

Het kleurenpalet ontrafeld: reconstructie en analyse van synthetische beitskleurstoffen

Maarten van Bommel en Enrica Fantini

Samenvatting

De afgelopen jaren is door de Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed regelmatig onderzoek gedaan naar organische kleurstoffen die als houtbeits worden toegepast. Door hun slechte lichtechtheid zijn deze kleurstoffen vaak sterk verbleekt. Toch zijn op meubelen meestal nog wel onderdelen te vinden waar een deel van de oorspronkelijke kleur zichtbaar is, bijvoorbeeld waar het afgeschermd is van licht. De laatste jaren is er speciale belangstelling voor vroeg-synthetische kleurstoffen die in de tweede helft van de negentiende eeuw zijn ontwikkeld en tot aan de Eerste Wereldoorlog veel zijn gebruikt.¹ In het kader van dit onderzoek is in 2007 een studie gedaan naar negentiende-eeuwse marqueterie toegepast op zeventiende-eeuwse meubelen.² Deze bleken hoofdzakelijk met synthetische kleurstoffen gebeitst, wat vooral aan de achterkant van het inlegwerk te detecteren was. Maar opvallend was dat de kleurstoffen moeilijk aan te tonen zijn, zelfs in delen die niet sterk verkleurd leken. De oorzaak hiervoor was onduidelijk; is de concentratie kleurstoffen toegepast op het hout laag of is de methode om de kleurstoffen uit het hout te extraheren niet geschikt? De gebruikelijke extractiemethode is geoptimaliseerd voor textiel en schilderijen, maar niet specifiek voor hout. Daarnaast bleef het lastig uitspraken te doen over de oorspronkelijke kleur, terwijl dat vaak de belangrijkste reden is om kleuronderzoek uit te voeren. Bij de oorspronkelijke kleur van het meubel spelen niet alleen de karakteristieken van de kleurstof een rol, maar ook de kleur van het hout, de concentratie van de kleurstof, toevoegingen aan het beitsrecept etc. Er is daarom een onderzoek gestart waarbij reconstructies zijn gemaakt: finer werd gekleurd met een selectie representatieve kleurstoffen. Door historische receptuur te bestuderen en toe te passen en daarin verschillende parameters te variëren, kunnen betere uitspraken over de oorspronkelijke kleur worden gedaan. Deze reconstructies zijn vervolgens ook gebruikt om de analysemethode te optimaliseren. De resultaten van dit onderzoek staan in dit artikel beschreven.

Inleiding

Organische kleurstoffen, gewonnen uit plantaardig of dierlijk materiaal, worden al eeuwen gebruikt om meubelen te kleuren.³ Het resultaat is een transparante kleur waardoor de nerf van het hout zichtbaar blijft. In de tweede helft van de negentiende eeuw worden synthetische kleurstoffen geïntroduceerd, in eerste instantie om textiel te verven. De Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed is een uitgebreid onderzoek gestart naar deze vroeg-synthetische kleurstoffen, waarbij historische informatie is verzameld, analytische technieken zijn ontwikkeld, degradatiegedrag is onderzocht en veel objecten zijn onderzocht. De kleurstoffen worden voor allerlei toepassingen gebruikt, naast het verven van textiel en het beitsen van hout worden ze ook toegepast als teken- en schrijfkleur, in de leer- en papierindustrie en in de schilderkunst. In de textielververij gaat de overgang van het gebruik van natuurlijke kleurstoffen naar synthetische kleurstoffen vrij snel; onderzoek laat zien dat binnen enkele decennia de natuurlijke kleurstoffen bijna volledig zijn vervangen door synthetische kleurstoffen. Of deze overgang bij het beitsen van meubelen ook zo snel is gegaan is tot op heden onbekend. De eerste recepten voor het beitsen van hout met synthetische kleurstoffen dateren uit 1884;⁴ dit wil niet zeggen dat deze toen op grote schaal zijn toegepast. Indigokarmijn en pikrinezuur, beide halfsynthetische kleurstoffen met indigo als uitgangspunt, worden zelfs eerder genoemd, maar het merendeel van de recepten betreft natuurlijke uitgangspunten. De hoeveelheid onderzochte meubelen is te klein om een goed onderbouwde uitspraak te doen over wanneer natuurlijke kleurstoffen toegepast op meubelen worden vervangen door synthetische kleurstoffen.

Eerder uitgevoerd onderzoek toont aan dat deze synthetische kleurstoffen wel degelijk werden gebruikt. Een onderzoek naar meubelen van Piet Kramer uit de collecties van het Stedelijk Museum Amsterdam en de Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed (voorheen Instituut Collectie Nederland) wees uit dat vroeg in de twintigste eeuw methylviolet, diamantgroen, nigrosine en waarschijnlijk oranje II

werden gebruikt om meubelen te beitsen.⁵ Croceïne-oranje, nigrosine, pikrinezuur en verschillende rode en blauwe synthetische kleurstoffen werden aangetoond in klokkasten, gedateerd 1715-1745.⁶

Daarnaast is er in 2007 een uitgebreid onderzoek uitgevoerd naar het gebruik van kleurstoffen om laat-negentiende-eeuwse en vroeg-twintigste-eeuwse marqueterie te kleuren. Dit inlegwerk was in de negentiende en vroege twintigste eeuw erg populair en werd zelfs gebruikt om bestaande meubelen uit de zeventiende en achttiende eeuw te verfraaien. Het onderzoek besloeg naast diverse restanten van marqueteriestukjes uit de werkplaats van Johannes Lodewijk Miner uit de collecties van het Amsterdam Museum, het Rijksmuseum Amsterdam en de Universiteit van Amsterdam ook een selectie meubelen, waaronder van Paleis Het Loo.⁷ Miner was een inlegger van meubelen die werkzaam was in de eerste decennia van de twintigste eeuw. Hij voorzag antieke meubelen van nieuw inlegwerk en uit zijn werkplaats is een collectie geprepareerd inlegwerk bewaard gebleven. Tijdens dit onderzoek werden naast natuurlijke kleurstoffen vooral synthetische kleurstoffen gevonden zoals fuchsine, pikrinezuur, flavazine L en Victoria blauw B.

Hoewel de (chemische) hoofdvraag van het bovenstaande onderzoek goed beantwoord kon worden, namelijk welke kleurstoffen waren gebruikt, bleef een belangrijke vraag onbeantwoord: kan er een uitspraak worden gedaan over de oorspronkelijke kleur van het betreffende meubel? Uiteraard kon er een indicatie worden gegeven daar de kleur van de kleurstoffen bekend is. Zo geeft methylviolet een intens paarse kleur en diamantgroen een intens groene kleur. Maar de vraag bleef dan: hoe paars, hoe groen? Deze vraag bleek zonder aanvullend reconstructieonderzoek niet te beantwoorden. Wel was duidelijk dat de kleurstoffen nu sterk verkleurd zijn, in sommige gevallen was zelfs alleen nog maar de houtkleur te zien.⁸

Naast de vraag over de oorspronkelijke kleurstelling was er ook nog een analytisch-chemische vraag; de respons van de analyses was over het algemeen vrij laag. Dat houdt in dat maar weinig kleurstof werd teruggevonden ten opzichte van de monstergrootte (meestal wat schraapsel genomen van een niet-verkleurde locatie). Die lage respons kon natuurlijk worden veroorzaakt doordat er simpelweg weinig kleurstof in het monster aanwezig was. De kleurstof kon al verkleurd zijn, of de hoeveelheid kleurstof nodig om een bepaalde kleur te krijgen was misschien laag. Die laatste hypothese kan door middel van reconstructieonderzoek worden getoetst. Er is echter nog een mogelijkheid voor de lage respons; de toegepaste analytische techniek is geoptimaliseerd voor textiel en schilderijmonsters, maar niet voor hout. Voordat de analyse kan worden uitgevoerd moet de kleurstof eerst in oplossing worden gebracht. Dit gebeurt door extractie met een sterk zuur, zoals zoutzuur. Voor textiel en schilderijmonsters is dit een effectieve methode, zeker voor synthetische kleurstoffen.⁹ Bij het beitsen van hout is echter bekend dat de kleurstof het hout indringt. Het is onduidelijk of het extractiemiddel dit ook doet en zo effectief de kleurstof kan extraheren. Bovendien is het bindingsmechanisme tussen de kleurstof en het hout anders dan bij textiel, mogelijk houdt dit ook in dat het verbreken van die binding op een andere manier moet.

