

Dr. rer. nat. Wolfgang Müller
Dr.-Ing. Manfred Torge
Dr.-Ing. Detlef Kruschke
Dipl.-Ing. Karin Adam

**Sicherung, Konservierung
und Restaurierung
historischer Glasmalereien**

217

Forschungsbericht



Dr. rer. nat. Wolfgang Müller
Dr.-Ing. Manfred Torge
Dr.-Ing. Detlef Kruschke
Dipl.-Ing. Karin Adam

Sicherung, Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien

Gefördert durch das
Bundesministerium
für Bildung, Wissenschaft,
Forschung und Technologie
Kennzeichen: 515-7291 Bau 5026 G5
BAM-Kennzeichen: 8204

Forschungsbericht 217

Berlin, 1997

Für die Durchführung der experimentellen Untersuchungen, für Zusammenstellung und Auswertung von Ergebnissen sowie für umfangreiche Arbeiten bei der technischen und organisatorischen Abwicklung des Projekts gilt unser herzlicher Dank Frau Dipl.-Ing. Christa Köcher, Frau Helga Herter, Frau Rosemarie Dehmelt und Frau Ingrid Schulz.

Wesentliche experimentelle Beiträge verdanken wir ferner Herrn Dr. Detlef Lück (BAM I.13), Herrn Dr. Heinz Geißler (BAM I.32), Herrn Dr. Günter Reck (BAM I.33), Frau Marie-Luise Menz (BAM I.33) und Frau Dr. Brita Unger (BAM V.43).

Für wertvolle Anregungen, die bei gemeinsamen Entwicklungsarbeiten mit den Verbundprojektpartnern den Verlauf positiv beeinflusst haben, danken wir vor allem Frau Dr. Hannelore Römich (ISC Würzburg), Frau Ulrike Brinkmann (Dombauhütte Köln), Herrn Dr. Erhard Drachenberg (CVMA Potsdam), Frau Prof. Dr. Elisabeth Jägers (FH Köln) und den Mitarbeitern vieler Restaurierungswerkstätten, die im Bericht an relevanter Stelle genannt sind.

Herausgegeben von

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin
Postanschrift: 12200 Berlin
Telefon: (030) 81 04-0
Telefax (030) 811 20 29

Copyright © 1997 by Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Herstellung und Verlag:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Bürgermeister-Smidt-Str. 74 - 76,
D-27568 Bremerhaven,
Postfach 10 11 10, D-27511 Bremerhaven
Telefon: (0471) 9 45 44-0
Telefax (0471) 9 45 44 77

Umschlag: Lutz Mittenzwei

ISSN 0938-5533
ISBN 3-89429-775-1

Zusammenfassung

Sicherung, Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien erfordern die Zusammenarbeit von Naturwissenschaftlern, Denkmalpflegern und Werkstätten. In einem vierjährigen Verbundprojekt wurden alle praxisrelevanten Probleme bearbeitet. Die in der BAM durchgeführten Untersuchungen betrafen sowohl die Materialcharakterisierung, Schadensanalyse und Ursachenforschung als auch die Entwicklung von Methoden zur Konservierung und Restaurierung. Eine Datenbank der chemischen Zusammensetzungen mittelalterlicher Gläser mit Analyseergebnissen von mehr als 500 Proben unterschiedlicher Provenienz wurde angelegt. Sie ermöglicht Datierungshilfen, Vorhersagen des Verwitterungsverhaltens und Ursachenklärungsaussagen zum Schadenszustand.

Eine Methode zur Beurteilung von Reinigungsmaßnahmen wurde entwickelt. Dabei werden die Morphologie der Oberflächenschichten am Probenquerschnitt abgebildet und Elementprofile von der Oberfläche zum Kernglas hin bestimmt. Optimierte Methoden zur Entfernung von Korrosionsprodukten auf chemischem Wege konnten erarbeitet werden. Sie gestatten eine gefahrlose Behandlung der mittelalterlichen Gläser zur Verbesserung der Transparenz und damit der Lesbarkeit.

Weitere Modifizierungen von Konservierungs- und Restaurierungsverfahren wurden aufgrund der Untersuchungsergebnisse zu Verbräunungserscheinungen und zu Malschichtverlusten empfohlen. Für die Rekonstruktion verlorengegangener Teile von Glasmalereien des 19. Jahrhunderts können historische Malfarben reproduziert werden. Rezepturen und Technologieparameter wurden erarbeitet.

Der erzielte Kenntnisstand gestattet die Konservierung der historischen Glasmalereien in ihrem heutigen bzw. einem restauratorisch verbesserten Zustand über lange Zeiträume. Eine Umsetzung der Projektergebnisse in die Werkstattpraxis erfordert weitere Maßnahmen.

Summary

Conservation and restoration of historical stained glass windows demand an intensive cooperation of natural scientists, preservation specialists and workshop craftsmen. Many practical problems with respect to the preservation of stained glass have been dealt with in a four years project. BAM has investigated as well material properties and extent or mechanism of decay as also methods of treatment to preserve the precious medieval works of art. The results of chemical analysis of more than 500 medieval glass samples are now available. They can be used as a base to predict the corrosion behaviour or to explain the state of damage of historical glasses.

A method of valuation of different cleaning procedures regarding surface layer morphology has been developed. The integrity of the layers can be observed using cross sections of treated glass samples. Moreover, some methods of chemical cleaning are now ready for application on medieval stained glass.

Modified treatments are necessary to remove manganese darkening effects. The fixation of loose black paint enamel is one of the most serious problems in the conservation practice. Some recommendations have been given on the base of research results. Reconstructions of missing parts of stained glass windows of the 19th century may be carried out by using in away reproduced enamels, for which recipes as well as technology parameters have been elaborated.

The now level of knowledge permits the conservation of historical stained glasses in the present state for long time periods. Measures will have to be taken to transmit the results into restoration practice.

	Seite
1	Problemstellung
1.1	Historischer Zusammenhang 9
1.2	Naturwissenschaftlich-technische Zusammenhänge 10
1.3	Allgemeine Aufgabenstellung 12
1.4	Aufgabenstellung für die Einzelgebiete 12
1.4.1	Materialcharakterisierung, Schadensanalyse, Ursachenforschung 12
1.4.2	Methodenentwicklung und -modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung 13
1.4.2.1	Mittelalterliche Glasmalerei 13
1.4.2.2	Glasmalerei des 19. Jahrhunderts 13
1.4.3	Entwicklung konkreter Objektkonzepte, Richtlinien und Empfehlungen; Objektbegleitung 13
1.5	Abgrenzung 14
2	Projektstrategie und -verlauf
2.1	Materialcharakterisierung, Schadensanalyse, Ursachenforschung 15
2.2	Methodenentwicklung und -modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung 15
2.3	Entwicklung konkreter Objektkonzepte, Richtlinien und Empfehlungen; Objektbegleitung 16
3	Durchführung der Untersuchungen, Ergebnisse, Wertung
3.1	Materialcharakterisierung, Schadensanalyse, Ursachenforschung 17
3.1.1	Kenntnisstand zu Projektbeginn 17
3.1.2	Charakterisierungsmethoden 18
3.1.2.1	Lichtmikroskopie 18
3.1.2.2	Rasterelektronenmikroskopie und Elektronen- strahlmikrosonde 18
3.1.2.2.1	Rasterelektronenmikroskopie 19
3.1.2.2.2	Elektronenstrahlmikrosonde 19
3.1.2.2.3	Analytik mit REM und ESMA 20
3.1.2.2.3.1	Energiedispersive Analyse 20
3.1.2.2.3.2	Wellenlängendispersive Röntgendetektion 21
3.1.2.2.4	Probenpräparation 23
3.1.2.3	Röntgendiffraktometrie 23
3.1.2.4	ICP und RFA 23
3.1.3	Chemische Zusammensetzungen und Korrosionszustände 23
3.1.3.1	Chemische Zusammensetzungen mittelalterlicher Gläser 23
3.1.3.2	Relationen zwischen Zusammensetzungen und Korrosionszuständen mittelalterlicher Gläser 30
3.1.3.3	Bewitterungssimulation an Modellgläsern 31
3.2	Methodenentwicklung und -modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung 35
3.2.1	Die Entfernung von Korrosionsproduktschichten (Reinigung) 35
3.2.1.1	Werkstattpraxis und Kenntnisstand zu Projektbeginn 35
3.2.1.2	Elektronenmikroskopische Kontrolle der Reinigung 36
3.2.1.3	Mechanische Reinigungsvarianten 37
3.2.1.3.1	Untersuchungsbeispiele und Ergebnisse 37
3.2.1.3.2	Einschätzung der Schädigungsrisiken 42
3.2.1.4	Chemische Reinigungsvarianten 42
3.2.1.4.1	Mechanismen der Lösungsprozesse 43
3.2.1.4.2	Entwicklung einer praktikablen Methode 44

3.2.1.4.3	Untersuchungsbeispiele und Ergebnisse (Modellgläser)	45
3.2.1.4.4	Untersuchungsbeispiele und Ergebnisse (Originale)	50
3.2.1.4.5	Einschätzung der Schädigungsrisiken	53
3.2.1.5	Empfehlungen für Restaurierungskonzepte der Werkstätten	54
3.2.2	Die Behandlung von Verbräunungen	54
3.2.2.1	Kenntnisstand zu Projektbeginn	54
3.2.2.2	Schadensanalyse an Originalen	55
3.2.2.3	Herstellung verbräunter Modellgläser	56
3.2.2.4	Untersuchungen an verbräunten Modellgläsern	60
3.2.2.4.1	Versuche zur Klärung der Verbräunungsmechanismen	60
3.2.2.4.1.1	Röntgenografische Phasenbestimmung	60
3.2.2.4.1.2	Elektronenspinresonanz	60
3.2.2.4.1.3	Infrarotspektroskopie	62
3.2.2.4.2	Versuche zur Ermittlung des Schädigungspotentials	62
3.2.3	Konservierung durch Sol/Gel-Beschichtung	64
3.2.3.1	Versuchskonzeption	64
3.2.3.2	Auswahl der Beschichtungsparameter	65
3.2.3.3	Konservierungseffekt der Beschichtung an vorgeschiedigten Modellgläsern	67
3.2.4	Fixierung lockerer Malschichten	70
3.2.4.1	Werkstattpraxis und Kenntnisstand zu Projektbeginn	70
3.2.4.2	Ermittlung von Einflußfaktoren auf die Haltbarkeit von Schwarzlotsicherungen auf der Basis von Wachsen	71
3.2.4.3	Ermittlung der notwendigen Bedingungen für eine Stabilisierung wachsgefestigter Schwarzlote (Refixierung)	72
3.2.4.4	Untersuchungen mit alternativen Materialien und Methoden	74
3.2.5	Reproduktion von Malfarben (19. Jahrhundert)	76
3.2.5.1	Erkenntnisstand und Praxis zu Projektbeginn	76
3.2.5.2	Natur der Glasmalfarben	76
3.2.5.3	Informationsquellen	76
3.2.5.4	Chemische Zusammensetzung der Glasmalfarben, erhalten durch Auswertung der historischen Rezepturen	79
3.2.5.4.1	Glasflüsse	79
3.2.5.4.2	Farbkörper	79
3.2.5.5	Chemische Zusammensetzung der Glasmalfarben aus der Analyse historischer Restmuster	80
3.2.5.5.1	Analysenmethoden	80
3.2.5.5.2	Ergebnisse der Analysen	81
3.2.5.6	Laboruntersuchungen zur Nachschmelze und Präparation der Farben	81
3.2.5.6.1	Herstellung der Glasflüsse	82
3.2.5.6.2	Herstellung roter Glasmalfarben mit Fe ₂ O ₃ als Farbkörper	82
3.2.5.6.3	Herstellung der Goldrubinfarben	83
3.2.5.6.4	Herstellung schwarzer Glasmalfarben	84
3.2.5.6.5	Herstellung brauner Glasmalfarben	84
3.2.5.6.6	Herstellung blauer und grüner Glasmalfarben	85
3.2.5.7	Transmissionsspektren als Hilfsmittel zur Charakterisierung der Malfarben	86
3.2.5.8	Einfluß der Mahlfeinheit auf die Transparenz	86
3.3	Publikation von Ergebnissen während der Projektlaufzeit	87
4	Schlußfolgerungen	
4.1	Materialcharakterisierung, Schadensanalyse, Ursachenforschung	87
4.2	Methodenentwicklung und -modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung	88
4.2.1	Entfernung von Korrosionsproduktschichten (Reinigung)	88
4.2.2	Behandlung von Verbräunungen	89
4.2.3	Konservierung durch Sol/Gel-Beschichtung	90
4.2.4	Fixierung lockerer Malschichten	90

4.2.5	Reproduktion von Malfarben	90
4.3	Allgemeine Schlußfolgerungen und Ausblick	91
5	Literaturverzeichnis	
6	Anhang	
6.1	Anhang 1: Cluster-Analyse (Publikation)	101
6.2	Anhang 2: Tabelle A1 (zu Punkt 3.2.4)	105
6.3	Anhang 3: Tabellen A2 - A8 (zu Punkt 3.2.5)	109
6.4	Anhang 4: Publikation von Projektergebnissen	121

1 Problemstellung

Um in die Gedankenwelt der Künstler, Baumeister und Handwerker vergangener Epochen einzudringen, bedarf es des Studiums ihrer Werke. Je intensiver diese Aufgabe verfolgt wird, desto mehr wächst die Erkenntnis, daß man sich an Abbildungen zwar orientieren kann, dann aber die Originale auf sich wirken lassen muß. Gesellschaftliches Interesse und tatsächlicher Aufwand für die Maßnahmen zur Erhaltung des Kulturerbes im weitesten Sinne stehen noch immer nicht im richtigen Verhältnis. Die materiellen Erzeugnisse der Kunst unserer Vorfahren erfordern Pflege- und Konservierungsmaßnahmen.

Nahezu alle Werkstoffe unterliegen über längere Zeiträume chemischen und physikalischen Umwandlungen. Durch den Einfluß der heutzutage mit Schadgasen angereicherten Atmosphäre nehmen Zerfallsprozesse oft ein dramatisches Ausmaß an. Grundvoraussetzung jeder Denkmalpflege ist deshalb eine interdisziplinäre Zusammenarbeit; nur die gemeinsamen Anstrengungen von Kunsthistorikern und -historikern, Restauratoren und Technikern sowie Naturwissenschaftlern bieten eine Chance, die Kunst- und Kulturgüter vor dem Verfall zu schützen. Glasmalereien sind besonders sensible Objekte, die in den Fenstern vieler Kirchen noch immer nicht ausreichend gegen zerstörerische Einwirkungen vielfältiger Art gesichert sind.

Denkmalpflegebehörden, Dombauhütten und insbesondere spezielle Arbeitsgruppen verschiedener Akademien, die sich mit der kunsthistorischen Bearbeitung der Glasmalereien befassen, sind ständig um eine Verbesserung der Situation bemüht. Das Vorhaben, zu dem hier berichtet wird, unterstützt die Bestrebungen durch die naturwissenschaftliche Begleitung dieser Maßnahmen. Im folgenden soll der Darlegung der eigentlichen Aufgabenstellung zur Verdeutlichung des sehr komplexen Problems eine kurze Erläuterung der historischen und naturwissenschaftlich-technischen Zusammenhänge vorangestellt werden.

1.1 Historischer Zusammenhang

Obwohl die Technik der Herstellung von Farbverglasungen für Fenster mit ornamentalen oder sogar schon mit figürlichen Darstellungen wahrscheinlich bereits im 6. oder 7. Jahrhundert entstanden ist (aus dem 9. Jahrhundert liegen erste schriftliche Nachrichten vor), sind die ältesten Felder, die sich noch an ihren Bestimmungsplätzen befinden und dort eines bestmöglichen Schutzes bedürfen, im 12. Jahrhundert entstanden. Von den zu dieser Zeit sowie in den folgenden drei Jahrhunderten vermutlich in ganz Europa verbreiteten Glasmalereien sind vor allem in Frankreich, England, Deutschland, Österreich, Italien, Spanien, Polen und der Schweiz noch recht umfangreiche Bestände, die wenigstens davon allerdings vollständig und in der ursprünglichen Anordnung vorhanden. Wenige in Museen aufbewahrte Einzelscheiben gehen sogar auf das 11. Jahrhundert zurück [1]. In der Zeit der Renaissance machen sich künstlerisch-stilmäßige und auch technische Verände-

rungen bemerkbar. Dennoch wird im Rahmen des Projekts die Zeit vom Beginn des 12. bis zum Ende des 16. Jahrhunderts einheitlich betrachtet; die Erzeugnisse dieser Periode werden als mittelalterliche Glasmalereien bezeichnet. Wegen der in den Grundzügen über den gesamten Zeitraum unverändert gebliebenen Technik der Herstellung, die in den beiden späten Jahrhunderten zunehmend auch für die Fenster profaner Gebäude zum Einsatz kam, ist die Zusammenfassung sicher gerechtfertigt.

Unter dem Gesichtspunkt der notwendigen Erhaltungsmaßnahmen sowie der Dringlichkeit und Schwierigkeit ihrer Durchführung ist vor allem die Qualität der Arbeit des mittelalterlichen Glasmalers aber auch die des Erzeugers der Werkstoffe, also insbesondere des farbigen Flachglases, von Bedeutung. Hier zeichnet sich überraschend im 14. Jahrhundert ein Minimum ab. In der Zeit des größten Bedarfs für die höher werdenden Fenster der gotischen Kirchen mit einer für mittelalterliche Verhältnisse wohl als Massenproduktion zu bezeichnenden Glaserzeugung ließ die Qualität der Gläser nach.

Zu Beginn der Periode, also vor allem im 12. Jahrhundert und dann wieder etwa von der Mitte oder vom Ende des 15. Jahrhunderts an, sind – regional sehr unterschiedlich – die Glaszusammensetzungen und -qualitäten deutlich besser. Insgesamt entsprechen natürlich alle Materialien, also die Farbgläser, die Bleie und auch die mit Farboxiden geschwärzten Glaspulver, mit denen Konturen und Lasuren auf die Glasoberfläche gemalt und aufgeschmolzen wurden (das „Schwarzlot“), den technologischen Möglichkeiten der Zeit. Deshalb sind sie bezüglich ihrer Eigenschaften mit dem Maßstab von analogen, nach heutigem Entwicklungsstand hergestellten Erzeugnissen nicht meßbar.

Der auf politische, religiöse, künstlerische und technikgeschichtliche Gründe zurückzuführende Niedergang der Kunstform Glasmalerei ließ in den beiden darauffolgenden Jahrhunderten eine vergleichsweise nur sehr geringe Produktivität zu. Die wenigen erhaltenen Beispiele waren für die Projektbearbeitung ohne Relevanz. In den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts setzte dann eine Wiederbelebung ein. Die Basistechnik des Verbindens von bemalten Farbglassegmenten durch ein Bleirutennetz, das in der Doppel-U-Fassung der biegsamen Bleistege den Zusammenhalt in einem größeren Feld gewährleistet und aufgrund seiner Elastizität auch den Winddrücken im großen Fenster widersteht, wurde wie im Mittelalter beibehalten. Die künstlerische und kunsthandwerkliche Arbeit des Glasmalers wurde ohne einschneidende Änderungen (Ausnahmen, wie die Verwendung eines Glasschneidediamanten sind eher unbedeutend.) in der alten Tradition fortgeführt. Die verwendeten Werkstoffe sind hingegen zu jeder Zeit auf der Stufe des technischen Entwicklungsstandes.

Die Gläser des 19. Jahrhunderts sind chemisch nahezu so beständig wie unsere heutigen. Dennoch ist der Erhaltungszustand vieler Glasmalereien aus dieser Zeit überaus kritisch. Die Probleme liegen dabei oft in der schlechten Qualität der Schmelzfarben, der ungenügenden Abstimmung der Materialien aufeinander und in falsch gewählten Einbrenn-

bedingungen. Haftverluste von Malschichten sind neben den Schäden durch mechanische Einflüsse (Vandalismus, Kriegszerstörungen) die häufigsten Probleme des Restaurators bei den Erhaltungsarbeiten an Glasmalereien des 19. wie im übrigen auch des 20. Jahrhunderts. Somit ergeben sich auch bei der Bearbeitung der Objekte dieses Zeitraums Aufgaben für die Naturwissenschaftler, die Probleme der mittelalterlichen stehen jedoch im Vordergrund. Während früherer Restaurierungsarbeiten, die insbesondere um die Jahrhundertwende mit der erst zu dieser Zeit einsetzenden Anerkennung der Glasmalereien als wertvolles Kunstgut im größeren Umfang erfolgten, wurden vielfach Maßnahmen getroffen, die zu schlimmen Folgeschäden geführt haben.

Eine naturwissenschaftliche Beratung oder gar experimentelle Begleitung der kunsthandwerklichen Instandsetzungen gab es selbst gemäß damaligem Erkenntnisstand nur in Ausnahmefällen. Entsprechende Arbeiten mit der Zielrichtung einer optimalen Sicherung und Konservierung mittelalterlicher Glasmalereien setzten etwa in den sechziger Jahren ein. In den Jahrzehnten davor hatten die Objekte bei den oft unzureichenden Auslagerungen während des 2. Weltkriegs und unter den gestiegenen Belastungen von Umweltschadstoffen extrem gelitten. Die anschließend beginnenden Maßnahmen zur Konservierung durch Installation von Außenschutzverglasungen haben bisher wohl am meisten dazu beigetragen, daß drohende dramatische Verluste im letzten Moment wirksam verhindert werden konnten..

Systematische naturwissenschaftliche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden erst in den siebziger Jahren begonnen. Sie bieten heute die Gewähr, daß auch die in situ verbleibenden Glasmalereien einen zumindest ähnlich guten Schutz erhalten, wie ihn andere Kunstwerke dieser Bedeutung in zweckmäßig gestalteten Museen genießen.

1.2 Naturwissenschaftlich-technische Zusammenhänge

Glasmalereien bestehen aus drei Grundmaterialien, dem farbigen, mundgeblasenen Flachglas, dem eigentlichen Malmaterial Schwarzlot und dem Blei. Das Glas wird, einer im Maßstab 1:1 gefertigten Zeichnung entsprechend, zu Segmenten geschnitten. Die Schwarzlotsuspension trägt man mit einem Pinsel auf und brennt sie nach dem Trocknen bei etwa 600 - 700 °C ein. Mehrere aufeinanderfolgende Brände nach wiederholter Bemalung sind üblich. Schließlich werden die fertigen Glasteile zu einem Bild zusammengesetzt. Dazu faßt man ihre Ränder in biegsame Bleiruten mit Doppel-T-Profil, die dabei selbst zum Bestandteil der Konturzeichnung werden (Abb. 1). Zur mechanischen Stabilisierung werden Bleie und Gläser verkittet. Mittelalterliche und neuzeitliche Technik unterscheiden sich nur in Details. In den mosaikartigen Feldern des frühen Mittelalters geht die Größe der Glassegmente selten über 100 cm² hinaus, später werden auch weit größere Flächen verwendet. Eine Verkittung ist in den historisch frühen Epochen nicht mehr nachweisbar; in schriftlichen Quellen wird sie nicht erwähnt.

Das Glas wurde im Mittelalter in den zentralen und nördlichen Ländern im wesentlichen aus Sand und Pflanzenasche erschmolzen. Weitere Zusätze waren mitunter Kalkrohstoffe sowie vor allem Farboxide. Den Schmelz- und Verarbeitungstechnologien in den Waldhütten entsprechend, mußten relativ hohe Anteile der Flußmittel Asche und Kalk eingesetzt werden, so daß die chemischen Zusammensetzungen der Gläser sich von denen heutiger Produktion ganz wesentlich unterscheiden. Die Schwankungsbreite der Komponenten ist naturgemäß zeitlich und regional, aber auch in Abhängigkeit von der Glassorte, sehr groß. Eine mechanische und vor allem hydrolytische Anfälligkeit ist durch den geringen SiO₂-Gehalt (im Mittel zwischen 45 und 55 Masse-%) gegeben. Die Wirkung wird verstärkt durch Glasfehler wie Inhomogenitäten, Blasen und Gemengereликte, die allerdings wegen der optischen Wirkung teilweise auch erwünscht sind. Das Glas mit Gehalten an K₂O und CaO von jeweils etwa 15 - 25 Masse-% setzt der korrosiven Zersetzung der Glasoberfläche wenig Widerstand entgegen; die Auslaugung der Alkalien und Erdalkalien aus den oberen Schichten beginnt bald nach der Herstellung und führt mitunter schon nach Wochen zu SiO₂-reichen, wasserhaltigen Gelzonen von einigen tausendstel Millimetern Stärke, die sich optisch durch leichtes Irisieren und später durch Trübung der Oberfläche bemerkbar machen.

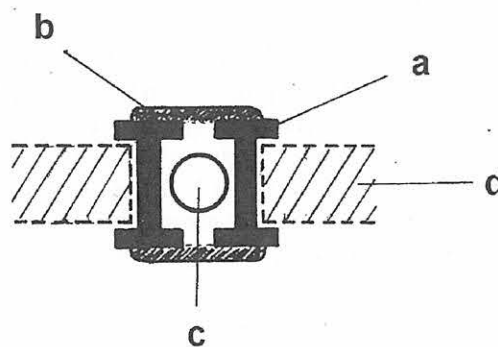


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Querschnitts durch die Bleifassungen von Glasmalereien; a: Doppel-T-Profilbleie; b: Verlotung mit Zinn; c: Verstärkung durch Eisendraht oder Weidenrute; d: Farblasscheibe

Im Verlauf der Jahrhunderte sind die Gelschichten weiter gewachsen, die herausgelaugten Bestandteile haben mit sauren Gasen der Umgebung reagiert, und die Reaktionsprodukte, in der Hauptsache Gips und Syngenit, bilden in einer Mischung mit abgesetztem Schmutz mitunter stark lichtabsorbierende Krusten insbesondere auf der Fensteraußenseite. Die Einschätzung ihrer Bedeutung im weiteren Zersetzungsprozeß des Glases ist schwierig; neben der optischen Beeinträchtigung ist unzweifelhaft eine Speicherwirkung für Feuchtigkeit gegeben. Die Entfernung dieses sogenannten „Wettersteins“ wäre somit auch aus konservatorischen Gründen anzustreben. Da andererseits beide Zonen, also sowohl die alkali- und erdalkaliverarmte Gelschicht als auch die Korrosionsproduktkruste das noch unveränderte Kernglas gegen die Umgebung abschirmen, bieten sie einen effektiven Schutz gegen die Fortsetzung der hydrolytischen Zersetzung des Glases.

Hätte man seit dem Mittelalter regelmäßig eine solche überzogene „Reinigung“, also eine Entfernung beider Schichten, vorgenommen – noch heute werden in manchen Werkstätten mit Hilfe von Skalpell, Glasfaserbürste, Sandstrahlgerät, Stahlwolle oder sogar Salzsäure, Ammoniak und anderen Chemikalien Radikalkuren vorgenommen – so hätte vermutlich kein einziger mittelalterlicher Bestand überlebt. Eine der wichtigsten Fragen des Projekts war deshalb die Erarbeitung naturwissenschaftlich begründeter Reinigungsverfahren.

Aus Sand und Pflanzenasche resultieren nicht nur die Hauptbestandteile mittelalterlicher Gläser. Neben mehreren in geringer Konzentration eingebrachten Elementen (Al, P, Mg), die allgemein von günstigem Einfluß auf die chemische Beständigkeit des Glases sind, gelangen auch färbende Komponenten wie Eisen und Mangan in die Zusammensetzung. Je nach Sauerstoffpartialdruck in der Schmelz-atmosphäre läßt sich im Glas eine Farbpalette von grün über bräunliche Töne bis zu violett erzielen, ohne daß weitere Farbzusätze erforderlich sind [2]. Bewußt als färbenden Zusatz hat man dagegen mit Sicherheit Kupferoxid verwendet, da rote Gläser auf andere Weise nicht hergestellt werden konnten. Alle in mittelalterlichen Glasmalereien vorkommenden Rotgläser sind Kupferrubine, die grundsätzlich als Überfanggläser, das heißt mit einer dünnen roten Glasschicht auf farblosem Grundglas, gefertigt wurden. Die Glasfarbe ist entscheidend für die Kunstform Glasmalerei; die Farboxidgehalte der Gläser spielen dennoch im Projekt praktisch keine Rolle, da sie infolge ihrer geringen Konzentration für die chemische Beständigkeit der Gläser und damit für die Konservierungsmaßnahmen ohne Bedeutung sind.

Einer intensiven Betrachtung wert sind hingegen die Bestandteile des Schwarzlots. Eisen- und Kupfer-, mitunter auch Mangan- und Kobaltoxid wurden als Schwärzungsmittel mit einem Glaspulver gemischt und in Wein oder Urin suspendiert. Um die Mischung unterhalb der Transformationstemperatur des Flachglases, das beim Einbrennprozeß nicht deformiert werden darf, auf die Glasoberfläche aufschmelzen zu können und damit eine feste Haftung zu erzielen, wurden Pulver von hochbleioxidhaltigen Gläsern eingesetzt. Im Gegensatz zur Färbung des Flachglases, die vor allem durch die im Glas gelösten Farbfionen zustande kommt, bleiben im Schwarzlot die Farboxidpartikel auch beim Brand erhalten. Sie sind von der aufgeschmolzenen Bleiglasmatrix umschlossen, die nur einen geringen Teil der Eisen- und Kupferoxide löst. Zumindest in den Konturzeichnungen ist das Schwarzlot deshalb nicht transparent. Sehr dünne Lasuren lassen das Licht teilweise hindurch. Mittelalterliche Schwarzlote sind meist in gleicher Weise wie die Gläser unbeständig. Sie verwittern oftmals schon aufgrund ihrer Porosität, da sich die Feuchtigkeit länger im Material aufhält. Eine chemische Umwandlung der Bleigläser im Kontakt mit Wasser und Atmosphärien kommt hinzu.

So bestehen vielfach die noch vorhandenen Konturzeichnungen nur aus den Korrosionsprodukten, und dünne Lasuren sind selbst auf den Fensterinnenseiten bereits vor län-

gerer Zeit abgewittert. Die ursprünglich auch auf den Außenseiten vorhandene Schwarzlotzeichnung ist im allgemeinen nicht mehr auffindbar. Alle mittelalterlichen Glasmalereien leiden unter ständig fortschreitenden Schwarzlot-Haftverlusten, das Ausmaß ist sehr unterschiedlich. Selbst relativ intakte Konturschichten sind mitunter von der Seite her durch die Zersetzung der darunterliegenden Glasoberfläche unterwandert, die Haftung ist nur noch an wenigen Punkten gegeben. Hier muß der Restaurator eine Festigung vornehmen. Da das Glas wegen des schlechten Zustands und wegen drohender Farbveränderungen auch nicht annähernd wieder auf die Erweichungstemperatur der Schwarzlote erwärmt werden kann, werden als Notmaßnahme Festigungen mit Kunstharzen und Wachsen praktiziert. Die Schwarzlotfixierung ist eine sehr schwierige Aufgabe und war bei den Projektarbeiten Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Neben dem Schwarzlot als „Malfarbe“ wurde im Mittelalter – etwa ab 1300 – lediglich die Silberbeize zur Farbgebung insbesondere auf farblosen Gläsern – es entsteht eine kolloidale Gelbfärbung – zum Teil auch zur Grünfärbung von blauem Grundglas eingesetzt.

Die Bleistege stellte man im Mittelalter her, indem das flüssige Metall in Eisen- oder Holzformen gegossen und nach dem Erkalten durch Schaben mit einem Messer an der Oberfläche geglättet wurde. Das Verlöten erfolgte mit Hilfe einer Zinn-Blei-Legierung. Spätere Bleie sind aus ebenfalls gegossenen, profillosen Langstäben durch Verstrecken in einem Bleizug in die Doppel-U-Form gebracht. Mittelalterliche Bleie sind somit gut erkennbar; leider sind sie nur in wenigen Ausnahmefällen erhalten geblieben, da bei den Restaurierungen im 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts ein nahezu totaler Ersatz der Originale durch neue Bleie erfolgte. Im Projekt gab es deshalb keine Aufgaben im Zusammenhang mit diesem mittelalterlichen Werkstoff, der jedoch im übrigen wegen seiner technikgeschichtlichen Bedeutung ebenfalls großes archäometrisches Interesse ausgelöst hat.

Die Glasmalereien des 19. Jahrhunderts werfen grundlegend andere Probleme auf als die mittelalterlichen. Die Gläser haben chemische Zusammensetzungen, die dem heutigen Bauglas entsprechen. Mit Gehalten von rund 70 Masse-% SiO_2 , 12 - 16 Masse-% NaO_2 und 4 - 12 Masse-% CaO sind sie weitgehend stabil gegen Witterungseinflüsse. Zum ebenfalls für die Konturzeichnung benutzten Schwarzlot – hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung besteht der Hauptunterschied zum Mittelalter in der zusätzlichen Verwendung von Borsäure bzw. Borax für den bleioxidreichen Glasfluß – sind zahlreiche Emailfarben verwendet worden, deren Entwicklung und Anwendung auf die Glasmalerei bereits im 16. Jahrhundert begann.

Schwarzlote und Emailfarbschichten der Glasmalereien des 19. Jahrhunderts zeigen oftmals starke Korrosionsschäden. Hinzu kommt in vielen Fällen, daß die im Krieg – im Gegensatz zu mittelalterlichen – meist nicht ausgelagerten Objekte oft Fehlstellen aufweisen, die vom Restaurator ergänzt werden müssen. Da die genauen Farbwerte der historischen Farben mit den heute käuflichen Farbpulvern nicht immer befriedigend nachempföndbar sind, wird für einzelne Fälle

die Rekonstruktion historischer Malfarben interessant, eine Aufgabe mit hohem Schwierigkeitsgrad, da verlorengangene Erfahrungen wiedergewonnen und meist bewußt nicht publizierte Kniffe neu entdeckt werden müssen.

Alle Maßnahmen der Sicherung, Konservierung und Restaurierung, die an historischen Glasmalereien vorgenommen werden, sind mit einer Einflußnahme auf die Vorgänge der langsamen aber stetigen Materialumwandlung verbunden. Thermodynamik und Kinetik der ablaufenden Prozesse bestimmen letztlich die Effektivität der Erhaltungsmaßnahmen. Deshalb wäre eine theoretische Durchdringung der vielen Einzelprobleme wünschenswert. Da die Prozesse und ihre Mechanismen sehr komplex sind und die zur Verfügung stehende Kapazität vor allem für die Beantwortung praktischer Fragestellungen bereitgehalten werden mußte, waren die Möglichkeiten hierzu recht begrenzt.

1.3 Allgemeine Aufgabenstellung

Auf die Erhaltung von Kulturgütern gerichtete, naturwissenschaftliche Forschungsaufgaben ordnet man üblicherweise in die Kategorie Archäometrie und Denkmalpflege ein. Unter dem ersten Terminus wird dabei allgemein eine auf Meßergebnissen an historischem Material beruhende Beantwortung technikgeschichtlicher Fragen verstanden, während der zweite die praktischen, konservatorischen Gesichtspunkte betont. In erster Linie ging es im Projekt über die Sicherung, Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien um letztere. Archäometrische Untersuchungen, wie zum Beispiel die im Verlauf der Projektbearbeitung auf breiter Basis erfolgte Erfassung der chemischen Zusammensetzungen von Originalglasproben, waren Mittel zu diesem Zweck.

Zwei grundlegende Dokumente bilden den Rahmen für die Durchführung denkmalpflegerischer Arbeiten an Glasmalereien. Auf dem XV. Internationalen Kolloquium des Corpus Vitrearum in Amsterdam wurden 1987 die „Richtlinien zur Konservierung historischer monumentaler Glasmalereien“ konzipiert und anschließend durch den Generalkonservator Dr. E. Bacher, Bundesdenkmalamt Wien, formuliert [3]. Eine Aktualisierung dieses Dokumentes erfolgte 1993 durch das Nationalkomitee des Corpus Vitrearum Medii Aevi Deutschland [4].

Jede Restaurierungswerkstatt, die historische Objekte bearbeitet, hat allgemeine Auflagen zu beachten, die gewissermaßen eine Ethik der Denkmalpflege beinhalten. Diese Prämissen sind nicht nur für den Restaurator bindend, sie stellen gleichermaßen Ziele dar, zu deren Annäherung die naturwissenschaftlich-technische Forschung in möglichst hohem Maß beizutragen hat und auf die alle Bearbeitungsstrategien auszurichten sind:

- Größte Schonung der Originalsubstanz
- Höchstmöglicher Schutz vor zukünftig zu erwartenden Belastungen (Konservierung)
- Weitestmögliche Annäherung an das originale, künstlerische Erscheinungsbild (Restaurierung)

- Beachtung der Rücknahmemöglichkeit angewandeter Maßnahmen (Reversibilität)
- Genaue Zustandsbeschreibung des Originals und Angabe der angewendeten Maßnahmen (Dokumentation).

Der Erfüllung dieser Auflagen hatten sich auch alle Partner in der Durchführung des Forschungsprojekts zu widmen, wobei sich für die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung die folgenden Grundaufgaben stellten:

1. Materialcharakterisierung, Schadensanalyse, Schadensursachenforschung
2. Methodenentwicklung und -modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung
3. Entwicklung konkreter Objektkonzepte, Richtlinien und Empfehlungen; Objektbegleitung.

Da die Projektarbeiten in ein Verbundvorhaben eingeordnet waren und sich ferner einfügen in eine Folge von ähnlichen Forschungstätigkeiten, die nicht nur im eigenen Haus, sondern generell zum Problem der Konservierung historischer Glasmalereien seit etwa 20 Jahren im Gange sind, spielten im Rahmen dieser drei Grundaufgaben spezielle Teilaspekte eine Rolle, die unmittelbar an den schwierigsten und bisher in der Praxis noch sehr unbefriedigend gehandhabten Maßnahmen ansetzten. Sie werden im folgenden bei der Darlegung der Einzelaufgaben näher erläutert.

