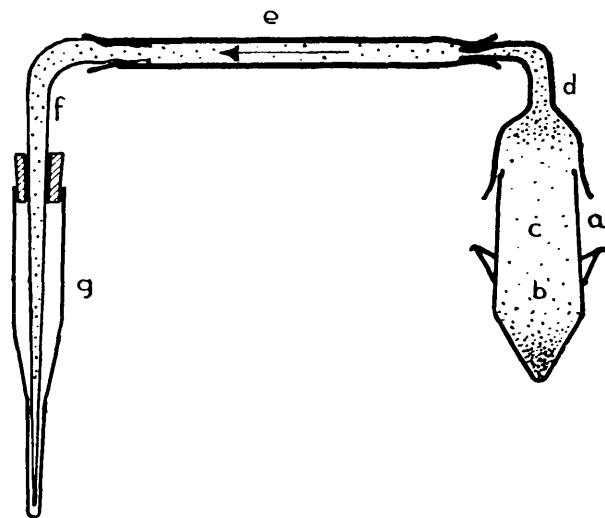
12. Microbruleur (3/4 grandeurs naturelles). a — tube en verre, b — manchon bilatéral, c — tuyau flexible, d — tampon d'ouate, e — pince de vis

analizy kropkowej 3 MM I gatunek albo Schleicher-Schüll Nr-y 589, 598 względnie 601), niosząc na nią z butelek osobnymi pipetkami po jednej kropli. Roztwór nitroprusydku sodu należy chronić przed światłem słonecznym.

Wykonanie analizy

Mikropróbkę spojwa w stanie stałym lub 1—3 krople badanej substancji będącej roztworem, przenosi się z pojemnika do probówki (il. 10A) albo do naczynka (il. 10B) ze szkła odpornego na wyższą temperaturę. Do znajdującej się w probówce próbki dosypuje się ok. 0,1 g drobno roztartego kwaśnego siarczanu potasu (KHSO_4). W przypadku bardzo małej ilości próbki względnie podejrzenia, iż ma się do czynienia z próbką będącą temperą tłustą, dodaje się nadto — jak już opisano — nieznaczoną ilość katalizatora złożonego z mieszaniny 55% Al_2O_3 , 40% CdO i 5% CsCl . Zawartość probówki należy dokładnie przemieszać szklaną bagietką.

Na żelaznym trójnogu układa się płytkę azbestu z wywierconym otworem, w którym ciasno umocowuje się probówkę z badaną substancją. Azbest służy jako zabezpieczenie przed niekorzystnym wpływem wyższej temperatury na przebiegającą nad otworem probówki reakcję



13 Zestaw aparatury do identyfikacji suchej próbki na podstawie powstawania 8-oksychinolini; a probówka-naczynko do dehydratacji stałej próbki spojwa olejnego, b-próbka spojwa, c-pary akroleiny, d-kołpak z wylotem, zamykający naczynko na szlif, e-wążek łączący wylot kołpaka z rurką (f), doprowadzającą akroleinę, g-probówka reakcyjna

13. Ensemble des appareils pour l'identification de l'échantillon siccatif sur la base de la formation de 8-oxyquinoléine; a — éprouvette-récepteur pour la déshydratation de l'échantillon constant du liant huileux, b — échantillon du liant, c — vapeurs d'acroléine, d — capot avec ouverture, fermant le récepteur par filet, e — tuyau reliant l'ouverture du capot avec le tube (f), amenant l'acroléine, g — éprouvette de réaction

chemiczną, a przede wszystkim jest ochroną przed zapaleniem się lub zbrązowieniem bibuły.

Z kolei na środek krążka wyciętego z bibuły chromatograficznej lub — z braku tej — krążka czystej bibuły filtracyjnej o średnicy 40 do 60 mm, nanosi się po jednej kropli dwóch roztworów: 1 oraz 2 albo 3, uzyskując w ten sposób na bibule odczynnik wskaźnikowy.

Na osadzonej w azbestie i ustawionej wraz z nim na trójnożnym statywie próbówce, zawierającej próbkę spoiwa i czynniki pobudzające oraz przyspieszające dehydratację, umieszcza się przygotowany krążek bibuły tak, by mokra plamka z odczynnikiem wskaźnikowym nakryła jej wylot. Krążek bibuły przykrywa się wypukłym szkiełkiem zegarkowym. Opisany zestaw przygotowany jest do analizy (il. 11).