Het doel van dit onderzoek is daarom tweeledig. Om een beter begrip te krijgen van de oorspronkelijke kleur van meubelen worden, na bestudering van historische bronnen, reconstructies gemaakt. Dit kan restauratoren en conservatoren helpen een beter begrip te krijgen van de oorspronkelijke verschijningsvorm. Dezelfde reconstructies kunnen ook voor analytisch onderzoek worden gebruikt om zo de monstervoorbewerking voor hout te optimaliseren.

Receptuur en reconstructies

Om goede reconstructies te maken is een selectie historische bronnen onderzocht. Een belangrijke bron was *Vom Färben des Holzes* van Hans Michaelsen en Ralf Buchholz, waarin vooral beschrijvingen uit andere bronnen zijn opgenomen.¹⁰ Dit boek bevat diverse (transcripties van) recepten waarin synthetische kleurstoffen zijn gebruikt. Een andere belangrijke bron was *Beitsen, kleuren en oppervlaktebehandeling van hout* van C.P. van Hoek.¹¹ Dit boek was oorspronkelijk gebaseerd op een

Duitstalige publicatie van W. Zimmerman uit 1907, maar aangepast voor het Nederlandse veld.¹² In dit boek worden niet alleen beitsrecepten beschreven, maar ook andere bewerkingen die hout voor of na het beitsen ondergaat. Een boek dat eind negentiende eeuw verscheen is *A practical handbook to marqueterie, woodstaining and kindred arts* van Eliza Turck.¹³ Een andere praktische handleiding is *Pocket Guide of the Application of Dyestuffs of the Badische Anilin & Soda Fabrik*, dus door een verffabrikant (BASF) zelf uitgebracht.¹⁴ Opvallend daarin is dat het meer dan driehonderd pagina's tellende boek vooral over textielverven gaat en er op slechts twee pagina's is beschreven hoe hout werd gebeitst. Dit geeft al enigszins het verschil voor de fabrikant aan tussen het belang van de textielververij en dat van meubelbeitsen. Tot slot is een Italiaanse bron bestudeerd, *Coloritura, verniciatura e laccatura del legno*, van A. Turco uit 1985.¹⁵

In plaats van een volledig overzicht te willen geven was de belangrijkste doelstelling van de studie het vinden van overeenkomsten en verschillen in receptuur, om zodoende de belangrijkste parameters hierbinnen te bepalen en tot een standaardrecept te komen. Het standaardrecept dat binnen dit onderzoek ontwikkeld werd, moest in ieder geval de belangrijkste parameters bevatten; het effect van die parameters kan worden onderzocht door die een voor een te variëren.

Hoewel er wel degelijk verschillen tussen de verschillende recepten bestaan, is het aantal parameters bij synthetische kleurstoffen beperkt ten opzichte van het kleuren met natuurlijke kleurstoffen. Dit is niet vreemd; een van de redenen dat de natuurlijke kleurstoffen in de textielververij snel werden verdrongen door synthetische kleurstoffen was, naast de lagere prijs van de kleurstof, de sterk vereenvoudigde verfreceptuur die ook sneller kon worden uitgevoerd. Kost het verven van textiel met natuurlijke kleurstoffen al gauw een dag tot soms enkele weken (inclusief fermentatie), met synthetische kleurstoffen duurt het niet langer dan een uur. Ook is het aantal handelingen en ingrediënten minder. Uit bestudering van de historische bronnen blijkt hetzelfde het geval te zijn bij het beitsen van hout.

Een belangrijke parameter, als we daarvan kunnen spreken, is het hout zelf. Hout heeft een eigen kleur die de eindkleur kan beïnvloeden. Daarnaast speelt de porositeit van het hout een rol omdat deze de mate van doordringing van de kleurstof beïnvloedt. Binnen dit onderzoek is voor eiken en esdoorn gekozen, die beide op eerder onderzochte objecten zijn aangetroffen. Ook de zuurgraad van het hout kan soms een rol spelen, zoals later wordt aangetoond. Voor het beitsen moet het hout eerst worden bevochtigd, dit om te voorkomen dat het hout door het beitsproces vervormt. Dit bevochtigen kan gewoon met water, maar vaak wordt van ammonia of een zoutoplossing gebruikt gemaakt. In Van Hoek 1953 wordt zelfs expliciet gemeld dat hiermee de poriën van het hout worden geopend zodat de kleurstof dieper kan indringen.¹⁶

De chemie van de kleurstof speelt ook een belangrijke rol. Ten eerste zijn er basische en zure kleurstoffen, zo genoemd omdat deze in respectievelijk een basisch of zuur verfbad worden toegepast. Deze kleurstoffen bezitten basische of zure zijgroepen die de binding met het substraat (textiel, hout) aangaan. Naast het effect van deze zijgroepen op het bindingsmechanisme, speelt ook de oplosbaarheid van de kleurstof een rol. Hydrofobe kleurstoffen worden ook wel opgelost in organische oplosmiddelen zoals ethanol. Uiteraard speelt de concentratie van de opgeloste stoffen een rol; hoe geconcentreerder, hoe sterker de kleur, maar dit heeft niet noodzakelijk een lineair verband. Daarnaast kunnen ook toevoegingen aan het verfbad worden gedaan om de hechting te versterken. Veel genoemde toevoegingen zijn aluminiumsulfaat, ammonia en azijnzuur. De verfmethode heeft ook invloed, kleine stukjes fijner kan men eenvoudig dippen waarmee een homogene kleur kan worden verkregen. De duur van het verfbad heeft wel een effect op de uiteindelijke kleur. Grotere stukken werden vaak gebeitst met behulp van een kwast of een spons, hiervoor moet men snel werken om een homogene kleur te krijgen. In dit geval speelt niet alleen de concentratie van de opgeloste kleurstof een rol, maar ook het aantal maal dat er met een spons of kwast over het oppervlak wordt gestreken. Daarnaast kunnen mengsels van kleurstoffen worden gebruikt; de fabrikant kan een mengsel van

kleurstoffen aanleveren waarmee een bepaalde kleurnuance kan worden aangebracht maar ook degene die de beits toepast kan verschillende kleurstoffen mengen. Tot slot kan men denken aan een afwerklaag van was of vernis, die een rol speelt in de uiteindelijke kleurwaarneming. Afwerklaagen zijn in dit onderzoek niet meegenomen.

Gebaseerd op het bronnenonderzoek is een standaardrecept ontwikkeld en zijn de variabelen in de parameters daarop in kaart gebracht. De parameters in het onderstaande recept zijn genummerd, deze nummering verwijst naar tabel 1 waarin de variabelen gegeven zijn. Het standaardrecept bestaat uit de volgende stappen:

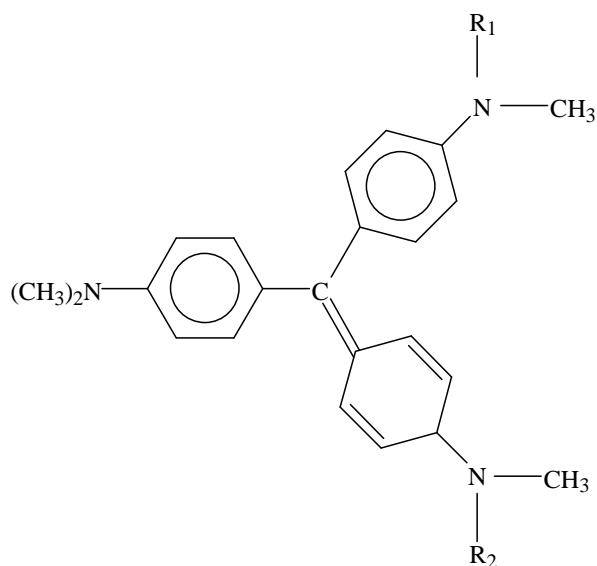
Het hout (1) wordt eerst zeer fijn geschuurd. Vervolgens wordt het bevochtigd (2), door en door nat, waarna het wordt gedroogd. De kleurstof (3) wordt in oplossing (4) gebracht bij de juiste concentratie (5a/b). Afhankelijk van het recept worden nog additieven toegevoegd (6). Het beitsbad wordt verwarmd tot de juiste temperatuur (7). Het aanbrengen van de beits op het hout wordt op twee manieren gedaan. Bij de dipmethode (8) wordt het hout in het warme verfbad gebracht waarbij ervoor wordt gezorgd dat het hout aan alle kanten vrij blijft (d.w.z. geen contact met de wand van het verfbad of andere stukken hout). Na het dippen (9) wordt het verfbad van de warmtebron gehaald en laten we het afkoelen (10). Vervolgens wordt het hout uit het verfbad gehaald en gedroogd. Bij de methode waarbij de kleurstof direct op het hout wordt gebracht (8) is een spons gebruikt omdat dit het meest homogene resultaat gaf. Na deze behandeling wordt het hout gedroogd. In alle gevallen heeft het hout geen nabehandeling ondergaan.