Eine wesentliche Aufgabe des Verbundprojekts bestand darin, ein gemeinsames Wirken von Wissenschaft und Praxis zu erreichen, das den Effekt einer gegenseitigen Weiterbildung beinhaltet, die sich bei der Lösung der praktischen Probleme vollzieht und in Kolloquien, Werkstattgesprächen und Publikationen vertieft wird.

1.4 Aufgabenstellung für die Einzelgebiete

1.4.1 Materialcharakterisierung, Schadensanalyse und Ursachenforschung

Die Teilaufgabe war auf den Bereich der mittelalterlichen Glasmalereien begrenzt; für Objekte des 19. Jahrhunderts waren keine Aktivitäten vorgesehen. Der Tatsache Rechnung tragend, daß die Sensibilität mittelalterlicher Gläser vor allem von ihrer chemischen Zusammensetzung bestimmt wird, sollte eine entsprechende Zusammenstellung aller aus Publikationen und eigenen Untersuchungen bereits vorliegenden Ergebnisse erfolgen. Informationen über Schadenszustände der Glasoberfläche waren auf Relevanz zu Komponentengehalten zu prüfen. Die Erscheinungsformen der Korrosion sollten dann an weiteren mittelalterlichen Originalgläsern mit Hilfe mikroskopischer, elektronenmikroskopischer und eventuell weiterer Methoden genauer charakterisiert sowie in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung und wenn möglich von den Expositionsbedingungen (Innen-/Außenseite etc.) beurteilt werden. Angestrebt wur-

de eine möglichst große Anzahl von mittelalterlichen Objekten mit jeweils mehreren, verschiedenartigen Proben. Für konkrete Restaurierungsaufgaben waren die Schadensanalysen zweckbestimmt einzusetzen. Je nach Fragestellung durch den Restaurator sollten sie die Basis für zu treffende Reinigungs- und Konservierungsmaßnahmen legen.

Eine Ursachenhypothese, die nach Möglichkeit Ableitungen von Konservierungsmaßnahmen gestattet, war allgemeines Ziel. Da das Verhältnis der Vielzahl von expositionsartbedingten Einflußfaktoren zur Anzahl der möglichen Probenahmen vorhersehbar ungünstig sein würde, sollten durch definiert in Klimakammern durchgeführte Modellversuche an nachgeschmolzenen Gläsern mit an den Originalen orientierter Zusammensetzung zusätzlich Informationen gewonnen werden. Die Entwicklung solcher Modellgläser war über die Ursachenforschung hinaus für die Beantwortung von Fragen nach dem Schädigungspotential aller konservatorischen Schritte (einschließlich der Reinigung) von Bedeutung, da kritische Maßnahmen grundsätzlich nicht an Originalen erprobt werden können.

1.4.2 Methodenentwicklung und -modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung

1.4.2.1 Mittelalterliche Glasmalerei

In den Werkstätten werden bei der Sicherung und Konservierung vor allem zu zwei Problemen sehr unterschiedliche Methoden eingesetzt, deren Schädigungs- und Schutzpotential allgemein sowie an konkreten Einzelfällen näher zu untersuchen war: die Entfernung von Korrosionsproduktschichten (Reinigung, Freilegung) und die Fixierung von lockerem Schwarzlot. Zunächst sollte deshalb eine zuverlässige Untersuchungsmethode entwickelt werden, mit der unterschiedlich intensive „Reinigungsmethoden“ mechanischer Art beurteilt werden können. Ferner waren alternative Möglichkeiten der Abnahme, Verringerung oder optischen Modifizierung der Schichten mit Hilfe schonender chemischer Mittel zu prüfen. Für den Sonderfall der sogenannten „Verbräunung“, das heißt einer durch Manganverbindungen in den Gelschichten hervorgerufenen, starken Lichtabsorption sollte die bereits erprobte Methode der Reduktion mit Hydrazinhydratlösungen mit Hilfe von Modellgläsern näher untersucht werden, Konservierungsversuche nach der Hydrazinbehandlung waren durchzuführen, und ein entsprechendes Verfahren war anzustreben.

Zur Konservierung gereinigter Glasoberflächen sollte die Möglichkeit einer Gelschichtstabilisierung durch Beschichtung auf dem Sol/Gel-Weg geprüft werden. Dahinter stand die Idee, die feinen Risse und Spalten der durch Verwitterung entstandenen Gelschichten mit einem Sol zu füllen, das nach der Trocknung eine dem originalen Gel sehr ähnliche chemische Zusammensetzung aufweist. Über die Präparation dünner Filme auf Substraten sollte die entsprechende Technik entwickelt, dann auf bewitterte und gereinigte Modellgläser übertragen und schließlich an Originalgläsern

erprobt werden. Bewitterungsversuche im Klimaschrank sollten bei der anzuschließenden mikroskopischen Kontrolle Aufschluß über die Effektivität eines Schutzes durch Gelschichtstabilisierung geben.

Die Aufgabenstellung für das Problem Scharzlotfixierung bezog sich ausschließlich auf den konkreten Fall der Wachsanwendung für die Festigung der sehr lockeren Malschichten der Glasmalereien im Erfurter Dom.

1.4.2.2 Glasmalerei des 19. Jahrhunderts

Um im Bedarfsfall, zum Beispiel für notwendige Ergänzungen von Fehlstellen in Glasmalereien mit Emailfarben, bestimmte Farbwerte exakt reproduzieren zu können, sollten historische Materialien möglichst originalgetreu wiederhergestellt werden. Mit den heute käuflichen Farben lassen sich die vom Restaurator beabsichtigten Wirkungen mitunter nur unzureichend realisieren, so daß eine Verwendung von nach alten Rezepturen erzeugten Farben und gegebenenfalls auch eine der ursprünglichen Maltechnik angepaßte Handhabung bessere Ergebnisse versprechen.

Hierzu sollten auf der Basis von Analysen an noch vorhandenen historischen Malfarben (alte Werkstattmuster) sowie an eingebrannten Farbschichten von originalen Glasmalereien Nachschmelzen durchgeführt werden, wobei überwiegend chemisch reine Rohstoffe zu verwenden waren. Durch gezielte und systematische Variation der technischen Herstellungsbedingungen waren verlorengegangene oder auch bewußt geheimgehaltene Besonderheiten der Farbenproduktion herauszufinden. Ein vergleichendes Studium möglichst vieler historischer Rezeptbücher sollte Zusatzinformationen liefern, um den experimentellen Aufwand in vertretbaren Grenzen zu halten.

1.4.3 Entwicklung konkreter Objekt-konzepte, Richtlinien und Empfehlungen; Objektbegleitung

Hauptanliegen der Untersuchungen von Glasmalereibeständen war die konkrete, vom Restaurator praktisch zu verwertende Untersetzung der allgemeinen Richtlinien der CVMA-Komitees. Nach Möglichkeit sollten der bisher geübten Praxis einer visuellen, allenfalls durch leichte Vergrößerung mit Lupe oder Stereomikroskop unterstützten Beurteilung von Schadenszuständen zuverlässige Methoden hinzugefügt werden, mit denen vor allem Schädigungspotentiale von Reinigungsmaßnahmen eingeschätzt werden können. Mikroskopische Aufnahmen von Details der Oberflächen-, insbesondere der Malschichten, in speziellen Fällen auch elektronenmikroskopische Abbildungen von präparierten Querschnitten senkrecht zur Oberfläche haben sich seit langem bei der Festlegung von Malschichtfestigungs- und Reinigungsmaßnahmen bewährt. Sie waren wiederum gezielt an jedem Objekt neu einzusetzen, da verallgemeinerbare Empfehlungen kaum möglich sind. Jeder Bestand hat spezifische Phänomene, die auf diese Besonderheiten ausgerichtete Behandlungen erfordern.

Über die bisher angesprochenen generellen Probleme hinaus kommen oft Materialfragen besonderer Art hinzu, die sich aus früheren Restaurierungen ergeben haben. Sogenannte Kaltbemalungen und Beschichtungen mit sehr unterschiedlichen, als Schutz oder zur optischen Anpassung gedachten Lacken (Zaponlack, Emulsionsfarben, Firnis, etc.), auch die Reste von Kitten und Klebern müssen identifiziert werden. Anschließend sind Wege zu einer möglichst schonenden und vom Aufwand her vertretbaren Entfernung aufzuzeigen. Entsprechende Untersuchungen waren für die einzelnen Objekte in sehr unterschiedlichem Ausmaß vorgesehen und hatten jeweils in Empfehlungen zu münden, die sowohl in schriftlicher Form den Untersuchungsberichten angelegt als auch mündlich in unmittelbarem Kontakt mit Werkstätten und verantwortlichen Denkmalpflegern in praktische Aktionen umgesetzt werden konnten.

Aufgaben der naturwissenschaftlichen Begleitung von Restaurierungsarbeiten sind stets die Absicherung notwendiger Untersuchungen sowie die Gewährleistung, daß die praktischen Arbeiten dem neuesten Stand der Erkenntnis entsprechen. Ein besonderes Anliegen des Projekts bestand darin, das gegenseitige Verständnis zwischen den Disziplinen zu fördern und eine gemeinsame Sprache zu finden.

1.5 Abgrenzung

Die gleichzeitige Bearbeitung der Thematik in einem Verbundprojekt, an dem insgesamt 11 Institutionen beteiligt waren, bot einerseits die willkommene Möglichkeit der interdisziplinären Kooperation, andererseits erforderte sie eine gute Abstimmung zwischen mehreren Partnern mit gleichem oder ähnlichem Tätigkeitsprofil, um Doppelarbeit zu vermeiden.

Wichtigste Partner der BAM in der fachübergreifenden Arbeit waren die Arbeitsstelle für Glasmalereiforschung des CVMA Potsdam, die Glaswerkstätten der Dombauämter in Köln und Erfurt sowie die Werkstätten für Mosaik und Glasmalerei van Treeck in München. Abgrenzungen der Arbeitskomplexe waren insbesondere gegenüber den Arbeitsgruppen des Fraunhofer- Instituts für Silicatforschung Würzburg, des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege München und des Instituts für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen erforderlich.

In den Arbeitsprogrammen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung sind deshalb zu den folgenden, wesentlichen Aufgaben keine Aktivitäten enthalten (in Klammern das durchführende Institut):

- Optimierung der Konservierungsmaßnahme Außenschutzverglasung; Klimamessungen mit Meßgeräten (Werkstätten für Glasmalerei Oidtmann, Linnich; TU Eindhoven, Niederlande)
- Klimamessungen mit Glassensoren (ISC Würzburg)
- Entwicklung von Beschichtungsmaterialien auf Siliconbasis (ISC Würzburg)

- Testung organischer Beschichtungsmaterialien (BLD München)
- Untersuchung der Mitwirkung von Mikroorganismen an Korrosionsprozessen auf Gläsern (IWW Erlangen)
- Entwicklung von neuen Materialien für die Malschichtfixierung (ISC Würzburg).

Gemeinsame, arbeitsteilige Programme, bei denen vor und nach einzelnen Phasen Beratungen mit einem Austausch von Informationen und Ergebnissen erfolgte, wurden zum Problem der Entfernung sehr fester Korrosionsprodukte auf chemischem Wege (Beispiel Erfurter Dom) sowie zur Frage der Wiederfixierung wachsgefestigter Schwarzlotschichten jeweils mit der Fachhochschule Köln, Fachbereich Restaurierung und Konservierung und dem ISC Würzburg durchgeführt.

Ferner bestanden Absprachen mit dem ISC Würzburg und dem BLD München über Modellglaszusammensetzungen und simulierte Bewitterungs- sowie Testmethoden; mit dem IWW Erlangen wurden Einzelheiten zur Bearbeitung der Aufklärung von Verbräunungserscheinungen abgestimmt. Nach Bedarf durchgeführte Arbeitsberatungen zwischen den Partnern, die in gemeinsame, arbeitsteilige Programme eingeordnet waren, sowie die jährlich einberufenen Kontrollberatungen mit allen Verbundprojektteilnehmern, bei denen ein intensiver Erfahrungs- und Ergebnisaustausch stattfand, trugen zur effektiven Realisierung der Projektziele in hohem Maße bei und vermieden die Gefahr doppelter Untersuchungen.

2 Projektstrategie und -verlauf

Die Arbeitspläne basieren auf einem Kenntnisstand aus eigener 20jähriger Tätigkeit auf dem Gebiet der mittelalterlichen Glasmalerei sowie auf den in der relevanten Literatur publizierten Ergebnissen. Jedem Abschnitt des Ergebnisteils dieses Berichts wird eine kurze Darlegung des Erkenntnisstands vor Projektbeginn vorangestellt.

Aufgaben mit einer doppelten Grundzielstellung – der Beantwortung praktischer Fragen und der gleichzeitigen Entdeckung von Zusammenhängen sowie der Entwicklung neuer Verfahren – lassen sich nicht bis ins Detail vorausplanen. Für die Schadensanalyse mit zu entwickelnden Methoden, die Ursachenklärung der Zerfallsprozesse, die Entwicklung von Behandlungsverfahren für mittelalterliche Glasmalereien und für die von Malfarben des 19. Jahrhunderts gab es ein durchgängiges Konzept, die Objektbegleitung konnte hingegen nur den zu Projektbeginn noch nicht bekannten Anforderungen folgen, die sich bei der Bearbeitung in den Werkstätten ergaben. Zwischen beiden Strängen bestanden jedoch Wechselwirkungen. Originalgläser können nur in dem Maße analysiert werden, wie Proben entnehmbar sind. Das wiederum hing erheblich von den Werkstattarbeiten ab. Alle Glasproben wurden ausschließ-

lich von Restauratoren genommen, im allgemeinen nach Absprache mit der Arbeitsstelle für Glasmalereiforschung oder mit anderen Denkmalpflegebehörden. Nach erfolgter Untersuchung, die weitgehend zerstörungsfrei zu erfolgen hat, müssen die Proben zurückgeführt werden. Um den Zugang zu originale Material überhaupt zu ermöglichen und im Verlauf des Projekts aufrechtzuerhalten bzw. zu erweitern, wurden neben den bereits vorhandenen Direktkontakten zu einzelnen Werkstätten die Möglichkeiten über das Nationalkomitee des CVMA, die Arbeitsstelle für Glasmalereiforschung Potsdam sowie insbesondere Veranstaltungen wie das Friedrichsfelder Kolloquium oder die Potsdamer Werkstattgespräche genutzt. Eine Erweiterung der Möglichkeiten ergab sich durch die Teilnahme an einem deutsch-französischen Projekt, bei dem Proben aus den mittelalterlichen Beständen der Kathedrale von Tours und der Katharinenkirche von Oppenheim zur Verfügung standen.

Ferner gingen einzelne Analysenwerte von Objekten in die Ermittlung von Zusammenhängen zwischen Glaszusammensetzung und Korrosionszuständen ein, die aus anderen, überwiegend durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekten, stammen. Selbstverständlich ist die Bearbeitung dieser Objekte im einzelnen nicht Gegenstand dieses Berichtes.

Die systematische Forschungsarbeit zu den Programmpunkten Ursachenforschung, Reinigungs- und Konservierungsverfahren sowie Reproduktion historischer Malfarben hatte von Beginn an durchgängige Konzepte, die im wesentlichen über die gesamte Projektdauer eingehalten wurden. Einschränkungen sind insofern erfolgt, als wegen des zunehmend umfangreicher werdenden Anteils der direkten Objektbetreuung einige ursprünglich vorgesehene Arbeiten zur Ursachenforschung und Konservierung nicht durchgeführt wurden. So zeigte sich bereits in Vorversuchen und -überlegungen, daß es nicht gelingen würde, an Modellgläsern mit sechs und mehr Komponenten – wie sie für eine Simulation der Originale erforderlich wären – theoretische Zusammenhänge zwischen Glaszusammensetzung und Korrosionsverhalten abzuleiten. Andererseits wären Ergebnisse an Modellgläsern aus nur drei Komponenten nicht relevant für das Verhalten der vielkomponentigen Originalgläser. Deshalb wurde schließlich größter Wert auf eine umfassende Datenbank mit Zusammensetzungen von Originalproben gelegt, da an Hand eines Vergleichs auf der Basis der chemischen Zusammensetzung für erstmalig analysierte Objekte die zuverlässigste Aussage zum wahrscheinlichen Korrosionsverhalten abgeleitet und Empfehlungen für konservatorische Behandlungen gegeben werden können.

Aus ähnlichen Gründen wurde auf umfangreiche Versuchsreihen zur Konservierung hydrazinbehandelter Modellglasproben verzichtet – es liegt ausreichendes Material zur Wirkung von Schutzfilmen vor – vielmehr wurde die Applikation im Langzeittest am Original einer Testscheibe (Kloster Marienstern in Panschwitz-Kuckau) vorgenommen, so daß unmittelbar praxisbezogene Ergebnisse, allerdings erst im Verlauf der nächsten 10 Jahre, zu erwarten sind. Im Fall der Untersuchungen einer Konservierung durch die Sol/Gel-Beschichtung (Gelschichtstabilisierung) wurde der ur-

sprünglich vorgesehene Test an Originalen ausgesetzt, da ein zuverlässiges, zerstörungsfreies Prüfverfahren nicht gefunden werden konnte.

2.1 Materialcharakterisierung, Schadensanalyse, Ursachenforschung

Von den vor Projektbeginn vorliegenden Ergebnissen von mehreren hundert verschiedenen Farbgläsern aus mittelalterlichen Glasmalereien waren außer den chemischen Zusammensetzungen der Kerngläser nur wenige, sehr allgemeine Angaben zum äußeren Erscheinungsbild der Oberflächen bekannt. Nähere Informationen über Zusammensetzung und Morphologie der Gel- und Korrosionsproduktschichten fehlten ebenso wie jegliche Versuche einer Sortenklassifizierung, der regionalen Zuordnung und insbesondere der Ermittlung eines Zusammenhangs zwischen Zusammensetzung und Korrosionsverhalten. Hier wurde deshalb versucht, an den durch eigene Analysen erfaßten Proben diese Relationen herauszufinden und eine Typeneinteilung vorzunehmen. Anschließend wurden Modellgläser in Anlehnung an die Glastypen nachgeschmolzen und durch beschleunigte Bewitterung in Klimaschränken hinsichtlich bestimmter Schadensbilder untersucht. Es zeigte sich sehr bald, daß es aufgrund der vielfältigen Einflußfaktoren, die im Verlauf langer Zeiträume wirkten und die nicht mehr nachvollziehbar sind, eindeutige Zuordnungen nicht gibt.

Daraufhin wurden die Arbeiten mit Modellgläsern auf wenige grundlegende Fragen wie z.B. die notwendigen Voraussetzungen für den Spezialfall der Verbräunung konzentriert. Als wichtiger Aspekt der Ursachenforschung stellte sich im Projektverlauf die Morphologie der Gelschichten heraus, wobei allerdings bisher nur Ansätze für die Ableitung von Relationen zur Zusammensetzung und vor allem zu den Expositionsbedingungen bestehen, die Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen sein können.

2.2 Methodenentwicklung und modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung

Ein gegenüber dem Vorgehen bei der Ursachenforschung entgegengesetztes Konzept war für die mit sehr konkretem Applikationsziel vorgenommenen Arbeiten der Korrosionsschichtbehandlung und der Schwarzlotfixierung vorgesehen. Zunächst mußten die unterschiedlichen Verfahrensvarianten grundsätzlich an Modellgläsern erprobt, ihr Schädigungs- und Schutzpotential durch Bewitterung im Klimaschrank und anschließende Messung der Auswirkungen erfaßt werden, bevor eine Anwendung auf Originalglasproben erfolgen konnte, die jeweils nur dann erlaubt war, wenn sich das Risiko einer negativen Beeinflussung von Folgeprozessen als vertretbar klein herausgestellt hatte.

Es zeigte sich sehr bald, daß mit der elektronenmikroskopischen Abbildung von Querschnitten durch die Ober-

flächenschichten und den Punktanalysen mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde eine Möglichkeit gegeben war, mit geringfügigem Eingriff (Anschliff an einer Kante im Bereich weniger Quadratmillimeter) eine zuverlässige Aussage darüber zu machen, inwieweit Reinigungsmaßnahmen die Integrität der unter den Korrosionsprodukten befindlichen Gelschichten antasten. Mit einigem Bemühen, insbesondere im präparationstechnischen Bereich, konnte die Messung zu einer standardmäßigen Methode ausgearbeitet werden, mit der an Reinigungsproben abgestufter Intensität das Schädigungspotential der Maßnahme bestimmt wird. Gleichzeitig ist die Mikrosonde gut geeignet, die Elementgehalte zu messen, so daß die ursprüngliche Absicht, die PIXE/PIGE als zerstörungsfreie Materialuntersuchungsmethode auf den Spezialfall der Glasanalysen anzuwenden, bald aufgegeben werden konnte. Die Anpassungsarbeiten und die technischen und organisatorischen Probleme der Durchführung einer so aufwendigen Methode wären nur gerechtfertigt gewesen, wenn kein anderer Weg existiert hätte.

Mit Hilfe der Gelschichtmessungen konnte nun die Entwicklung eines Verfahrens zur Entfernung fester Korrosionsproduktschichten auf chemischem Wege in Angriff genommen werden. Nach einer Absicherung der Parameter durch Versuche mit Modellgläsern sollte die Entwicklung, für die ein Konzept arbeitsteilig mit der Fachhochschule Köln und dem ISC Würzburg aufgestellt und bearbeitet worden war, bis zur Applikation auf ursprünglich vier Felder des Erfurter Doms führen. Denkmalpflegerische Gesichtspunkte veranlaßten schließlich zunächst eine Begrenzung auf ein einzelnes Feld, das nach dem Wiedereinsetzen in den Fensterverband eine hinreichende Beurteilung der Reinigungswirkung erlaubt.

Ebenfalls in gemeinsamer Erarbeitung der o.g. Partner und für den Erfurter Bestand wurden die Untersuchungen zur Wiederfixierung wachsefestigter Schwarzlotkonturen konzipiert und durchgeführt. Die resultierenden Verfahrensparameter sind bisher nicht auf die Originale zur Anwendung gekommen. Mit einiger Wahrscheinlichkeit ist der aufgezeigte Weg gangbar.

Zur Malfarbenreproduktion für Glasmalereien des 19. Jahrhunderts war die Verfügbarkeit originaler Muster Voraussetzung. Chemische Analysen an alten Farbbeständen einiger Werkstätten sollten verlässliche Aussagen über die Zusammensetzung der Materialien liefern, so daß unter Zuhilfenahme von Informationen aus alten Rezeptbüchern eine Nachentwicklung der historischen Farben gelingen könnte. Es war vorgesehen, sich auf zwei bis drei Grundfarben zu beschränken; die Auswahl sollte so erfolgen, daß keine unüberwindlichen Schwierigkeiten in Kauf genommen werden müssen. Dann sollte versucht werden, die Reproduktion von wenigen originalen Mustern auf exakt den gleichen Farbwert des Originals vorzunehmen. Das erwies sich jedoch als sehr problematisch; die Praxis zeigte, daß nicht nur der Farbort, sondern auch die Transparenz und die Struktur des Auftrags der Farbe von größter Bedeutung sind, und daß eine wechselseitige, sehr enge Zusammenarbeit mit relativ hohem Aufwand für die durchführende Werkstatt

erforderlich gewesen wäre, um wirklich befriedigende Ergebnisse zu erzielen. Eine entsprechende Bereitschaft wurde aus verständlichen Gründen bei keiner Werkstatt angetroffen. Deshalb wurden schließlich die Arbeiten zur Reproduktion aller denkbaren Farbgruppen forciert, so daß nun zahlreiche Grundmuster und ferner grundlegende Erkenntnisse zu technologischen Fragen ihrer Erzeugung vorliegen. Für konkrete Anforderungen zur Rekonstruktion eines ganz bestimmten Farbtons mit beliebiger Transparenz und Struktur sind dann jeweils Entwicklungsarbeiten in sehr gezielter Weise notwendig, die im Zusammenwirken mit der anwendenden Werkstatt absolviert werden müssen.

2.3 Entwicklung konkreter Objektkonzepte, Richtlinien und Empfehlungen; Objektbetreuung

Bei Projektbeginn waren nur die Bestände des Erfurter Doms und der Kirche in Klosterneuendorf als zu betreuende Objekte festgelegt. Weitere Arbeiten sollten je nach Anforderung durch das CVMA bzw. durch einzelne Restaurierungsbetriebe vorgenommen werden. Je nach den spezifischen Forderungen und Problemstellungen waren schließlich für mehr als 20 verschiedene Objekte Untersuchungen durchzuführen, die häufig im Zusammenhang mit Schwarzlotfixierungs- und Reinigungsmaßnahmen standen, darüber hinaus jedoch auch zahlreiche Fragen materialtechnischer Natur sowie Beratungen zur Anwendung unterschiedlichster Stoffe und Behandlungsverfahren betrafen. Im allgemeinen wurden in kurzen Berichten zu den durchgeführten Untersuchungen Schlußfolgerungen dargelegt und Empfehlungen gegeben. Zahlreiche direkte Kontakte und Werkstattbesuche wurden genutzt, um beratend in laufende Restaurierungsvorhaben einzugreifen. Hauptanliegen war in jedem Fall die Untersetzung der Richtlinien der CVMA-Komitees.

Ergänzend zum eigentlichen Programm konnten für mehrere nicht in situ befindliche Objekte (Bodenfunde u.ä.) Untersuchungen durchgeführt werden, die neben nützlichen Erkenntnissen über das Korrosionsverhalten unter abweichenden Expositionsbedingungen auch wichtige Informationen zur künftigen Aufbewahrung ergaben, letztlich also ebenfalls der Erhaltung des wertvollen Kulturgutes dienen.

Allgemeine Richtlinien für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien über die denkmalpflegerischen Grundsätze des CVMA hinaus, vor allem betreffs der konkret zu verwendenden Materialien und Verfahren zu erlassen, hat sich angesichts der Mannigfaltigkeit der Probleme und Lösungsmöglichkeiten als nicht ratsam erwiesen.

Dem Restaurator muß mit der Verantwortung für das Objekt auch die Freiheit der Entscheidung überlassen werden. Schriftlich festgelegte Richtlinien wären auch eine Zwangsjacke, die den Einsatz von Neuentwicklungen auf dem Werkstoff- und Materialsektor eher behindern kann. Bera-

tungen und Empfehlungen werden dagegen sehr dankbar angenommen; sie sind auch nach Projektabschluß notwendig. Eine brauchbare Form der Vermittlung, die den Kostenfaktor berücksichtigen muß, gilt es zu finden.

3 Durchführung der Untersuchungen, Ergebnisse, Wertung

3.1 Materialcharakterisierung, Schadensanalyse, Ursachenforschung

3.1.1 Kenntnisstand zu Projektbeginn

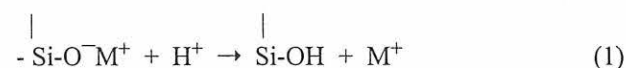
Kaum ein historisches Glasfenster zeigt dem heutigen Betrachter noch sein ursprüngliches Erscheinungsbild. Feuchtigkeit und Luftschadstoffe greifen Glas und Schwarzlotbemalung an. Das Glas wird hydrolytisch zersetzt. Zustandsvergleiche zwischen museal aufbewahrten und „in situ“ befindlichen, mittelalterlichen Glasgemälden aus denselben Glasmalereizyklen wiesen darauf hin, daß die Zerstörung seit Beginn dieses Jahrhunderts ständig zunimmt [5], [6]. Durch die Auslagerung im Krieg in feuchten Räumen und durch die Bildung von Kondenswasser als Folge des Einbaus von Kirchenheizungen hat sich der Zustand der Glasmalereien erheblich verschlechtert [7].

Welches Ausmaß die Korrosion annimmt, hängt wesentlich von den chemischen Zusammensetzungen der Gläser ab. Zu Projektbeginn waren Analyseergebnisse von etwa 300 bis 400 mittelalterlichen Glasproben unterschiedlichster Herkunft sowohl aus der Literatur [8]-[13] als auch aus eigenen Messungen bekannt [14], [15]. Eine Einteilung in fünf charakteristische Typen war bereits vorgenommen worden [16]. Mit geringfügigen Ausnahmen handelt es sich bei allen mittelalterlichen Glasmalereien um die wenig beständigen Kalium-Kalzium-Silikatgläser der Typen 1 und 2 (Tabelle 1).

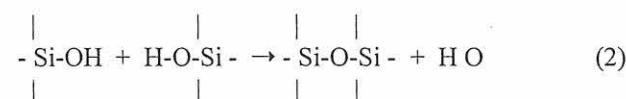
Gläser vom Typ 1 haben im Mittel ein CaO/K₂O-Verhältnis um 1, der Schwankungsbereich liegt zwischen 0,5 und 1,7 und ist mit dem Einsatz von Pflanzenasche als Rohstoff im Einklang. Im Typ 2 sind Gläser zusammengefaßt, die ein CaO/K₂O-Verhältnis >2 aufweisen. Dieser kalziumreiche Glastype läßt sich auf ein Pflanzenasche-Kalk-Sand-Glas zurückführen. Im Glastype 5 findet man neben K₂O etwa gleiche Gehalte an Na₂O, die insgesamt den Gehalt an CaO nicht übersteigen. Dieser Glastype mit einem gegenüber den Typ 1- und Typ 2-Gläsern deutlich höheren SiO₂-Gehalt ist charakteristisch für die Renaissancescheiben des 15. und 16. Jahrhunderts.

Eine blaue Glassorte (Typ 3), die nur im 12. Jahrhundert vor allem in England und Frankreich vorkommt, wurde als Soda-Kalk-Glas identifiziert und hat in der Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit den in der Antike hergestellten Gläsern. Ferner trifft man im gesamten Mittelalter eine smaragdgrüne Glassorte in weiter räumlicher Verbreitung an, die durch hohe Bleioxidgehalte gekennzeichnet ist. Die Glastypeinteilung war ohne Zuhilfenahme numerischer Methoden durch einfache Vergleiche der Komponentenbereiche erfolgt [16].

Die grundlegenden Mechanismen der Glaskorrosion sind intensiv untersucht worden [17]-[20]. Sie lassen sich bei zweikomponentigen Alkalisilikaten auf wenige chemische Reaktionen reduzieren. In Abhängigkeit vom p_H-Wert der das Glas angreifenden Lösung unterscheidet man zwei Reaktionsmechanismen. Im sauren und neutralen Milieu findet ein Ionenaustausch zwischen den Alkaliionen des Glases und den eindiffundierenden Wasserstoff (H⁺)- oder Hydroxoniumionen (H₃O⁺) statt (Gleichung 1).



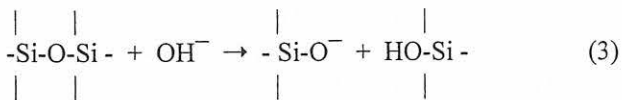
Es bildet sich eine an Alkalien verarmte Oberflächenschicht – die Gelschicht – aus. Kondensationsreaktionen innerhalb der ausgelaugten Schicht führen zu einer gegenüber dem Glas völlig veränderten Struktur (Gleichung 2).



Typ	1	2	3	4	5
SiO ₂	45 - 55	45 - 55	60 - 70	30 - 40	55 - 70
CaO	15 - 25	25 - 35	1 - 6	5 - 20	10 - 20
K ₂ O	15 - 28	10 - 15	5 - 8	5 - 20	2 - 8
Na ₂ O	0 - 2	0 - 2	10 - 20	0 - 1	2 - 8
PbO	0 - 1	0 - 1	0 - 1	10 - 50	0 - 1
P ₂ O ₅	0 - 4	0 - 4	0 - 4	0 - 10	3 - 10
Farbe	unterschiedlich	unterschiedlich	blau	grün	unterschiedlich

Tabelle 1: Mittelalterliche Glastypeen, chemische Zusammensetzungen der Hauptkomponenten in Masse -%

Im alkalischen Milieu unterliegen die Gläser einem Lösevorgang, bei dem die aufgelöste Glasmenge in Abhängigkeit von der Höhe der Temperatur, vom p_H -Wert und von der Stabilität des Glases linear von der Zeit abhängt. Durch Netzwerkhydrolyse findet ein Abbau des silikatischen Netzwerkes statt, der zu einer völligen Auflösung des Glases führt (Gleichung 3).



Die historischen Gläser sind vielkomponentig. Mit jeder Komponente erhöht sich die Zahl der Reaktionen um ein mehrfaches, so daß grundlegende Abhängigkeiten von Einzelkomponenten kaum erkannt werden können und nur allgemeine Tendenzen bemerkbar werden. Die Verwitterung verläuft zunächst als lokaler Angriff des Korrosionsmediums auf das noch intakte Glasmaterial.

Ein leichtes Irisieren der Oberfläche deutet bereits auf das Entstehen dünner Gelschichten hin. Unter dem Einfluß wechselnder Temperatur und Feuchte kommt es zu Ribbildungen in der Gelschicht und zu schuppenförmigen Abplatzungen von der Glasoberfläche. Die Zerstörung der Glassubstanz entlang der Gelrisse führt zur Lochfraßkorrosion. Mit dem Zusammenwachsen der Einzelkrater geht der Lochfraß in eine Flächenkorrosion über [21]. Die Korrosionsprodukte, im wesentlichen Gips und Syngenit, lagern sich als mehr oder weniger feste Kruste auf der Oberfläche ab.

Die Rolle der Gelschicht als Barriere für den Angriff der korrosiven Atmosphären war zu Projektbeginn bereits bekannt [22]. Ebenso waren mikroskopische, elektronenmikroskopische und elementanalytische Methoden zur Charakterisierung von mittelalterlichen Glasproben schon vielfältig eingesetzt und den Materialanforderungen angepaßt worden [23], [24].

Das Arbeiten mit Modellgläsern, die im Labor in Anlehnung an die Originale, jedoch aus reinen Rohstoffen nachgeschmolzen werden, wurde seit vielen Jahren praktiziert. Grundlegende Abhängigkeiten der chemischen Umwandlung von Modellglasoberflächen bei definierten Bewitterungen im Klimaschrank waren ermittelt worden. Die Erkenntnisse erlaubten jedoch bis dahin keine bewußte Erzeugung spezieller Korrosionsformen an Modellgläsern, wie sie an Originalen zu beobachten sind (Verbräunung, Lochfraß etc.).

3.1.2 Charakterisierungsmethoden

3.1.2.1 Lichtmikroskopie

Zur mikroskopischen Betrachtung der korrodierten Oberflächen, Malschichten, Defektstellen, Materialien aus früheren Restaurierungen usw. wurde ein Olympus-Mikroskop BH 2 mit mikrofotografischer Einrichtung PM-10 ADS verwendet, wobei an unpräparierten Proben bis zu 100fa-

che und an Anschliffen bis zu 500fache Vergrößerungen möglich waren. Dabei wurde teilweise im Durchlicht (nur Hellfeld) und im Auflicht (Hell- und Dunkelfeld) sowohl mit normalem als auch mit polarisiertem Licht gearbeitet. Eine zusätzliche Schrägbeleuchtung mit einer Kaltlichtquelle gestattete weitere Verbesserungen der Abbildung von Einzelheiten bis zu 100-facher Vergrößerung.

Eine weitere Möglichkeit, die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser anschaulich zu machen, bestand in der Nutzung eines Leica-Stereomikroskops Wild M3C mit Schwenkarmstativ. An größeren Feldern konnte damit die Oberfläche ohne Ausbleien von Glasproben direkt begutachtet werden. Auch hierbei war eine Schräglichtbeleuchtung mit einer Kaltlichtquelle KL 1500 möglich. Generell konnte bis zu 80facher Vergrößerung beobachtet und mit Hilfe einer mikrofotografischen Einrichtung dokumentiert werden.

3.1.2.2 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikrosonde

Methoden, die den vorgegebenen Anforderungen in hohem Maße gerecht werden, sind Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA). Beide Systeme beruhen darauf, daß sich Elektronen durch elektrische bzw. magnetische Felder in ihrer Bahn ebenso beeinflussen lassen wie Lichtstrahlen durch Kondensor- und Objektivlinse im klassischen Lichtmikroskop [25]. Elektromagnetische Wellen haben kleinere Wellenlängen als Lichtstrahlen. Durch ihre Anwendung kann die Auflösung (d. h. der minimale Abstand zweier gerade noch erkennbarer Punkte) deutlich herabgesetzt werden. Zur Bilderzeugung im Elektronenmikroskop wird die Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert, die Größe des Rasterfeldes ist wählbar und bestimmt in Kombination mit dem Abbildungsmodus die Höhe der Vergrößerung.

Bei der Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Primärelektronen und dem Objekt (aus positiv geladenen Atomkernen und negativ geladenen Atomhüllen) wird eine Reihe von verschiedenen Signalen induziert (Abb. 2), die mit unterschiedlichen Detektionssystemen erfaßt und sichtbar gemacht bzw. einer Weiterverarbeitung zugeführt werden können [26]. Die Primärelektronen (PE) des Elektronenstrahles wirken nicht nur auf direkt an der Oberfläche befindliche Atome, sie dringen auch in tiefere Objektschichten ein. Die Probenvolumina, in denen die emittierten Signale erzeugt werden, sind sowohl von der Energie der Primärelektronen (somit der Beschleunigungsspannung) als auch der Ordnungszahl Z der in der Probe enthaltenen Elemente abhängig. Je nach Zusammensetzung des Substrates und der gewählten Anregungsbedingungen können Probentiefen zwischen 100 nm und 50 μm erreicht werden [27]. Bei Proben, die Elemente kleinerer Ordnungszahl (z. B. Gelschicht) enthalten, ist die elastische Streuung (und damit auch der Energieverlust) der PE gering, und ein größeres Probenvolumen kann erfaßt werden. Steigt die mittlere Ordnungszahl der Verbindung (z. B. Bleiglas), wird der Anteil der unelastischen Streuung für die PE größer, sie können nicht mehr so tief eindringen, die Wechselwirkung zwischen

Elektronenstrahl und Probe findet in einem kleineren Volumen statt.