Masę zawartą w próbówce podgrzewa się ostrożnie, muskając lekko i równomiernie dno próbówki płomieniem mikropalnika (il. 12). Kwaśna sól potasowa zaczyna powoli topić się. Cała masa ciemnieje, a resztkowa gliceryna zawarta w spoiwie przechodzi w akroleinę, która unosi się ku wylotowi próbówki. Na krążku bibuły w miejscu naniesienia odczynnika występuje plama barwy niebieskiej.

Dodatkową próbę sprawdzającą można wykonać, nasycając powstałą plamę 2n wodnym roztworem wodorotlenku sodu. Wtedy niebieski kolor płamy zmienia się, przechodząc w cyfroworóżowy (podobny do koloru kwiatu brzoskwini).

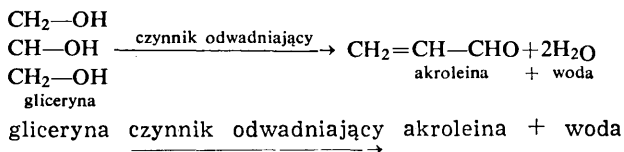
Granica wykrywalności: 5 γ gliceryny w próbce, tj. 5×10^{-6} g czyli 0,000005 części grama.

Teoretyczne podstawy procesu

Czysta akroleina z wodnym roztworem nitroprusydku sodu w obecności nieznacznych ilości piperydyny lub morfoliny zabarwia się na kolor niebieski. Pod wpływem roztworu wodorotlenku sodu kolor ten przechodzi w fioletowo-czerwony. Ani strona przebiegu tych procesów chemicznych ani powstające produkty nie są dotychczas nauce znane (31).

Identyfikacja tą metodą w obecności kwasu mlekowego, glikolu etylenowego i innych substancji rozkładających się w stosowanych tu warunkach reakcji odwodnienia nie może mieć powodzenia, powstający aldehyd octowy daje bowiem podobne reakcje co akroleina.

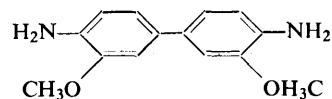
Proces dehydratacji odgrywający w omawianej analizie rolę podstawową jest reakcją polegającą na przeprowadzeniu gliceryny w akroleinę według formuły:



II. IDENTYFIKACJA SPOIWA OLEJNEGO NA PODSTAWIE REAKCJI AKROLEINY Z O-DWUANIZYDYNĄ LUB 2,7-DWUAMINOFLOURENEM.

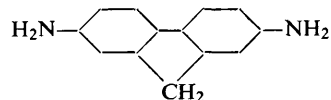
Odczynniki:

o-dwuanizydyna



lub

2,7-dwuaminofluoren



roztwory nasycone w lodowatym kwasie octowym.

Pod wpływem roztworu 2,7-dwuaminofluorenu zyskuje się bardziej jaskrawe zabarwienie bibuły, które występuje nawet przy submikroilościach akroleiny już na zimno.

Wykonanie analizy

Próbe identyfikacji można wykonać na zwykłej bibule filtracyjnej lecz lepiej na chromatograficznej lub w porcelanowym mikrotygielku. Charakterystykę bibuły podano w opisie analizy metodą pierwszą. Reakcję prowadzono również w najmniejszym tygielku do analizy wagowej.

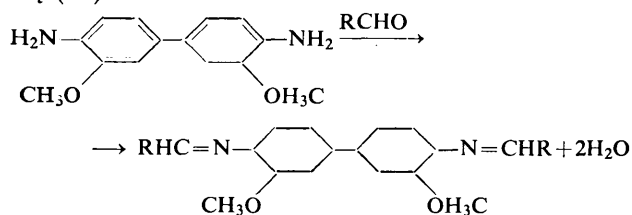
Stale próbki spoiwa podgrzewa się z KHSO_4 i ewentualnie z katalizatorem w próbówce albo naczynku, analogicznym sposobem jaki podano w opisie metody pierwszej, stosując taki sam zestaw naczyń i pomocniczego sprzętu laboratoryjnego. Na krążek bibuły nanosi się po kropli jednego z wyżej podanych wskaźników nasyconego roztworu o-dwuanizydyny lub 2,7-dwuaminofluorenu w lodowatym kwasie octowym. Krążkiem nakrywa się wylot naczynka lub próbówki i nakłada nań szkiełko zegarkowe. W miejscu naniesienia odczynnika występuje plama w kolorze łagodnie brunatno-czerwonym, na zimno, natomiast po podgrzaniu w odcieniu fioletowo-czerwonym.