Nr	Parameter	Variabele 1	Variabele 2	Variabele 3
1	Houtsoort	Eiken	Esdoorn	
2	Vooraf bevochtigen	Water	5% ammonia	100 g/l keukenzout (NaCl) in water
3	Type kleurstof	Zure kleurstof, Ponceau RR	Basische kleurstof, Methylviolet	
4	Oplosmiddel voor de kleurstof	Water	20% ethanol in water	100% ethanol
5a	Concentratie kleurstof, dipmethode	1,0 g/l zure kleurstof	0,1 g/l basische kleurstof	
5b	Concentratie kleurstof, sponsmethode	Reeks van 1,0 tot 15 g/l voor zure kleurstoffen	Reeks van 0,1 tot 5 g/l voor basische kleurstoffen	
6	Additieven aan het verfbad	Geen toevoeging of ammonia voor alle kleurstoffen	Aluminiumsulfaat voor zure kleurstoffen	Azijnzuur voor basische kleurstoffen
7	Temperatuur	90 °C waterbad	70 °C voor 20% of 100% ethanol	
8	Methode	Dippen in verfbad	Direct op het hout brengen met spons	
9	Tijdsduur	15 minuten dippen	30 minuten dippen	Zo snel als mogelijk met spons
10	Verfbad laten afkoelen met hout erin	1 uur	2 uur	

Tabel 1 De verschillende parameters in de receptuur (overeenkomend met de nummering in de tekst) en de variabelen daarin.

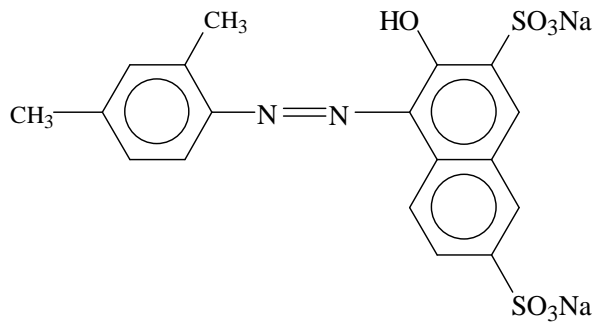
Uiteraard is het mogelijk om verschillende parameters met elkaar te combineren, maar dit geeft tot meer dan duizend reconstructies, wat tot een zeer onoverzichtelijk resultaat zou leiden. Daarom is ervoor gekozen om het standaardrecept uit te voeren met twee kleurstoffen, een zure en een basische, deze op beide houtsoorten toe te passen (= vier reconstructies) en vervolgens alle andere parameters alleen te variëren t.o.v. het standaardrecept en geen verdere combinaties uit te voeren. Zo zijn bijvoorbeeld de vier bovengenoemde reconstructies, een zure en basische kleurstof op zowel eiken als esdoorn dat was bevochtigd met respectievelijk water, 5% ammonia en keukenzout. Maar hiervan zijn alleen de reconstructies die met water bevochtigd waren verder onderzocht met de andere parameters. Dit leidde per kleurstof-houtcombinatie tot tien reconstructies voor de dipmethode (in totaal dus veertig) en vijf voor de sponsmethode, waarbij alleen de concentratie gevarieerd is. Door deze aanpak wordt de hoeveelheid werk beperkt en kan toch een goed beeld worden verkregen van welke parameter welk effect heeft op de eindkleur.

Het onderzoek heeft zich beperkt tot een aantal kleurstoffen. Methylviolet is gekozen als representant voor de basische kleurstoffen en Ponceau 2R als representant voor de zure kleurstoffen. Methylviolet (*Colour Index*-naam Basic Violet 1, C.I. nr. 42535) is een kleurstof behorende tot de triarylmethaan-klasse (figuur 1).¹⁷ De kleurstof is zeer veel gebruikt in textiel, als tekeninkt, voor het beitsen van meubelen en als schilderspigment.¹⁸ Op textiel heeft methylviolet een slechte lichtechtheid (ISO 1) en de kleurstof is goed oplosbaar in zowel water als ethanol.



Figuur 1 Structuurformule van methylviolet, dat bestaat uit een mengsel van de bovenstaande structuur waarbij $R_1=H$ of CH_3 en $R_2=H$ of CH_3 . De componenten zijn dus tetra-, penta- of hexagemethyleerd.

Ponceau 2R, ook wel bekend als Ponceau RR (*Colour Index*-naam: Acid Red 26, CI nr. 16150), behoort tot de klasse van de monoazokleurstoffen (figuur 2). Het is een typische representant van deze kleurstofklasse, de Ponceau-kleurstoffen behoren tot een groep die in de negentiende eeuw gebruikt is voor het verven van textiel en het beitsen van meubelen. Ponceau 2R heeft een redelijke lichtechtheid (ISO 4-5) en is goed oplosbaar in zowel water als ethanol.



Figuur 2 Structuurformule van Ponceau 2R, een monoazokleurstof die wordt gekenmerkt door een dubbele stikstofbinding.

Methylviolet en Ponceau 2R zijn gebruikt om het experiment uit te voeren waarbij de parameters in de receptuur werden onderzocht. Daarnaast is een kleine selectie representatieve kleurstoffen gekozen, zie tabel 2, die volgens het standaardrecept met de dipmethode op zowel eiken als esdoorn zijn aangebracht en in vijf verschillende concentraties in het geval van de sponsmethode. Hiermee is een goed beeld verkregen van de kleurvariaties en het kleurenpalet.

Naam	C.I.-naam	C.I.-nr.	Kleurstofklasse	Referentie-nr.
Naftol geel S	Acid yellow 1	10316	Nitro dye	6923
Oranje I	Acid orange 20	14600	Monoazo dye	6928
Methyleenblauw	Basic blue 9	52015	Thiazine	4453
Cochenillerood A	Acid red 18	16255	Monoazo dye	5311
Methylviolet	Basic violet 1	42535	Triarylmethane	4434
Ponceau 2R	Acid red 26	16150	Monoazo dye	5000
Flavazine L	Acid yellow 11	18820	Monoazo dye	5349
Kristalviolet	Basic violet 3	42555	Triarylmethane	3742
Diamantgroen G	Basic green 1	42040	Triarylmethane	3231
Waterblauw IN	Acid blue 93	42780	Triarylmethane	4518
Eosine A	Acid red 87	45380	Xanthene	4328
Nigrosine	Acid black 2	50420	Azine	3712
Indigokarmijn	Acid blue 74	73015	Indigoid	1735

Tabel 2 Overzicht van gebruikte kleurstoffen voor reconstructiedoeleinden.

Onderzoeksmethodes

De beoordeling van het effect van receptuur op de uiteindelijke kleur van de reconstructies is vooral uitgevoerd met het blote oog. Daarnaast is van een beperkt aantal monsters dwarsdoorsneden gemaakt om zo de penetratie van de kleurstof in het hout te bestuderen. Hiervoor zijn dwarsdoorsneden van het fineer genomen, ingebed in een epoxyhars, gepolijst en bestudeerd onder een microscoop met een vergroting van 40x respectievelijk 100x.