- Absorption von Elektronen (Probenstrom)
- Kathodenluminiszenzstrahlung (KL)

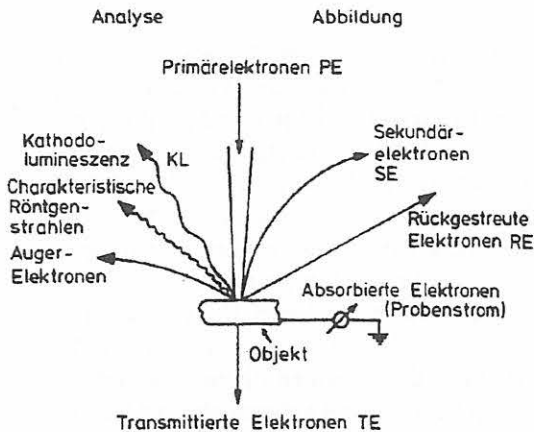


Abb. 2: Wechselphänomene im Elektronenmikroskop

Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, entstehen durch den Elektronenbeschuss der Probe sehr unterschiedliche Signale. Für die optimale Anregung, Detektion und Auswertung sind spezifische gerätetechnische Entwicklungen erfolgt. Beim REM steht eine gute Abbildung der Probenoberfläche im Vordergrund. Viele REM-Geräte verfügen zusätzlich über Möglichkeiten für die Registrierung und Auswertung der charakteristischen Röntgenstrahlung durch ein energiedispersives Spektrometer.

Bei der Elektronenstrahlmikrosonde ist ebenfalls die Abbildung der Probenoberfläche mit Sekundär- und Rückstreuerelektronen möglich. Der Schwerpunkt der Geräteausrüstung ist jedoch in der Detektion und Auswertung der charakteristischen Röntgenstrahlung zu sehen. Die Verbindung zwischen der Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung und der Ordnungszahl des emittierenden Elementes beschreibt das Mosley'sche Gesetz. In ihm wird definiert, daß die Wellenlängen der charakteristischen Linien der einzelnen Elemente umgekehrt proportional dem Quadrat der Ordnungszahl sind. Diese Gesetzmäßigkeit bildet die Voraussetzung für die qualitative und quantitative Phasenanalyse.

Über die Art der in einer Probe vorliegenden Verbindungen erlaubt dies im allgemeinen keine Aussage, ebenso kann die Oxidationsstufe eines Elementes nicht bestimmt werden. Unter bestimmten Voraussetzungen kann jedoch aus Form und Lage des Röntgenpeaks auch darauf ein Rückschluß möglich sein.

3.1.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Durch die Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen und Probe entsteht im Rasterelektronenmikroskop eine Reihe von Signalen, die das REM zu einem vielseitig einsetzbaren Untersuchungsgerät für viele Fragestellungen werden ließ. Zu den häufig für die Informationsgewinnung herangezogenen Signalarten zählen:

- Emission von Sekundärelektronen (SE)
- Reflektion von Elektronen (RE)

Dabei wird für die Charakterisierung der Probenmorphologie hauptsächlich das SE-Signal (Abb. 3), für Aussagen zur Materialcharakterisierung das RE-Signal (Abb. 4) herangezogen.

Bei der Darstellung der Oberflächentopographie zeichnet sich das REM gegenüber dem Lichtmikroskop durch eine wesentlich höhere laterale Auflösung (im Routinebetrieb bis zu 100 nm) bei vergleichbaren Vergrößerungen und eine etwa hundertfach höhere Schärfentiefe aus (Abb. 5) [28].

Phasen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sind durch Kontrastunterschiede leicht zu identifizieren. Mit zunehmender Ordnungszahl/Atomgewicht der in einer Verbindung enthaltenen Elemente steigt der Energiegehalt der emittierten Rückstreuerelektronen. Somit werden Phasen, die Elemente höherer Ordnungszahl enthalten, mit der RE-Detektion heller abgebildet als Phasen mit Elementen kleinerer Ordnungszahl (vergl. Abb. 4). Verfügt das REM über ein zusätzliches Spektrometer für die Analytik, kann man anhand des RE-Bildes die Meßpunkte für eine Phasenanalytik in der Probe auswählen.

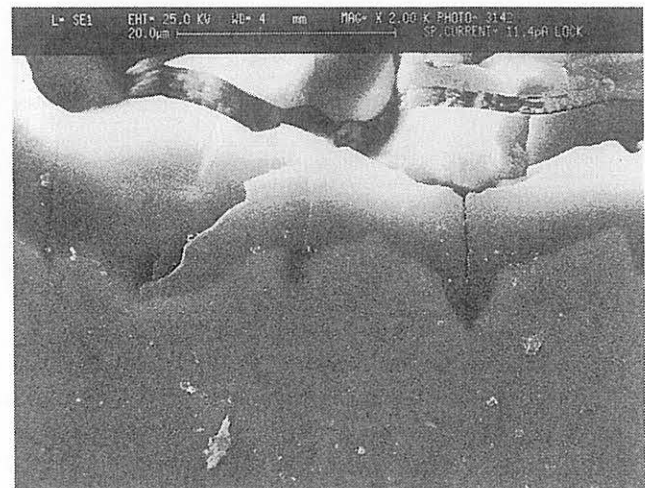


Abb. 3: Topographiekontrast Oberflächenabbildung mit Sekundärelektronen; Glas mit Geltschichtbildung, taflige Gipsausscheidungen in Gelschichttrissen

3.1.2.2.2 Elektronenstrahlmikrosonde

Die Anregungsbedingungen bei der ESMA entsprechen denen für REM-Untersuchungen. Es ist daher auch möglich, alle für das REM entwickelten Detektionsvarianten in einem ESMA-Gerät zu installieren. Häufig erfolgt jedoch eine Beschränkung auf Topographie- und Materialkontrastabbildungen (SE, RE). Dabei ist die Abbildung der Probenoberfläche mit Rückstreuerelektronen (Materialkontrastdarstellung) für die Phasenbestimmung besonders hilfreich. Schwerpunkt der Geräteausrüstung bei der ESMA sind optimale Bedingungen für die Aufzeichnung und Auswertung der das Objekt verlassenden Röntgenstrahlung. Durch die

Einwirkung des Elektronenstrahls auf eine Probe wird einerseits Bremsstrahlung emittiert (diese erlaubt keine differenzierten Aussagen über die Zusammensetzung der Probe), andererseits kommt es durch Ionisation von Elektronenschalen der in der Probe enthaltenen Elemente zur Emission eines Linienspektrums der charakteristischen Röntgenstrahlung (Abb. 2).

Anhand der Position dieser Linien ist eine eindeutige Charakterisierung der angeregten Elemente möglich. Bei entsprechender Eichung der Gerätesysteme, unter Verwendung geeigneter Standardproben und von Korrekturprogrammen kann eine Auswertung dieser Spektren anhand ihrer Linienintensitäten zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Probenmaterials erfolgen. Für die Registrierung und Auswertung der Linienspektren existieren zwei verschiedene Systeme.



Abb. 4: Materialkontrast
Oberflächenabbildung mit Rückstreuelektronen; Glas mit Gelschicht (dunkel), in die Gelschicht sind Korrosionsprodukte aus Schwarzlot immigriert (hell)

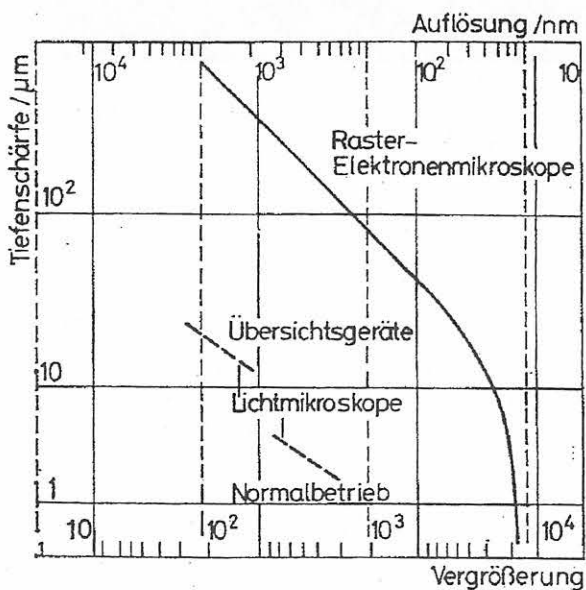


Abb. 5: Beziehung zwischen Auflösung/Vergrößerung und Tiefenschärfe im REM

3.1.2.2.3 Analytik mit REM und ESMA

3.1.2.2.3.1 Energiedispersive Analyse

Bei der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDS) wird die gesamte die Probe verlassende Röntgenstrahlung gleichzeitig in einem Detektor registriert, und die Röntgenquanten wurden entsprechend ihres Energiegehaltes den Elementen zugewiesen [29]. Die Vorzüge dieses Verfahrens liegen in der simultanen Messung des gesamten Röntgenspektrums einer Probe sowie der Möglichkeit, durch kurze Meßdauer und niedrige Strahlströme auch thermisch wenig belastbare Proben messen zu können. Bei Verwendung eines geeigneten Bildverarbeitungsprogramms ist es z. B. möglich, die Verteilung der einzelnen Elemente innerhalb des beobachteten Probenbereiches aufzuzeichnen (Abb. 6).

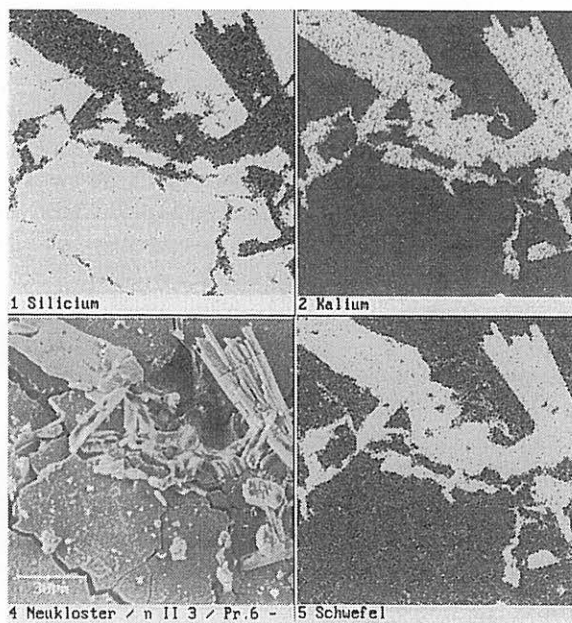


Abb. 6: Flächenscan Syngenitkristalle auf einer Gelschicht. Oberflächenabbildung im Materialkontrast und Röntgenverteilungsbilder für die Elemente Silizium, Kalium und Schwefel

Durch die ordnungszahlabhängige Interferenz der L- und M-Röntgenlinien von Elementen mit höherer Ordnungszahl mit K-Linien der leichteren Elemente gibt es jedoch eine Reihe von Elementen, deren Nachweis bei gleichzeitigem Vorhandensein in einer Phase beeinträchtigt werden kann (z. B. Blei neben Schwefel). Mit sinkender Ordnungszahl sinkt auch die Empfindlichkeit des Detektionssystems gegenüber der Röntgenausbeute, verbunden mit abnehmender Auflösung von Röntgenlinien und dem Ansteigen des Untergrundes (Bremsstrahlung). Um Elemente mit einer OZ < 10 nachweisen zu können, ist ein erhöhter gerätetechnischer Aufwand erforderlich.

Neben dem qualitativen Nachweis der Probenzusammensetzung können bei Verwendung bekannter Standardproben durch einen Intensitätsvergleich der Röntgenspektren von unbekanntem und Standardproben auch quantitative Meßergebnisse erreicht werden. Gegenüber der Probengeometrie ist dieses Detektionsverfahren relativ unempfindlich. Daher findet es bevorzugt im REM Anwendung. Die Position

des Meßpunktes auf einer Probenoberfläche gegenüber dem Röntgendetektor ist variabel und erlaubt qualitative Aussagen selbst für ungünstig gelegene Bruchflächen. Daher hat sich die energiedispersive Analyse zu einer wichtigen Bereicherung der Rasterelektronenmikroskopie entwickelt. Auch in elektronenoptischen Geräten, die eine in-situ-Behandlung von Materialien erlauben, ist die qualitative Bestimmung der Probenzusammensetzung möglich [30].

3.1.2.2.3.2 Wellenlängendispersive Röntgendetektion

In den Kristallspektrometern für dieses Meßverfahren (WDS) wird ausgenutzt, daß die Wellenlängen der aus Proben emittierten Röntgenstrahlung in der Größenordnung von Netzebenenabständen von Kristallen liegen. Für die Beugung von Röntgenstrahlen gilt die Bragg'sche Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin \delta .$$

Die Formel charakterisiert die Beziehung zwischen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, deren Einfallswinkel auf den Analysatorkristall, dem Abstand d der Netzebenen hkl im Analysatorkristall sowie dem Faktor n , der Ordnung der Beugung. Die Gleichung zeigt, daß bestimmte Fokussierungsbedingungen gefunden werden können, um eine selektive, elementspezifische Registrierung der aus einer Probe emittierten Röntgenstrahlung zu erreichen (Abb. 7).

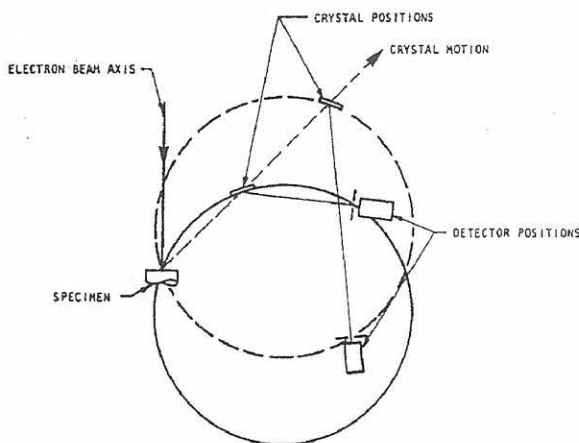


Abb. 7: Bewegung des Röntgenspektrometers um eine Probe zur Erstellung der elementspezifischen Detektorposition

Für die Elemente Be (OZ = 4) bis Uran (OZ = 92) stehen Analysatorkristalle mit geeigneten Netzebenenabständen zur Verfügung. Auch hier ist die Nachweismöglichkeit für die leichten Elemente schwieriger. Da die Netzebenenabstände für die Reflektion ihrer Röntgenstrahlen sehr groß sein müssen, ist die Fertigung geeigneten Materials entsprechend aufwendig. Eine Übersicht der gebräuchlichsten Kristalle zeigt Tabelle 2.

Um die Röntgensignale mehrerer Elemente gleichzeitig messen zu können, verfügen die ESMA-Geräte meist über mehrere Spektrometer, in denen jeweils ein Analysator-Detektor-Paar in die charakteristischen Meßpositionen be-

wegt werden kann. Dieses selektive Meßverfahren begründet auch die höhere Empfindlichkeit von WDS-Messungen gegenüber dem EDS.

Zur Dokumentation unterschiedlicher Probenparameter werden verschiedene Meßverfahren benutzt:

Punktanalyse: Probe und Elektronenstrahl sind stationär, qualitative und quantitative Phasenanalytik

Linien-scan: Probe wird bewegt, Elektronenstrahl stationär, Bestimmung von Konzentrationsprofilen entlang einer definierten Probenstrecke von hoher Empfindlichkeit (Abb. 8)

Flächenscan: Probe stationär, Elektronenstrahl rastert über definierte Probenbereiche, qualitative und semiquantitative Darstellung über die Elementverteilung in verschiedenen Phasen (Abb. 6).

Besonders zu berücksichtigende Probleme gibt es bei der Messung von Gläsern aufgrund ihrer geringen thermischen Belastbarkeit [31]. Einerseits besteht die Notwendigkeit, zum Nachweis gerade der leichten Elemente mit hohen Strahlströmen zu arbeiten, andererseits führt eine zu starke Erwärmung oder sogar ein Aufschmelzen des Glases im Meßbereich zu falschen Ergebnissen. Der Alkali-gehalt der mittelalterlichen Gläser sowie die OH-Gehalte von Gelschichten können zu Zusammensetzungsänderungen in der Probe während der Messung führen. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß die Alkaliionen bzw. die OH-Ionen in dem elektronenstrahlinduzierten Feld migrieren [32], Umfang und zeitlicher Ablauf dieser Migration sind stark von den Anregungsbedingungen abhängig.

Bei Punktanalysen ist in diesen Fällen bereits nach kurzer Meßzeit ein deutlicher Abfall der Alkaliionenkonzentration zu beobachten, während die Signalausbeute z. B. für Silizium anzusteigen scheint [33], [34]. Aus statistischen Gründen können so induzierte Fehler nicht durch Verkürzung von Meßzeiten ausgeschaltet werden. Jedoch ist eine Minimierung der Alkaliionenmigration durch Messungen mit defokussiertem Elektronenstrahl zu erreichen [35]

Die quantitative Auswertung so aufgenommener Spektren läßt eine sehr genaue Ermittlung der Probenzusammensetzung zu, wie Vergleichsmessungen an Materialien bekannter Zusammensetzung oder auch Parallelmessungen mit anderen Analysenverfahren zeigen. Die Standardspektren müssen natürlich unter gleichen Bedingungen aufgenommen sein. Es hat sich auch als sinnvoll erwiesen, mit Glasstandardproben zu arbeiten. In ihrer Zusammensetzung sollten sie den zu messenden Materialien sehr ähnlich sein. Bei der Durchführung von Linienanalysen zur Bestimmung von Konzentrationsprofilen kann die Verweildauer des Elektronenstrahls auf der jeweiligen Meßstelle so gewählt werden, daß sie unterhalb der Zeit für die Induktion der Alkaliionenmigration liegt.

Kristall Kurzbezeichnung	Kristall-Name	Bragg Brechungsindex, hkl	Gitterabstand 2d [Å]
Imel	Bleimelissat	Film	160
Llign	Bleilignocerat	Film	130
Lstear	Bleistearat	Film	100.7
Llaur	Bleilaurat	Film	70
Chlor	Klinochlor	001	28.392
KAP	Kaliumammoniumphthalat	100	26.632
RbAP	Rubidiumammoniumphthalat	100	26.121
Mica	Muskovit	002	19.840
ADP	Ammoniumdihydrogenphosphat	101	10.64
EDDT	Ethylendiamin D-tartrat	020	8.808
PET	Pentaerythritol	002	8.742
Qtz	-Quarz	100	8.52
ADP	Ammoniumdihydrogenphosphate	200	7.50
Graph	Graphit	002	6.708
Ge	Germanium	111	6.532
Si	Silicium	111	6.2709
NaCl	Natriumchlorite	200	5.6410
LiF	Lithiumfluorit	200	4.0267
LiF	Lithiumfluorit	200	2.848

Tabelle 2: Analysatorkristalle für wellenlängendispersive Röntgenspektrometer

Datum : 10.01.1996
 Datei : c:\sonde\mess\ow9.int /
 Zahl der Messpunkte : 80
 Elemente : K + MNOCA ◊ SI ▲

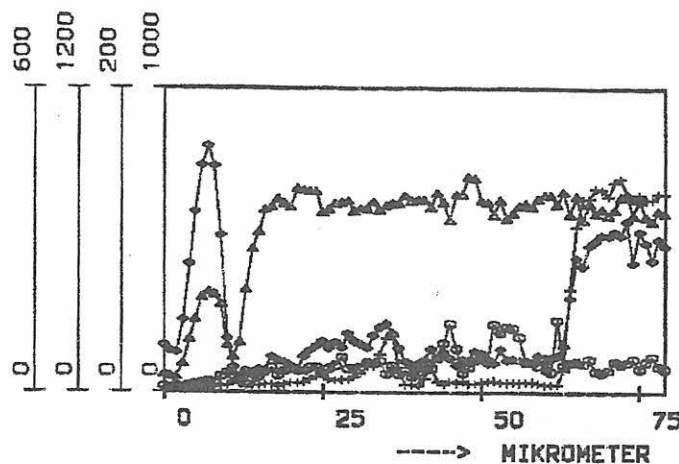


Abb. 8: Linienscan:
 Konzentrationsprofil für die Elemente Silizium, Kalium, Kalzium und Mangan entlang einer Probestrecke von 80µm. Links: Ca-Anstieg = Korrosionsprodukte aus Gips
 Mitte: hoher Si-Wert, stellenweise Konzentrationserhöhungen von Ca und Mn = Gips eingelagert und Mn-Verbräunung
 Rechts: Si-, Ca-, K-Konzentration hoch, Mn-Werte gering = Glas

3.1.2.2.4 Probenpräparation

Da die Signalerzeugung im REM durch Einwirken eines Elektronenstrahls auf die Probe erfolgt, ist eine elektrisch leitfähige Oberfläche wünschenswert. Eine Vielzahl von Werkstoffen genügt diesen Anforderungen und kann ohne jegliche Präparation untersucht werden. Für Gläser und Keramiken ist dies nicht der Fall. Daher ist es meist notwendig, die Probenoberfläche mit einer leitfähigen Schicht zu versehen. Im allgemeinen wird dazu im Vakuum auf die Probe eine dünne Schicht (100-300 Å) aus Kohlenstoff aufgebracht. Es ist auch möglich, diese Beschichtung auf die beabsichtigte Meßstelle zu begrenzen. Eine Entfernung dieser leitfähigen Schicht ist bei ebenen Proben ohne große Schwierigkeiten durchführbar. Steht die Untersuchung der Oberflächentopographie im Vordergrund, wird eine dünne Dekoration der Oberfläche mit einem Element hoher Ordnungszahl (z.B. 50-100 Å Gold) vorgenommen. Damit läßt sich die Anzahl der im Oberflächenbereich emittierten Sekundärelektronen positiv beeinflussen. Im Gold wird jedoch auch Röntgenemission angeregt, und bei der Auswertung von Spektren so präparierter Proben ist dies zu berücksichtigen.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Projekts wurde auf den Präparationsschritt der Goldbedampfung von Originalgläsern jedoch verzichtet, da insbesondere an unebenen Oberflächen eine rückstandslose Entfernung der Schicht nicht möglich ist und eine „Verfärbung“ von Probenbereichen nicht zu vermeiden wäre. Möglich Verschlechterungen in der Abbildungsqualität wurden dafür in Kauf genommen.

Für die Messungen von Konzentrationsprofilen sowie die Bestimmung der quantitativen Probenzusammensetzung sind höhere Anforderungen an die Fokussierungsbedingungen zu stellen, und ein zusätzlicher Präparationsaufwand ist erforderlich. Die Probe muß über eine ebene, polierte Oberfläche verfügen. Um dies zu erreichen, wurde an den Originalgläsern ein kleiner Bereich auf einer seitlichen Kante der Scheiben angeschliffen. Die Stellen wurden so ausgewählt, daß sich nach dem Wiedereinfügen in das Bleitznetzwerk der entsprechende Bereich unterhalb der Verbleitung befand. Bei Modellgläsern konnten für die Herstellung optimaler Meßbedingungen die üblichen Präparationsschritte erfolgen, d. h. Anschliff und Politur der gesamten Meßfläche sowie bei Bedarf eine vorhergehende Einbettung in ein Kunstharz.

3.1.2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Bestimmung kristalliner Phasen in den Korrosionsproduktschichten wurde mit Hilfe eines Siemens-D500-Diffraktometers an Pulverproben durchgeführt. Dabei wurde unter folgenden Bedingungen gemessen:

Röntgenstrahlung: Cu-K
Wellenlänge: 1,5406/1,5444
Geometrie: Bragg-Brentano
Divergenzblenden: 2 Θ -Kompensation

Detection: linearer ortsempfindlicher Detektor (20 nm)

Aufgrund der meist sehr geringen Mengen an Probematerial wurden die pulverisierten Korrosionsprodukte auf einen Si-Einkristall-Probenhalter aufgetragen. Die in den Proben befindlichen kristallinen Phasen wurden durch Vergleich der α -Werte und der Reflexintensitäten mit entsprechenden Werten in der PDF-Datenbank identifiziert.

3.1.2.4 ICP und RFA

Die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen von Malfarben des 19. Jahrhunderts stieß bei der Analytik mit REM oder ESMA wegen der pulverförmigen Beschaffenheit auf Schwierigkeiten. Deshalb wurden die allgemein nur in äußerst geringen Mengen verfügbaren Farbproben mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Dabei wurde die Borat-Schmelztechnik bei etwa 1000 °C eingesetzt. Jeweils 10 mg der zu untersuchenden Probe wurden mit 4 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gemischt, in einem Platin-Gold-Rhodiumtiegel (ca. 30 ml) mit dem Propanbrenner (Classe fluxer BIS) unter automatischem Schwenken nach Temperatur-/Zeit-Programm verschmolzen und in eine Platinpfanne gegossen. Die so erhaltene Boratglasscheibe diente der Messung am Siemens-Hochleistungs-Sequenz-Röntgenspektrometer SRS 303. Kalibrierproben, die mit Reinoxiden den Kalibrierbereich für die zu bestimmenden Elemente abdecken, wurden in gleicher Weise hergestellt und vermessen. Die auf diese Weise nicht bestimmbar Elemente Natrium und Bor wurden nach einem Aufschluß in Flußsäure mit Hilfe der ICP gemessen. Dazu wurden ebenfalls jeweils 10 mg Probensubstanz mit je 0,5 ml destilliertem Wasser und konzentrierter Flußsäure versetzt, 16-24 Stunden stehen gelassen, anschließend mit weiteren 19 ml destilliertem Wasser aufgefüllt und homogenisiert. Die ICP-Messung erfolgte mit der Flußsäurefackel. Wegen der hohen Gehalte an Pb und Si war eine Matrixanpassung erforderlich; die Si-Matrixanpassung erfolgte mit Na-freier Lösung. Die RFA- und ICP-Messungen wurden von der Abteilung I (Analytische Chemie, Referenzmaterialien) der BAM durchgeführt.

3.1.3 Chemische Zusammensetzungen und Korrosionszustände

3.1.3.1 Chemische Zusammensetzungen mittelalterlicher Gläser

Im Rahmen des Projekts wurden von etwa 100 Glasproben unterschiedlicher Herkunft die chemischen Zusammensetzungen bestimmt. Dabei konnten über 30 verschiedene Objekte berücksichtigt werden (u.a. Kölner Dom, Erfurter Dom, Meißener Dom, Katharinenkirche Oppenheim, Liebfrauenkirche Oberwesel). Die Ergebnisse wurden zusammen mit den durch Auswertung der relevanten Literatur [8] - [13] erhaltenen erfaßt und zu einer Datenbank (MIGLA) zusammengestellt, die zur Zeit (Stand 30.03.96) insgesamt 617 Glasanalysen enthält. In Tabelle 3 sind die Probenan-

Jhd.	GB	D	A	F	NL	P	Ukraine	Tschechien	I	Usbekistan	Syrien	Weißrußland
IX	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
XI	-	4	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-
XII	146	25	1	12	-	-	-	-	-	-	-	-
XIII	4	32	8	32	-	-	-	-	-	-	-	1
XIV	55	57	44	6	-	17	-	3	-	-	-	-
XV	24	49	13	15	-	-	-	5	4	-	-	-
XVI	2	6	4	3	29	-	-	-	-	-	-	-
	231	174	70	68	29	17	12	8	4	2	1	1

Tabelle 3: Zusammenstellung der Anzahl von Analysen an mittelalterlichen Gläsern nach Jahrhundert und Herkunft

zahlen aus den Ländern Großbritannien (GB), Deutschland (D), Österreich (A), Frankreich (F), Holland (NL), Polen (P), Italien (I) und weiterer zusammengestellt. Während aus Großbritannien etwa 90 % des Datenmaterials aus York Minster und Canterbury Cathedral vorliegen, sind die in Deutschland und Österreich analysierten Gläser nahezu über das gesamte Bundesgebiet verteilt und umfassen sowohl große Dome als auch kleinere Kirchen. Aus Frankreich sind Analysendaten der bedeutenden Kathedralen von Amiens, Chartres, Euvret, Tours, Reims, Rouen und Quentin erfaßt. Die holländischen Gläser aus Edam und Gouda stammen aus dem 16. Jahrhundert. Die Glasanalysen aus Polen beschränken sich auf Objekte aus Thorn und Krakau. Die chemische Zusammensetzung von Gläsern einzelner osteuropäischer Objekte sowie aus Syrien stammen aus einer Zusammenstellung von Besborodov [13].

Die wesentlichen Glasbestandteile (SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , PbO) sowie färbende Komponenten (MnO , $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$) sind in allen Laboratorien analysiert worden. Je nach Analysenverfahren wurde auch eine Reihe von Spurenelementen wie z. B. BaO , SrO , TiO_2 bestimmt, deren Massegehalt $< 0,2$ % beträgt und die somit keinen Einfluß auf Verwitterungsprozesse haben dürften. Die eigenen Analysen mit der Elektronenstrahlmikrosonde beschränkten sich daher auch auf die Bestimmung der Hauptkomponenten.

Eine Ableitung von Korrelationen zwischen Glaszusammensetzung und Korrosionszustand ist nur möglich, wenn auch der Verwitterungszustand bekannt ist. In ca. 60 % der Literaturangaben findet man Zustandsbeschreibungen, die zu den drei Kategorien unweathered, pitted und crusted zusammengefaßt wurden. Eine detailliertere Zustandsbeschreibung erscheint aufgrund der subjektiven Beurteilung nicht sinnvoll, auch unter dem Gesichtspunkt, daß in die vergleichenden Untersuchungen Datenmaterial aus mehr als

30 Laboratorien einbezogen wird. Die Analysenverfahren umfassen dabei das gesamte Spektrum der für die Glasana-

lytik gängigen Verfahren (Naßchemische Analyse, Flammenfotometrie, Röntgendiffraktometrie, ESMA).

Mit Hilfe einer statistisch und graphisch orientierten Software (STATGRAPHICS Version 4.0) wurde die Datenbank MIGLA erstellt. Die Glasanalysen sind entsprechend ihrer Datierung nach Jahrhunderten geordnet und in Dateien zusammengefaßt. Daneben sind Informationen zur Herkunft der Gläser, ihrer Farbe, soweit vorhanden zum Verwitterungszustand und ein Quellennachweis abrufbar. Die Herkunft der Gläser beschränkt sich bei Literaturangaben häufig nur auf die Bezeichnung des Objekts. Lediglich bei den eigenen Untersuchungen waren präzise Angaben zur Feldbezeichnung und partiell auch die Dokumentation eines analysierten Glasstückes innerhalb eines Feldes möglich. Die Glasfarbe wurde visuell, entsprechend dem optischen Erscheinungsbild charakterisiert. Die Datenbank ermöglicht einen schnellen Zugriff auf die Analyseergebnisse und bietet eine gute Vergleichsmöglichkeit zur Bewertung von Zusammenhängen zwischen Glaszusammensetzung und Korrosionszuständen. Anhand der Glaszusammensetzung lassen sich Prognosen zum zukünftigen Verwitterungsverlauf ableiten. Die Klassifizierung der Analysendaten nach Jahrhunderten kann als Datierungshilfe zur Altersbestimmung von Gläsern unbekannter Herkunft wie z. B. Bodenfunden genutzt werden [36].

Eine statistische Auswertung der Analysendaten zeigen die *Abbildungen 9-12*. In Abhängigkeit vom prozentualen Massegehalt der jeweiligen Komponente ist die Anzahl der relevanten Gläser dargestellt. Mit Hilfe von Häufigkeitsverteilungen lassen sich sowohl die mögliche Schwankungsbreite der einzelnen Komponenten als auch die für die jeweiligen Jahrhunderte typischen Zusammensetzungsbereiche (Maxima) gut erfassen. Die große Variationsbreite in der Zusammensetzung deutet auf unterschiedliche Glastypen hin, die in allen Jahrhunderten nachweisbar sind. Gläser mit relativ hohem SiO_2 -Anteil enthalten zumeist auch einen relativ hohen Na_2O -Gehalt (Sodagläser). In Gläsern mit sehr geringer SiO_2 -Konzentration hingegen werden häufig grö-

ßere Mengen an PbO analysiert (Bleigläser). Die mögliche Variationsbreite im Verhältnis von K_2O/CaO ist entsprechend dem analysierten Oxidgehalt der einzelnen Komponenten ebenfalls sehr groß und bestimmt wesentlich die Witterungsbeständigkeit der Gläser.