Reakcja rozpoznawcza prowadzona w tygielku daje te same znamiona barwne. Na dnie tygielka umieszcza się próbkę, KHSO_4 oraz w niektórych wyżej podanych przypadkach — katalizator, po czym całą zawartość miesza się bagietką i zatyka twardo zwiniętym tamponem z bibuły filtracyjnej, którą następnie zwilża się 3—5 kroplami odczynnika. Po kilku minutach łagodnego ogrzewania zawartości tygielka ustalonego na azbestowej siatce, bibuła zabarwia się charakterystycznie. Granica wykrywalności: 0,1 γ gliceryny w próbce, tj. 0,000001 g!

Teoretyczne podstawy procesu

Również i ta metoda identyfikacji spoiwa olejnego opiera się na wykrywaniu akroleiny będącej produktem rozkładu zawartej w nim gliceryny związanej.

Różne aldehydy — tak alifatyczne jak aromatyczne — podlegają w środowisku kwasu octowego procesowi kondensacji z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi. Stąd również akroleina wchodzi łatwo w związki tego typu, tworząc produkty kondensacji. Związki te są w większości produktami chromoforowymi. Zostały one nazwane zasadami Schiffa. Dużą łatwością przebiegu z efektem powstawania charakterystycznych, barwnych kondensatów, odznacza się reakcja akroleiny z o-dwuamizydną (41):



o-dwuamizydyna akroleina produkt kondensacji (zas. Schiffa) + woda.

Próbek spoiwa nie należy rozpuszczać w acetonie i przeprowadzać w tym roztworze analizy. Wprawdzie ketony wykazują wobec o-dwuamizydyny małą aktywność, niemniej mogą w pewnych warunkach tworzyć związki barwne, maskując w znacznym stopniu lub zupełnie czytelność wyniku reakcji z submikro- i mikroilościami akroleiny. Mogą również, nawet w przypadku braku akroleiny, fałszywie świadczyć o jej obecności. Zresztą różne ketony wprowadzone w większej ilości do reakcji z o-dwuamizydną tworzą, zwłaszcza podczas ogrzewania, barwne produkty żółte do brązowo-czerwonych włącznie lub niebieskawo-zielone. Stwierdzono, że pochodzenie tych barwnych związków wiąże się z powstawaniem w produktach kondensacji nieznacznych ilości ketoimidów.

Związki zawierające w strukturze nasycone pierścienie, np. kamfeny, pineny i inne, tworzą w wyniku reakcji z o-dwuamizydną jak też z 2,7-dwuaminofluorenem substancje o barwie brunatnej. Dlatego też są one często dużą przeszkodą w wykrywaniu akroleiny jako produktu resztkowego w różnych olejach. Nie należy jednak tak szczególnego przypadku odnosić do badanych spoiw, gdyż związki alicykliczne normalnie nigdy w nich nie występują.

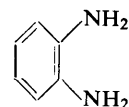
Chemizm reakcji przyłączenia 2,7-dwuaminofluorenu do akroleiny oraz powstające w tym procesie produkty cechuje wiele analogii. Tworzące się związki wykazują jednak większą intensywność barwy nie tylko wyłącznie w temperaturach wyższych, jak to ma miejsce w

przypadku substancji powstających w wyniku reakcji akroleiny z o-dwuamizydną. Barwy o wyraźnym natężeniu występują u tych produktów już w temperaturze normalnej, a nawet poniżej niej. Dlatego też 2,7-dwuaminofluoren jest odczynnikiem dającym wyraźniejszy obraz obecności resztkowych substancji poolejowych w spoiwach identyfikowanych malowideł.

III. IDENTYFIKACJA SPOIW OLEJNYCH NA PODSTAWIE POWSTAWANIA 8-OKSZYCHINOLINY

Cdczynniki:

1. o-aminofenol



roztwór nasycony w alkoholu etylowym, ok. 95,5%.

2. kwas ortoarsenowy (H_3AsO_4) — 1% roztwór w stężonym kwasie siarkowym o c. wł. 1,84,

3. wodorotlenek sodu — 30—40% roztwór w wodzie destylowanej,

4. siarczan magnezu — 2n roztwór w wodzie destylowanej,

5. amoniak — 20% roztwór wodny.