Daarnaast zijn monsters genomen voor onderzoek naar verschillende extractiemethodes waarbij het doel was te bepalen welke methode de beste opbrengst gaf. Monsternamen waren gecompliceerd omdat het onderzoek kwantitatief moest worden uitgevoerd. Het probleem bij houtmonsters is echter dat het niet bekend is welke concentratie kleurstof precies aanwezig is en vooral, hoe diep de kleurstof in

het hout doordringt. Normaliter wordt van een meubel een schraapsel genomen, maar omdat de monstergrootte dan lastig is te bepalen is besloten relatief grote monsters te nemen dwars door het hele fineer heen (dus een grote dwarsdoorsnede). Deze monsters werden vervolgens gewogen. Hoewel deze monstername natuurlijk niet representatief is voor de monstername van objecten, is dit wel een methode die gebruikt kan worden voor kwantificering van de resultaten. Alle analyses zijn in vijfvoud uitgevoerd.

De monsters zijn vervolgens met verschillende oplosmiddelen geëxtraheerd. Extractie is nodig om de kleurstoffen van het hout los te weken en in oplossing te brengen. Er zijn zes verschillende extractieprocedures vergeleken:

- 1- Extractie met zoutzuur, water en methanol
- 2- Extractie met geconcentreerd azijnzuur
- 3- Extractie met ethanol
- 4- Extractie met ammonia (alleen voor zure kleurstoffen)
- 5- Een tweestapsextractie, eerst met dimethylformamide (DMF) en dan met zoutzuur
- 6- Een tweestapsextractie, eerst met DMF en dan met ammonia (alleen voor zure kleurstoffen getest)

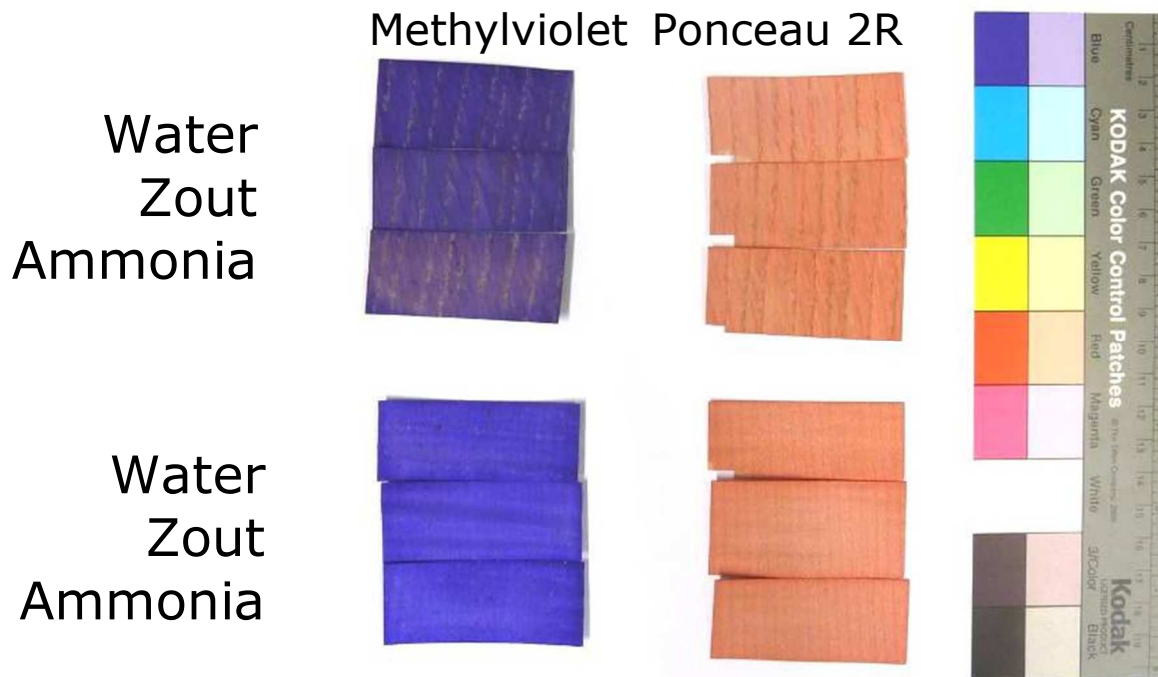
De eerste methode is de methode die ook tijdens het eerdere onderzoek naar de meubelen is gebruikt. Het monster werd overgebracht in een 300 µl *small insert vial*, waarna er 30 µl van een oplossing met geconcentreerd zoutzuur, water en methanol (verhouding 2:1:1) werd toegevoegd. De vial werd overgebracht in een kokendwaterbad en gedurende tien minuten verwarmd. Vervolgens werd de zoutzuuroplossing drooggedampt met behulp van stikstof. Zoutzuur is namelijk niet compatibel met het gebruikte analysesysteem. Na het droogdampen werd 30 µl DMF toegevoegd om de kleurstof in oplossing te brengen. Het monster werd gecentrifugeerd om te voorkomen dat kleine deeltjes in het analysesysteem terechtkomen. De extractie met azijnzuur, ethanol en ammonia werd volgens dezelfde methode gedaan, alleen de temperaturen van het waterbad waren respectievelijk 95 °C, 55 °C en 25 °C. De tweestapsextractie werd op een andere manier gedaan. Aan het monster werd eerst 35 µl DMF toegevoegd waarna de vial werd overgebracht in een oven bij 140 °C. Na tien minuten extractie werd de DMF-oplossing tijdelijk apart gezet en aan het resterende houtmonster werd de zoutzuuroplossing zoals hierboven beschreven toegevoegd. De vial werd vervolgens gedurende tien minuten in een kokendwaterbad verwarmd, drooggedampt met behulp van stikstof. Daarna werd de DMF-oplossing van de eerste stap toegevoegd, beide extracten worden dus gecombineerd. Dit monster werd gecentrifugeerd en vervolgens geanalyseerd. De tweestapsextractie met ammonia werd volgens dezelfde methode uitgevoerd, alleen de ammoniastap werd opnieuw bij 25 °C gedaan.

De analyses van de opgeloste kleurstoffen werden uitgevoerd met behulp van vloeistofchromatografie gekoppeld met een *photo diode array*- of PDA-detector, een techniek die elders uitgebreid is beschreven.¹⁹ Kort samengevat, de basische componenten in het monster worden van elkaar gescheiden op een Luna C₁₈-kolom (150 x 2 mm, 3 µm-deeltjes) met behulp van een gradiënt van water, methanol en 0,5% fosforzuur. Na de scheiding werden de componenten gedetecteerd met de PDA-detector die spectra opneemt van 200 tot 800 nanometer (nm), dus zowel het ultraviolette als zichtbare gebied zijn opgenomen. Identificatie vindt plaats aan de hand van referentiematerialen.

De zure kleurstoffen zijn met hetzelfde systeem geanalyseerd, alleen is dan het fosforzuur vervangen door 0,5 millimolair tertiair butylammoniumhydroxide (TBA). TBA is een positief geladen ion dat een complex aangaat met de negatief geladen zure kleurstoffen. De gecomplexeerde kleurstoffen hebben veel betere chromatografische eigenschappen dan de afzonderlijke kleurstoffen.²⁰

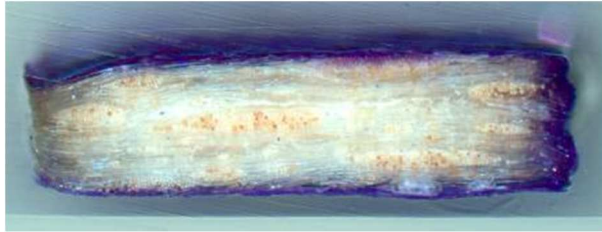
Resultaten en discussie reconstructieonderzoek

De kleureffecten van de verschillende parameters zijn vooral visueel beoordeeld. Er is gekozen voor het gebruik van esdoorn en eiken met een redelijk vergelijkbare uitgangskleur, licht geelbruin. Het fineer is eerst geschuurd en vervolgens bevochtigd met respectievelijk water, 5% ammonia of een oplossing van 100 g/l keukenzout in water. Als het fineer wordt gebeitst met methylviolet of Ponceau 2R blijkt dat de verschillende bevochtigingsmiddelen bijna geen effect sorteren op de eindkleur (figuur 3).



