

Fra Krøyer til krigsfly

Hvordan en undersøgelse af P.S. Krøyers tubefarver førte til strukturløsningen af det korrosionsbeskyttende pigment zinkgult.

Af Marie Bitsch Christiansen¹, Kim Pilkjær Simonsen², Mikkel Agerbæk Sørensen³, Morten Gotthold Vinum³ og Jesper Bendix³

¹ Konserveringscentret i Vejle

² Konservatorskolen, Det Kongelige Danske Kunstakademis Skoler for Arkitektur, Design og Konservering

³ Kemisk Institut, Københavns Universitet

Det kan umiddelbart virke overraskende, at den danske Skagensmaler P.S. Krøyer, som døde i 1909, har haft indflydelse på strukturløsningen af pigmentet zinkgult i 2017. Ikke desto mindre var det opdagelsen af det sjældne pigment cadmiumchromat i tubefarven "Citron Cadmium" i Krøyers malerskrin, som førte til bestemmelsen af strukturen af zinkgult. Zinkgult har været anvendt som kunstnerfarve siden slutningen af 1800-tallet og ses eksempelvis brugt i George Seurats pointilistiske hovedværk *En søndag eftermiddag på øen La Grande Jatte* (1884-86). Den helt store udbredelse fik pigmentet dog først i 1930'erne, hvor det blev

benyttet som korrosionsbeskyttende pigment. Særligt under 2. verdenskrig toppede brugen af zinkgult i forbindelse med produktion og korrosionsbeskyttelse af krigsmateriel så som skibe og fly [1]. Dette taget i betragtning kan det undre, at strukturen af zinkgult ikke har været kendt, og at pigmentet hidtil kun har været beskrevet som et komplekst kalium zinkchromat salt med den empiriske formel $4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Løsningen af strukturen af zinkgult har også givet en forklaring på, hvorfor malerier indeholdende zinkgult er særligt udsatte for farveændring af den gule chromatfarve til en kedelig brungrøn nuance [2-4].

Der er umiddelbart langt fra 2. verdenskrig og korrosionsbeskyttelse til de festglade dage i kunstnerkolonien i Skagen, hvor Krøyer malede sine mest berømte billeder og næppe havde i tankerne, at hans brug af farver langt senere skulle føre til strukturbestemmelsen af zinkgult.

P.S. Krøyers malerier

P.S. Krøyer (1851-1909) var allerede i

sin samtid en af Danmarks betydeligste og mest velbeslåede kunstnere. Hans særlige talent for især portrætmaleriet resulterede i monumentale bestillingsarbejder af samfundets spidser som f.eks. *Fra Københavns Børs* (1895), *Et møde i Videnskabernes Selskab* (1897) og *Indstriens Mænd* (1904). Indtægten fra disse bestillingsarbejder og venskab med tobaksfabrikanten Heinrich Hirschsprung, der blev Krøyers mæcen, gav kunstneren en stor økonomisk frihed og mulighed for at foretage lange studierejser i Europa. Via sine rejser holdt Krøyer sig ajour med den internationale kunsts scene og lod sig inspirere af tidens strømninger for derigennem at udvikle sin egen velkendte stil. I dag er Krøyer givetvis mest kendt for sine berømte Skagensmalerier som *Hip hip hurra!* (1888), *Sommeraften på Skagen Sønderstrand* (1893) og *Sankt Hansblus på Skagen strand* (1906) samt de mange genremalerier med motiver fra fiskerlivet [5-7].

Et intensivt kunstnerliv

Også på det personlige plan vakte Krøyers liv opsigt. Krøyer var en levemand og kosmopolit, gift med en af tidens smukkeste kvinder, Marie Krøyer (née Triepcke), i besiddelse af en nyopført pragtvilla på Østerbro i København (Bergensgade nr. 10) og ikke mindst en helt central figur i den skandinaviske kunstnerkoloni, der opstod i Skagen i 1880'erne. Her førte Krøyer, sammen med andre af datidens store kunstnere som Michael og Anna Ancher, Holger Drachmann og Laurits Tuxen, en næsten bohemeagtig tilværelse, hvor arbejde og fest gik hånd i hånd.