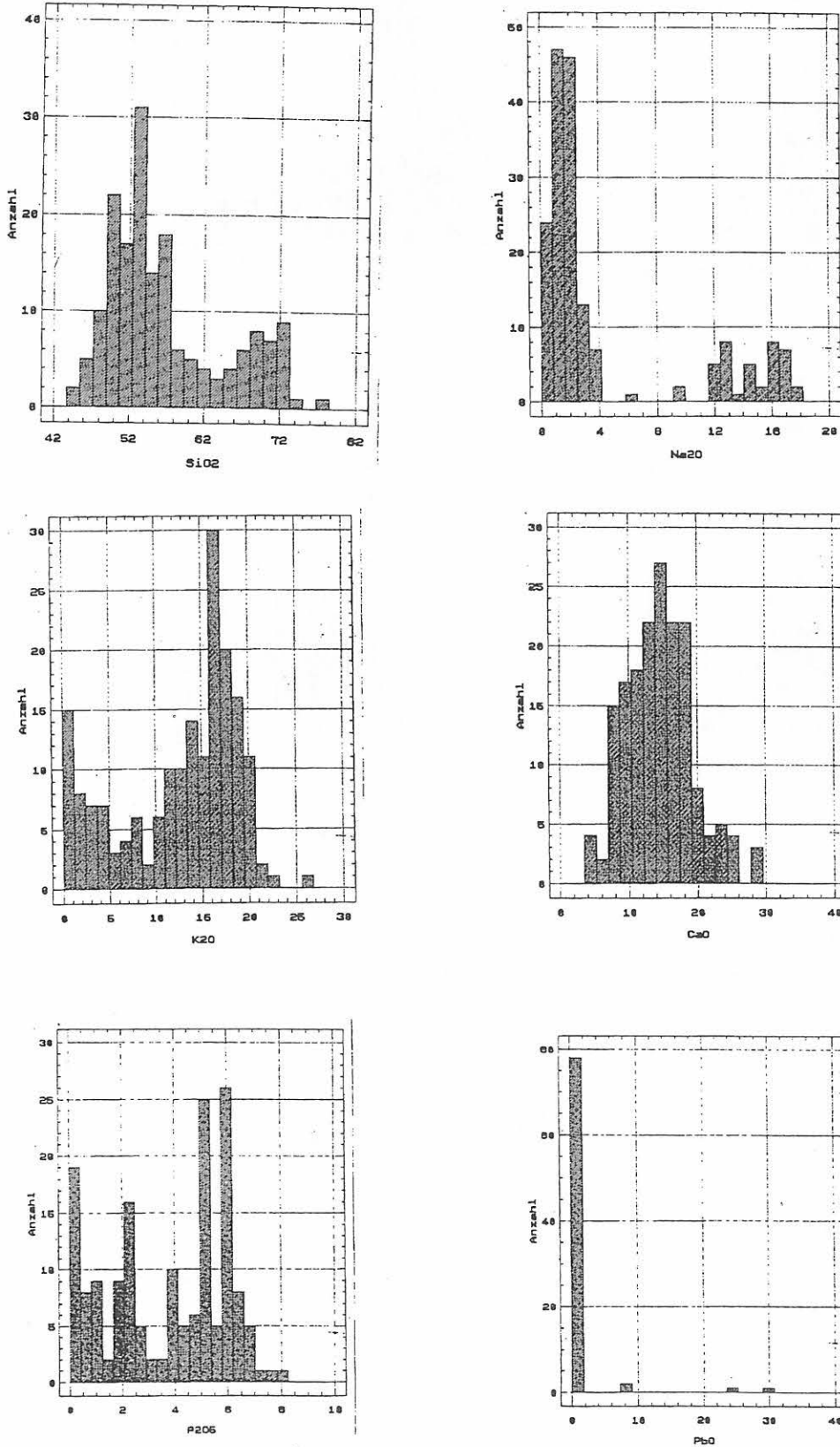


Abb. 9: Häufigkeitsverteilung der Komponenten SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , P_2O_5 , PbO (Gläser des 12. Jahrhunderts)

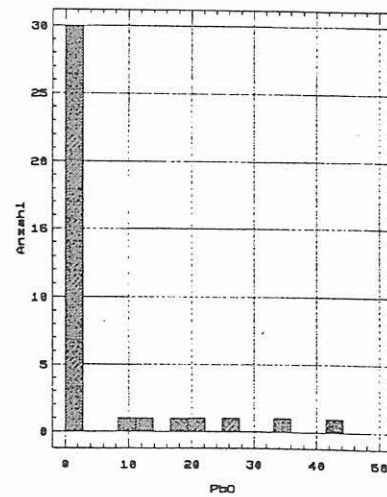
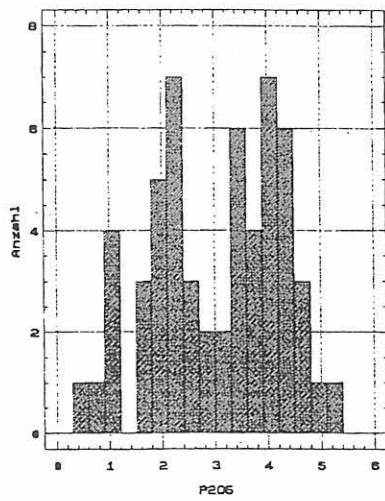
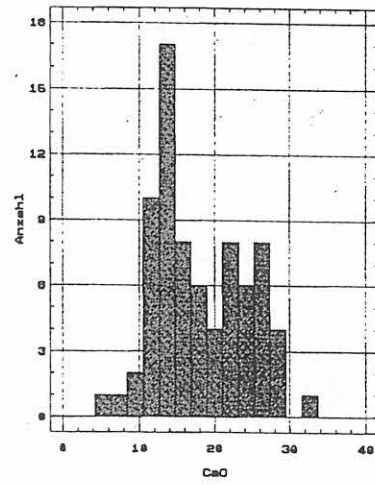
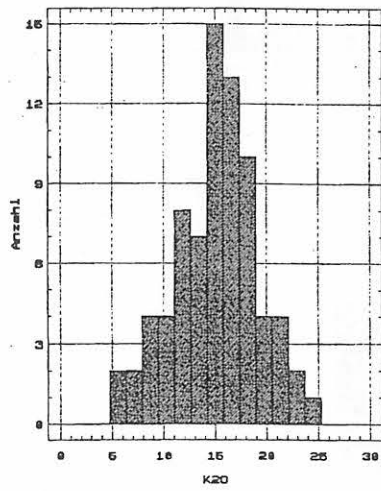
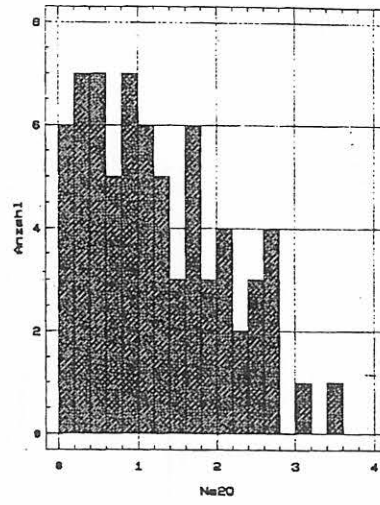
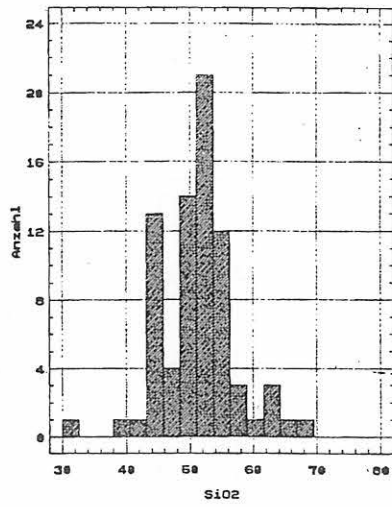


Abb. 10: Häufigkeitsverteilung der Komponenten SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , P_2O_5 , PbO (Gläser des 13. Jahrhunderts)

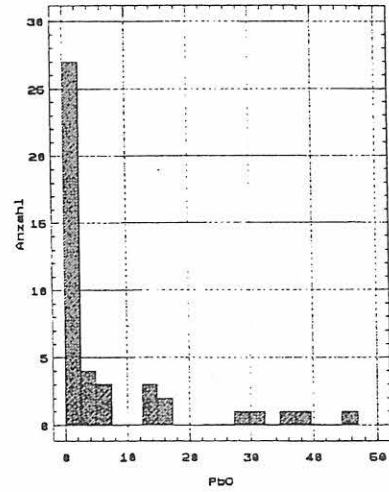
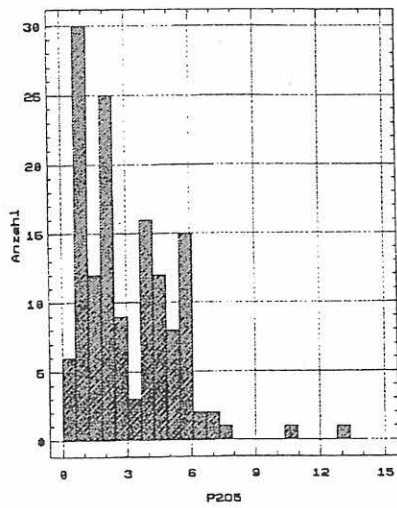
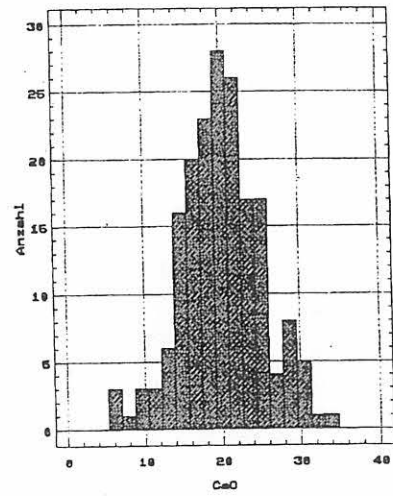
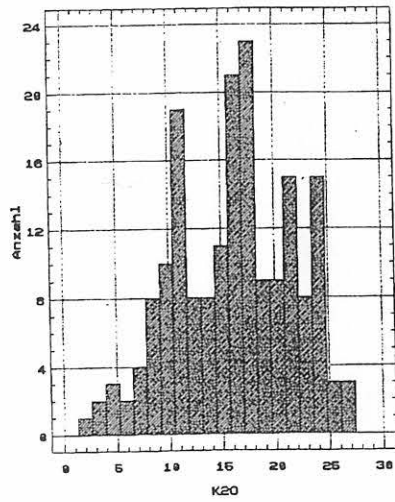
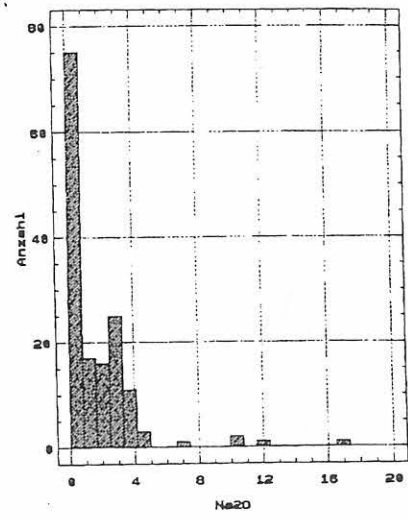
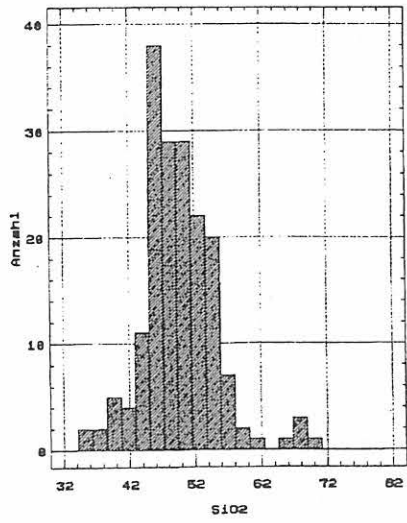


Abb. 11: Häufigkeitsverteilung der Komponenten SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , P_2O_5 , PbO (Gläser des 14. Jahrhunderts)

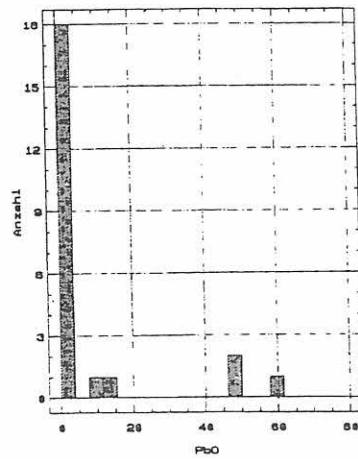
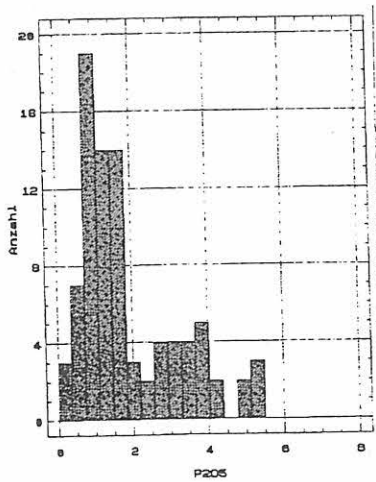
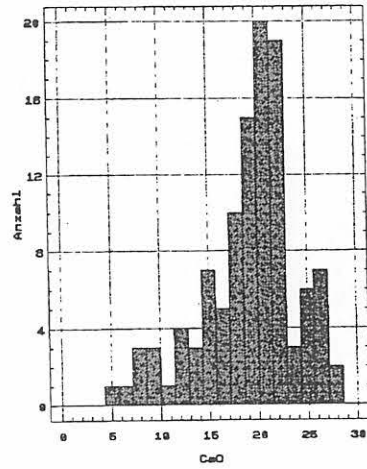
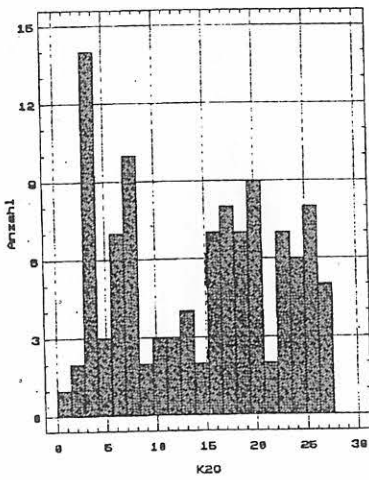
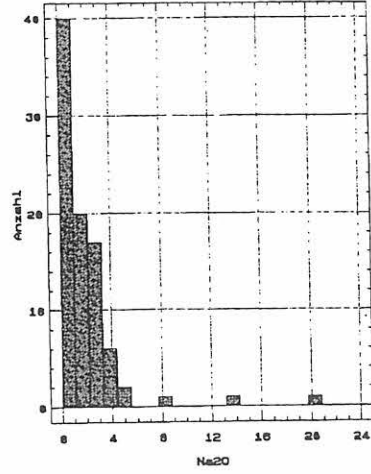
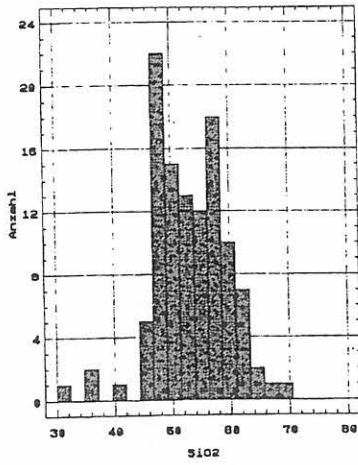


Abb. 12: Häufigkeitsverteilung der Komponenten SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , P_2O_5 , PbO (Gläser des 15. Jahrhunderts)

Jahr-hundert	Komponente	Anzahl der Proben	Mittelwert	Standardabweichung	Standardfehler	Minimum	Maximum
XII	SiO ₂	184	56,78	7,8	0,576	43,7	76,9
	Na ₂ O	184	4,40	5,510	0,406	0	17,7
	K ₂ O	184	12,61	6,336	0,469	0,2	26,4
	CaO	184	14,53	5,118	0,377	5,1	29,0
	P ₂ O ₅	179	3,40	2,347	0,175	0	8,20
	PbO	105	0,83	3,814	0,372	0	29,6
XIII	SiO ₂	76	51,05	5,828	0,669	32,6	69,0
	Na ₂ O	76	1,18	0,886	0,102	0	4,41
	K ₂ O	76	15,09	4,137	0,474	5,58	24,9
	CaO	76	18,01	6,016	0,690	5,90	31,9
	P ₂ O ₅	76	2,25	1,718	0,107	0	5,2
	PbO	43	3,92	9,707	1,480	0	42,8
XIV	SiO ₂	182	49,66	5,526	0,409	34,0	70,29
	Na ₂ O	182	1,45	2,168	0,160	0	16,7
	K ₂ O	182	116,11	5,540	0,411	1,96	27,0
	CaO	182	20,13	5,144	0,381	5,26	33,4
	P ₂ O ₅	182	2,44	2,299	0,170	-	13,4
	PbO	69	4,17	9,680	1,165	0	44,74
XV	SiO ₂	110	53,25	6,277	0,598	32,3	68,7
	Na ₂ O	110	1,49	2,541	0,242	0	19,8
	K ₂ O	110	14,59	7,932	0,756	1,3	27,6
	CaO	110	19,21	4,884	0,466	4,3	27,2
	P ₂ O ₅	110	1,50	1,415	0,135	0	5,5

Tabelle 4: Schwankungsbreite einiger Glaskomponenten in Abhängigkeit von der Entstehungszeit (Statistische Auswertung der Glasanalysen)

Aus den Häufigkeitsverteilungen kann eine Vielzahl von Zusammensetzungs-kombinationen abgeleitet werden, die sich allen Jahrhunderten zuordnen lassen. Aufgrund dieser Vielfalt läßt sich keine Glaszusammensetzung angeben, die ausschließlich für ein bestimmtes Jahrhundert charakteristisch ist. Die Mittelwerte der einzelnen Komponenten spiegeln annähernd die Tendenzen einer Veränderung in der Zusammensetzung wider (Tabelle 4). Es ist jedoch zu beachten, daß in den Jahrhunderten unterschiedliche Glaskomponenten vorhanden sind. So weisen die Gläser des 12. Jahrhunderts im Durchschnitt einen relativ hohen SiO₂-Gehalt auf, der auf eine überdurchschnittliche Anzahl von Sodagläsern zurückzuführen ist, die gezielt aus den Beständen englischer Kirchen entnommen wurden. Auch der hohe PbO-Gehalt einer relativ geringen Anzahl von Gläsern des 13. und 14. Jahrhunderts führt zu Durchschnittswerten, die

nicht repräsentativ für die Mehrheit der Gläser sind. Bei einer Diskussion der Komponenten-häufigkeiten muß deshalb die Typeneinteilung (Tabelle 1) unbedingt berücksichtigt werden.

Die zunächst empirische Einteilung der Glaskomponenten wurde mit einer nicht-hierarchischen Cluster-Analyse-Methode überprüft. Mit Hilfe eines KMEANS-Algorithmus erfolgte für 496 Analysen von Gläsern des 12. bis 16. Jahrhunderts eine Optimierung nach dem Abstandsquadratsummenkriterium. Bei der Vorgabe von 50 zufallsgenerierten 5-Cluster-Startpartitionen wurden 7 verschiedene Endpartitionen gefunden. Es wurde eine gute Übereinstimmung der Klassen der Partitionen mit den geringsten Optimierungsparametern und der empirischen Typisierung festgestellt (siehe Anhang 1).

3.1.3.2 Relationen zwischen Zusammensetzungen und Korrosionszuständen mittelalterlicher Gläser

Die an Originalgläsern beobachteten Korrosionsphänomene lassen sich den jeweiligen Glästypen mit Einschränkungen zuordnen. Die stärksten Korrosionsschäden weisen die Gläser vom Typ 1 auf. Auf den Außenseiten findet man allgemein dicke Korrosionskrusten (Abb. 13). Auch auf den Innenseiten dieses Glästyps haben sich oft geschlossene Korrosionsschichten gebildet (Abb. 14).

Das Ausmaß der Schäden ist allerdings von Ort zu Ort oft sehr unterschiedlich und hängt offensichtlich von den Umgebungsbedingungen ab, denen die Gläser ausgesetzt waren.

Die Gläser vom Typ 2 sind aufgrund des höheren CaO/K₂O-Verhältnisses in der Tendenz korrosionsstabiler als Typ-1-Gläser. Unter günstigen Umständen befinden sie sich noch im Anfangsstadium der Glaskorrosion (Abb. 15, 16).

Die blauen Sodagläser (Typ 3) weisen aufgrund ihrer Zusammensetzung eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Der einzige in Deutschland bekannte Glasfund [14] dieser Art zeigt noch einen intakten Oberflächenzustand (Abb. 17).

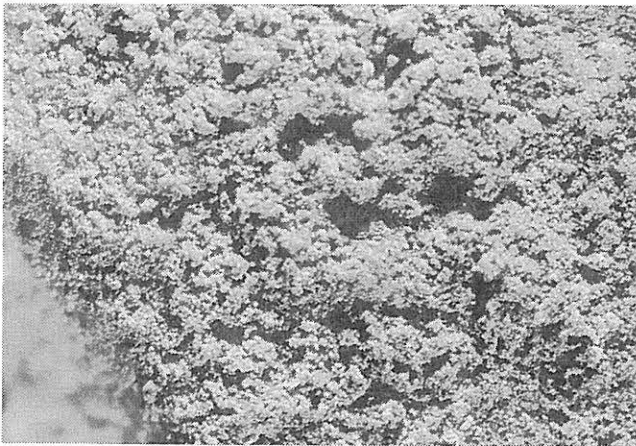


Abb. 13: Typ-1-Glas mit Wettersteinkruste auf der Außenseite, 25fache Vergrößerung



Abb. 14: Typ-1-Glas mit Korrosionsschicht zwischen Schwarzlotmalerei auf der Innenseite, 6fache Vergrößerung

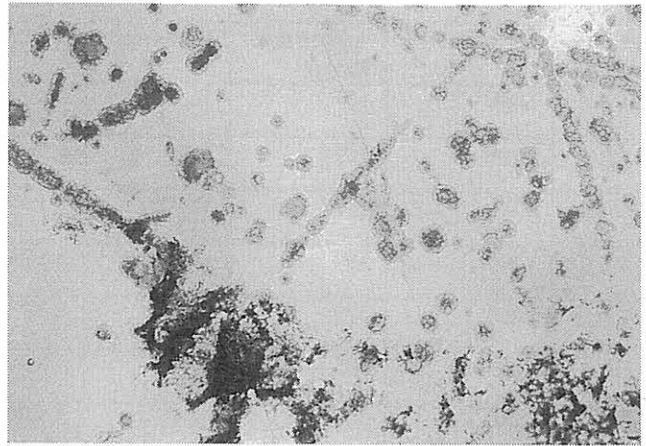


Abb. 15: Typ-2-Glas mit Lochfraßkorrosion, 50fache Vergrößerung

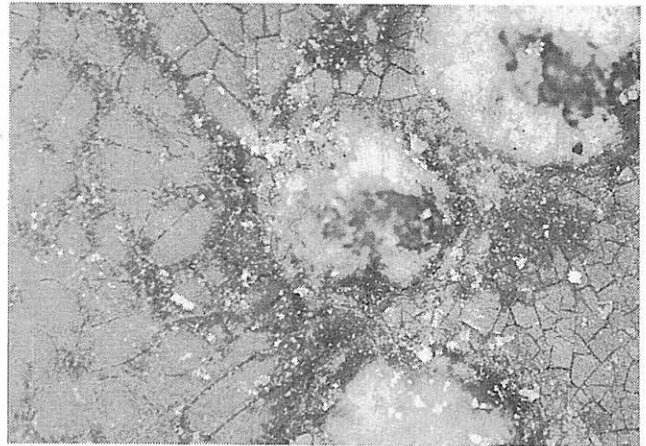


Abb. 16: wie Abb. 15, Lochfraßkorrosion und gerissene Gelschicht, 200fache Vergrößerung

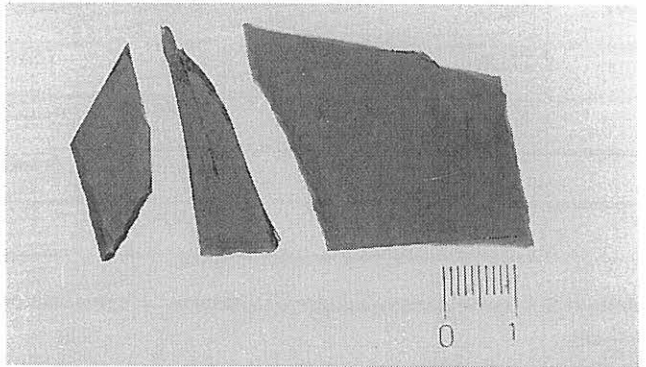


Abb. 17: Typ-3-Glas, vermutlich 12. Jahrhundert



Abb. 18: Typ-4-Glas mit partieller Rückseitenkorrosion, 25fache Vergrößerung

Grüne Bleigläser weisen einen überwiegend guten Erhaltungszustand auf (Abb. 18). Ihre Stabilität wird besonders deutlich im Vergleich mit Typ-1-Gläsern, die sich unter identischen Bewitterungsbedingungen innerhalb eines Objekts befinden. Die Gläser vom Typ-5 sind gegenüber den Kalium-Kalzium-Silikatglastypen des 12. bis 15. Jahrhunderts ebenfalls korrosionsstabiler. Aufgrund eines relativ hohen SiO_2 -Gehaltes und der kalziumbetonten Glaszusammensetzung findet man kaum Korrosionserscheinungen auf diesem Glastyp. Bekannte Schadensbilder dieser Gläser sind vielmehr die Verluste von korrosionsempfindlichen Malschichten und Beschädigungen durch äußere Einwirkungen bzw. Verschmutzungen infolge unsachgemäßer Restaurierungen (Abb. 19, 20).

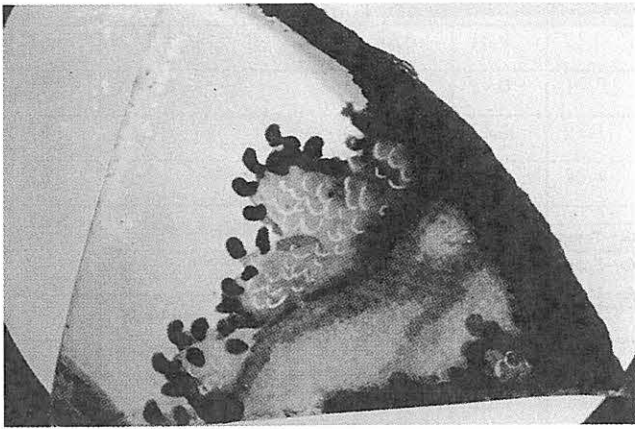


Abb. 19: Typ-5-Glas ohne Korrosionsschäden

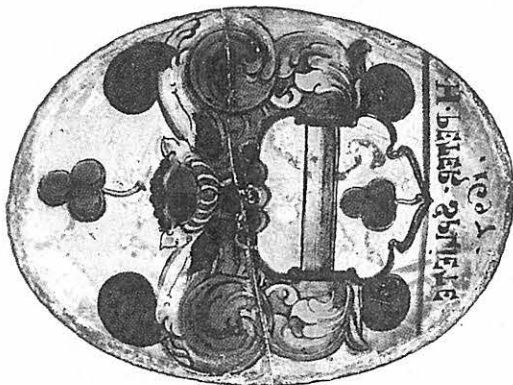


Abb. 20: Typ-5-Glas mit Schäden in der Malschicht und unsachgemäßer Sprungklebung

Alle über diese allgemeine Abstufung der Schäden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung hinausgehenden Versuche einer Zuordnung spezieller Korrosionsformen wie Lochfraß und Verbräunung führten nicht zu brauchbaren Ergebnissen. Ähnlich erfolglos verlief die Suche nach Zusammenhängen zwischen Glas- und Gelschichtzusammensetzungen. Lediglich die entstandenen Gelschichtbreiten scheinen vom Glastyp abhängig zu sein; sie sind deutlich am größten im Fall der Typ-1-Gläser. Hier finden sich etwa 20 bis 50 μm dicke Schichten, die trotz der geringen SiO_2 -Gehalte der Gläser zu etwa 80 - 90 % aus SiO_2 und zu etwa 10 % aus Wasser bestehen. Offensichtlich hängt ihre Zu-

sammensetzung nicht von der des Glases ab. Die ein- und zweiwertigen Ionen (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sind fast vollständig ausgelaugt, letztere finden sich nur noch in geringer Konzentration als schwer lösliche Sulfate in den Rissen der Gelschichten. Auch innerhalb des Glastyps 1, in dem die chemische Zusammensetzung von Glas zu Glas durchaus erheblich schwanken kann, scheint keine Relation zwischen Glas- und Gelschichtzusammensetzung zu bestehen, so daß auch das Korrosionsbild insgesamt eher durch die äußeren Bedingungen bestimmt wird.

3.1.3.3 Bewitterungssimulation an Modellgläsern

Aus den genannten Gründen (siehe Punkt 1.4.1.) wurde versucht, dem Zusammenhang zwischen Glaszusammensetzung und Korrosionszustand mit Hilfe von Modellgläsern nachzugehen, die definiert im Klimaschrank bewittert werden. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Übersichtlichkeit sind in Tabelle 5 sämtliche im Rahmen des Projekts zur Verwendung gelangten Modellgläser aufgeführt. Für die hier zu beschreibenden Versuche zur Aufklärung des Korrosionsverhaltens wurden nur die Modellgläser 1 - 4 und 6 - 12 sowie 14 eingesetzt. Die Modellgläser 5 - 7 wurden im ISC Würzburg [37], alle übrigen in Anlehnung an Analyseergebnisse von Originalproben unterschiedlicher Herkunft in der BAM entwickelt.

Aus Laborchemikalien synthetisiert und in Schmelzaggagaten wie Muffelöfen oder Mittelfrequenzanlagen erschmolzen, können zwischen 20 g und 5 kg Glas hergestellt werden. Durch Ausgießen der Schmelze in entsprechende Formen oder Verstrecken der heißen Glasmasse durch Walzen werden bis zu einige mm starke Flachglasproben mit feuerpolierter Oberfläche erzeugt. Sowohl die Herstellung von Glasstäben, die für Festigkeitsuntersuchungen oder Beschichtungsversuche aus der Glasschmelze gezogen werden, ist möglich, als auch jede nachträgliche mechanische Bearbeitung der erstarrten Glasmasse durch Schneiden, Schleifen, Läppen oder Polieren. Die Simulation der Bewitterung erfolgte in einem Klimaschrank VSK 300 TR/S mit Schadgaseinrichtung der Firma Heraeus-Vötsch (Abb. 21).

Um Prozesse, die über Jahre an den Originalen ablaufen, in für Forschungszwecke überschaubaren Zeiträumen nachzuvollziehen, wurden die Schadstoffe NO_x und SO_2 in einer etwa 300fach höheren Konzentration (5 ppm) als in stark belasteten Industriegebieten in die Klimakammer eingeleitet. Bei relativ hoher Luftfeuchte von 85 % wurde die Temperatur in einem Zeitraum von 96 h zwischen 40 °C und 10 °C variiert (Tag-Nacht Zyklus) und anschließend 65 h bei -10 °C konstant gehalten (Winterzyklus) (Abb. 22).

Die wöchentliche mikroskopische Begutachtung der Gläser und analytische Untersuchungen (ESMA) am Probenquerschnitt lassen das Entstehen und Wachsen der Korrosionsprodukt- und Gelschichten erkennen. Das Ausmaß und die Erscheinungsformen der Oberflächenumwandlung unter den Bedingungen beschleunigter Bewitterung in der Klimakammer führt zu ähnlichen Strukturen, wie sie sich auch an Originalen finden. Es lassen sich Korrosionsprodukte

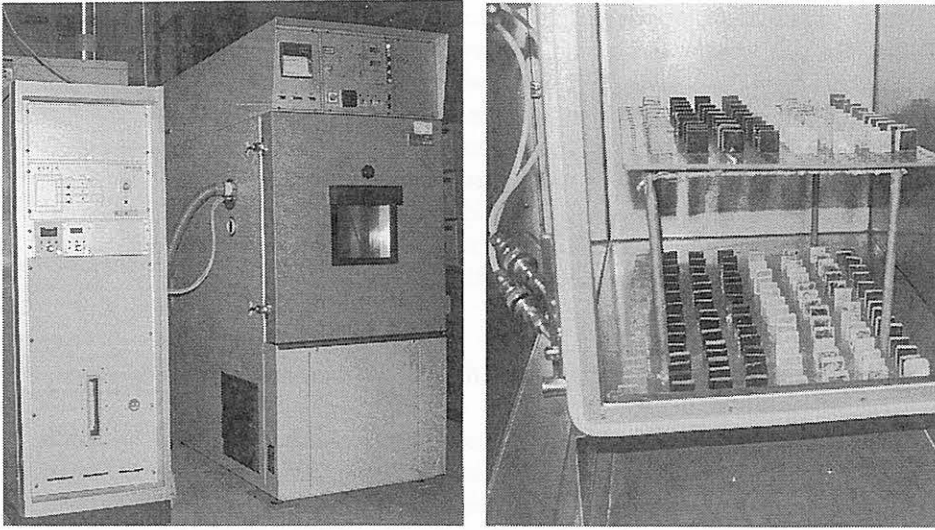


Abb. 21: Klimaprüfschrank mit Schadgasbeistellgerät und mögliche Anordnung der Proben im Einstellbehälter

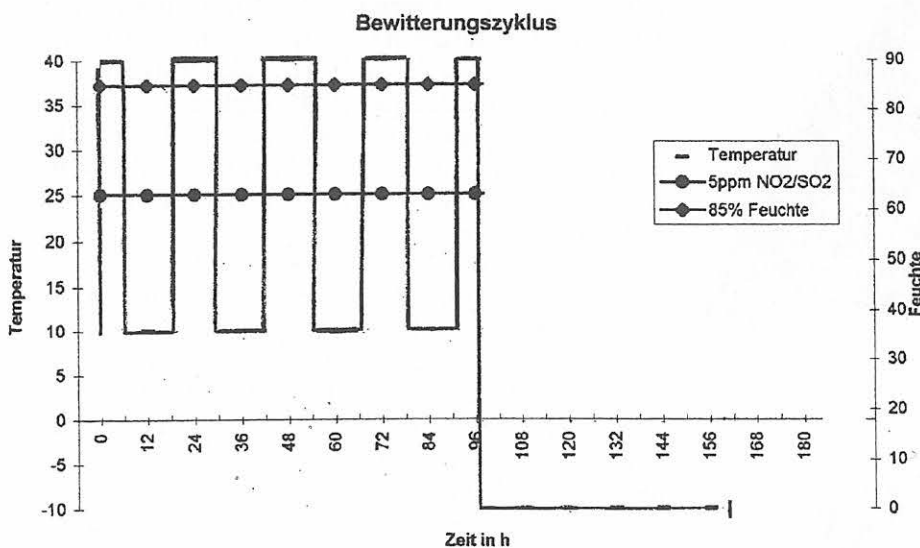


Abb. 22: Schematische Darstellung der Bewitterungsbedingungen

und Gelschichten nachweisen. Die chemische Zusammensetzung der sekundären Verwitterungsprodukte ist prinzipiell vergleichbar. Deutliche Unterschiede gibt es hingegen in der mechanischen Festigkeit der Korrosionskrusten. Die Erzeugung der Korrosionsprodukt- und Gelschichten durch die Bewitterung im Klimaschrank ist von der Zusammensetzung der eingesetzten Modellgläser anhängig. In den Abbildungen 23 und 24 sind die Unterschiede zwischen einem Typ-1-Glas (Modellglas Nr. 9) und einem Typ-2-Glas (Modellglas Nr. 11) herausgestellt. Deutlich zeigt sich die starke Korrosionsempfindlichkeit der Typ-1-Gläser, während das Modellglas Nr. 11 (Typ 2) kaum Korrosionsschäden aufweist (eine Hälfte der Probe wurde jeweils mit Tesafilm abgeklebt). Durch die Herstellungstechnologie bedingte Unterschiede im Oberflächenzustand der Modellgläser wie gewalzte, feuerpolierte – oder mechanisch polierte Oberflächen, lassen sich schon nach 4wöchiger Bewitterungsdauer unter den gewählten Bedingungen nicht mehr feststellen.

Die Lockerheit der auf der Oberfläche aufliegenden Korrosionsprodukte ließ eine von den an Originalgläsern in langen Zeiträumen entstandenen Verwitterungsschichten ab

weichende mineralische Zusammensetzung vermuten. Die Phasenbestimmung der auf den Modellgläsern erhaltenen Produkte bestätigte die Erwartung. Die Korrosionsprodukte bestanden überwiegend aus Syngenit mit geringen Mengen von feinkristallinem Gips. Eine qualitative Abschätzung der Anteile durch röntgenkristallographische Untersuchungen wies in den Pulverproben der Korrosionsschichten (Modellglas Nr. 12) nach 4wöchiger Bewitterung im Klimaschrank einen Syngegitanteil > 90 % aus. Die Korrosionsschichten liegen nur locker auf der Oberfläche und lassen sich mechanisch leicht entfernen. Eine Erhöhung ihrer Festigkeit wurde bei einigen Modellgläsern durch eine zusätzliche 3stündige thermische Behandlung bei 300 °C jeweils nach einem vollständigen Bewitterungszyklus erreicht, bei anderen Zusammensetzungen erhöhte sich die Stabilität der Korrosionskruste durch eine periodische Benetzung der Oberfläche mit Wasser. Durch diese zusätzlichen Maßnahmen wird Kalium aus dem Syngegit gelöst, und der erhöhte Gipsanteil führt zu einer stärkeren Verkrustung der Oberfläche. In Tabelle 6 sind die an den Querschnitten meßbaren Gelschichtbreiten und die ermittelten Korrosionsprodukte aufgeführt, die nach 4wöchiger Klimaschrankbewitterung entstanden sind.

Nr.	Laborbezeichnung	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO
1	KW 1a M1	43.5	20.3	29.2	-	3.7	-	2.3	-	1.0
2	KW 1a M2	43.5	17.8	27.7	-	3.7	-	2.3	4.0	1.0
3	KW 3dM1	43.1	27.8	23.0	-	4.1	-	1.0	-	1.0
4	KW 3dM2	43.1	26.7	20.0	-	4.1	-	1.0	4.0	1.0
5	M I	48.0	15.0	25.5	3.0	1.5	3.0	-	4.0	-
6	M 5	48.0	14.0	24.5	3.0	1.5	3.0	1.0	4.0	1.0
7	M 6	48.0	14.0	25.5	3.0	1.5	3.0	-	4.0	1.0
8	E 1	48.4	20.4	25.0	-	1.0	2.7	0.6	0.9	1.0
9	TM 1	48.8	20.5	24.0	-	0.9	2.8	-	1.0	2.8
10	TM 2	47.0	21.4	25.0	-	0.9	2.5	1.5 FeO	0.8	0.7
11	TM 3	46.2	28.3	11.3	0.4	3.7	3.5	0.8	3.9	1.0
12	TM 4	52.6	16.4	25.0	0.2	1.0	2.9	0.3 FeO	1.0	0.6
13	KW 4	51.9	19.0	15.7	1.8	2.2	5.6	0.3	1.4	1.2
14	PK1b	51.3	15.4	21.4	-	2.2	3.7	0.6	1.0	0.7
15	TM 5	52.6	25.0	16.4	0.2	1.0	2.9	0.3	1.0	0.6
16	P3/P5	49.5	22.4	22.3	-	3.0	1.0	0.2	0.6	0.7
17	M B/1	49.5	14.4	26.3	-	1.5	3.1	0.0	4.1	1.0
18	M B/2	49.5	14.4	26.3	-	1.5	3.1	0.5	4.1	0.5
19	M B/3	49.5	14.4	26.3	-	1.5	3.1	1.0	4.1	-
20	M B/4	49.5	26.3	14.4	-	1.5	3.1	-	4.1	1.0
21	M B/5	53.5	14.4	26.3	-	1.5	3.1	0.0	4.1	1.0

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung aller im Projekt verwendeten Modellgläser (Masse-%)

Modellglas Nr.	Laborbezeichnung	zusätzliche Behandlung	Gelschichtbreite	Korrosionsprodukte
1	KW 1a M1	abwaschen	15-20	Syngenit/Gips
2	KW 1a M2	-	10-15	Syngenit/Gips
3	KW 3dM1	abwaschen	5-10	Syngenit/(Gips)
4	KW 3dM2	-	5-10	Gips/(Syngenit)
6	M 5	-	15-25	Syngenit/(Gips) Mn-Verbindung
7	M 6	-	20-30	Syngenit/Gips Mn-Verbindung
8	E 1	thermische Behandlung	30-40	Gips/(Syngenit)
9	TM 1	thermische Behandlung	20-30	Gips/Syngenit
10	TM 2	thermische Behandlung	20-30	Gips/Syngenit
11	TM 3	-	1-2	(Gips)
12	TM 4	-	20-40	Syngenit/Gips Mn-Verbindung

Tabelle 6: Gelschichtbreiten in μm und Korrosionsprodukte auf Modellglasoberflächen nach der 4-wöchigen Bewitterung im Klimaschrank

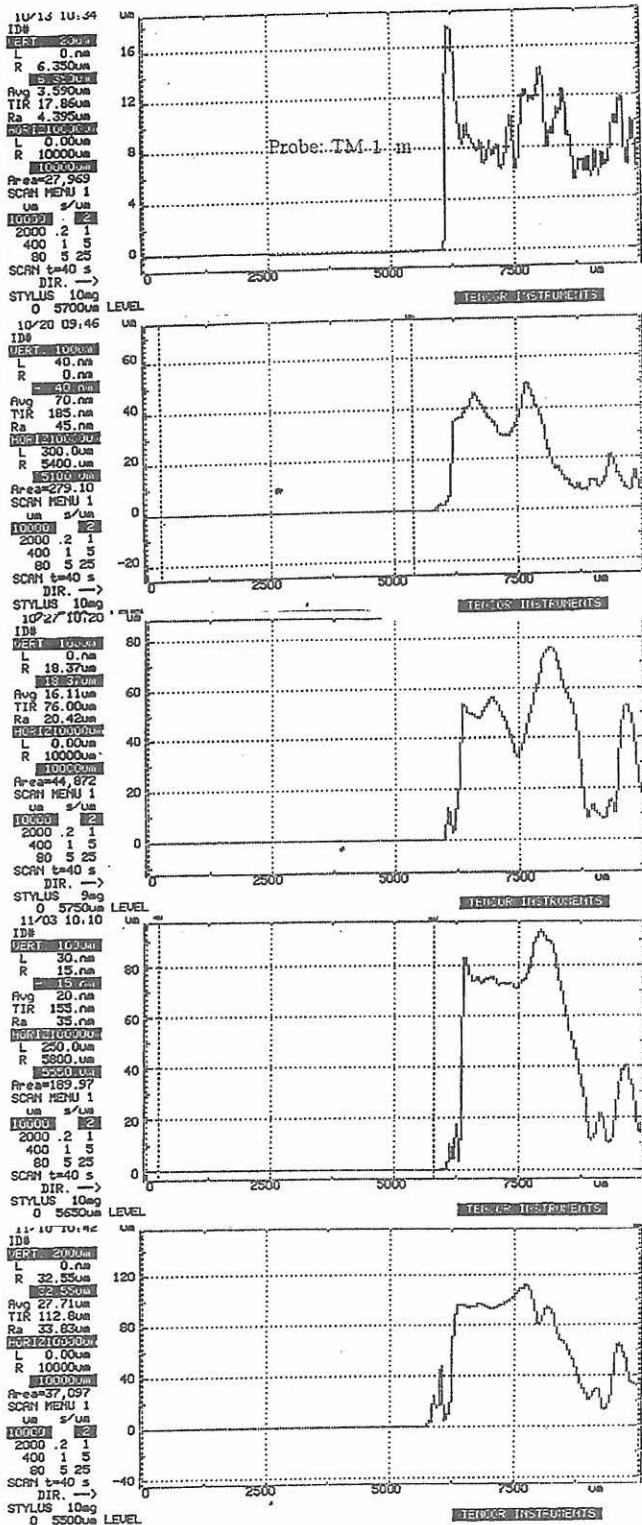


Abb. 23: Zunahme der Korrosionsproduktschicht auf Modellglas Nr. 9 nach 1, 2, 3, 4 und 5 Wochen Bewitterung im Klimaschrank, gemessen mit einem Oberflächenrauheitsmeßgerät

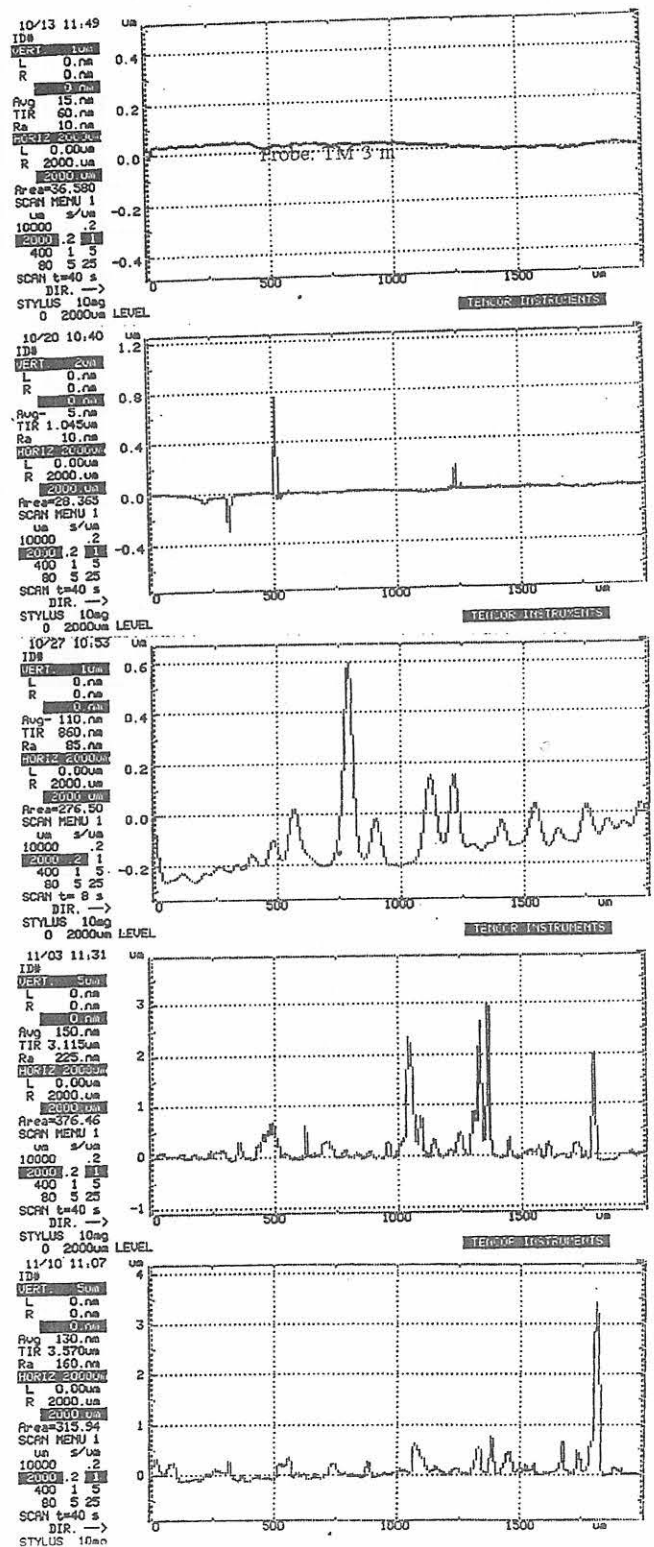


Abb. 24: wie Abb. 23, jedoch Modellglas Nr.11

Die Abbildungen 25 bis 27 zeigen exemplarisch den Fortgang der Verwitterung bis zu einer Klimaschrankbehandlung von insgesamt 17 Wochen anhand der elektronenmikroskopischen Abbildung des Oberflächenquerschnitts der Modellglasprobe Nr. 14. Entlang der Risse in der zunächst nach 5 Wochen noch relativ schmalen Gelschicht kam es zu Ausbrüchen, die Ausgangspunkt für eine beschleunigte Zersetzung zu sein scheinen.