Figuur 3 Effect van verschillende bevochtigingsmiddelen op de kleur van eiken (boven) en esdoorn (onder) na beitsen met respectievelijk methylviolet en Ponceau 2R.

Alleen de combinatie van eikenhout bevochtigd met ammonia en gebeitst met methylviolet geeft een iets lichtere kleur en een wat onregelmatiger beitsing dan de andere combinaties. Dit is mogelijk te verklaren doordat eiken vrij zuur is en dat het basische ammonia daar zo sterk aan hecht dat het (eveneens basische) methylviolet niet goed meer hecht. Veel opvallender is het kleurverschil tussen esdoorn en eiken; het esdoornfineer lijkt veel egaler gekleurd te zijn dan het eikenfineer. Dit is vooral goed te zien bij de jaarringen van het eikenfineer, daar hecht het basische methylviolet minder aan dan het zure Ponceau 2R. Als gevolg daarvan is het laathout bij methylviolet lichter gekleurd dan de rest van het hout en de jaarringen bij Ponceau 2R juist donkerder gekleurd. Hiervoor is nog geen goede verklaring te geven. Bij esdoorn, dat een fijnere structuur heeft, is dat veel minder goed zichtbaar. Van de reconstructies zijn ook dwarsdoorsneden gemaakt en onder de microscoop bekeken.



Methylviolet, esdoorn



Ponceau 2R, esdoorn



Methylviolet, eiken



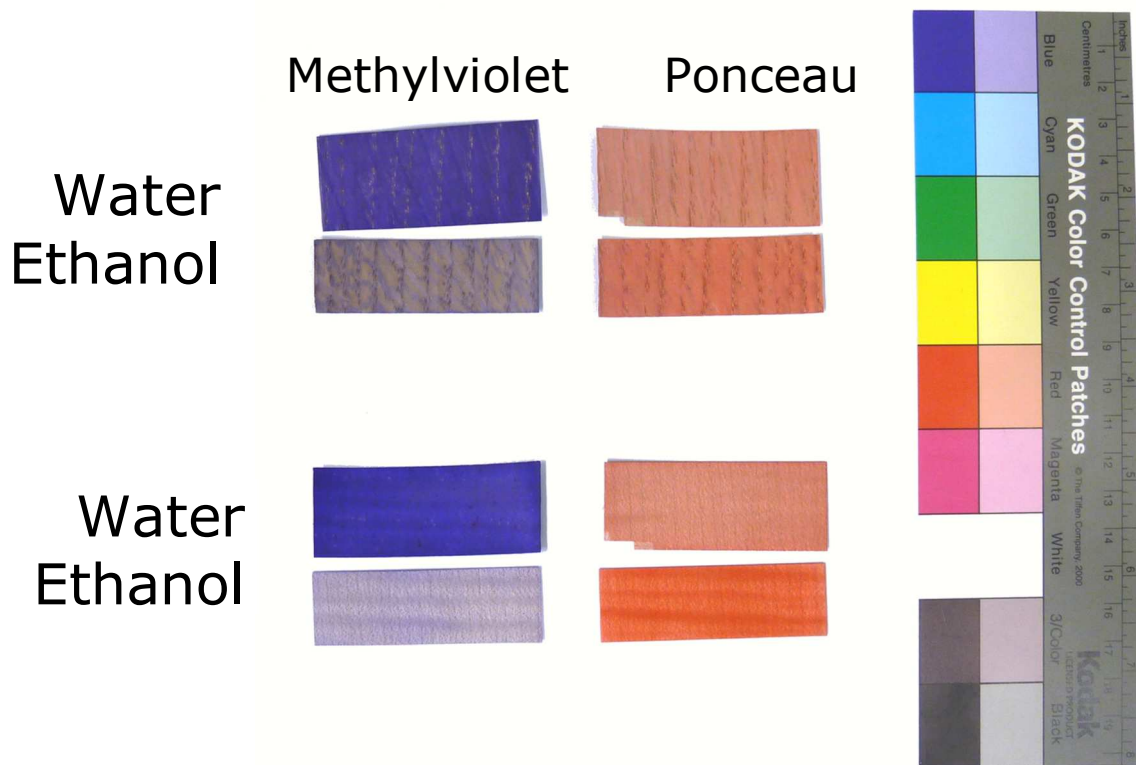
Ponceau 2R, eiken

Alle vergrotingen 40x

Figuur 4 Dwarsdoorsnede van het fineer na beitsen met respectievelijk methylviolet en Ponceau 2R.

Het verschil in doordringing van beide kleurstoffen is goed te zien; het basische methylviolet hecht vooral aan het oppervlak terwijl het zure Ponceau 2R veel verder doordringt in beide houtsoorten en vooral bij esdoorn door en door beitsst. Dit zou te verklaren zijn door naar de structuur van de kleurstoffen te kijken, de basische kleurstoffen hechten sterk aan het in het hout aanwezige zuur en penetreren niet door en door, terwijl de zure kleurstoffen dit wel doen. Deze hypothese moet nog worden onderzocht door dwarsdoorsneden te maken van de reconstructies waar andere kleurstoffen zijn gebruikt.

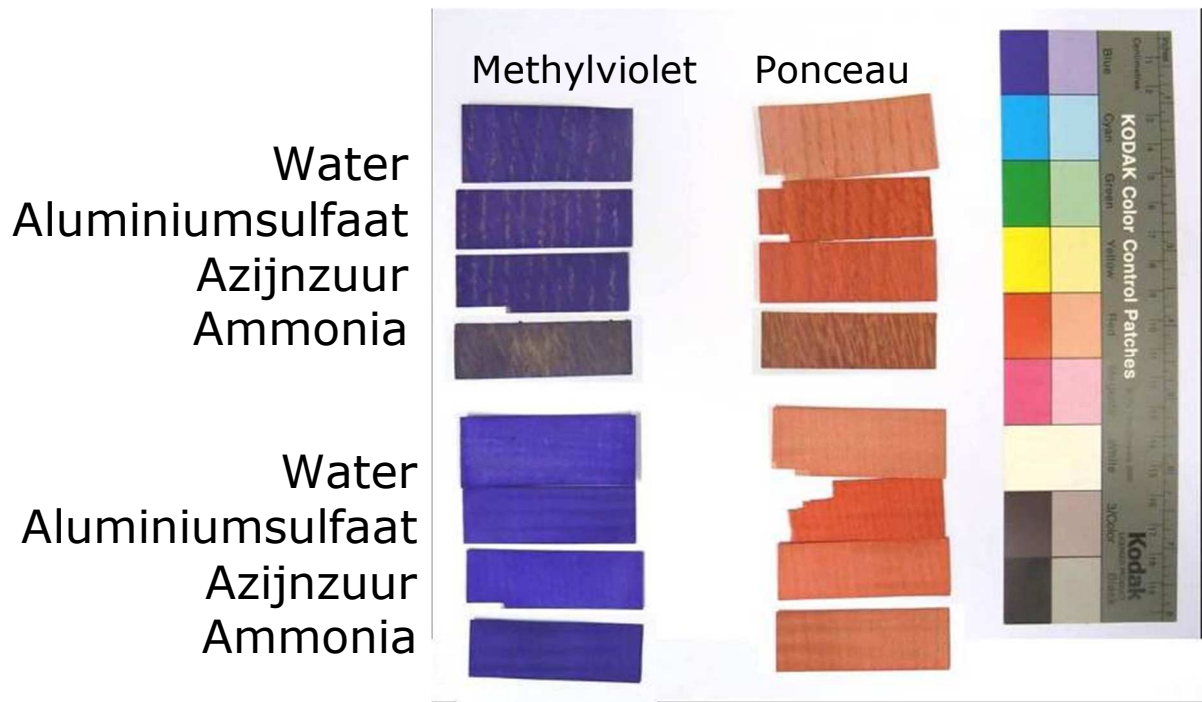
Vervolgens is gekeken naar het kleurverschil als de kleurstof in water of ethanol wordt opgelost (figuur 5). In dit geval is de bevochtiging met water gedaan en dus voor beide houtsoorten gelijk.



Figuur 5 Effect op de kleur van eiken (boven) en esdoorn (onder) na beitsen met methylviolet en Ponceau 2R opgelost in water of ethanol.