P.S. Krøyers liv endte dog ulykkeligt, og han døde i en alder af kun 58 år i 1909 efter flere års sygdomsforløb med skiftende maniske og depressive perioder og gentagne indlæggelser på sindssygehospitalet i Middelfart. Dertil kom diagnosticering med syfilis, intensiv kviksvølv-behandling med følgende forgiftning og synsnedsettelse og ikke mindst bruddet med Marie, der i 1902 forlod Krøyer til fordel for den svenske komponist Hugo Alfvén [5-7].



Figur 1. P.S. Krøyers malerskrin. Den Hirschsprungske Samling.

Undersøgelse af farveprøver

I dag er mange af P.S. Krøyers værker samlet på Skagens Museum og Den Hirschsprungske Samling i København, hvor også Krøyers malerskrin er udstillet. Malerskrinet indeholder ikke mindre end 32 velbevarede tubefarver, 95 pensler, en malerspaltel og en akvarelæske, figur 1 [5].

I forbindelse med en undersøgelse af Krøyers materialebrug gav Den Hirschsprungske Samling tilladelse til at udtage prøver fra tubefarverne i Krøyers malerskrin. Disse farveprøver blev herefter undersøgt vha. Raman, SEM-EDS, ATR-FTIR og HPLC for at bestemme pigmenter, bindemidler, additiver og eventuelle organiske farvestoffer. Undersøgelserne viste, at de fleste af tubefarverne indeholdt tidstypiske pigmenter, herunder flere syntetisk fremstillede uorganiske forbindelser som cadmiumgult (CdS), chromgult (PbCrO_4), viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cobaltblåt ($\text{CoAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) og zinkhvidt (ZnO), samt klassiske pigmenter som hæmatit (Fe_2O_3) og elfenbensort (carbon + calciumphosphat fra afbrænding af elfenben). Flere af farverne fandtes i forskellige nuancer opnået ved tilsætning af fyldstof som baryt (BaSO_4) eller farvelakker fra krap og cochenille.

En samtidig undersøgelse af farvesnit udtaget fra et udvalg af Krøyers malerier viste god overensstemmelse med disse resultater. Især så der ud til at være en tæt forbindelse mellem de identificerede pigmenter i tubefarverne og i maleriet *Ved kaminilden. Portræt af Holger Drachmann med rød fez* (1903-07), figur 2. I maleriet blev der yderligere fundet vermilion (HgS), mønje (Pb_3O_4) og chromorange ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$) i farvelagene samt blyhvidt ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) i grunderingen over lærredet [5].

Handelsnavne og holdbarhed

Størstedelen af tuberne i Krøyers malerskrin er fra den danske farveproducent Wilhelm Pacht, hvis farver blev forhandlet af Stellings Farvehandel og Fabrik, som blev grundlagt i København i 1860. Forretningen lå på hjørnet af Gammel Torv og Skindergade, mens firmaets fabrik og lager lå på Nytorv. På tubefarverne står handelsnavnene på etiketterne i de fleste tilfælde anført på både dansk og fransk. Størstedelen af navnene er for perioden typiske handelsnavne så som "Mørk Cadmiumgult (Jaune de cadmium foncé)", "Ekstra høi Cobaltblaat (B. de cobalt vivace surfine)", "Lys Chromgrønt (Vert de chrome clair)", "Elfenbensort (Noir d'ivoire)" og "Snehvidt (Blanc de neige)". På flere af etiketterne er der yderligere angivet, om farven er langsomt eller hurtigt tørrende og på visse også, om farven er holdbar [2,5].

Ved en undersøgelse i arkiverne på det Kongelige Bibliotek blev der fundet priskuranter fra Stelling fra perioden 1888-1904. Af disse fremgår det, at tubefarverne fra Wilhelm Pacht har været kategoriseret efter farvens holdbarhed som enten "Godt holdbare Farver" (H), "Absolut holdbare Farver" (HH) eller "Usikre Farver" (intet bogstav). Denne opdeling vidner om, at holdbarheden af de forskellige farver allerede i slutningen af 1800-tallet var en diskussion blandt kunstmalere og farvefabrikanter og -forhandlere. Det er dog interessant, at priskuranten fra 1904 angiver "Chromgult" (blychromat) som en usikker farve, mens både "Citron Cadmium" (cadmiumchromat) og "Zinkgult" (zinkchromat) angives som godt holdbare farver [2,5].