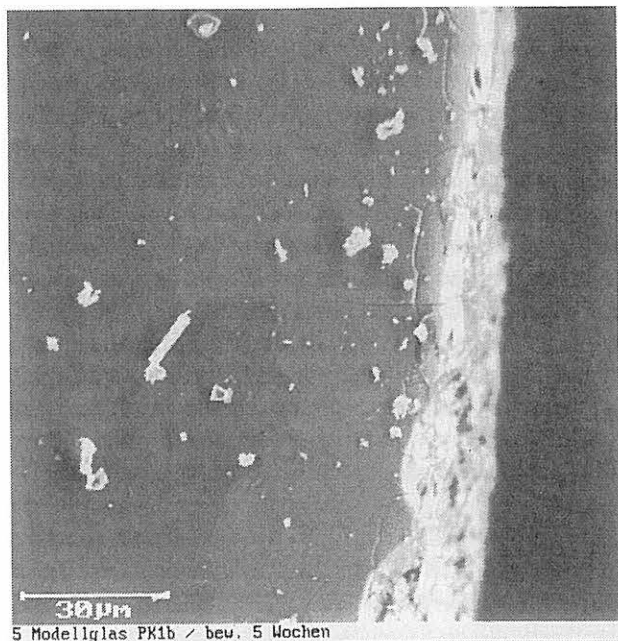


Abb. 25: ESMA-Aufnahme am Probenquerschnitt des Modellglases Nr. 14, nach 5 Wochen Bewitterung im Klimaschrank, 500fache Vergrößerung

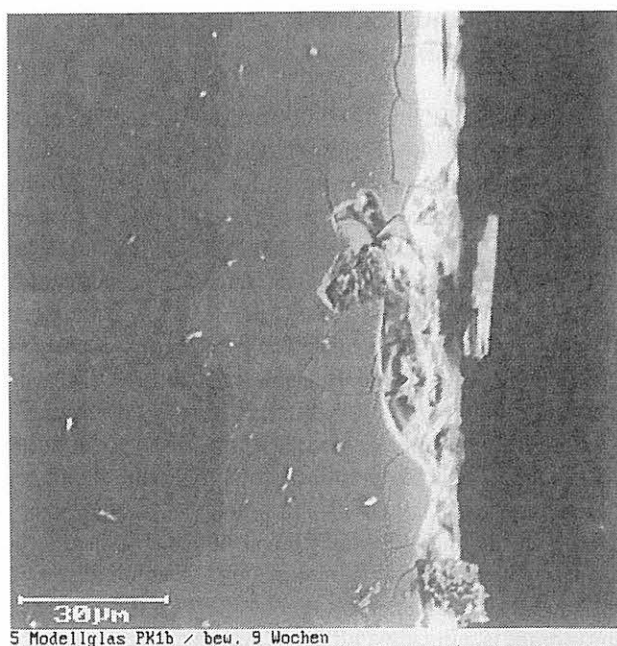


Abb. 26: gleiche Stelle wie Abb. 25, nach 9 Wochen Bewitterung

Die Palette der Schadensbilder, die sich an Modellgläsern bei den gewählten Klimaschrankbedingungen erzielen lassen, reicht bezüglich der Vielfalt nicht an das auf Originalgläsern zu beobachtende Spektrum heran. Es gelang zum Beispiel nicht, die an Originalen typische Lochfraßkorrosion hervorzurufen. Unter den Bedingungen der beschleunigten

Bewitterung laufen Korrosionsprozesse zeitgerafft ab, selbst bei einer mit dem Original übereinstimmenden Zusammensetzung findet man keine identischen Korrosionsschäden. Der prinzipielle Korrosionsmechanismus läßt sich jedoch nachvollziehen.

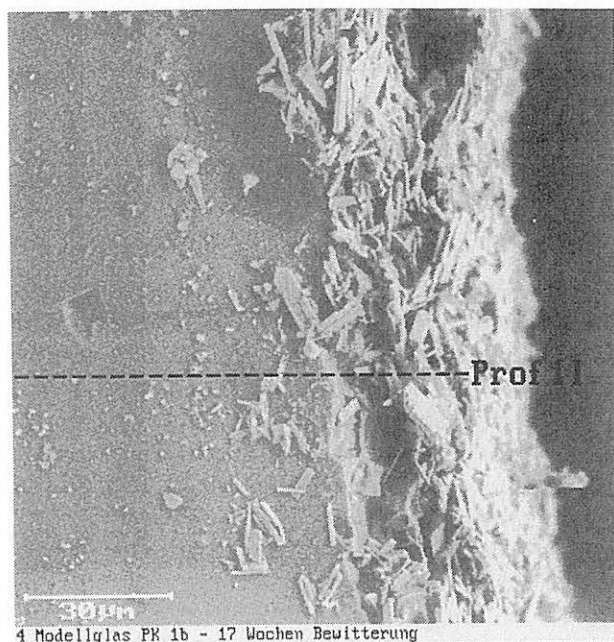


Abb. 27: gleiche Stelle wie Abb. 25, nach 17 Wochen Bewitterung

An den manganhaltigen Modellgläsern 6, 7 und 12 wurde durch die Klimaschrankbewitterung der spezifische Schadenszustand der „Verbräunung“ hervorgerufen. Die Ergebnisse der Versuche und die Schlußfolgerungen betreffs des Zusammenhangs zwischen Glaszusammensetzung und Verbräunungsneigung werden im Punkt 3.2.2.3. ausführlich dargestellt.

3.2 Methodenentwicklung und -modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung

3.2.1 Die Entfernung von Korrosionsproduktschichten (Reinigung)

3.2.1.1 Werkstattpraxis und Kenntnisstand zu Projektbeginn

Zweier Gründe wegen sollten die im Punkt 3.1.3.2 beschriebenen Produkte der Glasoberflächenumwandlung zum Teil durch den Restaurator entfernt werden; zum einen stört die Transparenzverminderung und zum anderen sollte eine Wasserabsorption durch die Korrosionsprodukte vermieden werden. Wenn lockere und poröse „Wettersteinschichten“ wie ein Schwamm Feuchtigkeit festhalten oder die Lesbarkeit der Darstellungen infolge von Lichtabsorption an den polykristallinen Korrosionsprodukten praktisch verloren gegangen ist, muß eine Abnahme zumindest erwogen wer-

den. Eine allgemeine Regel für das Eingreifen durch den Restaurator besagt: „So viel wie nötig und so wenig wie möglich“ [4]. Dieser Grundsatz gilt besonders für die sogenannte Reinigung. Der Begriff wird nicht nur für die Entfernung von abgesetztem Schmutz sondern vor allem auch für die Abnahme von Korrosionsprodukten verwendet. Ein behutsames Vorgehen setzt sich in den letzten Jahren zunehmend in den Werkstätten durch. Aus den Archiven der bedeutenden Kirchen, wie z.B. des Erfurter Doms, lassen sich aus den Abrechnungen der Handwerker für Drahtbürsten und Säuren Schlußfolgerungen auf die Reinigungsmethoden und -praktiken des vorigen Jahrhunderts ziehen [38].

Eine andere Wertung denkmalpflegerischer Gesichtspunkte und fehlendes Verständnis für naturwissenschaftliche Zusammenhänge führten noch bis in die 50er Jahre unseres Jahrhunderts zu irreversiblen Schäden an Glasmalereien, die sich dem Betrachter oft erst in der Gegenwart zeigen. Die völlige Entfernung der Wettersteinkruste mit Stahlwolle und Schmirgelpapier ließ die Gläser in ihrer ursprünglichen Farbigkeit wieder erstrahlen. Die „frische“, ungeschützte Glasoberfläche widersteht der Verwitterung jedoch nicht lange, so daß eine erneute und beschleunigte Korrosion die Folge ist. Der mangelhafte Erhaltungszustand vieler Glasmalereien ist nicht nur auf den Anstieg der Schadstoffe in der Umwelt zurückzuführen, er ist auch das Resultat schlecht ausgeführter Restaurierungen. Das Erkennen von Zusammenhängen zwischen Feuchtigkeit, Luftschadstoffen und Korrosionsmechanismen führte relativ spät zu den präventiven Maßnahmen der Außenschutzverglasung, die die farbigen Gläser vor dem weiteren Verfall schützt [39].

Bei der Restaurierung bedeutender mittelalterlicher Glasgemälde ist heute keine Werkstatt mehr auf sich selbst gestellt. Alle Entscheidungen sollten von einem Team aus Denkmalpflegern, Restauratoren und Naturwissenschaftlern getroffen werden. Dabei ist man seit Projektbeginn nicht mehr allein auf den visuellen Eindruck angewiesen sondern kann eine Abschätzung des Schädigungsrisikos von Reinigungsmaßnahmen durch objektive Messungen absichern. In der Restaurierungspraxis werden Korrosionsprodukte mit unterschiedlichen Werkzeugen entfernt.

Während lockere Oberflächenverschmutzungen mit weichen Pinseln abgenommen werden und zu fast jeder Restaurierung gehören, gibt es für die Entfernung der festhaftenden Wettersteinkrusten eine Reihe von traditionellen Werkzeugen (Glasfaserpinsel, Borstenpinsel, Skalpell), die mit unterschiedlicher Intensität angewendet werden können. Ihre Auswahl und Anwendung liegt im Ermessen des Restaurators und ergibt sich aus der Erfahrung der Werkstätten bei der Bearbeitung entsprechender Aufgabenstellungen. Automatisierte Reinigungsverfahren mit dem Feinstrahlgerät (airbrasive) sind aus Großbritannien bekannt [40]. Sie haben in die Restaurierungspraxis in Deutschland keinen Eingang gefunden. Dem Laserstrahl als Reinigungswerkzeug kommt gegenwärtig noch keine Bedeutung zu. Es gibt jedoch bereits Forschungsaktivitäten in dieser Richtung [41].

Auch chemische Mittel werden noch in einigen Werkstätten verwendet. Neben organischen Lösungsmitteln sind zum Teil Wasser und wäßrige Neutralsalzlösungen in Gebrauch. Säuren und Laugen sind generell verboten. Seit langem bekannt sind dagegen die Versuche, die hoch erdalkalihaligen Korrosionsprodukte (Gips, Syngenit) mit Hilfe von Komplexlösungsmitteln aufzulösen. Die vor allem in Frankreich praktizierte Methode (Bettembourg-Reagenzien [42], [43]) ist allerdings nicht unumstritten, da eine Reaktion mit dem Glas nicht auszuschließen ist. Eigene Untersuchungen, die an einem Probefeld des Erfurter-Dom-Bestandes im Rahmen eines früheren Projektes durchgeführt worden waren, hatten ergeben, daß eine gesteuerte Behandlung mit EDTA-Lösungen durchaus ohne Risiko vorgenommen werden kann [23]. Die Maßnahmen müssen jedoch exakt auf die jeweilige Glassorte und den vorhandenen Zustand der Wettersteinschicht abgestimmt sein. Da bei einer völligen Abnahme der umgewandelten Schichten bis auf das Kernglas in kurzer Zeit ein erneuter Auslaugungsprozeß an der freigelegten Fläche beginnen würde, sollten zumindest die Gelschicht, die bei mittelalterlichen Gläsern meist zwischen 20 und 50 µm Breite aufweist, und nach Möglichkeit auch eine schmale Schicht von Korrosionsprodukten erhalten bleiben. Bereits vor Beginn des Projekts waren einzelne Untersuchungen an gereinigten Glasproben zur Feststellung entsprechender Befunde mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen an Anschliffen senkrecht zur Glasoberfläche durchgeführt worden [23]. Im Rahmen des Projekts wurde die im folgenden beschriebene Methode zu einer quasi standardmäßigen Prüfmethode für Reinigungsmaßnahmen entwickelt.

3.2.1.2 Elektronenmikroskopische Kontrolle der Reinigung

Die im Punkt 3.1.2.2 ausführlich beschriebenen „Untersuchungsmethoden“ ESMA bzw. REM von Glasprobenquerschnitten gestatten am elektronenmikroskopischen Bild unter anderem eine morphologische Beurteilung der Gelschicht und der Korrosionsproduktschicht. Zur Kontrolle von Reinigungsmaßnahmen, empfiehlt sich die Verwendung von etwa 10 - 20 cm² großen Glassegmenten, die auszubleien, zu reinigen und nach der praktisch zerstörungsfreien Untersuchung wieder in den Bestand zurückzuführen sind. Durch Unterteilung der Probe in mehrere, mit unterschiedlichen Werkzeugen und variiertes Intensität behandelte Zonen, die jeweils bis zur Probenkante gleichmäßig gereinigt sein müssen, lassen sich Reinigungsvarianten ausgezeichnet untereinander vergleichen, da gleiche Ausgangsbedingungen vorliegen. Voraussetzung für eine reelle Beurteilung der Reinigungswirkung und des möglichen Schädigungsgrades ist ein einwandfreier Anschliff an der Probenkante. Die Präparation durch Schleifen und Polieren muß so erfolgen, daß die Oberflächenschichten bis an die Probenkante integer erhalten bleiben. Hierin liegt die größte Schwierigkeit der Methode. Eine einwandfreie Präparation erfordert viel Erfahrung.

Im Projektverlauf konnte in der Zusammenarbeit mit mehreren Werkstätten, deren Ergebnisse in den folgenden Punk-

ten beschrieben werden, ein hohes Maß an Urteilssicherheit erreicht werden. Dennoch ließen sich die Unzulänglichkeiten bei der Probenpräparation nicht völlig kompensieren. In einigen Fällen waren die Gel- und Korrosionsproduktschichten teilweise bereits den Belastungen beim Proben-transport nicht gewachsen. Der Schleifdruck bei der Präparation verstärkt die Tendenz zum Herausbrechen von Gelschichtpartien. Bei sehr lockerer Beschaffenheit ist deshalb trotz Einbettung der Probe in ein Gießharz mitunter keine Aussage möglich. Diese Grenzen der Untersuchungsmethode müssen realistisch eingeschätzt werden, so daß eine aus den Meßergebnissen abgeleitete Beurteilung der Reinigungsmaßnahmen keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit erheben kann, wohl aber mit hohem Wahrscheinlichkeitsgrad die Entscheidung unterstützt, die der Restaurator auf Grund seiner Erfahrung zu treffen hat.

Um die Urteilssicherheit zu erhöhen, wurde die Methode für einige Fälle abgewandelt und ergänzt. Der Anschliff an einer geeigneten Probenkante wird bereits vor der Reinigung vorgenommen. Ferner werden mit einem Vickers-Diamanten unter dem Mikroskop bei einer Last von 1N pyramidenförmige Eindrücke in der polierten Fläche im Kernglas nahe der Gelschicht erzeugt (Abb. 28). An Hand der Markierung kann sehr leicht die genaue Meßstelle wiedergefunden werden, so daß durch den Vergleich des Oberflächenzustands vor und nach der Reinigungsmaßnahme (Abb. 29) an ein und demselben Ort eine zuverlässige Beurteilung möglich wird. Vor allem garantiert diese Vorgehensweise, daß keine Einflußnahme durch nachträgliche Präparationsschritte erfolgt. Ferner lassen sich eventuelle Morphologieänderungen, die sowohl bei mechanischen als auch bei chemischen Reinigungsmaßnahmen denkbar wären, durch den unmittelbaren Vergleich sehr leicht feststellen.

3.2.1.3 Mechanische Reinigungsvarianten

Im Rahmen des Projekts wurde die Methode den Werkstätten als Dienstleistungsangebot. Systematische Voruntersuchungen zur Bewertung von mechanischen Reinigungsvarianten wurden bei folgenden Restaurierungsvorhaben durchgeführt:

- Erfurter Dom (Dombauhütten Köln und Erfurt)
- Kölner Dom (Dombauhütte Köln)
- Katharinenkirche Oppenheim (Werkstatt Oidtmann, Linnich)
- Stephanskirche Konstanz (Werkstatt Saile, Stuttgart)
- Kirche Klosterneuendorf (Werkstatt Wilde, Bellingen)
- Liebfrauenkirche Oberwesel (Werkstatt Biensfeld, Trier)
- Kathedrale Lincoln, England (Dombauhütten Köln, Werkstatt Lincoln)

Separate Projekte zu ähnlichen Themen, die von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert werden [44], gestatteten eine Anwendung auf weitere Objekte:



Abb. 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts durch die Oberfläche einer mittelalterlichen Glasprobe; Ausgangszustand vor der Reinigung

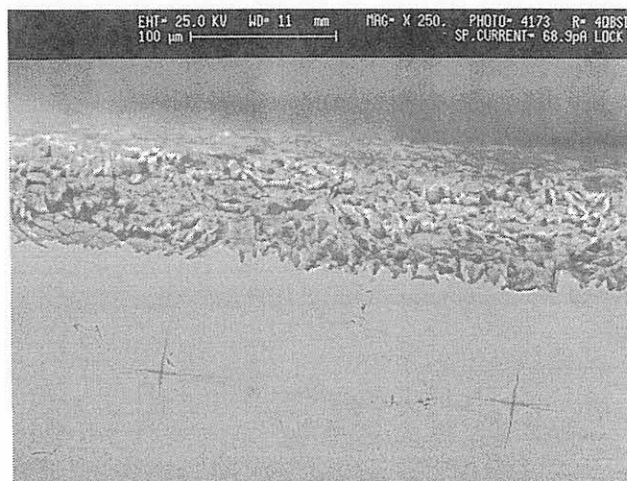


Abb. 29: wie Abb. 28, jedoch nach Skalpellreinigung

- Stendaler Dom (Werkstatt Lehmann, Berlin)
- Havelberger Dom (Werkstatt Wilde, Bellingen)
- Halberstädter Dom (Werkstatt Losert, Halberstadt)

Zu bewerten waren dabei sowohl verschiedene Reinigungsvarianten als auch unterschiedliche Intensitäten der Behandlung. Auf Grund der Vielzahl der Objekte und demzufolge verschiedenen Glassorten lagen recht unterschiedliche Korrosionszustände vor. Nach Angaben der Werkstätten wurden folgende Werkzeuge und Methoden der mechanischen Reinigung angewendet: Schwamm, Borstenpinsel, Glasfaserstift, Skalpell, letztere beiden in Kombination sowie trocken und unter Anfeuchtung der Korrosionsschichten, Airbrasiv-Gerät. Es wurde darauf geachtet, daß die Reinigungsprobe und die Durchführung der Reinigung im Restaurierungsablauf personenidentisch erfolgten.

3.2.1.3.1 Untersuchungsbeispiele und Ergebnisse

An einer Originalprobe aus dem mittelalterlichen Bestand der Katharinenkirche Oppenheim soll die Vorgehensweise einer Reinigungsuntersuchung dargelegt werden. Die in Abb. 30 schematisch skizzierte Probe (Rosenfenster sIII, 1332/33) wurde in den Zonen 1 bis 4 auf jeweils unter-

schiedliche Arten gereinigt; 1. mit einem Borstenpinsel; 2. mit dem Skalpell; 3. mit Skalpell und Glasfaserstift; 4. nach Anfeuchten der Wettersteinschicht (Spirituswasser) und einer Wartezeit von einer Stunde ebenfalls mit Skalpell und Glasfaserstift. Mit der Reinigung war von 1 nach 4 eine schrittweise Transparenzverbesserung verbunden. Die *Abbildungen 31 bis 38* geben deutliche Unterschiede im Grad der Entfernung des Korrosionsproduktbelags wieder. Der mit dem Borstenpinsel gereinigte Probenbereich 1 weist eine Gelschicht zwischen 20 und 60 µm Dicke auf (*Abb. 32*). Eine äußere Mischschicht aus Korrosionsprodukten (Gips) und Gelfragmenten ist flächendeckend vorhanden und bis etwa 100 µm stark. Bei der Reinigung mit dem Borstenpinsel wird sie nur an wenigen Stellen in ihrer Dicke reduziert. Der mit dem Skalpell (Variante 2) gereinigte Bereich der Probe zeigt ebenfalls noch eine durchgängige Gelschicht. Partuell sind Reste der Korrosionsproduktschicht auf der Glasoberfläche erhalten, an einigen Stellen ist sie jedoch auch weitgehend entfernt. Eine Schädigung des Glases ist nicht zu befürchten, da sich noch eine geschlossene Gelschicht über dem Kernglas befindet. Bei Variante 3 erfolgt dagegen eine nahezu durchgängige Schädigung der Gelschicht. Lediglich die an den Mikrorissen sichtbaren „Gelschichteinläufer“ in das Kernglas bleiben erhalten.

Das Aufweichen der Oberflächenkruste mit Spirituswasser und die anschließende Abnahme der Korrosionskruste mit

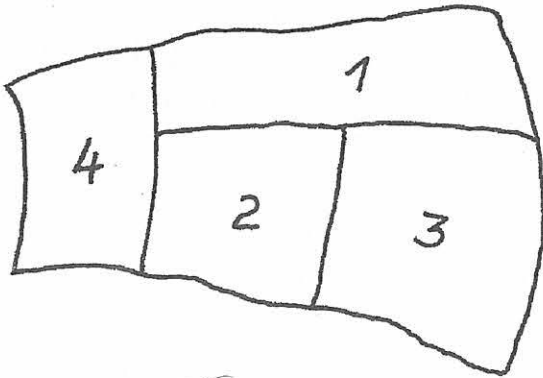


Abb. 30: Skizze einer Glasprobe mit Zonen unterschiedlicher Reinigung



Abb. 31: Oberfläche einer Glasprobe aus der Katharinenkirche Oppenheim nach Reinigungsvariante 1; 50fache Vergrößerung

Skalpell und Glasfaserpinsel (Variante 4) führen zum völligen Verlust der Gelschicht. Spuren dieser Reinigungsmaßnahme zeichnen sich im zuvor unbeschädigten Kernglas ab, so daß hierbei von einer ernsthaften Schädigung der Originalsubstanz ausgegangen werden muß. Das Ergebnis ist nicht überraschend. Der weiche Borstenpinsel und das vom geübten Restaurator vorsichtig gehandhabte Skalpell führen nicht zu Schädigungen; dagegen ist die Anwendung des harten Glasfaserstiftes – die Härte von Glas ist weitaus höher als die der Gelschicht – insbesondere im Fall des vorherigen Anfeuchtens mit hohem Risiko verbunden und sollte deshalb vermieden werden.

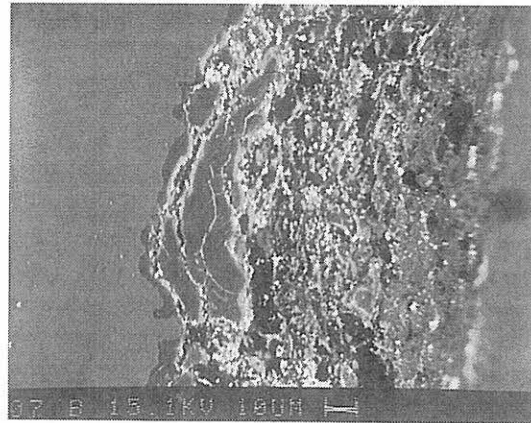


Abb. 32: ESMA-Aufnahme des Querschnitts durch die Glasprobe nach Reinigungsvariante 1; 250fache Vergrößerung



Abb. 33: wie Abb. 31, jedoch nach Reinigungsvariante 2 (rechte Bildhälfte)

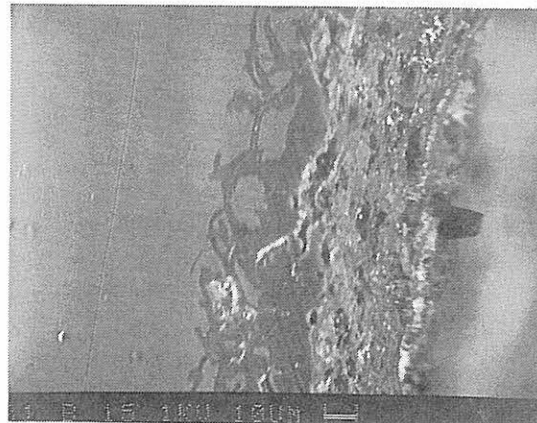


Abb. 34: wie Abb. 32, jedoch nach Reinigungsvariante 2

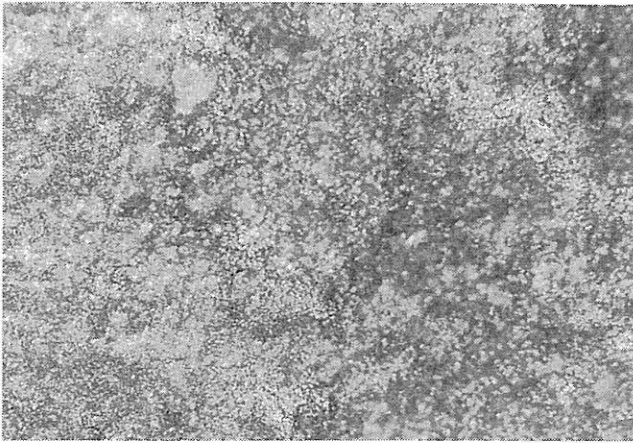


Abb. 35: wie Abb. 31, jedoch nach Reinigungsvariante 3

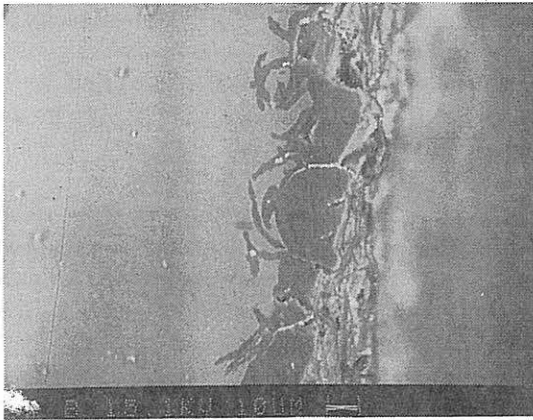


Abb. 36: wie Abb. 32, jedoch nach Reinigungsvariante 3

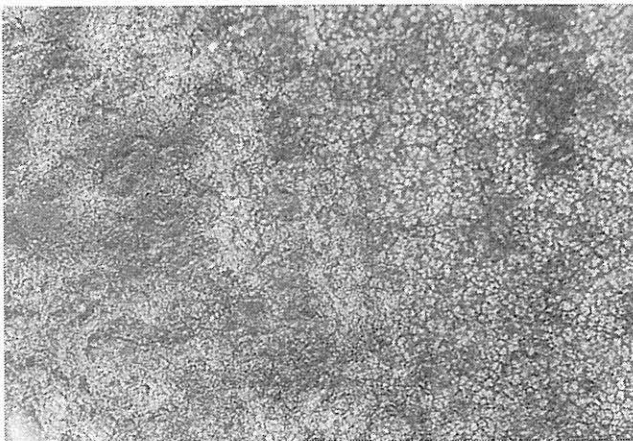


Abb. 37: wie Abb. 31, jedoch nach Reinigungsvariante 4

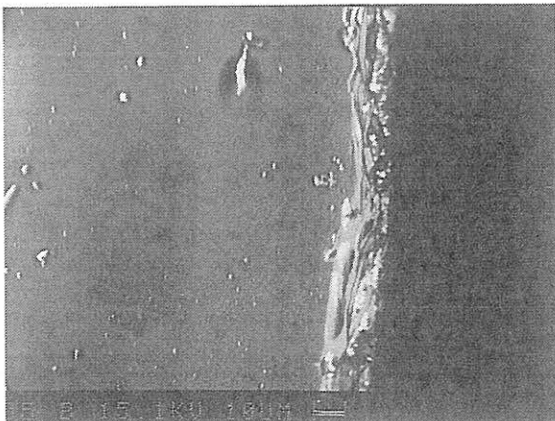


Abb. 38: wie Abb. 32, jedoch nach Reinigungsvariante 4

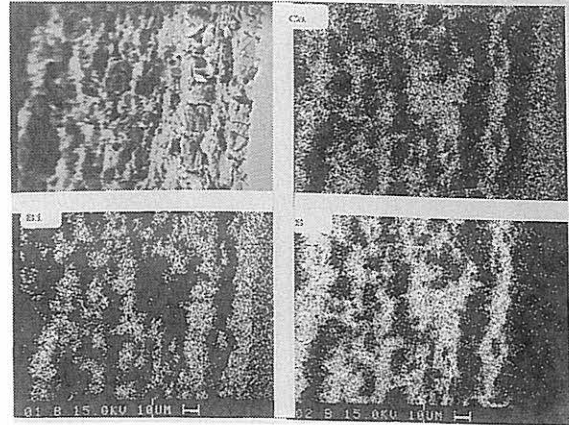


Abb. 39: Querschnitt einer Originalprobe aus der Liebfrauenkirche Oberwesel sowie Elementverteilungen von Silizium, Kalzium und Schwefel

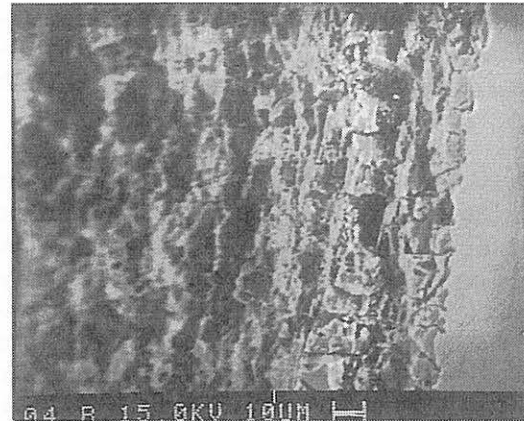


Abb. 40: wie Abb. 39, jedoch andere Probenstelle

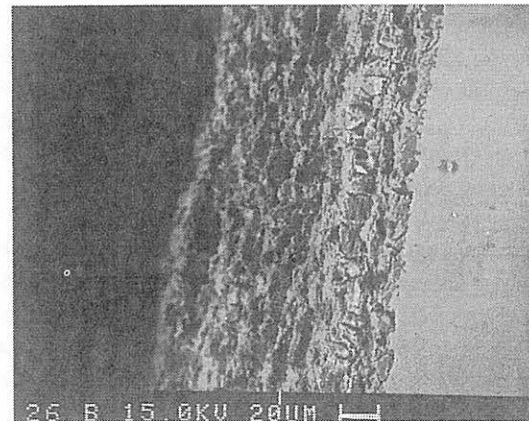


Abb. 41: wie Abb. 39, jedoch Reinigungsstufe 1

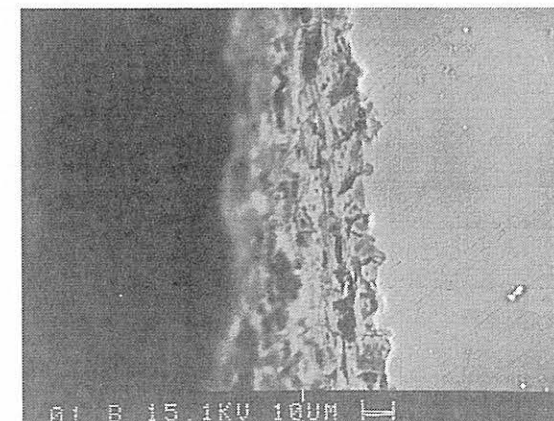


Abb. 42: wie Abb. 39, jedoch Reinigungsstufe 2

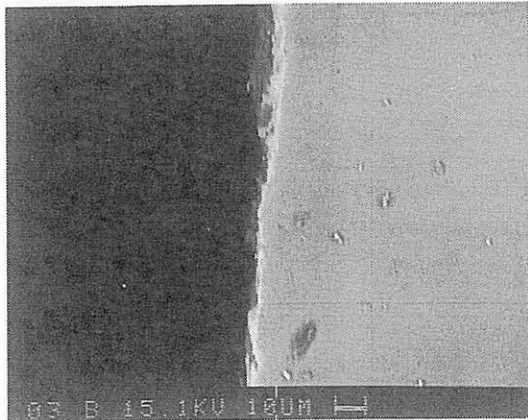


Abb. 43: wie Abb. 39, jedoch Reinigungsstufe 3

Die Reinigung mit Hilfe eines bestimmten Werkzeugs kann mit stark unterschiedlicher Intensität vorgenommen werden. Eine Originalglasprobe aus dem Bestand der Liebfrauenkirche Oberwesel (Feld nVII, 1330/50) wurde in unterschiedlichen Zonen mit abgestuft gesteigerter Intensität mit dem Skalpell gereinigt.

Die chemische Zusammensetzung des Glases entsprach dem kalkreichen Typ 2 (siehe Punkt 3.1.3.1) Ausbildung und Morphologie der Gelschichten und Korrosionsprodukte werden wesentlich durch die Glaszusammensetzung beeinflusst. Typisch für kalziumreiche Gläser sind Gelschichtschollen, die sehr stark von Rissen durchzogen sind. Das höhere Kalziumangebot im Glas kann zu einer forcierten Auskristallisation von Gips in den Gelrissen führen. Durch den Kristallisationsdruck werden Gelbereiche voneinander abgesprengt, so daß eine häufig nur sehr schmale und vermutlich nicht sehr feste Gelschicht entsteht. Die Glasoberfläche ist von einer alternierenden Abfolge von sich teilweise auch durchdringenden Bereichen aus Korrosionsprodukten und Gelschicht bedeckt. Die Elementverteilungen (Abb. 39) im Querschnitt der Probe zeigen ein für die Glasorte typisches Schadensbild.