Bij dit experiment is het kleurverschil vooral opvallend bij methylviolet opgelost in ethanol, waarbij zowel eiken als esdoorn veel minder sterk kleurt. Bij Ponceau 2R is de kleur juist donkerder als het wordt opgelost in ethanol. Het is mogelijk dat het oplosmiddel op het hout inwerkt, maar dat lijkt hier ook niet het geval daar het effect voor beide kleurstoffen dan niet tegengesteld kan zijn. In principe zijn beide kleurstoffen goed oplosbaar in zowel water als ethanol, de oplossingen waren dan ook niet verzadigd (dat wil zeggen, alle kleurstof loste ook daadwerkelijk op). Wel is het mogelijk dat het methylviolet zo goed in ethanol oplost dat de affiniteit voor het hout relatief minder is. Voor Ponceau 2R zou dat juist andersom zijn, dat lost beter in water op dan dat het aan hout bindt. Kijkende naar de chemische structuur is dat wel te verklaren: Ponceau 2R is met twee sterk zure groepen veel hydrofieler dan methylviolet. Het is overigens goed te vermelden dat veel leveranciers van deze beitsmiddelen zelf aangaven waarin de kleurstof het beste opgelost kan worden.

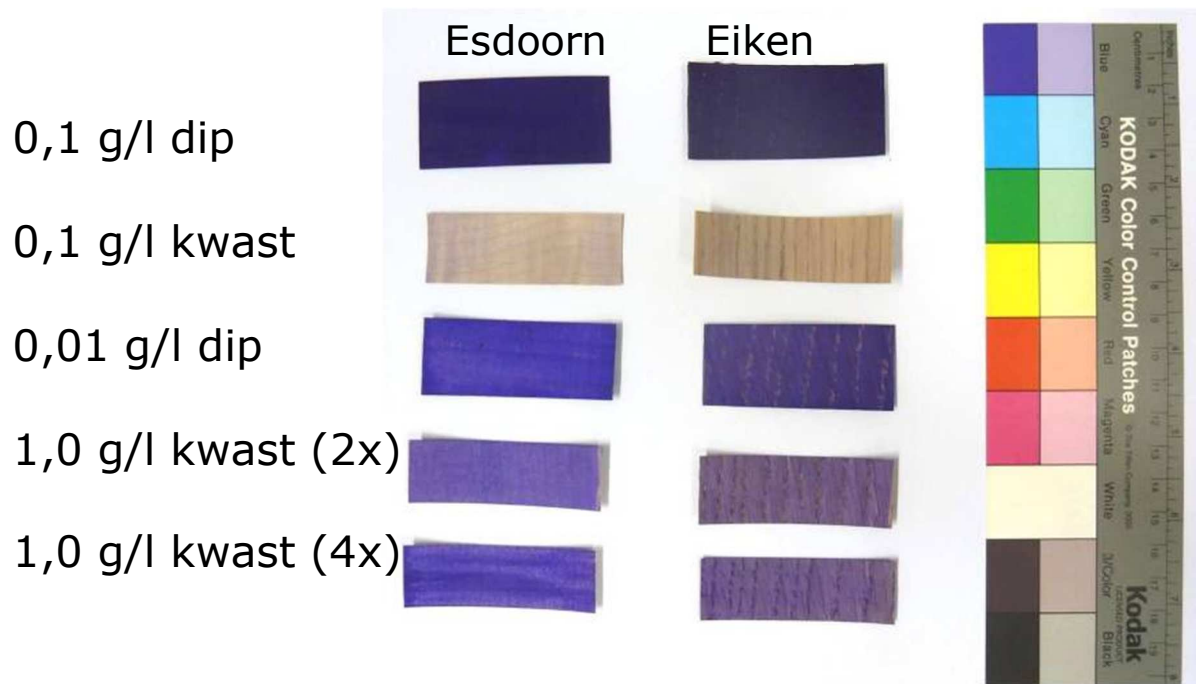
In een volgend experiment zijn verschillende chemicaliën aan het verfbad toegevoegd om het effect op de beitsing te onderzoeken. Daarbij is gekeken naar het effect van ammonia, aluminiumsulfaat en azijnzuur (in een concentratie gelijk aan de hoeveelheid kleurstof), zie figuur 6.



Figuur 6 Effect van verschillende toevoegingen aan het verfbad op de kleur van eiken (boven) en esdoorn (onder) na beitsen met respectievelijk methylviolet en Ponceau 2R.

Bij methylviolet is het effect van de toevoegingen aan het verfbad beperkt, alleen bij ammonia op eiken is te zien dat de beitsing minder is terwijl op esdoorn dan de kleur juist iets intenser is. Voor de zure kleurstof Ponceau 2R hebben de toevoegingen meer effect, vooral het gebruik van aluminiumsulfaat maakt de kleuring voor zowel eiken als esdoorn intenser. Vermoedelijk is hier sprake van een zogenaamd uitzouteffect; daarbij wordt de oplosbaarheid van de kleurstoffen verlaagd door het toevoegen van zout met als gevolg een betere hechting aan het hout. Ook bij azijnzuur is een sterkere beitsing te zien, vooral voor eiken. Het toevoegen van ammonia aan het verfbad Ponceau 2R heeft vooral effect op eiken, daar is een duidelijk kleurverschil waarneembaar en de houtnerf lijkt geaccentueerd te worden.

De manier van het toepassen van de beits heeft ook een sterk effect op de eindkleur zoals te zien in figuur 7.



Figuur 7 Kleurverschil na het beitsen van esdoorn en eiken met methylviolet via de dipmethode en het gebruik van een kwast, met verschillende concentraties.

Uit dit experiment blijkt dat de dipmethode, het volledig onderdompelen van het hout in het verfbad, veel intensere kleuren geeft dan wanneer een kwast of spons wordt gebruikt. Dit is goed te verklaren door de duur van het verfbad. Bij het dippen wordt het hout vijftien tot dertig minuten in het verfbad gehouden. Naarmate het beitsen langer duurt, neemt de kleurintensiteit van het hout toe. Vooral in de eerste paar minuten van het verven is er een sterkere kleurverandering te zien, naarmate het verven langer duurt lijkt de kleur te verzadigen. Bij het gebruik van een kwast of spons, gaat het beitsen juist heel snel. Voor een goede kleur moet de concentratie van het verfbad worden verhoogd. Voor methylviolet is te zien dat voor het realiseren van een vergelijkbare kleur het dipbad een factor honderd lagere concentratie nodig heeft dan wanneer men een kwast of spons gebruikt.

Men kan bij het kwasten of sponzen de kleur subtiel variëren door dit meerdere malen te doen. Het zal duidelijk zijn dat bij het volledig onderdompelen van het hout in een verfbad een meer homogene en intense kleur wordt verkregen dan bij het gebruik van kwast of spons. Die laatste methode is echter vooral geschikt voor grotere oppervlaktes, en bovendien kan de eindkleur veel beter bepaald worden en is het makkelijker te nuanceren. Dat gezegd hebbende kunnen ook met de dipmethode kleurnuances goed gecontroleerd worden. Als de concentratie van het verfbad niet te hoog wordt gekozen, kan de uiteindelijke kleur worden bepaald door de tijdsduur van het dippen (na regelmatige controle). Dit kan zelfs vrij subtiel door na verwarming van het verfbad dit, met het hout erin, te laten afkoelen en de eindkleur regelmatig te controleren.

Uit de bovenstaande experimenten blijkt dat de manier van toepassen, de concentratie en duur van het beitsen de meest bepalende factoren zijn voor het verkrijgen van de uiteindelijke kleur. Toevoegingen zoals ammonia en aluminiumsulfaat hebben een subtiel effect op de kleur terwijl het voorbehandelen met water, een keukenzoutoplossing of ammonia nauwelijks effect sorteert op de eindkleur. Het beitsen met basische kleurstoffen is lastig homogeen uit te voeren. De basische kleurstoffen hechten sterk aan zuur dat in het hout zit. Als dat zuur niet egaal verdeeld is, volgt er geen egale beitsing. Dit is bij zure kleurstoffen geen probleem, dit is waarschijnlijk ook de reden dat deze veel vaker werden gebruikt dan basische kleurstoffen.