Et overraskende resultat

Undersøgelsen af Krøyers tubefarve med "Citron Cadmium (J. de cadmium citron)" viste sig at føre til et overraskende resultat. Det var umiddelbart ud fra handelsnavnet forventet, at tuben ville indeholde cadmiumgult (CdS). Raman-spektret var dog mere sammenfaldende med spektret for zinkgult med



Figur 2. P.S. Krøyer. Ved kaminilden. Portræt af Holger Drachmann med rød fez, 1903-07. Skagens Kunstmuseer. Foto: Kunstkonserveringen, AROS.

en mindre forskydning af frekvenserne, og EDS-målingen viste alene K, Cd, Cr og O, mens hverken Zn eller S var til stede. Dette udelukkede, at pigmentet kunne være cadmiumgult eller zinkgult, og resultatet pegede i stedet i retning af cadmiumchromat. Cadmiumchromat-pigmenter er dog sparsomt beskrevet i litteraturen. Inden for konservering er et basisk cadmiumchromat med formlen $\text{CdCrO}_4 \cdot \text{Cd(OH)}_2$ beskrevet som dyrt og sjældent [1], og der er endnu ikke fundet malerier indeholdende dette pigment. I korrosionslit-



Nyhed: Interchim® Spe 6.25ws
Compact Solid Phase Extraction Workstation
 Spe 6.25ws kan ses hos os på LabDays, stand 55



Information om Interchims® nye Spe 6.25ws:
www.md-scientific.dk

temperaturen er andre forbindelser som f.eks. $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{CdCrO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angivet [8].

Ved fældning i laboratoriet af cadmiumchromat ud fra støkiometriske opløsninger af cadmiumnitrat og kaliumchromat fremkom et salt, hvis Raman-, IR- og EDS-spektrum samt PXRD-mønster var fuldstændig identisk med analyserne af pigmentet i tubefarven. Det lykkedes også at fremstille krystal-

ler til enkelt-krystal strukturanalyse, som bestemte strukturen af cadmiumchromat til at være $\text{KZn}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_3\text{O}_2)$. Strukturen tilhører gruppen natrochalcit, som udmærker sig ved at indeholde den brodannende $\mu\text{-H}_3\text{O}_2^-$ -enhed siddende i *trans*-position mellem de divalente metalioner. Afstanden imellem de to oxygenatomer i enheden er 2.457(3) Å, hvilket giver en af de korteste hydrogenbindinger, som kendes [2,3].

Ustabil chromatpigment

I modsætning til det fremstillede pigment som havde en klar citrongul farve, havde pigmentet fra tubefarven en brungrønlig tone allerede ved udtagelsen af prøven. I relation hertil kan det nævnes, at farveprøven fra tuben "Lys chromgult", som indeholder pigmentet chromgult (PbCrO_4), havde bevaret sin klare gule farve i tuben.

For at undersøge om redoxkemi var involveret i den observerede farveforskel blev der efterfølgende målt Elektron Paramagnetisk Resonans (EPR) spektroskopi på det isolerede cadmiumchromatpigment fra tubefarven. EPR-spektroskopi identificerer med stor følsomhed forbindelser med uparrede elektroner, og disse målinger viste tydeligt tilstedeværelsen af både Cr(V) og Cr(III). Denne reduktion, som er foregået i mørke, viser, at cadmiumchromat er et yderst ustabil chromatpigment mht. reduktion, hvilket kan skyldes både opløseligheden (ca. 3 g/L) og tilstedeværelsen af hydroxidioner i natrochalcit-strukturen [2].