Hauptbestandteil der Korrosionsprodukte ist Gips. Die Morphologie der Wettersteinkruste erlaubte einen schollenförmigen Abtrag der Korrosionsschichten. In den unterschiedlichen Intensitätsschritten der Reinigung ließ sich die Abnahme der Wettersteinkruste gut verfolgen. Auf der Au-

ßenseite (Abb. 40) findet man mehrere aufeinanderfolgende Schichten, in denen Gipsanreicherungen und Gelbereiche miteinander abwechseln. Unmittelbar auf dem unverwitterten Kernglas liegt die von Rissen durchzogene, aber noch kompakte Gelschicht. Nach der ersten Reinigungsstufe (Abb. 41) ist die Verringerung der äußeren Korrosionskruste schon sichtbar. Ihre Dicke beträgt jedoch noch immer nahezu 100 µm. Über eine weitere Zwischenstufe (Abb. 42) werden schließlich bei sehr starker Reinigung mit dem Skalpell die Korrosionsprodukte völlig entfernt (Abb. 43), wobei auch ein totaler Verlust der Gelschicht eintritt. Die Intensität dieser Reinigungsmaßnahme ist nicht vertretbar.

Unbedenklich dürfte dagegen eine Reinigung mit dem Skalpell zu beurteilen sein, die sich in ihrer Intensität und ihrem Ausmaß zwischen den Reinigungsstufen 1 und 2 bewegt. Die Anwendung des Skalpells und auch der übrigen Reinigungswerkzeuge wird sehr stark durch die individuelle Arbeitsweise des Ausführenden bestimmt, daher sind die Ergebnisse an den Reinigungsproben stets werkstatt- und objektbezogen.

Bereits das Beispiel Oberwesel läßt vermuten, daß die Glaszusammensetzung den Zustand der Gelschicht mitbestimmt. Zu einem weiteren Beispiel wurden Glasproben der unterschiedlichen Typen 1 und 2 (siehe Punkt 3.1.1) aus dem Kölner Dom untersucht. In der Glaswerkstatt der Dombauhütte wurden von den Restauratoren insgesamt sieben Proben entnommen und mit Hilfe von Schwamm, Borstpinsel und Skalpell mit abgestuften Intensitäten gereinigt. Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Proben zeigt Tabelle 7.

Die elektronenmikroskopischen Abbildungen der Probenquerschnitte zeigen, daß die drei Typ-1-Proben 1, 6 und 7 gut ausgebildete, breite Gelschichten aufweisen und auch die darüberliegenden Korrosionsproduktkrusten so fest sind, daß sie die Präparation der Anschliffe gut überstanden haben. Abb. 44 zeigt als Beispiel den Querschnitt von Probe 1 mit einer nahezu 100 µm breiten Gelzone. Eine Abstufung von Reinigungsschritten ließ sich an diesen drei Proben gut verfolgen. Bei mäßiger Belastung mit dem Skalpell konnte die Korrosionskruste bis zum Übergangsbereich zur Gelschicht schollenförmig abgenommen werden, ohne daß die

Probe	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO	Typ
1	48,5	24,6	20,2	1,4	3,1	1,0	0,7	-	-	1
2	46,3	11,3	29,5	2,8	3,5	3,8	1,1	0,9	0,8	2
3	45,4	12,1	27,6	3,0	3,9	5,1	1,0	0,6	0,8	2
4	45,4	11,3	29,5	3,3	4,4	4,4	0,9	0,8	-	2
5	53,5	9,8	25,5	2,7	3,8	3,7	0,8	1,1	0,6	2
6	60,3	17,1	14,2	1,5	2,9	2,5	1,3	-	-	1
7	48,9	25,4	19,1	1,5	3,1	0,9	0,6	-	-	1

Tabelle 7: Glaszusammensetzung von Proben aus dem Kölner Dom, Fenster nVI, Feld 2dL, (1304/11), die für Reinigungsvoruntersuchungen zur Verfügung standen

kompakte Gelschicht Schaden nahm (Abb. 45). Ein völlig anderes Bild bieten die vier Glasproben 2 bis 5 vom Typ 2. Mit bloßem Auge war zu erkennen, daß große Teile der Oberflächenschichten schon den Transport von der Werkstatt ins Laboratorium nicht unbeschadet überstanden hatten. Der ursprüngliche Ausgangszustand war nach der Präparation nur an wenigen Stellen erfaßbar (Abb. 46).

Entscheidend für die mechanische Stabilität der Gelschichten ist offensichtlich ihre Morphologie, die wiederum mit der Glaszusammensetzung korrespondiert. Schmale Gelschichten mit vielen Rissen und Gipseinlagerungen, wie man sie vor allem bei den kalkreichen Typ-2-Gläsern findet, sind äußerst sensibel. Nahezu jede Reinigungsmaßnahme führt praktisch zum Abtrag bis auf das Kernglas (Abbildungen 47, 48).

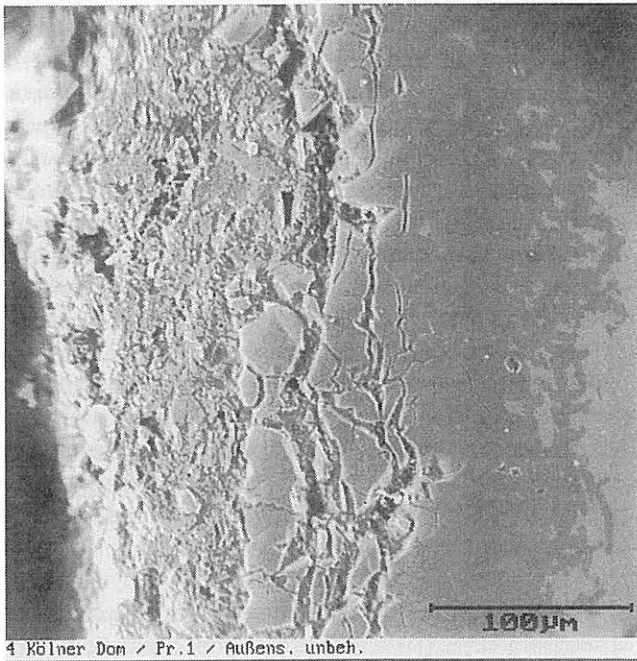


Abb. 44: Querschnitt durch Probe 1 (Tabelle 7), Ausgangszustand

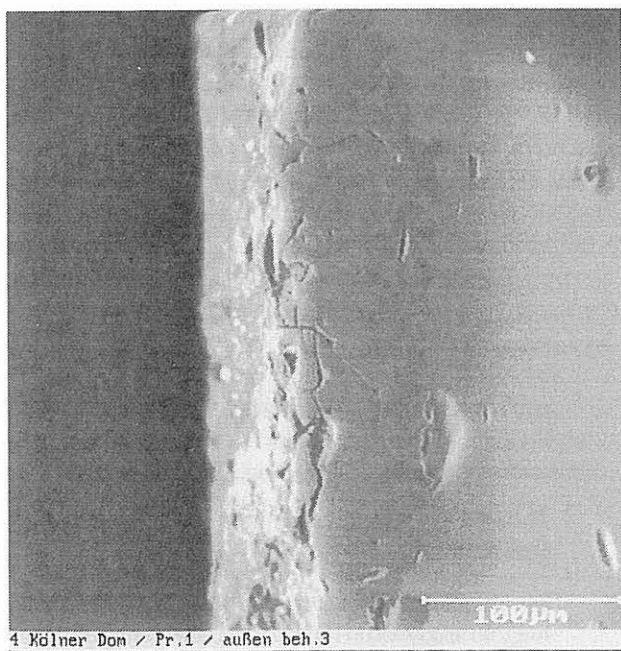


Abb. 45: wie Abb. 44, jedoch nach Skalpellreinigung

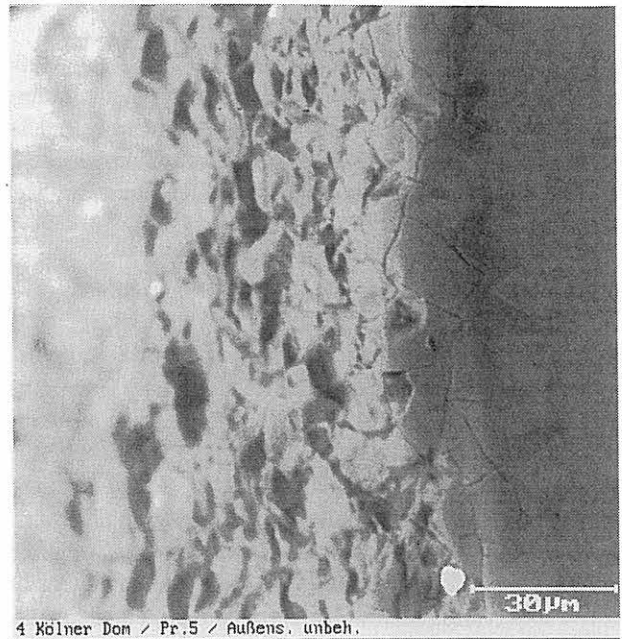


Abb. 46: Querschnitt durch Probe 5 (Tabelle 7), Ausgangszustand

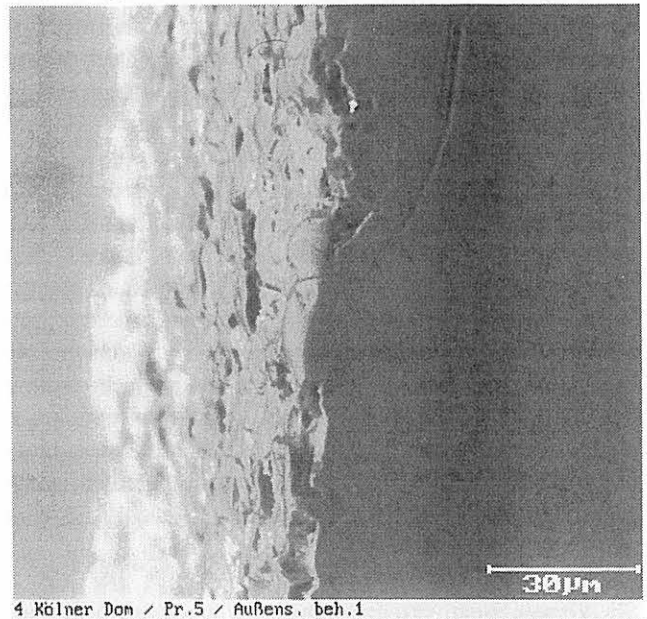


Abb. 47: wie Abb. 46, jedoch nach erster Reinigungsstufe

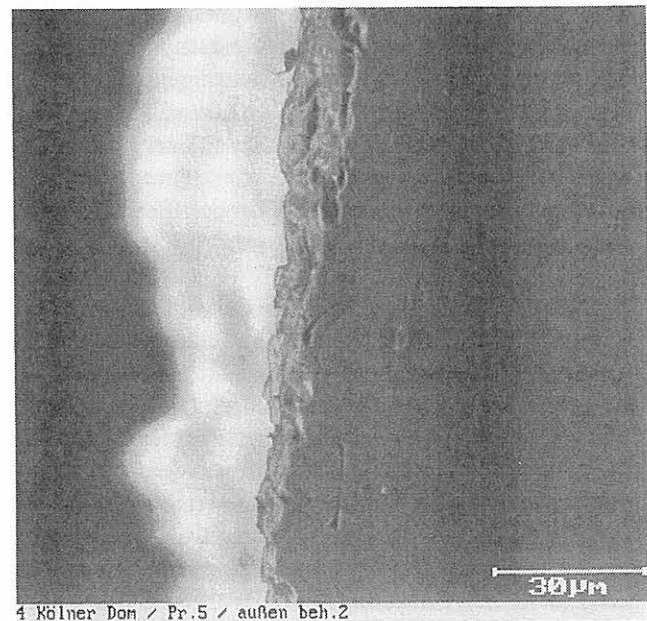


Abb. 48: wie Abb. 46, jedoch nach zweiter Reinigungsstufe

Im Fall der Glassorte, die von den Proben 2 bis 5 repräsentiert wird, mußte die Empfehlung ausgesprochen werden, auf jegliche Abnahme von Korrosionsprodukten zu verzichten und lediglich eine vorsichtige Reinigung von lose aufliegendem Staub mit einem sehr weichen Borstenpinsel vorzunehmen.

3.2.1.3.2 Einschätzung der Schädigungsrisiken

Wenn sich der Restaurator in Übereinstimmung mit dem Denkmalpfleger dazu entschlossen hat, Korrosionsprodukte von mittelalterlichen Glasmalereien zu entfernen, steht als nächster Schritt die Entwicklung eines zweckmäßigen, alle Risiken berücksichtigenden Konzeptes an. Selbstverständlich dürfen Malschichten in keiner Weise geschädigt werden. Das gilt auch für eventuell auf der Außenseite noch vorhandene Reste von Bemalungen, die manchmal nur sehr schwer unter Schmutz und Korrosionsprodukten zu identifizieren sind. Vor allem muß ein einheitliches optisches Bild ohne extreme Transparenzunterschiede angestrebt werden. Schließlich geht es darum, den künftigen Verwitterungsfortschritt so gering wie möglich zu halten. Dazu ist der Erhalt der Gelschicht unter den Korrosionsproduktschichten unerlässlich.

Die Untersuchung mit der Elektronenstrahlmikrosonde und dem Rasterelektronenmikroskop zur Beurteilung der Anwendbarkeit von Reinigungsvarianten zeigt, daß aus dem morphologischen Erscheinungsbild des Probenquerschnitts Rückschlüsse auf das Schädigungspotential durch die Entfernung der Korrosionskruste abgeleitet werden können. Die Empfehlungen sind stets darauf gerichtet, eine Schädigung des Glases zu verhindern. Deshalb sind alle Reinigungsmaßnahmen, die zum Verlust der Gelschicht führen, unbedingt zu vermeiden. Die Untersuchungsergebnisse lassen sich nicht verallgemeinern, sondern sind stets objekt- und werkstattspezifisch zu interpretieren.

Sie können einen verantwortungsvoll handelnden Restaurator nicht ersetzen, ihn aber sehr wohl bei der Entwicklung seines Restaurierungskonzeptes unterstützen. Eine allgemeine Klassifizierung der in der Werkstattpraxis üblichen Reinigungswerkzeuge nach ihrem Schädigungspotential ist nicht zweckmäßig. Die Vielfalt der Schadensbilder und Korrosionsphänomene erfordert vielmehr eine sorgfältige Auswahl. Die Risiken der Anwendung können nur am konkreten Objekt unter Berücksichtigung der spezifischen Arbeitsweise des Ausführenden beurteilt werden.

Die letztendliche Entscheidung zur Durchführung von Reinigungsmaßnahmen läßt sich aus den elektronenmikroskopischen Voruntersuchungen allein nicht ableiten, sondern muß stets aus der Abschätzung aller denkmalpflegerischen, ästhetischen und naturwissenschaftlichen Gesichtspunkte resultieren. Bei vorsichtiger Handhabung stellt die Reinigung tatsächlich eine Konservierungsmethode dar, die zusammen mit einer zweckmäßig konstruierten Außenschutzverglasung nach gegenwärtigem Erkenntnisstand durchaus geeignet ist, den Fortbestand der wertvollen Objekte zu gewährleisten.

3.2.1.4 Chemische Reinigungsvarianten

Daß die auf mittelalterlichen Glasoberflächen entstandenen Korrosionsprodukte sehr unterschiedlich beschaffen sein können, wurde bereits mehrfach erwähnt. Eine Reinigung auf traditionellem Wege kann – wie unter Punkt 3.2.1.3 beschrieben – nur dann vorgenommen werden, wenn relativ lockere Wettersteinschichten vorliegen. Bei sehr fester Beschaffenheit würde die mechanische Abnahme ein zu hohes Risiko darstellen, da die darunterliegende Gelschicht und selbst das Kernglas sehr leicht beschädigt werden könnten. Deshalb mußte für entsprechende Anwendungen eine schonendere Reinigungsmethode entwickelt werden.

Ziel der Untersuchungen war die Erarbeitung eines Reinigungskonzeptes für die besonders fest gebundenen Korrosionsschichten auf der Rückseite der mittelalterlichen Glasmalereien des Erfurter Domchores. Im Rahmen der am Verbundprojekt beteiligten Institutionen wurde eine zeitweilige Projektgruppe gebildet, die sich mit den theoretischen Möglichkeiten und experimentell-praktischen Untersuchungen zur Entfernung fester Wettersteinkrusten befaßte. An diesem Gemeinschaftsprojekt waren die Fachhochschule Köln, das Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg und die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin sowie Restauratoren der Glasmalereiwerkstätten des Kölner und Erfurter Doms beteiligt. Eine detaillierte Darstellung der Untersuchungsergebnisse erfolgt in den jeweiligen Abschlußberichten der verantwortlichen Forschungseinrichtungen sowie in einer gemeinsamen Publikation. Soweit für das Verständnis der Vorgehensweise und für die Einordnung der eigenen Untersuchungen notwendig, sollen deshalb hier die Ergebnisse der anderen Projektgruppen nur tendenziell erwähnt werden.

Ausgehend von den Untersuchungen im früheren Forschungsprojekt [23] wurde ein erweitertes Konzept zur chemischen Entfernung von Wettersteinkrusten erarbeitet. Neue Erkenntnisse zur Herstellung von Modellgläsern mit breiten Gelschichten und festen Korrosionskrusten durch eine beschleunigte Bewitterung im Klimaschrank waren Grundlage für Untersuchungen auf einer noch breiteren Basis auch durch die Erweiterung der Palette möglicher Reinigungssubstanzen (Anionenaustauscher). Die Erfahrungen der beteiligten Institutionen im Umgang mit mittelalterlichen Glasmalereien und die spezifischen, unabhängigen Untersuchungsmethoden zur Bewertung der Wirksamkeit und des Schädigungspotentials von neuen Reinigungsvarianten ermöglichten eine umfassende Beurteilung des Anwendungsrisikos dieser Verfahren.

Die Untersuchungen zur Entwicklung eines Restaurierungskonzeptes auf der Grundlage einer chemischen Reinigungsmethode wurden in zwei Phasen durchgeführt:

- I. Theoretische Grundlagen und Untersuchungen an Modellgläsern
 - a) Komplexon/Ionenaustauscherstudie: Zusammenstellung zu möglichen Komplexbildnern und geeigneten Ionenaustauschersystemen und deren optimalen Anwendungsbedingungen (FH-Köln)

3.2.1.4.2 Entwicklung einer praktikablen Methode

Bevor neue chemische Reinigungsvarianten auf mittelalterliche Originalproben angewendet werden können, sollte in jedem Fall eine Prüfung ihrer Auswirkungen an Modellglasproben erfolgen, deren Schädigung dann sorgfältig beobachtet werden muß. Entsprechend wurde bei der Entwicklung einer Methode verfahren, die beide geschilderte Prinzipien berücksichtigte, die Komplexlösungsmittel auf der Basis von EDTA bzw. Ammoniumkarbonat sowie die Anionenaustauscher. Die Schädigungswirkung wurde durch mikroskopische und elektronenmikroskopische (ESMA) Verfolgung der Änderung von Korrosions- und Gelschichten, durch Oberflächenrauheitsmessungen sowie im ISC Würzburg durch infrarotspektroskopische Bestimmung der Wasseraufnahme [47] sichtbar gemacht.

Aus einer Komplex- und Ionenaustauscherstudie der FH Köln [48] lagen grundlegende Erkenntnisse vor, die in einem Optimierungsprozeß zu konkreten Behandlungsschritten für die korrodierten Glasoberflächen umzusetzen waren:

a) Komplexon-Studie:

EDTA hat im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Komplexbildnern die günstigste Gleichgewichtskonstante. Der optimale p_H -Wert für den Einsatz von EDTA für eine Auflösung von Kalziumverbindungen läge bei 12. Mit Rücksicht auf das alkaliempfindliche Glas darf jedoch ein p_H -Wert von 8 nicht überschritten werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Behandlungsdauer ab, so daß mehrere kürzere Behandlungen effektiver sein dürften als eine einmalige langandauernde Einwirkung. Mit Hilfe von Andickmitteln können Reinigungskompressen hergestellt werden, deren Vorteil gegenüber den wäßrigen Reinigungslösungen in ihrer besseren Handhabbarkeit liegt.

b) Ionenaustauscher-Studie:

Ionenaustauscher sind Stoffe, die befähigt sind, Ionen, die an sie gebunden sind, gegen äquivalente Mengen anderer Ionen aus einer sie umgebenden Lösung auszutauschen. Die gebräuchlichsten Ionenaustauscher sind Polystyrolharze, die mit Divinylbenzol vernetzt sind, einen hochmolekularen, dreidimensionalen Aufbau aufweisen und meist von kugliger Form sind. Je nach Art der austauschbaren Ionen unterscheidet man Kationen-, Anionen- und Mischbettaustauscher. Der Austausch kann nur zwischen Ionen gleicher Ladung stattfinden, d. h. Kationenaustauscher tauschen nur Kationen, Anionenaustauscher nur Anionen aus. Neben den gelförmigen, porösen Kunstharzen auf Styrol- und Acrylharzbasis gibt es auch flüssige Ionenaustauscher.

zu a)

Folgende wäßrige Lösungen wurden eingesetzt:

- | | | |
|--------------------|---------|----------------------------|
| 1 EDTA, | 1 %ig,} | jeweils mit Ammonium- |
| 2 EDTA, | 3 %ig,} | bikarbonat |
| 3 $(NH_4)_2CO_3$, | 7 %ig, | auf $p_H = 8$ eingestellt. |
| 4 $(NH_4)_2CO_3$, | 10 %ig, | |

Zum Vergleich wurden ferner die Lösungen:

- 5 Bettembourg-Lösung A [43]
- 6 Bettembourg-Lösung B [43]
- 7 Wasser, deionisiert

verwendet.

Eine weitere Verbesserung der Wirksamkeit der Reinigungskompressen sollte mit folgenden Zusätzen erreicht werden:

- Carboxymethylcellulose (z. B. Tylose C 300), um eine Redeposition von Ca-Ionen zu verhindern
- Tensidzusätze (z. B. Agepon), um die Benetzbarkeit der Oberfläche zu verbessern
- Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer (z. B. Sokalan CP 5), als Dispergierungsmittel für $CaCO_3$

Die Herstellung von Kompressen verbessert die Handhabbarkeit der Lösungen. Den Kompressen wurde etwa 1 % Agepon zur Verbesserung der Benetzbarkeit der Oberfläche und 3 % Sokalan CP 5 als Dispergierungsmittel zugesetzt.

An Modellgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung wurden im ISC Würzburg Behandlungen vorgenommen, deren Ergebnisse im folgenden Punkt insoweit dargestellt werden, als die in der BAM durchgeführten Untersuchungen betroffen sind. An Originalglasproben aus dem Feld sVI 5a des Erfurter Doms wurden in begrenztem Umfang Probereinigungen mit Lösung 2 durchgeführt.

zu b)

Insgesamt wurden sechs verschiedene Ionenaustauschersysteme untersucht (Abb. 50), neben vier Anionen austauschern je ein Mischbett- und ein flüssiger Ionenaustauscher. Variiert wurden die austauschbaren Gruppen (Belegungsform), die Art der Befeuchtung, um eine Reaktion zwischen Bestandteilen der Gipskruste und dem Ionenaustauscher zu ermöglichen, sowie ihre Konzentration und Einwirkdauer. Zum Vergleich wurden neben den Ionenaustauschern auch Reinigungskompressen mit Ammoniumkarbonatlösungen und Zusätzen in die Untersuchungen einbezogen. In der Grafik sind bereits die Reinigungsvarianten, die sich später als gangbar erwiesen haben, mit Pfeilen gekennzeichnet. Aus mehr als 30 Varianten, die an Modellgläsern untersucht worden sind, konnten schließlich drei Rezepturen für die Versuche am Original ausgewählt werden. Die Untersuchungen an spezifischen Modellgläsern zur Beurteilung der Reinigungsvarianten wurden sowohl im ISC-Würzburg als auch in der BAM Berlin durchgeführt. Aus einer Reihe möglicher Anionenaustauscher, die handelsüblich zu beziehen waren, wurden folgende Produkte gewählt: Amberlyst A 21, Amberlyst A 26, Amberlite IRA-410 (Fa. Merck), Lewatit M 500 (Bayer). In der Lieferform sind die Anionenaustauscher aus Stabilitätsgründen häufig mit OH-Gruppen beladen. Um einen selektiven Austausch mit den SO_4^{2-} Ionen aus dem Gips zu erreichen und eine Schädigung der Glasoberfläche durch die Bildung stark basischer Verbindungen zu vermeiden, müssen die Anionenaustauscher vor ihrem Gebrauch aufbereitet werden. Dazu wurde das CO_3^{2-} Ion für die Belegung gewählt.

Die Aufbereitung erfolgte durch sorgfältiges Waschen der Ionenaustauscher (bis p_H -neutral) und Behandlung mit einer 10%igen Natriumkarbonatlösung. Nach dem Abfiltrieren sollte wiederum ein neutraler p_H -Wert erreicht werden.

Reinigungsvarianten

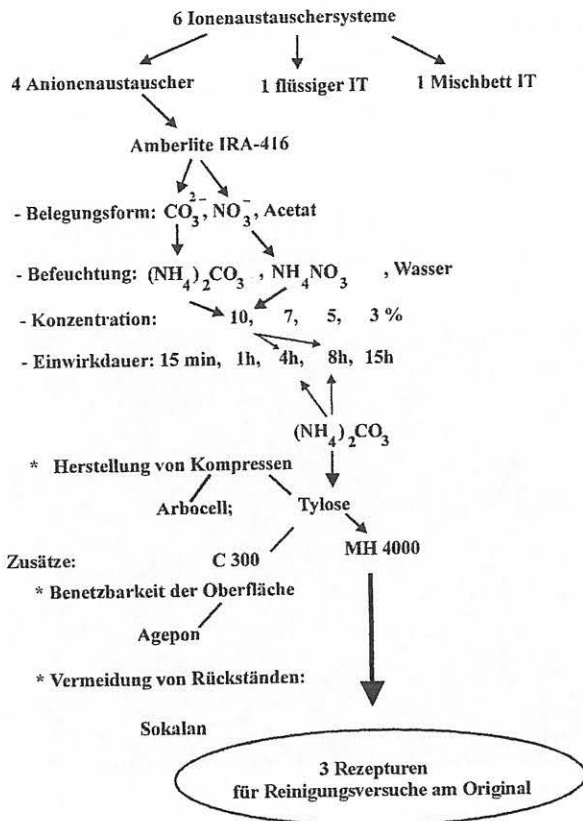


Abb. 50: Schematische Darstellung der variierten Behandlungsbedingungen beim Reinigen mit Ionenaustauschern

Orientierende Untersuchungen zur Wirksamkeit der unterschiedlichen Produkte erfolgten ferner an zylindrischen Gipsproben, die aus Modellgips durch Anrühren mit Wasser, anschließende Formgebung und Brennen bei ca. 600 °C hergestellt worden waren. Aus den geometrischen Abmessungen der Probekörper wurde ihre Oberfläche berechnet. Die Bestimmung der Gewichtsabnahme der Probekörper pro cm^2 Oberfläche nach definierter Behandlungsdauer in den Reinigungslösungen stellt ein Maß für deren Wirksamkeit dar. Zur Auswahl einer optimalen Ionenaustauschervariante wurden folgende Ansätze untersucht:

- | | |
|----------------------|-------------------|
| 1: Amberlyst A-21 | 3: Amberlyst A-26 |
| 2: Amberlite IRA 416 | 4: Lewatit M 500 |

Die Probekörper wurden vollständig in etwa 15 ml Lösung gelegt und mit ca. 5g der vorher aufbereiteten Anionenaustauscher bedeckt. Nach einer Einwirkdauer von 2, 4 und 8h wurden die Gipsproben aus den Lösungen genommen, in destilliertem Wasser abgespült und 60 Minuten bei 200 °C getrocknet. Die gravimetrische Bestimmung der Gewichtsabnahme erfolgte nach definierter Abkühlung der Probekörper. Die jeweils folgende Behandlung wurde in einer frischen Reinigungslösung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 51.

Auflösung von Gips (Gravimetrische Bestimmung)

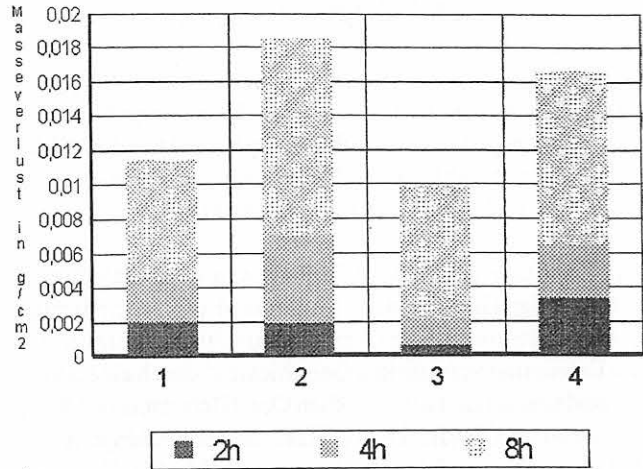


Abb. 51: Auflösung von Modellgips durch Ionenaustauscher

Der Gewichtsverlust steigt mit zunehmender Behandlungsdauer (Abb. 51), d.h. die Reaktion, die zur Auflösung von Gips führt, ist nach relativ kurzen Einwirkzeiten noch nicht beendet. Aus Abb. 51 ergibt sich folgende Reihenfolge für die Effektivität der Ionenaustauschersysteme:

Amberlite IRA 416 > Lewatit M 500 > Amberlyst A-21 > Amberlyst A-26.

Um die Reaktion der Ionenaustauscher zu beschleunigen, wurde ein Zusatz von 10%iger Ammoniumkarbonatlösung erprobt. Praktisch erfolgte der Zusatz in Form einer mit der Lösung getränkten Carboxymethylcellulose (CMC). Ferner wurden wie bereits bei den Komplexlösungsmitteln Agepon als Tensidzusatz und Sokalan als Dispergierungsmittel verwendet. Da die Zahl der Einzelversuche sehr groß war und eine Gesamtdarstellung der Entwicklungsarbeiten auf Grund der Arbeitsteilung zwischen den beteiligten drei Institutionen nicht in allen Einzelheiten erfolgen konnte, werden in den folgenden Punkten Untersuchungsbeispiele gegeben und anschließend die Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen für die praktische Anwendung summarisch aufgeführt.

3.2.1.4.3 Untersuchungsbeispiele und Ergebnisse (Modellgläser)

Die Schädigungspotentiale von bereits im früheren Projekt [23] eingesetzten Behandlungslösungen auf der Basis von EDTA und $(NH_4)_2CO_3$ wurden im Vergleich zu destilliertem Wasser sowie zu den Bettembourg-Lösungen A und B [43] durch Applikationen auf das Modellglas Nr. 5 (Tabelle 5) ermittelt. Die p_H -Werte der Lösungen wurden durch Zugabe von Ammoniumbikarbonat variiert. Die Modellglasproben hatten in etwa die Abmessungen 30 x 25 x 1 mm. Sie wurden künstlich „bewittert“, um eine Gelschicht zu erzeugen und so den natürlichen Zustand zumindest angenähert zu simulieren.

Die Vorschädigung des Modellglases Nr. 5 erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten:

- a) durch eine 4stündige Lagerung in 2,5 %iger Essigsäure bei Raumtemperatur wurde eine etwa 10 bis 20 μm breite Gelschicht erzeugt, deren Rissigkeit und Lockerheit die Präparation von Anschliffen kaum zuläßt,
- b) durch Bewitterung im Klimaschrank (nach Standardbedingungen – ISC Würzburg) wurde eine nur 1 bis 2 μm schmale Gelschicht erzeugt, die jedoch kompakt ist und fest auf dem Glas haftet.

Die Abbildungen 52 bis 57 zeigen den unterschiedlichen Zustand der Gelschichten. Mikroskopische Untersuchungen und Messungen der Oberflächenrauigkeit zeigten, daß die Erzeugung von „dicken Gelschichten“ durch eine Säurebehandlung schon zu erheblichen Oberflächenschäden führt. Die gesamte Oberfläche der Gläser dieser Probenserie war mit einem breiten Reißnetz überzogen (Abb. 52). Zwischen isolierten Gelschichtschollen waren Risse mit einer Tiefe bis zu 20 μm (Abb. 54). Die im Klimaschrank vorgeschädigten Proben zeigten dagegen ein sehr feines Reißnetzwerk (Abb. 53). Vereinzelt fand man korrosive Ablagerungen, die im Oberflächenprofil registriert werden. Breite Risse auf der Oberfläche waren selten (Abb. 55). Um die Modellgläser auch im Querschnitt mit der Mikrosonde zu beurteilen, bedurfte es einer sehr sorgfältigen Probenpräparation. Ein Verlust der lockeren und teilweise sehr schmalen Gelbereiche konnte nur durch die Festigung der Oberflächenschichten mit Epofix vor dem Anschleifen und Polieren der Probenkante erreicht werden. Je eine vorgeschädigte Probe mit „dicker“ bzw. „dünner“ Gelschicht wurde mit den unter 3.2.1.4.1 aufgeführten Lösungen behandelt. Die Einwirkdauer betrug 5 Stunden.

Trotz der präparativen Schwierigkeiten konnten mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Bilder die Gelschichtbreiten näherungsweise bestimmt werden. Die parallel dazu erfolgte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung dieser Schichten ergab generell SiO_2 -Gehalte von etwa 90 Masse-% und die bekannt geringen Alkaliwerte, so daß gesichert ist, daß die erfaßten Bereiche tatsächlich die übliche Gelschichtzusammensetzung aufweisen. In Tabelle 8 ist eine Zusammenstellung der Gelschichtbreiten nach der Behandlung erfolgt.

Aus den Veränderungen der Gelschichtbreiten läßt sich auf den Fortgang der Auslaugungsprozesse während der Behandlung mit den Lösungen schließen. Sie treten vor allem bei den Proben mit „dicker“ Gelschicht auf, da diese sehr rissige Schicht offensichtlich keine Barriere für den chemischen Angriff darstellt. Durch das sehr offene Reißnetz dringt die Lösung zum Kernglas durch und bildet eine neue Gelschichtzone. Bei der Behandlung mit Bettembourg A lassen sich erhöhte Natriumgehalte in dieser Schicht nachweisen, die aus der Reinigungslösung stammen können. Die „dünne“, wenig rissige Gelschicht bietet dagegen offensichtlich einen Schutz gegen den Angriff der Lösungen. In den Fällen der Behandlung mit reinem Wasser und Ammoniumkarbonatlösung läßt sich kein Korrosionsfortschritt feststellen. Die Bettembourg-Lösungen bewirken allerdings auch hier eine leichte Zunahme. Ähnlich wird die Wirkung der

Behandlungslösung	Gelschichtbreite (μm)	
	Ausgangsbreite 10-20 μm ("dicke" Gelschicht)	Ausgangsbreite 1-2 μm ("dünne" Gelschicht)
EDTA	30-40	- *
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	30-40	1-2
Wasser	25-30	< 2
Bettembourg A	ca. 25	ca. 10
Bettembourg B	25-30	2-5

* Bei der Präparation konnte die Gelschicht nicht erhalten werden, so daß keine Messung möglich war.

Tabelle 8: Gelschichtbreiten der Gläser Nr. 5 (Tabelle 5) mit „dicker“ bzw. „dünner“ Vorschädigung nach der Behandlung mit wäßrigen Lösungen

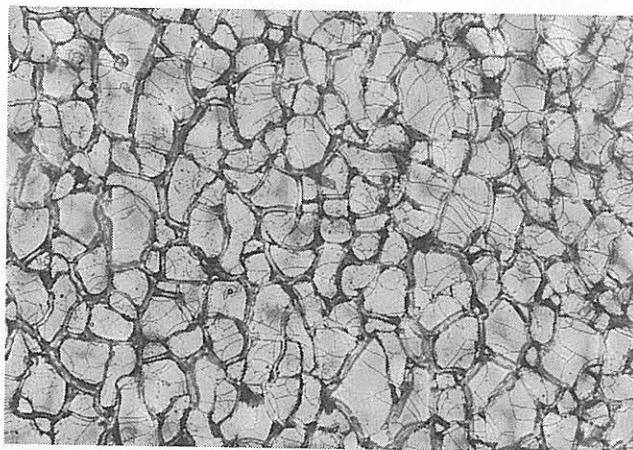


Abb. 52: Oberflächenzustand des vorgeschädigten Modellglases Nr. 5 (Tabelle 5) („dicke“ Gelschicht), 100fache Vergrößerung

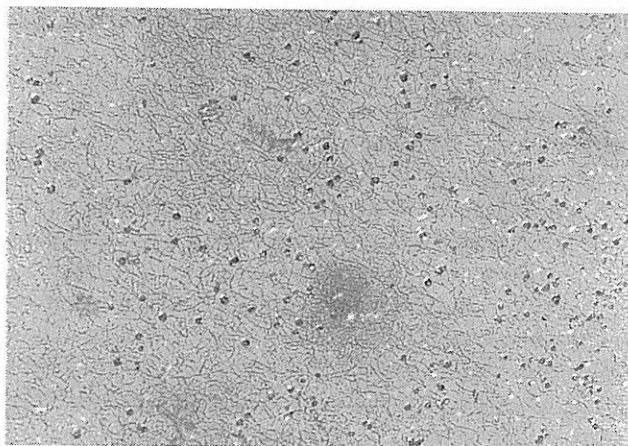


Abb. 53: Oberflächenzustand des vorgeschädigten Modellglases Nr. 5 (Tabelle 5) („dünne“ Gelschicht), 100fache Vergrößerung

EDTA-Lösungen sein, die an den Modellgläsern infolge der Präparationsprobleme nicht erfaßt wurde.