Het effect van de concentratie op de uiteindelijke kleur is vervolgens onderzocht bij de reeks kleurstoffen vermeld in tabel 2. Daarbij is het standaardrecept gevolgd waarbij een spons is gebruikt om de kleurstof toe te passen met een concentratiebereik van 1 tot 15 g/l voor de zure kleurstoffen en 0,1 tot 5 g/l voor de basische kleurstoffen, toegepast op zowel eiken als esdoorn. Het is helaas niet mogelijk alle reconstructies te laten zien, op figuur 8 is een selectie weergegeven.

Figuur 8 Selectie van de kleuren verkregen door het toepassen van de houtbeits vermeld in tabel 2.

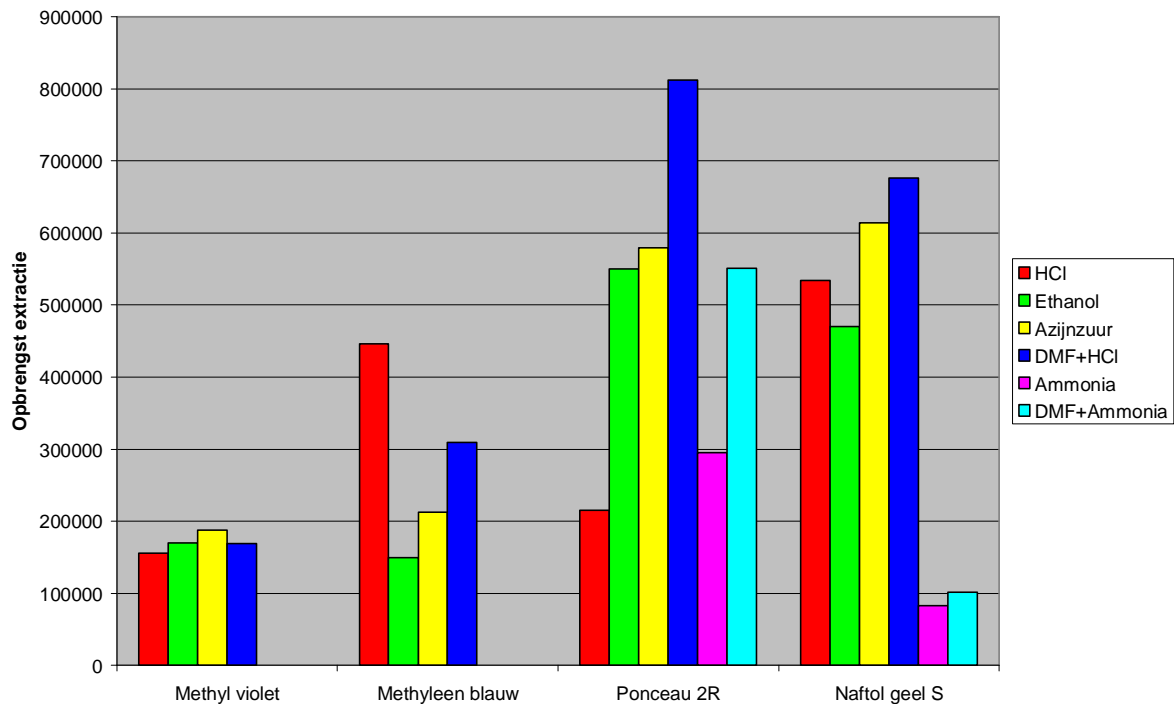
Monstervoorbereiding

Het tweede doel van dit onderzoek was te onderzoeken of de extractiemethode verbeterd kon worden. Voor dit onderzoek is esdoornfijner gebruikt, gebeitst met respectievelijk methylviolet, Ponceau 2R, methyleenblauw en naftolgeel S. Methyleenblauw is een basische kleurstof behorende tot de thiazinekleurstofklasse terwijl naftolgeel S een zure kleurstof is uit de nitrokleurstofklasse. De beitsing is gedaan volgens het standaardrecept waarbij de dipmethode is gebruikt; dit geeft de meest homogene beitsing en dus de meest homogene monsternamen.

De vier kleurstoffen zijn chemisch gezien erg verschillend; een goede extractiemethode zou geschikt moeten zijn voor alle vier de kleurstoffen. Alle extracties zijn gedaan in vijfvoud om zo een beeld te krijgen van de reproduceerbaarheid. Zoals al gezegd zijn de monsters nauwkeurig gewogen, de resultaten zijn vervolgens gecorrigeerd voor het verschil in gewicht.

De mate van extractie wordt door drie parameters beïnvloed. Ten eerste de stabiliteit van de kleurstoffen in de extractiemiddelen. De kleurstoffen kunnen worden afgebroken, met als gevolg dat de uitgangsstoffen niet meer te detecteren zijn. Dit verschijnsel is vooral een probleem bij natuurlijke kleurstoffen, sommige daarvan zijn bijvoorbeeld niet bestand tegen zoutzuur. Voor deze set synthetische kleurstoffen is dit echter al eerder uitgezocht en gepubliceerd.²¹ In dat onderzoek zijn zowel de pure kleurstoffen als wol geleverd met deze kleurstoffen behandeld met zoutzuurextractie op een identieke manier zoals nu toegepast op de fijnermonsters. Uit het onderzoek bleek dat de meeste van deze kleurstoffen stabiel zijn.

De tweede parameter is de oplosbaarheid van de kleurstoffen, afhankelijk van de structuur kunnen de kleurstoffen hydrofoob of hydrofiel zijn en respectievelijk beter in organische of waterige oplosmiddelen oplossen. Omdat dit vooraf niet te bepalen is wordt alles in DMF opgelost, dat zowel hydrofiel als hydrofobe kleurstoffen goed kan oplossen. De derde en cruciale parameter is de mate waarin een extractiemiddel de kleurstof kan losweken van het substraat, in dit geval hout. Mogelijk speelt de doordringbaarheid van het oplosmiddel in het hout ook een rol. De resultaten van de extractietesten zijn weergegeven in figuur 9.



Figuur 9 Opbrengst bij verschillende extractiemethodes per kleurstof.

Gebaseerd op deze metingen blijkt dat methylviolet het beste geëxtraheerd kan worden met azijnzuur, met de gecombineerde methode (DMF en zoutzuur) als goede tweede. De verschillen tussen de vier extractiemethoden zijn echter maar klein. Voor methyleenblauw zijn die verschillen veel groter, de opbrengst met de zoutzure extractie is verreweg het hoogst. Ook nu is de gecombineerde extractie een goede tweede, waarbij eerst met DMF wordt geëxtraheerd en vervolgens met zoutzuur, terwijl extractie met ethanol en azijnzuur een duidelijk minder resultaat oplevert. De zure kleurstoffen Ponceau 2R en naftolgeel S kunnen het beste geëxtraheerd worden met een combinatie van DMF en zoutzuur, de andere methoden geven allemaal een slechter resultaat. Voor deze twee kleurstoffen zijn ook extracties uitgevoerd met ammonia, waarbij aangenomen werd dat de basische oplossing de zure kleurstoffen goed oplost. Dit bleek niet het geval.

Uit dit onderzoek blijkt dat de gecombineerde extractie, waarbij eerst met DMF wordt geëxtraheerd en vervolgens in een tweede stap met een zoutzuuroplossing, het beste resultaat geeft voor alle kleurstoffen. Als laatste test is op al geëxtraheerde monsters een tweede extractie uitgevoerd om te bepalen hoeveel kleurstof er dan nog gevonden kan worden. Uit dit onderzoek blijkt dat met de eerste, gecombineerde extractie met DMF en zoutzuur meer dan 90% van de kleurstof wordt geëxtraheerd, de methode is dus zeer efficiënt. De extractie is nu uitgevoerd met stukjes hout, terwijl een schraapsel gebruikelijker is. Het is de verwachting dat als schraapsel worden geëxtraheerd de resultaten eerder beter zullen zijn dan slechter daar de oplosmiddelen niet volledig in het hout hoeven door te dringen. Het is goed te vermelden dat de gecombineerde extractie tegenwoordig ook veel wordt toegepast op textielmonsters.