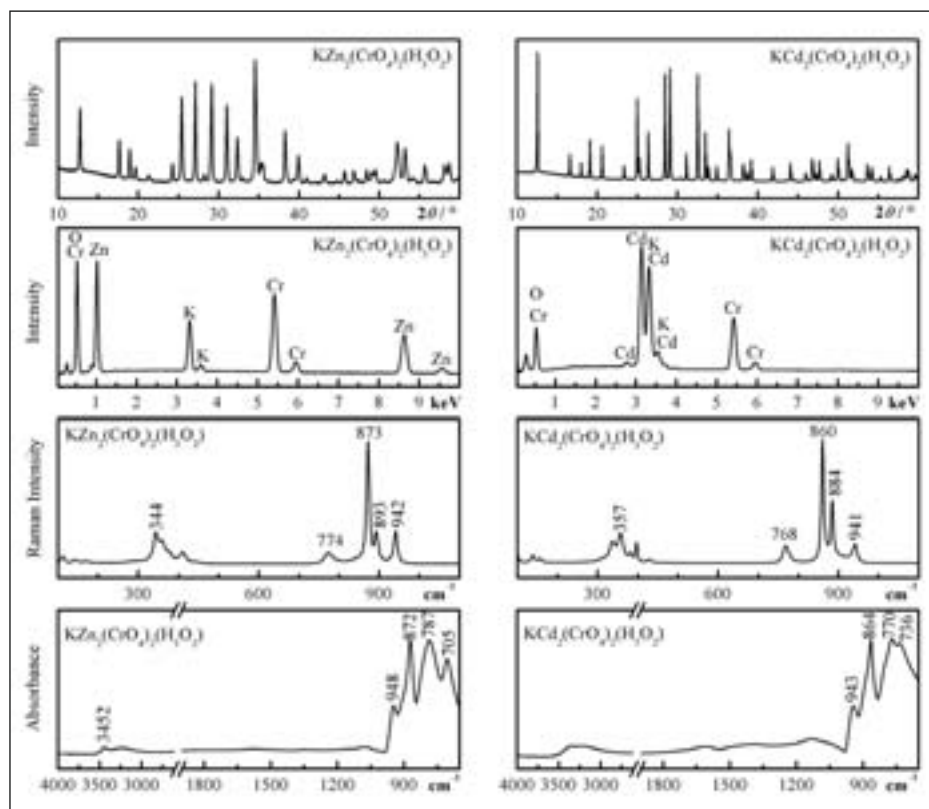
Analog til cadmiumchromat?

Da pigmentet zinkgult med den empiriske formel $4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kan omskrives til $\text{KZn}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_3\text{O}_2)$, blev det besluttet at undersøge, om strukturen var analog til cadmiumchromat. Sammenligning af PXRD-mønstrene gav dog ikke umiddelbart tegn på isomorf, hvorimod EDS, Raman og IR indikerede meget analoge forbindelser, figur 3.

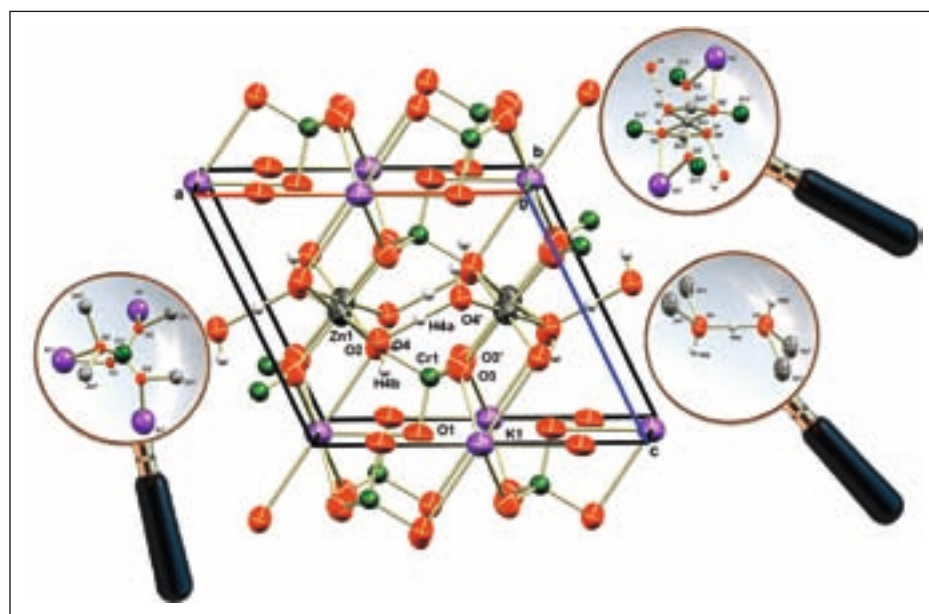
Zinkgult blev også fældet i laboratoriet analogt til cadmiumchromat og sammenlignet med industrielt fremstillet zinkgult. Analyse viste, at produkterne var identiske. Fremstilling af krystaller, der er egnede til enkelt-krystalstrukturbestemmelse, er ikke trivielt for zinkgult. Det er da også påfaldende, at strukturen ikke var kendt for en forbindelse med mere end 130 års historie som pigment og mere end 80 års teknisk anvendelse. I sidste ende lykkedes det dog at fremstille egnede krystaller, og enkelt-krystal-strukturanalyse fastslog, at zinkgult var isostrukturelt med cadmiumchromat [3]. Pakningstegning og koordinationsmiljøerne omkring Zn^{2+} , chromationen og H_3O_2^- -enheden er vist i figur 4.