Wykonanie analizy

Metodą tą wykonywana reakcja analizy odznacza się bardziej skomplikowanym chemizmem, aniżeli reakcje prowadzące do identyfikacji spoiwa olejowego obiema wyżej opisanymi metodami, I i II. W metodzie tej wykorzystane są reakcje, których wynikiem jest efekt fizyczny określający wykrytą substancję (akroleinę) w sposób absolutnie jednoznaczny i dla niej wyłączny. Jakkolwiek identyfikacja powstałej substancji charakterystycznej, wskazującej pochodzenie spoiwa, dokonywana jest instrumentalnie przez stwierdzenie jej fluorescencji w roztworze, to można ją również przeprowadzić na bibule filtracyjnej.

Reakcję wykonuje się w bardzo odpowiedniej do tych celów wirówkowej, stożkowej mikroprobówce. Umieszcza się w niej dwie krople alkoholowego roztworu o-aminofenolu i odparowuje w temperaturze 110°C . Po odparowaniu, dodaje się do pozostałości w probówce określoną ilość badanej próbki.

A. Jeżeli próbka jest roztworem, do próbki z pozostałością (o-aminofenolem) wprowadza się jedną jej kroplę oraz cztery krople 1% roztworu kwasu o-arsenowego w stężonym kwasie siarkowym. Probówkę z zawartością ogrzewa się w temperaturze 140°C przez 15—20 minut na łaźni olejowej zaopatrzonej w termometr. Po tym okresie ochładza się ją wolno do temperatury $18\text{—}20^\circ\text{C}$. Do ochłodzonej masy dodaje się (ostrożnie) pięć kropli 30—40% wodnego roztworu wodorotlenku sodu, a nas-

teńnię jedną kroplę 2n wodnego roztworu siarczanu magnezu oraz trzy krople 20% wodnego roztworu amoniaku. Próbkę z mieszanina chłodzi się niżej, do temperatury 12 — 14° C przez zanurzenie w naczyniu z zimną wodą. Tak przygotowaną w probówce mieszaninę odstawia się na 30 minut do wyklarowania, a następnie obserwuje się w ultrafiolecie. Niebieskawozielona fluorescencja świadczy o tym, iż identyfikowane spoiwo jest pochodzenia olejowego. Mieszaniny gęste odznaczające się trwałszym zmętnieniem, nie wykazujące tendencji do klarowania się, należy odwirować tak, by płyn w probówce nad osadem był możliwie jak najbardziej przejrzysty.

B. W przypadku próbki będącej substancją stałą stosuje się skonstruowany przez autora zestaw próbek połączonych, jak na rysunku 13 widać w probówce (a) umieszcza się małą ilość próbki badanego, rozdrobnionego spoiwa stałego, miesza się je z ok. 0,2 g sproszkowanego, kwaśnego siarczanu potasu i ewentualnie — jeżeli zachodzi potrzeba — dodaje katalizator (patrz metoda I), po czym nakłada kołpaczek z wylotem (b). Następnie podłącza się wylot na kołpaczku z rurką szklaną przy pomocy gumowego lub polipropylenowego wężyka (c).

W probówce (d) — analogicznie jak w wyżej opisanym sposobie w ustępie A — odparowuje się dwie krople alkoholowego roztworu o-aminofenolu w temperaturze 110° C. Po odparowaniu wprowadza się aż do dna probówki (d) rurkę szklaną połączoną z wylotem probówki (a), w której umieszczono próbkę. Zawartość probówki z próbką podgrzewa się wolno, przeprowadzając dehydratację gliceryny. Tworząca się akroleina przechodzi do probówki (d), reagując z obecnym w niej o-aminofenolem. Równocześnie utrzymuje się przez 15—20 minut na łaźni olejowej w temperaturze 140° C próbkę (d), do której dodano cztery krople 1% roztworu kwasu o-arsenowego w stężonym kwasie siarkowym. Po rozłożeniu gliceryny zawartej w spoiwie wyjmuje się rurkę z probówki (d), a z powstałą mieszaniną postępuje się tak samo, jak opisano wyżej w dalszej części ustępu A. Również i w tym sposobie identyfikacji spoiwa efekt fluorescencji jest świadectwem obecności gliceryny.

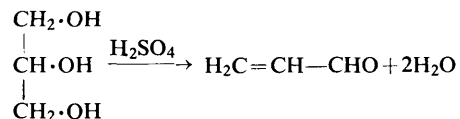
Granica wykrywalności: 0,5γ, tj. 0,0000005 g gliceryny w próbce.