De bovenstaande methode is vervolgens toegepast voor de beitsanalyse van een object uit de collectie van de Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed. Het betreft een bureau uit 1930 in Amsterdamse Schoolstijl van Eibink en Snellebrand, gemaakt van eiken, mahonie en coromandel. Het bureau oogt nu bruin, maar aan de binnenzijde van de deuren is nog duidelijk een rode kleur te zien. Dat de afwerking verkleurd is, is vooral goed te zien aan het uitschuifbare bureaublad. Naarmate het bureaublad verder is uitgeschoven, is de verkleuring sterker en oogt het blad bijna blank. Twee schraapmonsters zijn genomen, een van het verkleurde deel en een van het deel waar de kleur nog in goede staat is. De

twee monsters zijn behandeld met de gecombineerde extractiemethode en vervolgens geanalyseerd met HPLC. De analyse wees uit dat er een mengsel van Ponceau G en Ponceau 2R is gebruikt voor het beitsen. Er werden daarnaast nog enkele andere componenten gevonden met vergelijkbare spectra, maar in veel lagere concentratie. Dit zijn vermoedelijk nevencomponenten van Ponceau G. Ponceau G werd zowel in het verkleurde als in het niet (of minder) verkleurde gedeelte gevonden, de concentratie in het verkleurde deel was echter veel lager. Ponceau G (C.I. Acid Orange 14, C.I. 16100) is een azokleurstof; de kleurstof lijkt chemisch sterk op Ponceau 2R en heeft een fel roodoranje kleur. De lichtechtheid van Ponceau G op textiel is goed te noemen (ISO 6). Desondanks is de kleur plaatselijk totaal verdwenen, vooral daar waar het aan licht is blootgesteld. Nader onderzoek moet uitwijzen of de lichtechtheid van deze kleurstof op hout identiek is aan die op textiel.

Conclusie en toekomstig onderzoek

Hoewel er binnen dit onderzoek geen uitputtend receptuuroverzicht is verkregen, lijkt het er sterk op dat het aantal parameters binnen de receptuur beperkt is. De recepten zijn veel minder complex dan bij het gebruik van natuurlijke kleurstoffen. De belangrijkste parameters zijn de manier van toepassing, dippen of kwasten/sponsen, de duur van het beitsproces, de concentratie van de kleurstof en de gebruikte kleurstof zelf. Als de receptuur wordt gevolgd worden vaak zeer intense kleuren verkregen, kleuren die momenteel niet meer zichtbaar zijn. Meer objectgericht onderzoek is nodig om te bepalen welk effect dit heeft op de verschijningsvorm van laat-negentiende- en begin-twintigste-eeuws meubilair. Of meubelen uit die periode in de oorspronkelijke kleur hersteld kunnen en mogen worden is deels een ethische discussie, voor een beter begrip van deze meubelen kan men ook denken aan reconstructies, al dan niet digitaal. Dit vergt echter wel aanvullend onderzoek aan meubelen om zo goed mogelijk de oorspronkelijke kleur te achterhalen. De extractietechniek is inmiddels geoptimaliseerd en een eerste analyse van een bureau uit 1930 laat zien dat met deze methode de kleurstof daadwerkelijk geanalyseerd kan worden. Wel zou het interessant zijn een onderzoek uit te voeren naar de minimale hoeveelheid monstermateriaal nodig voor een accurate analyse, deels op reconstructies en deels op meubelen.

In een vervolgonderzoek dient ook aandacht te worden besteed aan de veroudering van de kleurstoffen. Van de meeste kleurstoffen is de lichtechtheid bekend, maar dan toegepast op textiel. Of de lichtechtheid op hout vergelijkbaar is moet nog worden uitgezocht. Bovendien is ook dan de kleurverandering interessant om te volgen, niet alleen de verbleking van de kleurstof moet worden gevolgd maar ook de kleurverandering van het hout zelf zal het uiterlijk van het meubel veranderen. Naast lichtveroudering zal ook moeten worden onderzocht in hoeverre de kleurstoffen in het donker verouderen. In veel meubelen zijn delen te vinden die wel zijn gebeitst maar niet of nauwelijks zijn blootgesteld aan het licht. Het is dan verleidelijk aan te nemen dat daar de oorspronkelijke kleur zichtbaar is, maar of dat daadwerkelijk zo is en de kleurstof en het hout niet van kleur zijn veranderd moet worden onderzocht.

Dankwoord

De auteurs willen graag Jaap Boonstra en Ron Kievits bedanken voor hun steun en advies tijdens het uitvoeren van dit onderzoek en de totstandkoming van dit artikel. Daarnaast willen we speciaal Matthijs de Keijzer bedanken voor zijn feedback op dit artikel. Ten slotte willen we Art Néss Proaño Gaibor, Han Neevel en Luc Megens bedanken voor praktische ondersteuning tijdens het uitvoeren van het onderzoek.

Noten

1 Zie hiervoor het artikel van Matthijs de Keijzer over de vroege synthetische organische kleurstofgeschiedenis in deze publicatie, pp. 30-45.

2 Boonstra, J.J., M.R. van Bommel, P. Bruys, 'Flowers from Holland – antique Dutch furniture with later added marquetry from the late 19th and early 20th centuries' in: U. Brunne (red.), *Marquetry, past*

- and present. *2nd Scandinavian Symposium on Furniture Technology & Design 2007* (2013), pp. 142-161.
- 3 Michaelsen, H., en R. Buchholz, *Vom Färben des Holzes, Holzbeizen von der Antike bis in die Gegenwart*, 2006.
- 4 Michaelsen/Buchholz 2006.
- 5 Interne rapporten 2001-165 en 2004-033.
- 6 Boonstra, J.J., I. Joosten en M.R. van Bommel, 'Stained burr veneer on early 18th century Dutch long-case clocks', in: *Art Matters* vol. 2 (2005) pp. 22-38.
- 7 Boonstra/Van Bommel/Bruys 2012.
- 8 Kievits, R., 'Onderzoek van de kleur en afwerklaag op een bureau van Piet Kramer', Instituut Collectie Nederland 2003, p. 29.
- 9 Bommel, M.R. van, I. Vanden Berghe, A.M. Wallert, R. Boitelle, en J. Wouters, 'High-performance liquid chromatography and non-destructive three-dimensional fluorescence analysis of early synthetic dyes', in: *Journal of Chromatography A*, 1157, 2007, pp. 260-272.
- 10 Michaelsen/Buchholz 2009. Zie ook het artikel van Jörg Weber over reconstructies van historische houtbeitsrecepten in deze publicatie, pp. 21-29.
- 11 Hoek, C.P. van, *Beitsen, kleuren en oppervlaktebehandeling van hout*, Techniek en Ambacht-serie nr. 9, 1953.
- 12 Zimmermann, W., *Das Beizen und Färben und die gesamte Oberflächenbehandlung des Holzes*, 1907.
- 13 Turck, E., *A practical handbook to marqueterie, woodstaining and kindred arts*, 1899.
- 14 *Pocket Guide of the Application of Dyestuffs of the Badische Anilin & Soda Fabrik*, BASF, vermoedelijk vroeg twintigste eeuw.
- 15, Turco, A., *Coloritura, verniciatura e laccatura del legno*, 1985.
- 16 Van Hoek 1953.
- 17 Colour Index third edition, published by the society of dyers and colorists, 1971.
- 18 Bommel, M.R. van, M. Geldof, and E. Hendriks, 'An investigation of organic red pigments used in paintings by Vincent van Gogh (November 1885 to February 1888)', in: *Art Matters* (2005) Vol 3, pp. 111-137.
- 19 Bommel, M.R. van, 'Kleurrijk onderzoek, de analyse van natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten in kunstvoorwerpen', in: *Textielonderzoek, textielonderzoekers en faciliteiten*, Jaarboek 2003, stichting textielcommissie Nederland, pp. 42-50.
- 20 Van Bommel/Vanden Berghe/Wallert/Boitelle/Wouters 2007.
- 21 Van Bommel/Vanden Berghe/Wallert/Boitelle/Wouters 2007.

Maarten van Bommel en Enrica Fantini

Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed
Sector Kennis Roerend Erfgoed
Postbus 1600
3800 BP Amersfoort
m.van.bommel@cultureelerfgoed.nl