In Ergänzung zu diesen Untersuchungen wurden im ISC Würzburg an den gleichen Proben infrarotspektroskopische Messungen der Wasseraufnahme durch die Glasoberfläche durchgeführt. Zusammenfassend lassen sich aus beiden Versuchserien für die Wirkung der Behandlungslösungen auf das Modellglas Nr. 5 und damit auch für die Anwendung auf Originalgläser folgende Schlüsse ziehen:

Abb. 54: wie Abb. 52, Oberflächenprofil

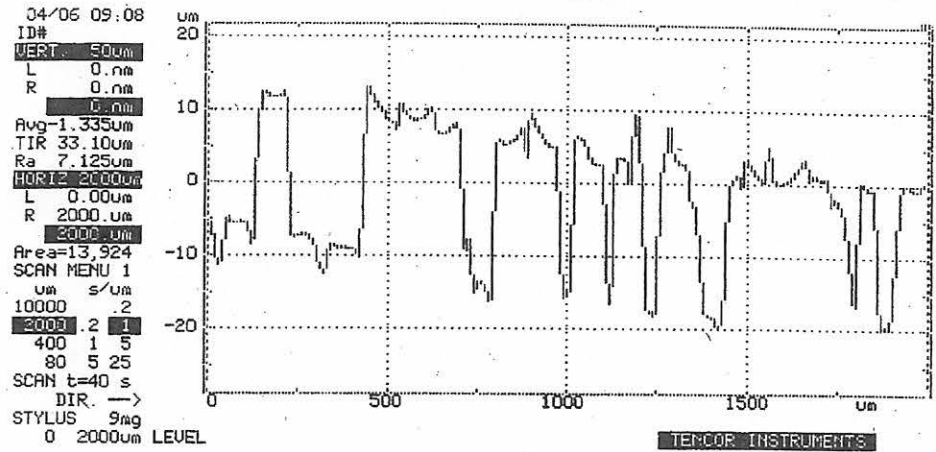


Abb. 55: wie Abb. 53, Oberflächenprofil

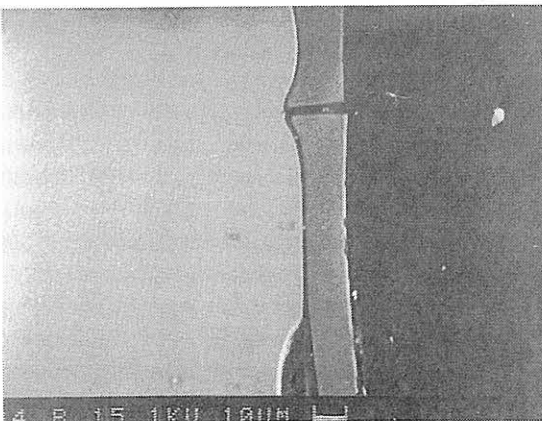
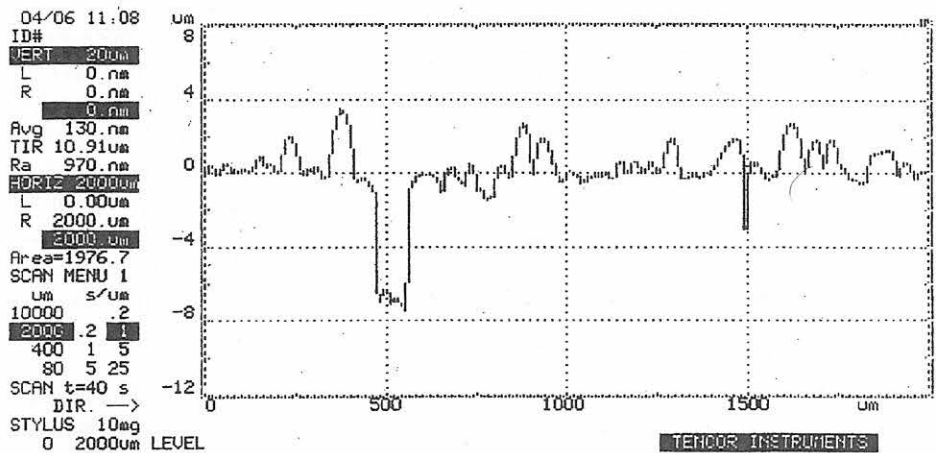


Abb. 56: wie Abb. 52, ESMA-Aufnahme des Querschnitts durch die Oberfläche, 500fache Vergrößerung

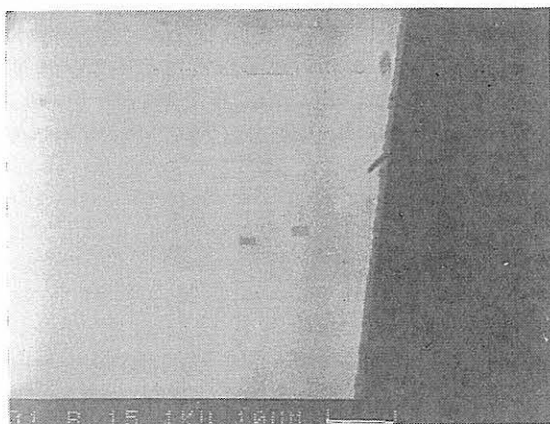


Abb. 57: wie Abb. 53, ESMA-Aufnahme des Querschnitts durch die Oberfläche, 1000fache Vergrößerung

- das Schädigungspotential der Reinigungsvarianten nimmt in der Reihenfolge Bettembourg A > B > EDTA > Ammoniumkarbonat > Wasser ab,
- die Konzentration (1 bzw. 3 % EDTA; 7 bzw. 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) ist von geringerer Bedeutung als der pH -Wert der Lösung,
- der pH -Wert der Reinigungslösungen sollte zwischen 5,5 und 8 liegen,
- eine einigermaßen geschlossene Gelschicht hat für das darunterliegende Glas eine Schutzwirkung; je rissiger die Gelschicht wird, desto vorsichtiger muß die Behandlung erfolgen,
- nach vorheriger Untersuchung (Gelschichtmessung) ist die probeweise Behandlung von Originalen mit mehrstündiger Einwirkung einer EDTA- bzw. Ammoniumkarbonatlösung vertretbar.

In einem weiteren Beispiel soll die Modellglas-Versuchsreihe vorgestellt werden, die einen Vergleich der Wirkungen von EDTA- bzw. Ammoniumkarbonatlösungen mit der von Ionenaustauschern zum Ziel hatte. Hierzu wurde neben dem bereits genannten Modellglas Nr. 5 ein weiteres Modellglas (Nr. 8, Tabelle 5) eingesetzt, und zwar sowohl mit polierter Oberfläche – zur unmittelbaren Prüfung des chemischen Angriffs der unterschiedlichen Behandlungen – als auch nach Bewitterung im Klimaschrank. Letztere wurde nach einem alternierenden Temperaturprogramm (40 °C und 10 °C im 12stündigen Wechsel über vier Wochen, bei 85% relativer Luftfeuchte und jeweils 5 ppm NO_2 und SO_2 -Gehalt) mit Tieftemperaturphasen von -10 °C nach jeweils

einer Woche für jeweils 65 Stunden ohne sonstige Belastungen vorgenommen und führte zu Gelschichten von 20 bis 40 µm Breite und darüberliegenden Korrosionsproduktschichten von 40 bis 60 µm Breite.

Neben den Unterschieden zwischen den drei grundlegenden Behandlungsvarianten (Tabelle 9) sollte auch der Einfluß unterschiedlicher Einwirkdauer näher untersucht werden. Alle Varianten wurden in Form von Kompressen (CMC) angewendet; die Lösungen erhielten einen Zusatz von Arbocel. Die Probennummern sind Laborbezeichnungen zur Identifikation der Modellgläser, wobei E1 bis E29 dem Modellglas Nr. 5 entsprechen und EP (poliert) bzw. EK (korrodiert) identischer Zusammensetzung sind und dem Modellglas Nr. 8 entsprechen.

Alle Gläser wurden in der BAM einseitig mit den Reinigungskompressen behandelt und anschließend mit Wasser abgespült. Die Bewertung der Reinigungsvarianten erfolgte durch:

- visuelle Begutachtung und Lichtmikroskopie der behandelten Oberflächen bis zu 500facher Vergrößerung
- Oberflächenprofilometrie
- elementanalytische Zusammensetzungsbestimmung mit der Elektronenstrahlmikrosonde am Probenquerschnitt.

Mit Hilfe der sich gegenseitig ergänzenden Methoden sind Aussagen zu folgenden Parametern grundsätzlich möglich:

- Rißbildungsbeginn auf der frisch polierten Oberfläche
- Rauigkeit der korrodierten Oberfläche, An- bzw. Abwesenheit von Korrosionsprodukten
- Dicke, Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung der Gelschicht.

Im ISC Würzburg wurden die Gläser E3, E19, E1, E17, E11, E29, E8, E21, E15, E27, E13 und E24 als Parallelproben mit der IR-Spektroskopie in Reflexion und Transmission zur Bestimmung der Wasseraufnahme untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen ließen eine Differenzierung der Wirkungen sehr gut erkennen. Mikroskopisch war die Wirkung der Reinigungsvarianten auf das Glas an den feuerpolierten Proben gut zu beurteilen. Bei den Rezepturen 2 und 3 bleibt der Oberflächenzustand nach 8 h Behandlungsdauer unverändert erhalten. Bei der Variante mit einer optimierten EDTA-Lösung (R.1) entstehen bereits nach einer Wirkdauer von 4 x 1 h Risse auf der Oberfläche (Abb. 58).

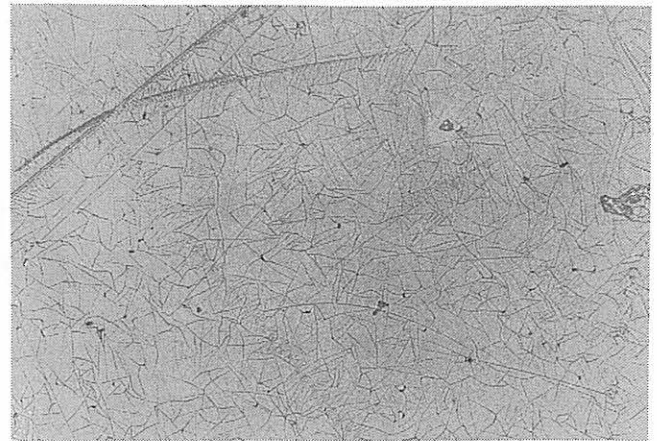


Abb 58: Schädigung einer feuerpolierten Oberfläche durch EDTA (EP3), 100fache Vergrößerung

Die Oberflächenrauigkeitsprofile der bewitterten Proben werden durch die Dicke der Korrosionsprodukte bestimmt. Die Behandlung mit den Reinigungsvarianten hat dann eine partielle Entfernung bzw. Verringerung der Schichtdicke zur Folge (Abb. 59). Die stärkste Reinigungswirkung, aber auch ein erhebliches Schädigungspotential hat EDTA. Die Unterschiede im Schädigungspotential und in der Reinigungswirkung von Variante R1 und R2 sind nicht signifikant. Mehrere kurze Behandlungszeiten (4 x 1 h) sind in ihrer Wirkung günstiger als eine längere Einwirkdauer.

Die Gelschichten auf den Würzburger Modellgläsern (Nr. 5) sind sehr dünn (~1 µm) und relativ locker, so daß es häufig zu Präparationsverlusten kommt. Entlang winziger Risse an der Probenkante findet man Geleintrichter (Abb. 60). Ob es sich dabei um Folgen der Reinigungsvarianten handelt, kann nicht beurteilt werden. Auf der Probe Ek1 (gleiche Behandlungsvariante) befinden sich nur noch schmale Reste einer kompakten Gelschichtzone auf der Außenseite (Abb. 61), die schon durch die Bewitterung im Klimaschrank entstanden ist und einen Schutz für das darunterliegende Glas darstellt. Einschränkungen in der Aussagefähigkeit sind vor allem durch die äußerst schwierige Präparation der Anschliffproben für die Mikrosonde begründet. Die an Modellgläsern erzeugten Korrosions- und Gelschichten neigen stark zum Abplatzen. Durch geeignete Einbettungsverfahren wurde mit partiellem Erfolg versucht, dem Effekt entgegenzuwirken. Die Einschätzung der Wirksamkeit eines Reinigungsmittels auf der Basis von Modellglasuntersuchungen ist schwierig. Die Korrosionsprodukte lassen sich mit allen drei Reinigungsvarianten relativ leicht entfernen. Die in der Regel auf den Originalen sehr viel fester haftenden Wettersteinschichten können durch simulierte Bewitterungsbehandlungen nicht in gleicher Qua-

	Probenbezeichnung	
Reinigungsvariante (Rezeptur)	Behandlungsdauer:	
R1. EDTA mit CMC und Arbocel	4 x 1 h	8h
R2. (NH ₄) ₂ CO ₃ mit CMC + Arbocel	E4, E18, EP3, EK3 E3, E19	E2, E6, EP4, EK4 E1, E17
R3. Ionenaustauscher + (NH ₄) ₂ CO ₃ mit CMC	E9, E28, EP1, EK1 E11, E29	E5, E20, EP2, EK2 E8, E21
	E14, E26, EP5, EK5 E15, E27	E12, E25, EP6, EK6 E13, E24

Tabelle 9: Probenbezeichnungen und Behandlungsvarianten des Modellglasversuchs zur Ermittlung der Reinigungswirkung und des Schädigungspotentials

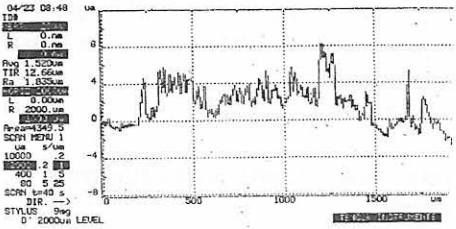
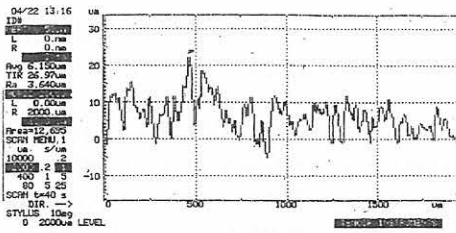


Abb 59: Oberflächenprofile (Probe E25), oben: Ausgangszustand mit Korrosionsschicht, unten: nach 8 h R3

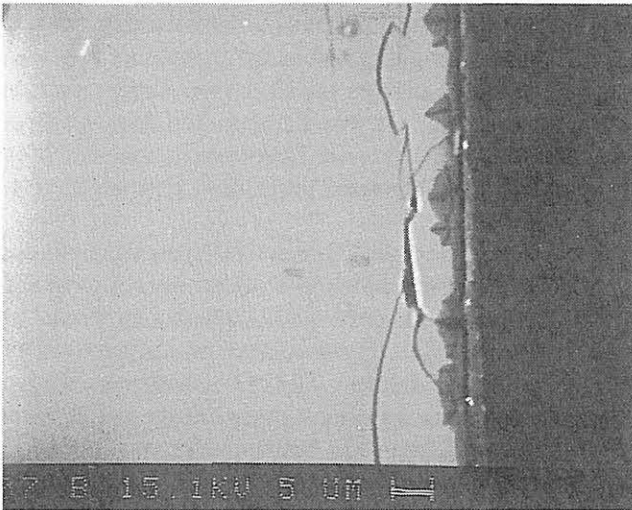


Abb 60: Glas E9 mit Geleinläufern

lität erzeugt werden. Tendenzielle Unterschiede zwischen den drei Behandlungsvarianten waren jedoch auszumachen. Die Wirksamkeit nahm in der Reihenfolge R2, R3, R1 zu. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Schädigungswirkung zeigen, daß auf der frisch polierten Glasoberfläche bei den relativ kurzen Zeiten von maximal 8 h für die Reinigungsvarianten R2 (Ammoniumkarbonat) und R3 (Anionenaustauscher) nur ein geringfügiger Angriff erkennbar ist, den auch mit reinem Wasser getränkte Kompressen verursachen. Eine deutliche Ribbildung bewirkt die Behandlungsvariante R1.

Von den zahlreichen Versuchen zur Optimierung der Reinigungsvariante mit Anionenaustauschern soll ein Beispiel beschrieben werden, das zumindest ansatzweise Rückschlüsse auf den Einfluß von Verfahrensparametern zuließ. Leider sind geringere Wirkungsunterschiede kaum signifikant nachzuweisen. Für die Untersuchung wurde das Modellglas Nr. 9 verwendet (Tabelle 5), dessen Zusammensetzung an einem Originalglas des Erfurter Doms (Feld sV 4d) orientiert ist. Proben der Abmessungen 30 x 25 x 3 mm wurden 10 Wochen im Klimaschrank dem bereits im Vorbeispiel genannten Bewitterungsregime unterworfen, wobei zusätzlich eine wöchentliche Zwischentrocknung bei 200 °C über jeweils 2 Stunden erfolgte. Nach der Bewitterungsprozedur hatten sich etwa 50 µm breite Korrosionsproduktschichten

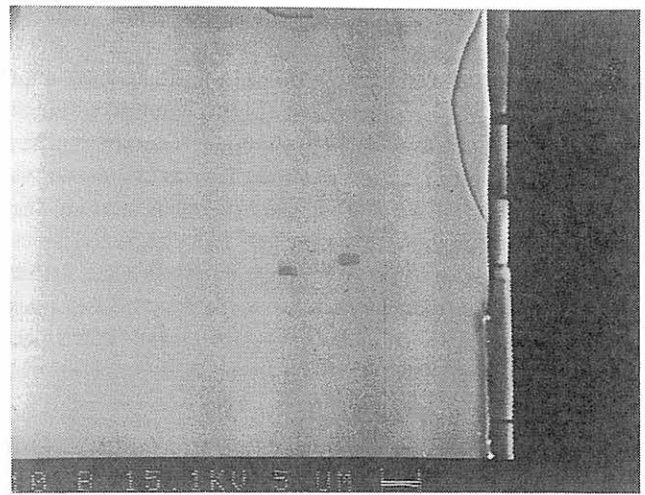


Abb 61: Glas EK1 mit kompakter Gelschicht

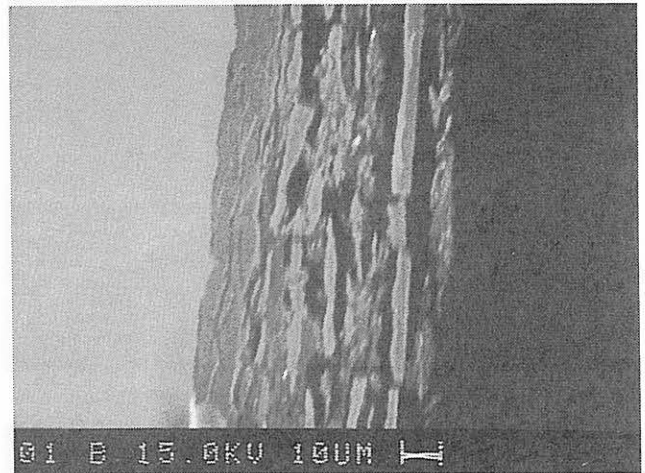


Abb 62: Oberflächenzustand und Gelschicht des bewitterten Modellglases Nr. 9 (Tabelle 5) vor der Reinigungsbehandlung

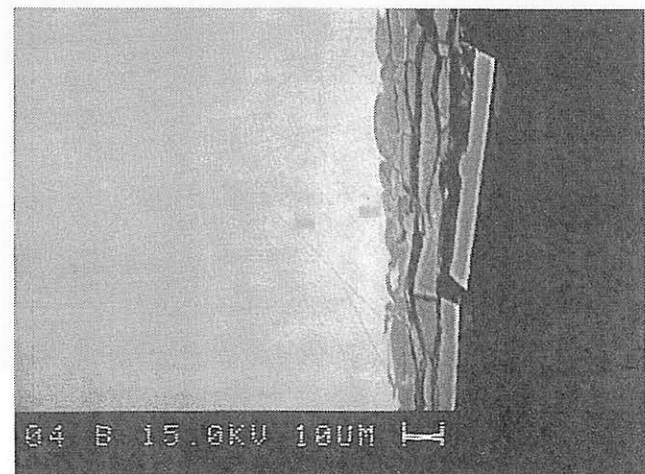


Abb 63: wie Abb. 62, jedoch nach Reinigungsvariante a)

ergeben, die so fester Natur waren, daß eine mechanische Entfernung nur durch Verwendung eines Skalpell möglich war. Darunter befand sich eine bis zu 40 µm breite Gelschicht.

Die Reinigungsversuche wurden mit dem Anionenaustauscher Amberlite IRA-416 vorgenommen. Um die Wirkung von Zusätzen festzustellen, erfolgte die Behandlung in drei Varianten:

- a) ohne weitere Zusätze
- b) mit Zusatz von 1% Agepon
- c) mit Zusatz von 3 % Sokalan

Zur Reaktionsbeschleunigung wurde in allen Fällen eine 10%ige $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung mit Carboxymethylzellulose (CMC) zugesetzt. Die Einwirkdauer der Kompressen betrug 4 mal 1 Stunde. Im Ergebnis der Behandlungen waren deutliche Unterschiede in der Wirksamkeit festzustellen. Die stärkste Reinigungswirkung war im Fall b) zu verzeichnen (Abb. 64). Variante a) kommt diesem Ergebnis nahe, beläßt jedoch noch eine dünne Korrosionsproduktschicht auf der Probe (Abb. 63), während die Reinigung nach c) kaum eine Veränderung gegenüber dem ungereinigten Zustand bewirkt (Abb. 65).

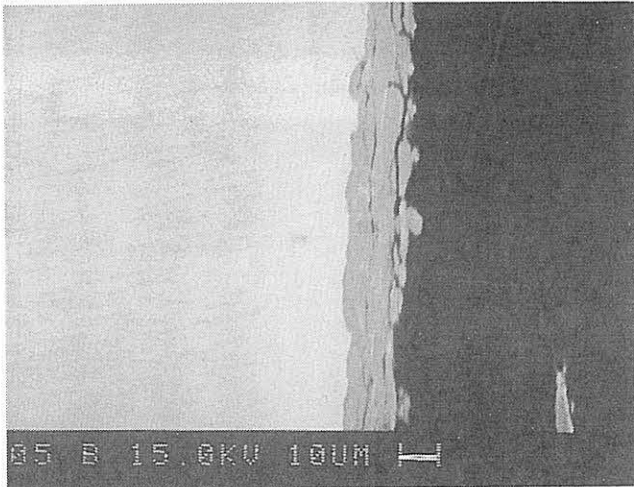


Abb 64: wie Abb. 62, jedoch nach Reinigungsvariante b)

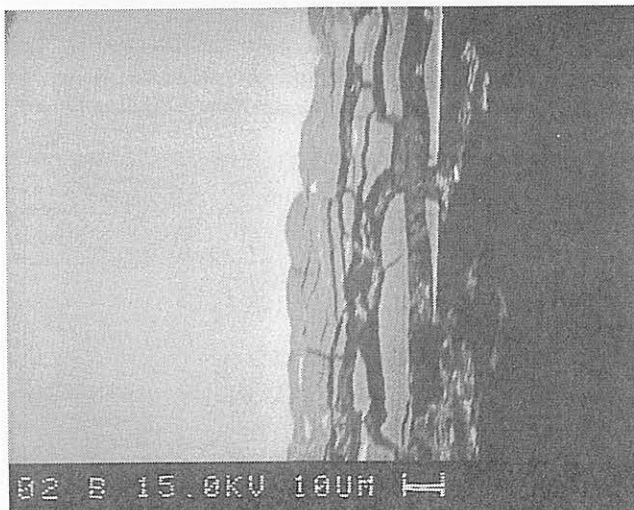


Abb 65: wie Abb. 62, jedoch nach Reinigungsvariante c)

Die Untersuchungen mit der Mikrosonde zeigen folgende Ergebnisse:

Die unbehandelte Probe (Abb. 62) zeigt eine schollenförmig aufgebaute Korrosionsproduktschicht, die aus Gelbereichen und Gipsablagerungen besteht und eine Dicke von ca. 80 - 100 μm aufweist. Unmittelbar auf dem Glas befindet sich eine geschlossene, jedoch von Längsrissen durchzogene Gelschicht. Bei Variante a) bleibt eine 20 - 40 μm breite Gelschicht erhalten, in deren Rissen vereinzelt noch Gipsablagerungen zu finden sind (Abb. 63). Mit Variante b) wurde der Gips weitgehend entfernt. Die verbliebene Gelschicht ist ca. noch 20 μm stark (Abb. 64). Die Anwendung von Sokalan in Variante c) führte nur zum Abbau einer schmalen äußeren Zone der Korrosionsproduktschicht. Die

Gelschichtbereiche mit deutlich nachweisbaren Gipseinlagerungen haben eine Breite von 40 - 60 μm (Abb. 65).

Der Anionenaustauscher Amberlite mit Ammoniumcarbonat und CMC löst die Korrosionskruste des bewitterten Modellglases recht gut auf. Die Verbesserung der Benetzung durch Agepon-Zusatz beschleunigt den Vorgang. Der Zusatz von Sokalan wirkt sich dagegen negativ aus. Parallel dazu im ISC Würzburg durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß durch die Zusätze keine Schädigungen des Glases zu befürchten sind.

3.2.1.4.4 Untersuchungsbeispiele und Ergebnisse (Originale)

Die Untersuchungen an Modellgläsern sind immer dann vorteilhaft, wenn viele mögliche Varianten zur Disposition stehen und miteinander verglichen werden sollen. Modellgläser können mit gleichbleibender Qualität erzeugt werden und ermöglichen so ausgedehnte Probenserien. Ihr Herstellungsprozeß und die Oberflächenbehandlungen sind so steuerbar, daß sie auch in der Zusammensetzung und Morphologie mit den Originalen prinzipiell vergleichbar sind.

Die Anwendung von spezifischen Untersuchungsmethoden ermöglicht vergleichbare Ergebnisse zur Auswahl von Reinigungsvarianten, die dann mit kalkulierbarem Risiko auf Originale angewendet werden können. Mittel und Substanzen, die das mittelalterliche Glas mit Sicherheit schädigen, können somit von vornherein ausgeschlossen werden. Eine direkte Übertragbarkeit der Behandlungsparameter ist jedoch nicht gegeben. Die Komplexität der Verwitterungsprozesse läßt an Originalen andere Oberflächenzustände entstehen als an Modellgläsern unter Klimaschrankbewitterung. Die Bewertung des Schädigungspotentials und der Wirksamkeit von Reinigungsvarianten muß unter den konkreten Anwendungsbedingungen erfolgen.

Reinigungsversuche zur Festlegung der notwendigen und unter naturwissenschaftlichen Gesichtspunkten maximal zulässigen Behandlungsdauer sind mit den an Modellgläsern optimierten Reinigungsvarianten an fünf repräsentativen Glasstücken aus dem Feld sVI 5a des Erfurter Doms durchgeführt worden (Proben P1 bis P5, Tabelle 10).

Die Korrosionsproduktschichten auf den Originalproben hatten unterschiedliche Dicken bis zu mehreren hundert μm . Darunter befanden sich Gelschichten von 20 ... 40 μm Breite. Analysergebnisse der Glas- und Gelschichtzusammensetzungen sowie einzelner Bestandteile der Wettersteinkruste sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengestellt.

Die Messungen an den Korrosionsproduktschichten erfolgten wie stets mit der ESMA punktförmig. Aufgrund der Inhomogenität sind die Zusammensetzungen zufällig. Sie entsprechen keineswegs dem Durchschnitt der Wettersteinzusammensetzung, andererseits deuten sie jedoch auf eine Vielfalt kristalliner Komponenten hin. Die Anwesenheit von Kalzit und Feldspat neben Gips kann für die Behandlung mit Anionenaustauschern naturgemäß von Bedeutung sein.

	P 1		P 2		P 3		P 4		P 5	
	Glas	Gel	Glas	Gel	Glas	Gel	Glas	Gel	Glas	Gel
Na ₂ O	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	4,1	-	3,0	1,7	3,0	2,1	2,7	1,2	3,2	0,2
Al ₂ O ₃	3,1	4,6	0,6	0,8	1,0	2,1	1,4	2,3	1,2	1,6
SiO ₂	50,5	76,9	50,4	82,3	49,5	84,3	49,4	85,5	49,6	80,7
P ₂ O ₅	5,5	3,3	0,8	0,8	0,6	2,1	1,3	1,2	1,2	1,9
SO ₃	-	9,6	0,9	6,0	0,3	1,9	0,6	2,3	0,7	9,4
Cl	0,1	-	-	1,1	-	1,1	-	0,2	-	0,2
K ₂ O	7,6	1,3	25,3	1,0	22,3	0,8	24,2	0,2	22,3	0,5
CaO	25,3	3,1	18,2	4,5	22,4	4,2	18,5	2,0	22,9	3,3
MnO	1,5	0,3	0,8	1,4	0,7	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7
Fe ₂ O ₃	0,4	0,9	-	-	0,2	0,6	2,0	3,7	0,2	0,7
BaO	-	-	-	0,3	-	-	-	0,4	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	1,6
CuO	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzungen der Glasproben P1 - P5 (Erfurter Dom, s IV, 1403/05) sowie ihrer Gelschichten (Masse-%)

Versuche zur partiellen Entfernung der Wettersteinkrusten erfolgten mit einer optimierten Ionenaustauschervariante (Amberlite IRA-416, belegt mit Karbonat, angefeuchtet mit 10%iger Ammoniumkarbonatlösung und angedickt mit Tylose C300, 6 g/l). Die Kompressen wurden nach jeweils 2 Stunden Einwirkdauer gewechselt, die Gesamtbehandlungsdauer betrug maximal 16 Stunden.

Ferner wurde zum Vergleich der Reinigungswirkung an Probe P5 zusätzlich eine Behandlung mit 3%iger EDTA-Lösung ($p_H = 8$ durch Pufferung mit Ammoniumbikarbonat) vorgenommen. Die Einwirkzeit betrug 12 Stunden; nach jeweils 4 Stunden wurden zwei Kompressenwechsel vorgenommen. Die Reinigungswirkung durch die Ionenaustauscher-Behandlung 33 h waren die Korrosionskrusten auf einem Reinigungssegment der Probe P5 soweit entfernt, daß die Transparenz des Glasstückes wieder hergestellt war (Abb. 66 und 67). Die Korrosionskruste wurde dabei nicht vollständig entfernt. Unter der Wettersteinschicht sind Lochfraßkrater mit unverwitterten Glasrelikten freigelegt.

Der Zustand der Gelschichten (Probe 5) ist vor und nach der chemischen Reinigung an markierten Probenbereichen mit der Mikrosonde dokumentiert (Abb. 68, 69).

Die Markierungen auf den Anschliffflächen ermöglichen die Beurteilung des Zustandes der Gelschicht an exakt derselben Probenstelle. Durch die partielle Entfernung der Oberflächenkorrosionsschicht kommt es nicht zu Veränderungen in den Gelschichtbereichen. Die vorhandenen Gelschichtstrukturen sind identisch. Eine Schädigung des Gla-

ses durch die Einwirkung der Reinigungskompressen ist unter diesen Behandlungsbedingungen nicht zu befürchten.

Auf den Proben P2 und P3 führte weder eine Verlängerung der Behandlungsdauer bis zu 110 Stunden noch die Variation der Zusätze (Agepon, Sokalan) zu einer deutlichen Verringerung der Wettersteinkruste. Der Grund für den Widerstand gegen eine Auflösung könnte in der mineralischen Zusammensetzung zu suchen sein. Ein hoher Anteil von

Messstelle	1	2	3	4	5
MgO	0,2	-	0,4	18,5	-
Al ₂ O ₃	1,2	-	14,2	-	-
SiO ₂	52,3	0,8	49,3	2,9	-
P ₂ O ₅	3,1	-	-	-	-
SO ₃	25,5	68,0	8,7	1,5	22,5
Cl	2,1	-	-	-	-
K ₂ O	0,7	0,7	11,5	0,5	2,7
CaO	7,7	30,5	13,0	29,2	22,3
CuO	2,4	-	1,0	-	26,0
Bestandteile u.a.	Gel + Gips	Gips	Feldspat	Kalzit	

Tabelle 11: Chemische Zusammensetzungen von Korrosionsprodukten, gemessen an verschiedenen Orten auf den Proben P2 - P5

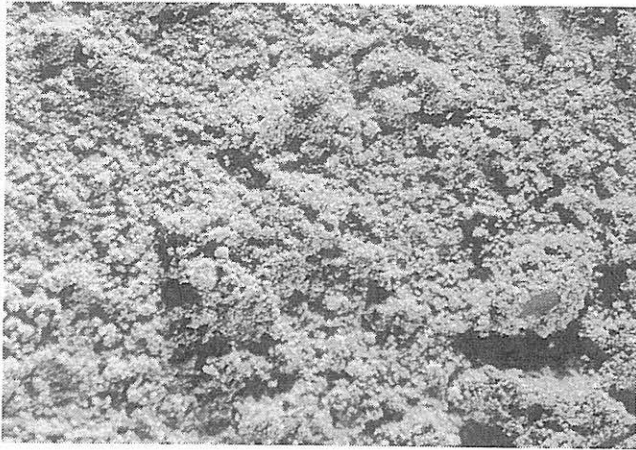


Abb. 66: Oberflächenzustand der Probe P5, (Tabelle 10), 25fache Vergrößerung



Abb. 67: wie Abb. 66, jedoch nach Entfernung der Korrosionskruste mit Ionenaustauscherkompressen



Abb. 68: ESMA-Aufnahme am markierten Probenquerschnitt (Probe P5, Tabelle 10) vor der Reinigung mit Ionenaustauscherkompressen; 200fache Vergrößerung

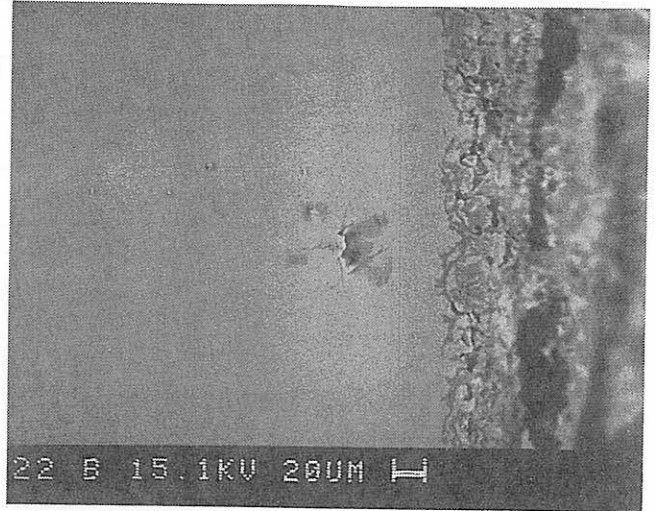


Abb. 69: wie Abb. 68, jedoch nach der Behandlung

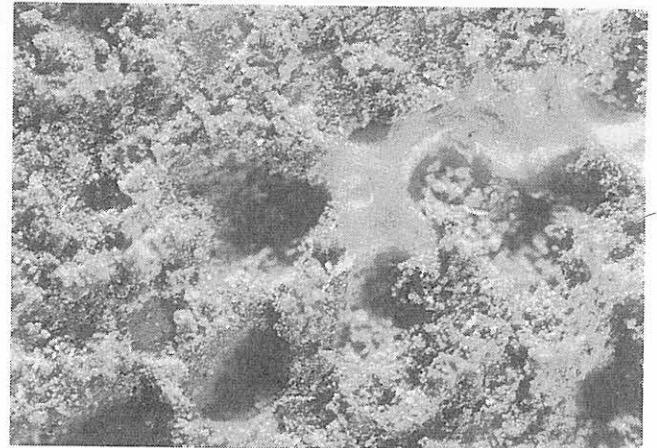


Abb. 70: Oberflächenzustand der Probe P3 (Tabelle 10) nach 110h Behandlung mit Ionenaustauscherkompressen, 25fache Vergrößerung



Abb. 71: wie Abb. 66, jedoch nach 12h Behandlung mit optimierter EDTA-Kompresse, 25fache Vergrößerung

CaCO_3 in den Korrosionskrusten der Proben P2 und P3 könnte die Reinigungskompressen unwirksam machen, da sie für einen Austausch von SO_4^{2-} gegen CO_3^{2-} optimiert sind.

Für ähnliche Fälle sollte deshalb vergleichsweise die EDTA-Behandlung eingesetzt werden. Ein entsprechender Versuch schien jedoch an diesen Proben zu risikoreich. Da P5 eine besonders gut ausgebildete, breite Gelschicht aufwies, wurde

der Versuch aus Vorsichtsgründen ebenfalls mit dieser Probe durchgeführt. Hierbei ergab sich, daß ein mit der Ionenaustauschervariante vergleichbares Ergebnis nach etwa 12 Stunden Einwirkdauer (mit 2 Kompressenwechseln nach jeweils 4 Stunden) zu erreichen war (Abb. 71).

Mit einer EDTA-Lösung ließ sich die feste Korrosionsproduktschicht sehr viel schneller auflösen als mit einer Ionenaustauscherkompreße. Das prinzipiell höhere Risiko einer

Glasschädigung scheint vertretbar. Bei einer Einwirkdauer von 12 Stunden waren keine Veränderungen der Gelschichten zu erkennen (Abbildungen 72 und 73).