Teoretyczne podstawy procesu

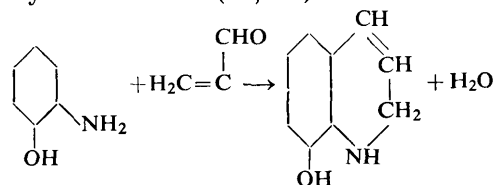
Pośrednim procesem prowadzącym do identyfikacji spoiwa olejnego jest reakcja oparta na syntezie Skraupa (32, 37). Wykrycie gliceryny szukanej w badanym spoiwie następuje na podstawie stwierdzenia zjawiska charakterystycznej w ultrafiolecie fluorescencji, jako własności ostatecznego produktu wyżej wspomnianej reakcji syntezy.

Rezultatem ogrzewania mieszaniny gliceryny, aniliny i stężonego kwasu siarkowego w obecności niektórych słabszych czynników utleniających, jak nitroaniliny lub kwasu ortoarsenowego, jest powstanie chinoliny. Przeprowadzając reakcję Skraupa z zastosowaniem aniliny o swobodnym ortopolożeniu podstawnika NH₂, uzyskuje się w sprzyjających warunkach tej syntezy odpowiednie podstawienie chinoliny. Podobnie też jak w omawianym przypadku, z o-aminofenolu tworzy się 8-oksychinolina.

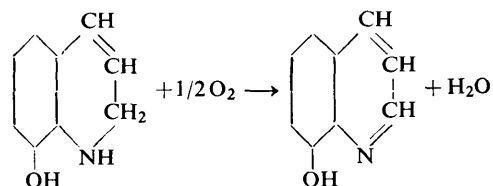
W pierwszej fazie opisywanej syntezy zawarta w próbce spoiwa gliceryna przechodzi pod działaniem stężonego kwasu siarkowego, jako środka dehydratacyjnego, w akroleinę (40):



Reakcja akroleiny z o-aminofenolem rozpatrywana pod kątem fizykochemicznym jest procesem kondensacji prowadzącej do zamknięcia pierścienia. Tworzy się przy tym 8-oksy-1,2-dwuhydrochinolina (37, 40):



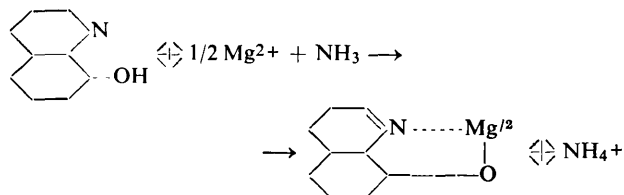
8-oksy-1,2-dwuhydrochinolina w następstwie utlenienia przechodzi w 8-oksychinolinę (37):



Sprzyjające warunki procesu, tj. przede wszystkim odpowiednie substancje nieorganiczne poddawane reakcji w korzystnej temperaturze, tworzą z 8-oksychinolimą sole metaloorganiczne zwane oksychinolinatami (15). Związki te, powstałe wskutek skłonności wchodzenia 8-oksychinoliny z jonami szeregu pierwiastków metalicznych w intrakompleksowe połączenia, wykazują znikomą zdolność przechodzenia w roztwory wodne. Praktycznie są w wodzie nierozpuszczalne.

Identyfikację spoiwa olejnego na podstawie obecnej w nim gliceryny przeprowadzonej w akroleinę opiera się zatem na własności silnej fluorescencji, jaką wykazują w każdym stanie skupienia i niezależnie od środowiska powstałe w reakcji chinolinaty niebarwnych jonów metali. Zjawisko to jest właściwością prawie każdego oksychinolinatu. Wykazują one najczęściej znacznej intensywności fluorescencję barwy żółtozielonej. Uzyskiwany oksychinolinat w drodze przereagowania 8-oksychinoliny

z siarczanem magnezu wytrąca się już z bardzo rozcieńczonych roztworów. Wykrycie nawet mikrośladowych ilości gliceryny w roztworach wodnych, jak również w niektórych nie wpływających ujemnie na powstające produkty reakcji rozpuszczalnikach organicznych lub w próbkach stałych, opiera się na przedstawionych wyżej równaniach chemicznych dwóch ostatnich procesach syntezy. Powstaje w nich odznaczający się fluorescencją oksychinolinat magnezu:



Nieściśly wynik identyfikacji może być spowodowany występowaniem takich samych efektów

fluorescencji w obecności nielicznych innych aldehydów w badanych próbkach różnych substancji chemicznych, zawierających między innymi szukane śladowe ilości produktów przemiany olejów roślinnych. Specjalnie niepożądanym jest aldehyd krotonowy, tworzy on bowiem podczas omówionej tu syntezy Skraupa analogiczne metaloorganiczne, intrakompleksowe sole magnezu co akroleina. Również efekt fluorescencji w ultrafiolecie jest zatem taki sam, jak w przypadku obecności akroleiny. Wprawdzie w prawidłowo prowadzonej reakcji identyfikacji aldehydy te nie występują, jednak wyrażona uwaga może w pewnych warunkach procesu przynieść rozwiązanie trudno wytłumaczalnych przypadków błędu.

mgr inż. Roman Biliński
Akademia Sztuk Pięknych
Kraków

BIBLIOGRAFIA

- Andrzejewa I. W., Koton M. M., Kowalewa K. A., *Wysokomolekularnyje sojedinenija*, 4, 528 (1962)
- Auer, *Paint Manuf.*, 18, 41 (1948)
- Benedetti-Pichler A. A., *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*, New York 1942.
- Berthelot M. P. E., *Gandechon C.*, 151, 478 (1910)
- Berthelot M. P. E., *Gandechon C.*, 155, 209 (1912)
- Bowles R. W., *Oil and Coloeur Chemists Assoc.* 24, 29, 66 (1941)
- Bradley Th. F., *Ind. Eng. Chem.*, 29, 440, 579 (1937)
- Bradley Th. F., *Ind. Eng. Chem.*, 30, 689 (1938)
- Bradley Th. F., *Paint Technol.*, 6, 134 (1941)
- Carothers W. H., *Chem. Revs.*, 8, 353 (1929)
- Clewell D. H., *Ind. Eng. Chem.*, 29, 650 (1937)
- D'Ans J., *Chem. Umschau*, 34, 283, 297, 306 (1927)
- Engler, *Wild, Ber.*, 30, 1669 (1897)
- Feigl F., *Frehdn O.*, *Microchim. Acta*, 1, 137 (1937)
- Feigl F., *Microchem. ver. Microchim. Acta*, 39, 404 (1952)
- Frehdn O., *Huang C. H.*, *Microchim. Acta*, 2, 20 (1937)
- Furukawa J. a. Saegusa T., *Polymerization of Aldehydes and Oxides*, New York-London-Sydney, 1963
- Karrer P., *Chemia organiczna*, PWT, Warszawa 1951
- Kohn C. A., cf. *Fresenius W.*, *Z. anal. Chem.*, 30, 619 (1891)
- Long J. S., *Zimmermann E. K. a. Nevins S. C.*, *Ind. Eng. Chem.*, 20, 806 (1928)
- Merzbacher S., *Chem. Umschau*, 36, 339, 342 (1929)
- Morrell, *Davis, J. Soc. Chem. Ind.*, 55, 237 T, 261 T (1936)
- Pat. NRF.-888688 (1956)
- Pat. NRF.-898517 (1955)
- Pat. NRF.-877898 (1955)
- Peyne H. F., *Tiechnologija organiczeskich pokrytij*, t. I, tłum. z ang., Leningrad 1959
- Praca zbiorowa, *Lakokrasocnyje materialy — syryje i połuprodukty — sprawocznik*, Moskwa 1961.
- Rimini E., *Gazz. chim. ital.*, 30, 1, 279 (1900)
- Roberts J., Caserio M., *Osnovy organiczeskoj chimii*, tłum. z ang.-Izd. „Mir”, Moskwa 1968, t. I, s. 394, 403.
- Schulz R., *Kunststoffe*, 48, Nr 6, 257 (1958)
- Simon L., *Compt. rend.*, 125 1105 (1897)
- Skraup H., *Monatsh.* 3, 536 (1882)
- Slánský B., *Technika malarstwa*, tłum. z czes. „Arkady”, Warszawa 1965.
- Slánský P., *Z. Angew. Chem.*, 34, 533 (1921)
- Slánský P., *Z. Angew. Chem.*, 35, 389 (1921)
- Slánský P., *Paint Manuf.*, 27, 5, 144 (1947)
- Surrey A. R., *Name Reactions in organic Chemistry*, New York a. London, 1961
- Swift, *Dollear, O'Connor*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26, 297 (1949)
- Trippel A. J., *Chromatografija žirow*, Leningrad, 1963
- Wagner E. C., *Simons J. K.*, *J. Chem. Educ.*, 13, 265 (1936)
- Wasicky R., *Frehdn O.*, *Microchim. Acta*, 1, 55, (1937)
- Wekua K., *Klausch W.*, *Farbe und Lack*, 59, Nr 3, 85 (1953)
- Wekua K., *Klausch W.*, *Farbe und Lack*, 59, Nr 4, 138 (1953)
- Wolf und Dorn, *Farben Z.*, 26, 736 (1921)