Bindinger, elektrontæthed og opløselighed

Bindingsafstanden mellem de to oxygenatomer i $\mu\text{-H}_3\text{O}_2^-$ enheden er dog længere i zink-forbindelsen, 2.568(3) Å, hvilket gør, at hydrogenbindingen kun kan beskrives som moderat stærk



Figur 3. PXRD-mønster, EDS-, Raman- og IR-spektrum af zink- og cadmiumchromat.



Figur 4. Krystalstruktur af Zinkgult, $\text{KZn}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_3\text{O}_2)$, med fremhævelse af den brodannende H_3O_2^- -enhed samt omgivelserne omkring zink(II)ionen og chromationen.

sammenlignet med cadmium-analogen. En bedre beskrivelse af strukturen af zinkgult er derfor $\text{KZn}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$.

Elektron-densitetsberegning af både symmetrisk og usymmetrisk splitning af det brodannende H-atom i $\mu\text{-H}_2\text{O}_2$ -enheden gav dog ingen ændring i strukturmodellens overensstemmelse med diffraktionsdata [3]. Elektrontæthedsstudier af Co- og Ni-analoge forbindelser af natrochalcit suppleret med neutron diffraktionsstudier har dog vist, at H_3O_2^- -enheden bedst beskrives som af to særskilte H_2O - og OH^- -grupper med en stærk hydrogenbinding [9,10].

Den ret store forskel på pulver-røntgendiffraktogrammerne for zink- og cadmiumforbindelserne, som indledningsvist gjorde det vanskeligt at fastslå, at de to pigmenter er isostrukturelle, skyldes dels en ret stor forskel på enhedscelledimensionerne, og dels at denne forskel er forskellig i cellens tre retninger. Som forventet har zinkgult et mindre cellevolumen end cadmiumchromat. Forskellen skyldes den mindre radius af zink(II), men kommer især til udtryk i den krystallografiske *b*-akse, som er væsentlig kortere end i cadmium-analogen, Zn: $b = 6.3608(4)$ Å og Cd: $b = 6.8236(4)$ Å. Desuden bidrager den forholdsvis store forskel i elektrontæthed mellem Zn og Cd også til at komplicere sammenligningen mellem pulverdiffraktogrammerne.

Ligesom cadmiumchromat er zinkgult også forholdsvis letopløselig i vand (ca. 2 g/L). Det er sandsynligvis både opløseligheden og tilstedeværelsen af hydroxidioner i natrochalcit-strukturen, som gør, at zinkgult og cadmiumchromat er særligt ustabile chromatpigmenter. Eksempelvis er farveændringen af den gule farve (zinkgult) i Seurats *En søndag eftermiddag på øen La Grande Jatte* beskrevet allerede i 1892 kun otte år efter værkets færdiggørelse [4].

Eksperimentelle specialer er vigtige for udviklingen

Undersøgelsen af Krøyers malerskrin afslørede således ikke bare et sjældent pigment, men medførte også, at strukturen af zinkgult blev opklaret. Strukturoptakningen synes også at kunne forklare, hvorfor zinkgult er særligt ustabil mht. reduktion af Cr(VI) til Cr(III).

Cadmiumchromat mangler endnu at blive fundet i ældre malerier. Dette kan skyldes, at kunstnerne var klar over dets manglende holdbarhed, eller at cadmiumchromat var dobbelt så dyrt som andre chromatpigmenter, og at pigmentet følgelig har været meget lidt udbredt. En anden mulighed er imidlertid, at konservatorer endnu ikke har ledt specifikt efter cadmiumchromat. Dette vil muligvis ske, nu da pigmentets eksistens er blevet afklaret. Et oplagt sted at starte med at lede efter cadmiumchromat ville være hos Edvard Munch og J.F. Willumsen, som også benyttede sig af tubefarver fra Vilhelm Pacht [2,5].

Sluttelig viser undersøgelsen af Krøyers malerskrin også, at de store eksperimentelle specialer (60 ECTS) bør bevares. Som vist giver disse både mulighed for nye opdagelser og for, at de studerende får forskningsbaseret undervisning og bliver fortrolige med de faglige discipliners dybde og bredde.

Referencer

1. H. Kühn, M. Curran, Chrome yellow and other chromate pigments, in: R.L. Feller (Ed.) Artists' pigments. A handbook of their history and characteristics. Vol. 1, Archetype Publications, London, 1986, pp. 187-217.
2. M.B. Christiansen, M.A. Sørensen, J. Sanyova, J. Bendix, K.P. Simonsen, Characterisation of the rare cadmium chromate pigment in a 19th century tube colour by Raman, FTIR, X-ray and EPR, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 175 (2017) 208-214.
3. K.P. Simonsen, M.B. Christiansen, M.G. Vinum, J. Sanyova, J. Bendix, Single crystal X-ray structure of the artists' pigment zinc yellow, J. Mol. Struct., 1141 (2017) 322-327.

4. L. Zanella, F. Casadio, K.A. Gray, R. Warta, Q. Ma, J.-F. Gaillard, The darkening of zinc yellow: XANES speciation of chromium in artist's paints after light and chemical exposures, J. Anal. At. Spectrom., 26 (2011) 1090-1097.
5. M.B. Christiansen, The artists' materials and painting technique of P. S. Krøyer. An investigation of the artist's paintings and tube colours. (Master's thesis, in Danish), The Royal Danish Academy of Fine Arts, School of Conservation, Copenhagen, 2016.
6. M. Saabye, Krøyer: An International Perspective, The Hirschsprung Collection & Art Museums of Skagen, Copenhagen, 2011.
7. B. Scavenius, Krøyer and the Artists' Colony at Skagen, National Gallery of Ireland, Copenhagen, 1999.
8. H.G. Cole, L.F. le Brocq, The chemistry of some complex zinc and cadmium chrome pigments, J. Appl. Chem., 5 (1955) 149-170.
9. R. Krickl, M. Wildner, Crystal chemistry of synthetic Co- and Ni-analogues of natrochalcite – the shortest known hydrogen bonds among mineral-type compounds Part I: Single-crystal X-ray structures, Eur. J. Mineral., 19 (2007) 805-816.
10. R. Krickl, M. Wildner, Crystal chemistry of synthetic Co- and Ni-analogues of natrochalcite – the shortest known hydrogen bonds among mineral-type compounds. Part II: Spectroscopic studies, Eur. J. Mineral., 21 (2009) 65-78.

E-mail:

Marie Bitsch Christiansen: mbc@konsv.dk

Kim Pilkjær Simonsen: kps@kadm.dk

Mikkel Agerbæk Sørensen: mikkel.agerbaek@chem.ku.dk

Morten Gotthold Vinum: morten.vinum@chem.ku.dk

Jesper Bendix: bendix@kiku.dk



RheoSense
Simply Precise



Biolab A/S
Sindalsvej 29
DK-8240 Risskov
Telefon 8621 2866
Telefax 8621 2301
E-mail: sales@biolab.dk

Cassava til delvis erstatning af hvedemel i hvidt hvedebrød

Dansk enzymteknologi kan give bedre bagekvalitet af hvedemel iblandet cassavamel.