L'ÉTUDE DES LIANTS DES PEINTURES À L'HUILE ET DES MÉTHODES MICROANALYTIQUES DE LEUR IDENTIFICATION

L'article traite du problème difficile et jusqu'à présent non résolu de la création, de la composition chimique et de la construction de tous genres de membranes huileuses, surtout des liants des peintures à l'huile ainsi que d'autres objets possédant une polychromie, dont la substance sont les produits naturels des processus de „séchage” des huiles végétales. Le côté pratique de l'article est de faire connaître au conservateur ainsi qu'à ceux qui s'occupent du problème des liants huileux, l'identification des micro-échantillons prélevés des vieilles peintures.

L'article relate les études de la littérature scientifique et les résultats des travaux de recherches, concernant les membranes d'huiles végétales — particulièrement d'huile de lin, la plus souvent employée — en tant que matériel formant les liants huileux.

On a présenté par ordre chronologique le développement des travaux de connaissance et d'explication des processus physico-chimiques qui sont liés à la formation et à la composition des membranes huileuses. On s'est efforcé de présenter de nombreux phénomènes non connus se produisant dans les liants huileux, citant les opinions anciennes et actuelles sur le chimisme et le mécanisme de leur création, ainsi que les problèmes de stabilisation et de destruction. De nombreuses théories et aspects, dont les auteurs sont divers chercheurs des processus de formation des membranes dans la consolidation de la masse d'huiles séchantes, ont été présentés par ordre chronologique du développement de la connaissance de ces problèmes. Renouant à la riche littérature scientifique et technique l'auteur de l'article présente les résultats des observations et des recherches concernant l'établissement du rôle direct ou indirect de la glycérine en tant que facteur participant à la construction, la plastification et la stabilisation des membranes créant des liants purs et pigmentés.

Les travaux essentiels de l'auteur portaient sur la solution du problème de l'acroléine provenant du processus naturel automatique de la déshydratation de la glycérine constitutionnelle, en tant que matière première de laquelle, selon les données obtenues sur la base des résultats des expériences effectuées, de-

vrait se former dans la masse d'huile „séchant”, le polymère constituant la partie intégrale de la structure du fondement des liants huileux.

On a effectué les essais sur des masses fraîches d'huile de lin se consolidant ainsi que sur les membranes déjà formées, et sur les objectifs dont les liants huileux ont subi des processus de vieillissement de différents degrés.

On a établi empiriquement, que l'acroléine remplit réellement — comme on le prévoyait — le rôle de matière constructive de la membrane du liant huileux.

Les résultats des recherches et des expériences effectuées ont été présentés dans des tableaux et illustrés par des graphiques.

L'article décrit la fonction et l'importance de la glycérine liée, laissant toujours certaines quantités de subtraces, même dans les peintures à l'huile les plus anciennes. Cette trace est caractéristique pour les restes huileux du liant et sur cette base, on peut effectuer l'identification de l'origine du matériel de l'objectif examiné. En soumettant à la déshydratation les restes de glycérine contenue dans le liant, on obtient l'acroléine, qui est une substance que l'on peut découvrir directement. En effet, elle donne avec des réactifs définis des composés colorés ou des composés intérieurement complexes, qui la caractérisent par une fluorescence distinctive dans l'ultraviolet.

Pour développer le processus de déshydratation intensif et complet, l'auteur a élaboré un catalyseur amplement décrit.

L'article indique en détail un moyen pratique d'effectuer par trois méthodes l'identification des échantillons des anciens liants huileux et traite le côté théorique de ces réactions colorées de reconnaissance.

On a également décrit les accessoires et l'équipement de laboratoire ainsi que ses ensembles typiques, et les éprouvettes nouvellement construites et utilisées par l'auteur de l'article.