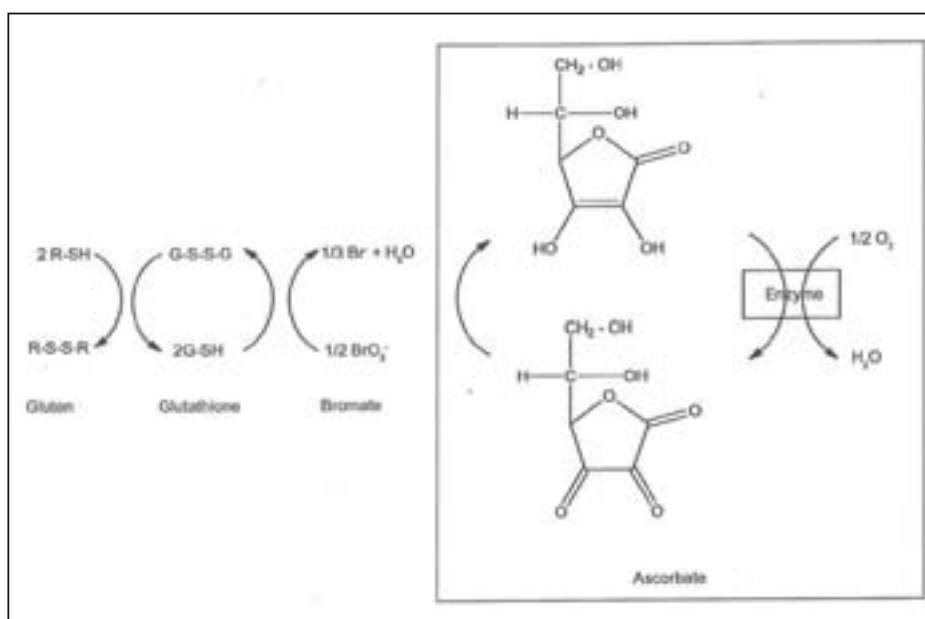
Af Ulla Kidmose, lektor ved Institut for Fødevarer, Aarhus Universitet og Leif Skibsted, professor i fødevarekemi ved Institut for Fødevarevidenskab, Københavns Universitet

For at brødføde verden skal vi i de næste 50 år producere lige så mange fødevarer, som menneskeheden har produceret, siden vi forlod jæger- og samlerstadiet. Denne fremskrivning bygger på den stadig stigende befolkning. I dag er vi syv milliarder, vi forventes at være 10 milliarder mennesker i år 2050, og jordens befolkningstal synes ikke at stagnere.

Den vestlige civilisations udvikling har været afhængig af hvede. Den hvede, vi kender, er dog ikke en vild plante. Brødhvede er hexaploid ($2n=42$), durumhvede er tetraploid ($2n=28$), mens den vilde form har $2n=14$. De forventede globale temperaturstigninger vil van-



Figur 1. Osteboller bagt i Faxe Ladeplads ud fra brasiliansk cassava-bageblanding, æg og vand, bemærk "Não contém Glúten".



Figur 2. Gluten-netværk i hvedebrød skyldes oxidation af thiol i gluten til svovl-svovlbinder. Denne oxidation, der formidles af glutation, kan fremmes af bromat. I dag anvendes i stedet ascorbinsyre, der oxideres til dehydro-ascorbat af luftens ilt, der så erstatter bromat som oxidator.

skelligøre dyrkning af hvede i mange egne, hvor der i dag dyrkes højtydende hvedesorter.

I en ikke fjern fremtid vil der blive mangel på brødhvede. Brasilien, der ellers er noget af et spisekammer, importerer i dag brødhvede. Der bliver behov for alternative stivelsesafgrøder til brød i lande med store befolkninger.

Institutter under Videnskabernes Akademi i Kina undersøger kartofler som en sådan stivelseskilde, og forskellige banansorter og cassava er også oplagte muligheder.

Cassava

Cassava er en robust afgrøde, da stivelsen, der oplagres i knolde under jorden, er beskyttet mod tropernes omskiftelige vejrlig. Cassavas jordknolde er rige på

stivelse, men indeholder kun lidt protein og intet gluten i modsætning til hvede. Cassavamel har derfor meget dårligere bageegenskaber end hvedemel.

Et traditionelt brasiliansk hjemmebak er Pão de Queijo, osteboller, der bages af fermenteret cassavamel og ost og med tilsætning af æg, se figur 1. Det er æg og ost, der gør, at bollerne ikke kollapser efter bagning, men bevarer en delikat luftig struktur. Proteinerne fra æg tilføjer krummen den struktur, oxideret gluten giver hvedebrød, se figur 2.

Cassavamel har et oplagt potentiale til brødfremstilling og blandinger af hvedemel og cassavamel har ofte været undersøgt for deres bageegenskaber. I figur 3 ses brød bagt af hvedemel med stigende erstatning af hvedemel med cassavamel. Brødvolumen og krum-