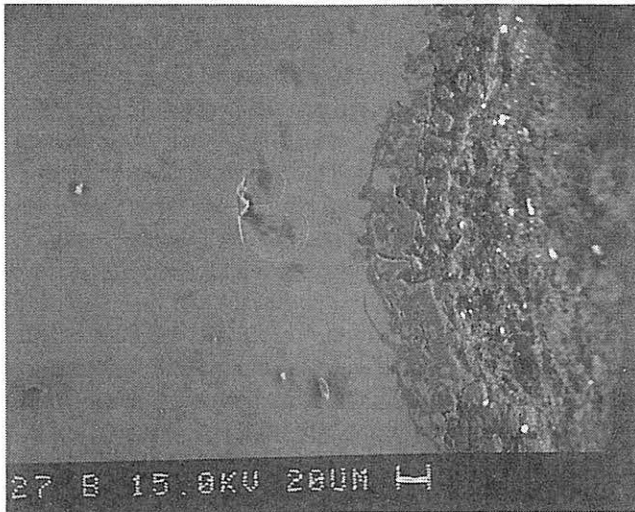


Abb. 72: Gelschichtbereich von Probe P5 (Tabelle 10) im Ausgangszustand vor der Behandlung, 200fache Vergrößerung

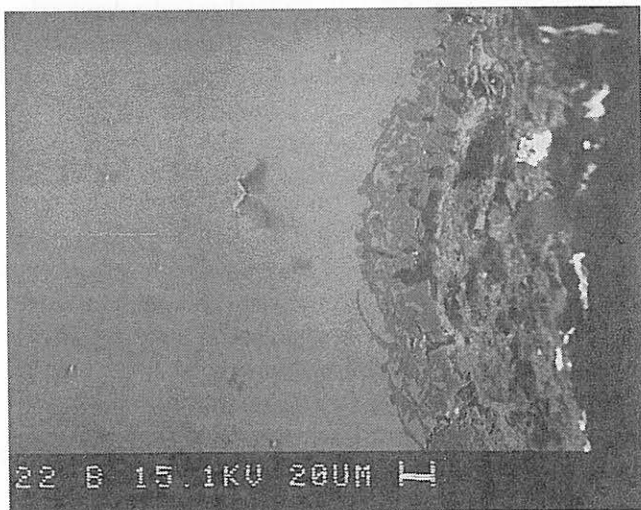


Abb. 73: wie Abb. 72, jedoch nach 12stündiger Behandlung mit 3%iger EDTA-Lösung

Nach den Versuchen an ausgebleiten Einzelproben wurden im nächsten Schritt Anwendungen an unausgebleiten Segmenten in originalen Testfeldern des Erfurter Doms (sV 4c, sV 4d und nVII 3c) vorgenommen. Zur Bearbeitung der Aufgabe fanden im Zeitraum von April 1994 bis Dezember 1995 insgesamt acht Arbeitstreffen in den Glaswerkstätten des Erfurter und des Kölner Doms statt. Die von der BAM angestrebte Anwendung auf mehrere benachbarte Felder, die zur Begutachtung des optischen Effektes der Transparenzverbesserung und vor allem einer Beurteilung der Gleichmäßigkeit und Ausgewogenheit durchgeführter Reinigungsmaßnahmen notwendig gewesen wäre, gelangte leider wegen befürchteter Risiken nicht zur Durchführung. So konnte lediglich als neues Ergebnis die Möglichkeit der Abdichtung undicht gewordener Bleistege mit Hilfe von Cyclohexan registriert werden. Das auch im festen Zustand relativ leichtflüchtige, wachsartige Material verhindert ein Durchsickern der Kompressenflüssigkeit auf die Vorderseite der Scheibe und damit eine unnötige Belastung der Schwarzlotmalschichten. Ferner wurde die Möglichkeit zur

Erprobung einiger technischer Varianten der Behandlungen genutzt. Über die gesamte Behandlungsdauer wurden die Kompressen abgedeckt, um ein vorzeitiges Austrocknen zu verhindern. Zur Anwendung kamen sowohl Kompressen mit dem Ionenaustauscher Amberlite-IRA-416 mit 3-10 % Ammoniumkarbonat mit bzw. ohne Zusatz von Tylose, als auch reine Ammoniumkarbonatkompressen, die mit Tylose C oder MH-4000 und Arbocell angedickt wurden.

Auswertung und Kontrolle der Reinigungsversuche wurden in den Werkstätten im Rahmen der Arbeitstreffen durchgeführt. Neben der optischen Bewertung des Transparenzgewinns, der visuell und fotografisch verfolgt wurde, erfolgten Bestimmungen des Sulfatgehaltes in den Kompressen sowie weitere Untersuchungen an den behandelten Glasoberflächen.

Einzelnen Fragen der Auswirkung spezieller Behandlungsvarianten wurde auch durch parallele Versuche an Modellgläsern nachgegangen. Alle Ergebnisse und Beobachtungen sind in den Werkstätten protokolliert und fotografisch dokumentiert worden. Sie werden ebenso in den noch ausstehenden Projektberichten erscheinen wie die Ergebnisse der parallelen naturwissenschaftlichen Untersuchungen [48], [49]. Im folgenden sollen lediglich die wichtigsten Ergebnisse summarisch genannt werden.

Mit Karbonat belegte Anionenaustauscher- sowie parallel dazu auch reine Ammoniumkarbonatkompressen bewirkten nach Behandlungszyklen von insgesamt 65 bis 88 Stunden auf einzelnen Glasstücken der Felder sV 4d und nVII 3c eine optisch gut wahrnehmbare Aufhellung, die als ausreichend für die Verbesserung der Lesbarkeit eingeschätzt wurde. Verbliebene unlösliche Rückstände, die eine leichte Fleckigkeit der gereinigten Flächen bewirken, konnten als hoch kalzithaltiges Material der Korrosionsproduktkruste identifiziert werden. Versuche zu ihrer Entfernung mit Hilfe eines nitratbelegten Anionenaustauschers waren erfolglos. Die morphologischen Veränderungen an den Korrosionsprodukt- und Gelschichten wurden wie in den zuvor beschriebenen Untersuchungen mikroskopisch und elektronenmikroskopisch erfaßt; dabei ergaben sich keine neuen Erkenntnisse. Parallele IR-Untersuchungen an Modellgläsern zeigten, daß die stets durchgeführte sorgfältige Nachwaschung der mit Kompressen belegt gewesenen Flächen mit Schwamm und destilliertem Wasser keine Reinigungslösungen auf den Proben beläßt, die zur Befürchtung von späteren, unerwünschten Weiterreaktionen Anlaß geben könnten.

3.2.1.4.5 Einschätzung der Schädigungsrisiken

Die unter Denkmalpflegern und Restauratoren sehr fest verwurzelte Meinung, daß jede auf chemischen Reaktionen beruhende Reinigungsmethode ungleich gefährlicher sei als eine mechanische Abnahme der Wettersteinschicht, ist nach den Untersuchungsergebnissen nicht haltbar. Harte Werkzeuge wie der Glasfaserstift und das Skalpell sowie die Airbrasive-Methode bergen ein hohes Risiko in sich. Eine

abgewogene und gut vorbereitete Reinigung mit Ionenaustauschern und Komplexlösungsmitteln verringert das Risiko beträchtlich und macht bei harten Belägen die erfolgreiche Behandlung überhaupt erst möglich. Voraussetzung ist dabei jedoch eine sorgfältige Vorbereitung. Die umfangreichen Untersuchungen an Modellgläsern und die Voruntersuchungen an Originalproben, die ebenfalls durch parallele Anwendungen der gleichen Rezepturen auf Modellgläser gestützt waren, lassen folgende Einschätzungen zu:

- Die Gefahr einer Verletzung der Gelschicht ist ungleich geringer als bei mechanischer Reinigung.
- Die Behandlung mit Ionenaustauschern ist unkritischer als die Anwendung von Komplexlösungsmitteln, das selbst bei völligem Ablösen der Korrosionsproduktschicht kein Angriff auf die Gelschicht oder das Kernglas erfolgt.
- Bei festen Korrosionskrusten kann eine Anwendung von EDTA-Lösungen mit Einwirkzeiten bis etwa 12 Stunden erfolgen, ohne daß eine Schädigung des Glases befürchtet werden muß.
- Behandlungen mit Ionenaustauscher- oder Ammoniumkarbonatlösungen haben bei Einwirkzeiten von 30 bis 40 Stunden ein sehr geringes Schadensrisiko.

Der Vollständigkeit wegen muß gesagt werden, daß selbstverständlich bei jeder Berührung der Glasoberfläche mit einem wäßrigen Medium ein ähnliches Schädigungspotential zu berücksichtigen ist wie bei reinem Wasser. Risiko und Reinigungswirkung stehen jedoch bei der „chemischen Reinigung“ mit den hier erprobten und beschriebenen Verfahren in einem weitaus günstigeren Verhältnis als bei der mechanischen Abnahme von Korrosionsproduktschichten.

3.2.1.5 Empfehlungen für Restaurierungskonzepte der Werkstätten

Der verantwortungsbewußte Restaurator wird vor jeder Reinigungsmaßnahme, die an mittelalterlichen Objekten eine partielle Entfernung von Korrosionsprodukten zur Verbesserung des optischen Erscheinungsbildes und zur Konservierung des Originals einbezieht, den sachkundigen Denkmalpfleger und einen mit dem speziellen Problem vertrauten Naturwissenschaftler zur Beratung heranziehen. Je nach Schwierigkeitsgrad der Aufgabe ist ein Konzept für die Herangehensweise zu erarbeiten, das auf das jeweilige Objekt spezifisch ausgerichtet sein muß. Deshalb lassen sich nur wenige allgemeine Regeln ableiten.

Generell kann jedoch gesagt werden, daß ein äußerst sparsamer Einsatz mechanischer Reinigungswerkzeuge anzustreben ist. Gegen einen vorsichtigen Gebrauch des weichen Borstenpinsels, mit dem lockere Korrosionsschichten entfernt werden, spricht bei unbemalten Flächen nichts; bei Anwesenheit von Malschichtkonturen und -lasuren ist selbst bei diesem Werkzeug äußerste Zurückhaltung angesagt. Skalpell und Airbrasiv sollten nur in begründeten Ausnahmefällen von erfahrenen Restauratoren, und der Glasfaserstift sollte überhaupt nicht eingesetzt werden. In jedem Fall ist vor der Inangriffnahme von Reinigungsmaßnahmen eine

Kontrolle an einem Probestück durchzuführen. Dabei empfiehlt sich das Ausbleien von etwa 5 bis 20 cm² großen Glassegmenten, die charakteristisch für den Bestand und die Reinigungsaufgabe sind. Nach den ins Auge gefaßten Probe- und Voruntersuchungen in abgestuften Varianten ist durch elektronenmikroskopische Aufnahme des Probenquerschnitts im Anschliff senkrecht zur gereinigten Oberfläche der Erhalt der Gelschicht zu prüfen. Anhand der Morphologie der Oberflächenschichten vor und nach der mechanischen Behandlung kann das sinnvolle Vorgehen festgelegt werden. Etwas umfangreichere Vorarbeiten müssen geleistet werden, wenn in besonderen Fällen chemische Reinigungsschritte vorgesehen werden.

Voraussetzung für die Anwendung einer chemischen Methode zur Wettersteinbehandlung ist in jedem Fall eine gründliche Voruntersuchung mit Hilfe der unter Punkt 3.2.1.4 beschriebenen Methoden anhand von Modellgläsern und vor allem von Originalproben aus dem zu bearbeitenden Bestand. Inwieweit ein optisch befriedigendes Bild erreicht werden kann, muß jeweils im Einzelfall untersucht werden. Eine Behandlung mit Anionenaustauschern oder Ammoniumkarbonat, jeweils in Form von aufgelegten Kompressen, die Tylose und Arbocell (mit den Lösungen getränkt) enthalten, gilt als Vorzugsvariante. Nur bei besonders festen Krusten sollte eine Behandlung (maximal 10 Stunden) mit optimierter EDTA-Lösung (3%ig, auf p_H = 8 eingestellt) erwogen werden.

Um die Belastung für das Glas zu minimieren, sollten Mehrstufenbehandlungen durchgeführt werden. Mehreren kurzzeitigen Behandlungen mit Ammoniumkarbonatkompressen kann eine abschließende Ionenaustauscherkompressen nachgeschaltet werden. Die genaue Zusammensetzung der Lösungen und Kompressen muß ebenso wie die Behandlungsdauer für jedes Feld und unter Umständen auch für einzelne Glasstücke unterschiedlich festgelegt werden. Der notwendige Umfang der Voruntersuchungen für ein Objekt richtet sich nach der Anzahl der zu reinigenden unterschiedlichen Glassorten und der Hartnäckigkeit der Beläge.

3.2.2 Die Behandlung von Verbräunungen

3.2.2.1 Kenntnisstand vor Projektbeginn

Der charakteristische Schadensfall der Verbräunung, der vor allem die mangangefärbten Inkarnate betrifft, in manchen mittelalterlichen Beständen jedoch auch die Gesamtheit der Gläser [50], ist bereits seit Jahrzehnten bekannt. Durch elektronenmikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen war lange vor Projektbeginn nachgewiesen worden, daß Verbindungen des vierwertigen Mangans, die sich in den Korrosionsproduktschichten und insbesondere auch in den Rissen der Gelschichten anreichern, durch ihre hohe Lichtabsorptionswirkung einen mitunter totalen Verlust der Durchsichtigkeit hervorrufen [50], [51].

Auch die Möglichkeit einer Wiederaufhellung durch Reduktion dieser Verbindungen zu solchen des zweiwertigen Mangans mit Hilfe von Hydrazin war sowohl im Labor-

maßstab als prinzipiell gangbarer Weg entdeckt [52] als auch an einigen Beständen in der Praxis erprobt worden [51].

Wegen der mit einer solchen Behandlung verbundenen Risiken bestand Bedarf an weiteren Untersuchungen, die einerseits die Anwendungssicherheit der Aufhellungsmethode betrafen, andererseits aber auch noch unbeantwortete Fragen nach den Ursachen und Mechanismen der Verbräunung zu behandeln hatten.

Weitere Experimente mit Originalgläsern sollten nach Möglichkeit auf ein Minimum beschränkt werden. Langzeitexperimente mit Konservierungsvarianten waren im Rahmen eines früheren Projekts an Testfeldern des mittelalterlichen Fensters der Klosterkirche Marienstern in Panschwitz-Kuckau bereits angesetzt worden [23]. Deshalb bestand im Rahmen dieses Projekts insbesondere die Aufgabe, den

Verbräunungsprozeß an Modellgläsern zu simulieren und an verbräunten Modellgläsern Versuche zur Ursachenklärung der Vorgänge sowie zur Frage möglicher Schädigungen durch die Hydrazinbehandlung durchzuführen. Die präparierten Testfelder der Marienstern-Kirche sollten weiter beobachtet werden.

3.2.2.2 Schadensanalyse an Originalen

Verbräunte Gläser zeigen meist recht hohe Gehalte an Mangan in den Defektstellen der Oberflächenschichten. Um morphologisch noch detailliertere Aussagen machen zu können, wurden an allen im Verlaufe des Projekts zur Verfügung stehenden mittelalterlichen Proben, die in irgendeiner Weise Anzeichen von Verbräunungen erkennen ließen, entsprechende Untersuchungen durchgeführt.

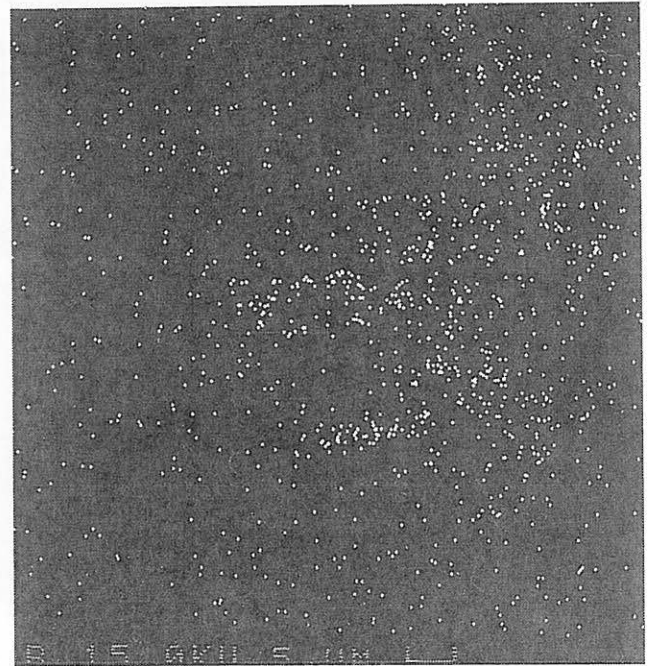
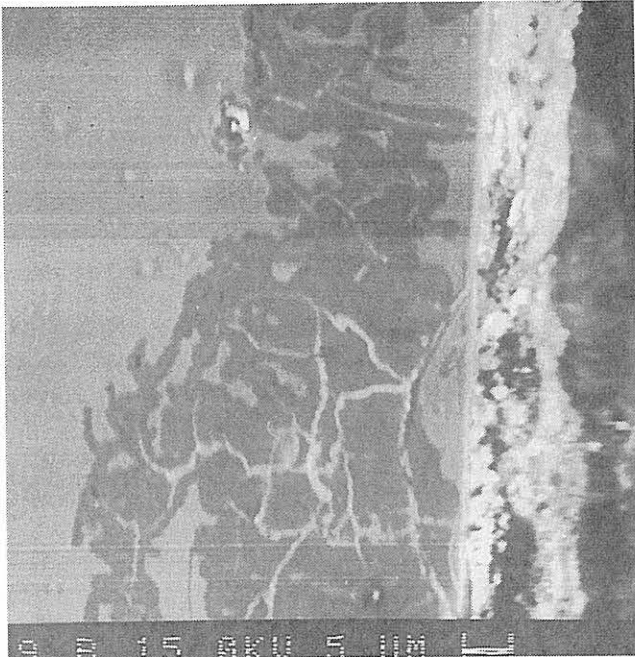
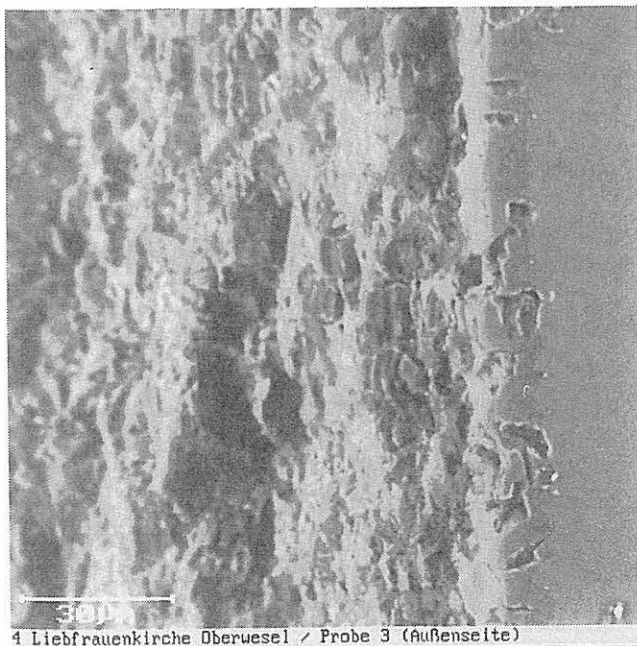
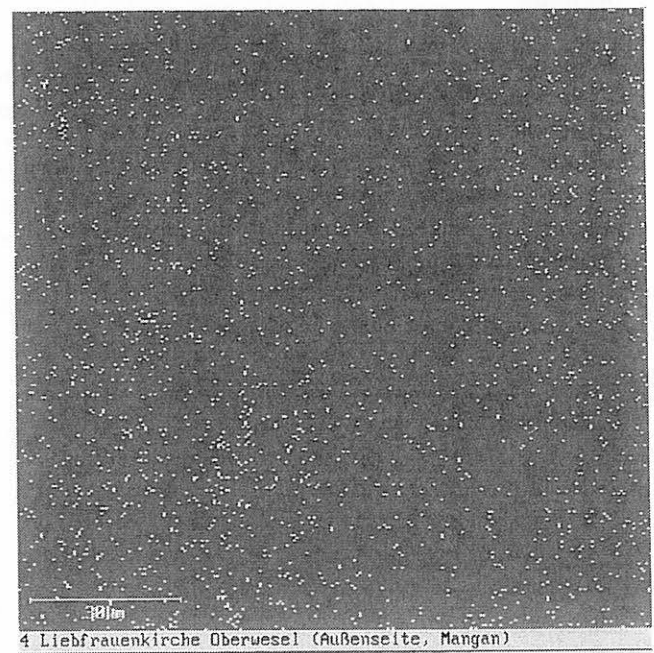


Abb. 74: Mangananreicherung in den Gelrissen, Querschnitt durch die Oberfläche einer Probe, Katharinenkirche Oppenheim



4 Liebfrauenkirche Oberwesel / Probe 3 (Außenseite)



4 Liebfrauenkirche Oberwesel (Außenseite, Mangan)

Abb. 75: Mangananreicherung, Querschnitt durch die Korrosionsproduktschicht einer Probe, Liebfrauenkirche, Oberwesel

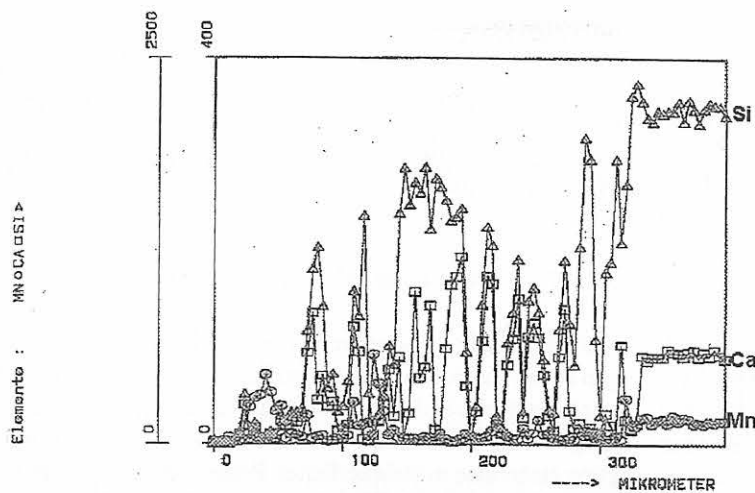


Abb. 76: ESMA-Linescan am Querschnitt durch die Oberfläche (Probe wie in Abb. 75) Gehalte der Elemente Si, Ca und Mn

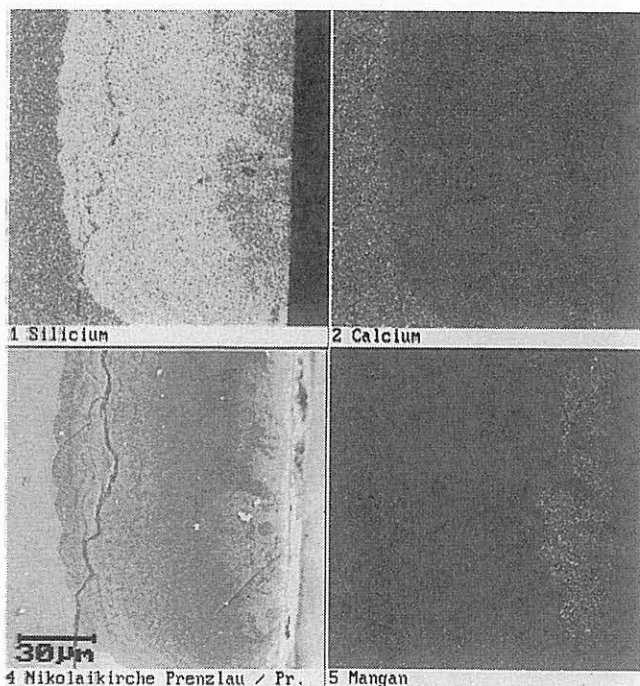


Abb. 77: Querschnitt durch die Oberflächenschicht einer Bodenfund-Probe (Marienkirche Prenzlau); Mangananreicherung in der Gelschicht

An charakteristischen Beispielen soll im folgenden nochmals das typische Erscheinungsbild dargestellt werden, das auch als Grundlage für einen Vergleich mit durch künstliche Bewitterung hergestellten Modellglasproben dient. Für die Untersuchung wurden originale Glasproben aus der Katharinenkirche Oppenheim und der Liebfrauenkirche Oberwesel verwendet. In den Gelschichten wurden Mangananreicherungen identifiziert, die ein Vielfaches der im Kernglas ermittelten Gehalte betragen (Abb. 74).

Ähnliche Anreicherungen finden sich in der Korrosionsproduktschicht, die in diesem Fall aus einer schollenförmigen, wechselnden Abfolge von Gelbruchstücken und Gipsnestern besteht; die Mangankonzentration ist hier vor allem entlang der Gelbruchstücksgrenzen signifikant erhöht (Abb. 75, 76). Nicht immer ist die Aufkonzentrierung des Mangans in den Defektstellen so eindeutig zu lokalisieren. Starke Verbräunungen zeigen oft auch bei Ausgrabungen gefundene Gläser, die längere Zeit im Boden gelagert haben. Wie aus dem Beispiel einer Probe aus der Marienkirche Prenzlau hervor-

geht (Abb. 77), scheint eine gleichmäßigere Verteilung des Mangans in der Gelschicht vorzuliegen, deren Ursache in einem feineren Rißnetzwerk liegen könnte.

Voraussetzung für eine sichtbare Verbräunung ist allgemein das Vorliegen von Gelschichten oder Gelschichtbruchstücken in der lockeren Korrosionsproduktkruste. Insbesondere der Glaszusammensetzungs-Typ 1 (Tabelle 1) neigt bei entsprechenden Verwitterungsbedingungen zu solchen Erscheinungen.

In Tabelle 12 sind einige Beispiele verbräunter Gläser mit den Kernglaszusammensetzungen aufgeführt. Im Fall der Probe 7 (Bodenfund Prenzlau, Marienkirche) haben die veränderten Bedingungen der Bodenlagerung eine Verbräunung hervorgerufen; dieses Glas ist dem Typ 2 (Tabelle 1) zuzordnen.

Trotz der Vielzahl der untersuchten Originalobjekte ließen sich für die Verbräunung weder zu den Glaszusammensetzungen noch zu den Korrosionsformen eindeutige Bezüge finden, da offensichtlich beide Einflußfaktoren eine Rolle spielen. Überraschenderweise genügt auch ein Gehalt von nur 0,3 Masse-% MnO im Glas völlig (Probe 4), um die Verbräunung hervorzurufen.

3.2.2.3 Herstellung verbräunter Modellgläser

Um Prozesse, die über Jahre an den Originalen ablaufen, in für Forschungszwecke überschaubaren Zeiträumen nachzuvollziehen, muß eine Bewitterung von Modellgläsern unter simulierten Umweltbedingungen im Klimaschrank erfolgen. Luftschadstoffe, Feuchtigkeit und Temperaturwechsel können so eingestellt werden, daß die Korrosionsprozesse an den Glasoberflächen zeitgerafft ablaufen. Eine Kombination der Schadgase (SO₂, NO₂, Ozon) sollte zu einer der natürlichen Bewitterung ähnlichen Veränderung der Modellgläser durch synergistische Belastung führen.

Die Auswahl der Glaszusammensetzungen zur Herstellung der Modellgläser erfolgte anhand der ESMA-Analysen von Originalsubstanz verschiedenster Provenienz, wodurch ein sehr breiter Zusammensetzungsbereich erfaßt wird. Es wur-

Herkunft der Glasproben:		Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7
1:	Panschwitz-Kuckau, Marienstern	SiO ₂	51,9	52,6	48,0	50,5	47,8	51,9	46,0
2:	Klosterneuendorf	Na ₂ O	1,8	0,2	0,5	-	0,5	1,8	0,2
3:	Oberwesel, Liebfrauenkirche	K ₂ O	15,7	25,0	19,3	27,6	24,1	15,7	15,2
4:	Havelberg, Dom	CaO	19,0	16,4	20,5	14,5	20,1	19,0	28,3
5:	Meißen, Magdalenenkapelle	MgO	5,6	2,9	3,5	3,3	4,0	5,6	3,8
6:	Kuhdorf, Quitzw-Stifterscheibe	Al ₂ O ₃	2,2	1,0	2,2	1,1	1,2	2,2	1,6
7:	Prenzlau, Marienkirche	P ₂ O ₅	1,4	1,0	4,1	2,5	1,3	1,4	2,0
		Fe ₂ O ₅	0,3	0,3	0,6	-	0,3	0,3	0,2
		MnO	1,3	0,6	1,0	0,3	0,8	1,2	1,2

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzungen verbräunter Gläser

den Gläser erschmolzen, die sich in der Zusammensetzung an verbräunten Originalen orientieren. Ferner wurden Modellgläser der Projektpartner in die Versuche mit einbezogen.

Die verwendeten Modellgläser entsprechen den Probennummern 1 - 4, 6 - 7 und 9 - 12 in Tabelle 5. Damit wurden an insgesamt 10 unterschiedlichen Glaszusammensetzungen mit Variationen im Netzwerkbildner-/Netzwerkwan-dergehalt und unterschiedlichen Anteilen von Mangan und Phosphor eine Bewitterung im Klimaschrank vorgenommen. Die Schadstoffe NO_x und SO₂ wurden in einer 30-

60fach höheren Konzentration als in stark belasteten Ballungsräumen in die Klimakammer eingeleitet. Bei relativ hoher Luftfeuchtigkeit von 85 % wurde die Temperatur in einem Zeitraum von 5 Tagen zwischen 40 und 10 °C variiert (Tag-Nachtzyklus) und anschließend 65 h bei -10 °C konstant gelassen (Winterzyklus).

Durch die mikroskopische Begutachtung der Gläser und analytische Untersuchungen (ESMA) am Probenquerschnitt wurde das Entstehen der Korrosionsprodukt- und Gelschichten dokumentiert. Das Ausmaß und die Erscheinungsformen der Oberflächenumwandlung unter den Bedingungen

Modellglas Nr.	Laborbezeichnung	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	EA/A	WNB/NWW
1	KW1M1	43.5	20.3	29.2	-	-	3.7	-	2.3	1.0	0.70	0.95
2	KW1M2	43.5	17.8	27.7	-	-	3.7	4.0	2.3	1.0	0.64	1.13
3	KW3M1	43.1	27.8	23.0	-	-	4.1	-	1.0	1.0	1.21	0.93
4	KW3M2	43.1	26.7	20.0	-	-	4.1	4.0	1.0	1.0	1.34	1.10
6	M5	48.0	14.0	24.5	3.0	3.0	1.5	4.0	1.0	1.0	0.62	1.29
7	M6	48.0	14.0	25.5	3.0	3.0	1.5	4.0	-	1.0	0.60	1.26
9	TM1	48.8	20.5	24.0	-	2.8	0.9	1.0	-	2.8	0.97	1.14
10	TM2	47.0	21.4	25.0	-	2.5	0.9	0.8	1.5	0.7	0.96	1.05
11	TM3	46.2	28.3	11.3	0.4	3.5	3.7	3.9	0.8	1.0	2.72	1.35
12	TM4	52.6	16.4	25.0	0.2	2.9	1.0	1.0	0.3	0.6	0.77	1.31

Tabelle 13: Modellgläser für die Verbräunungsuntersuchungen (siehe auch Tabelle 5)

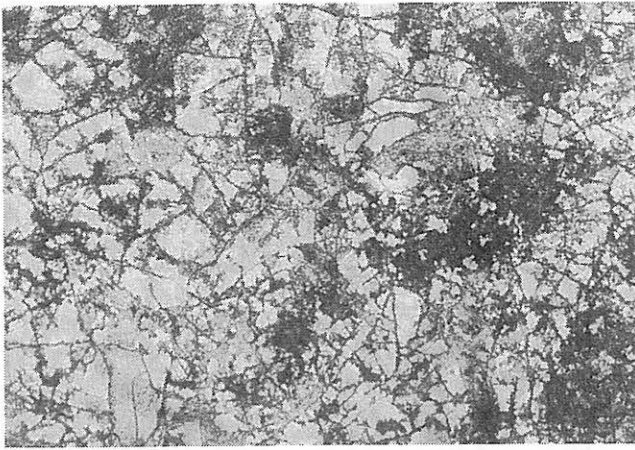


Abb. 78.: Modellglasoberflächen (Nr. 1, Tabelle 5) nach 28 Tagen Bewitterung, 100fache Vergrößerung

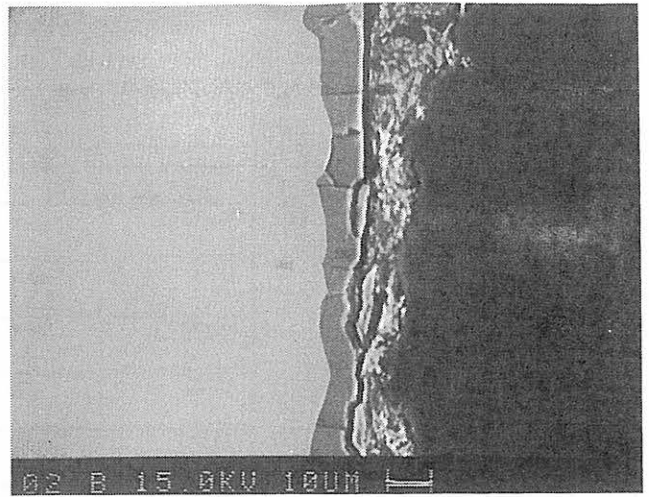


Abb. 79.: Querschnitt durch die Oberfläche des Modellglases Nr. 1 (Tabelle 5)

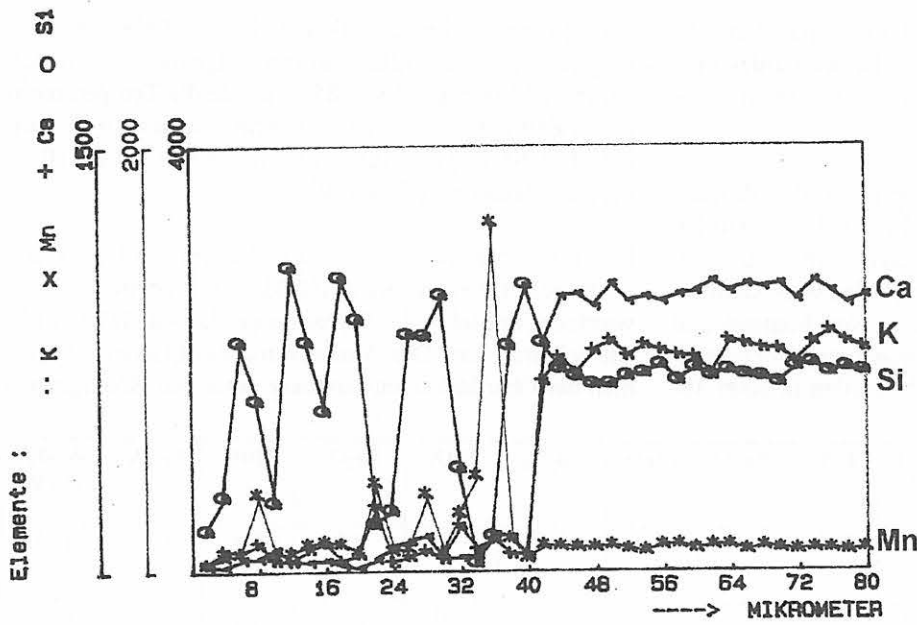


Abb. 80: ESMA-Linescan am Querschnitt durch die Oberfläche von Modellglas Nr. 6 nach 10 Wochen Bewitterung

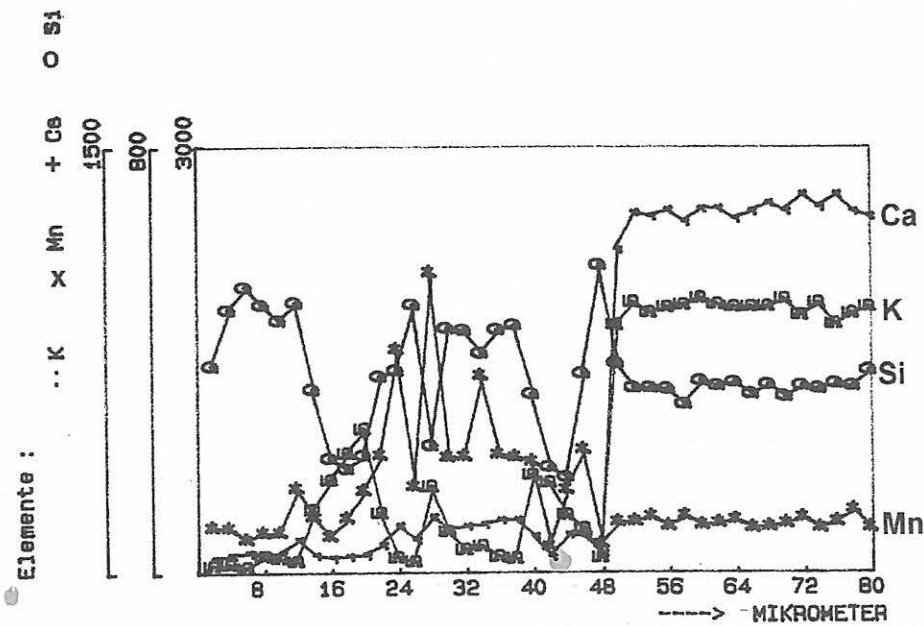


Abb. 81: ESMA-Linescan am Querschnitt durch die Oberfläche von Modellglas Nr. 12 nach 10 Wochen Bewitterung

beschleunigter Bewitterung in der Klimakammer führt zu Strukturen, die ähnlich auch an Originalen beobachtet werden (Abb. 78, 79). Zur Verdeutlichung der Ergebnisse sind die Zusammensetzungen der Modellgläser gemeinsam mit den Verhältnissen von Netzwerkbildnern zu -wandlern in Tabelle 13, Seite 59, nochmals aufgeführt.

Die beiden letzten Spalten in der Tabelle 13 geben die Verhältnisse der Summen von Erdalkalioxiden (EA) zu Alkalioxiden bzw. von Netzwerkbildnern (NWB) zu Netzwerkwandlern (NWW) an ($EA=CaO+MgO$; $A=Na_2O+K_2O$; $NWB=SiO_2+P_2O_5+Al_2O_3$; $NWW=Na_2O+K_2O+CaO+MgO$).

Nach einer Bewitterungsdauer von vier Wochen waren an den Modellgläsern Nr. 1, 4, 6, 7, 9 und 12 bereits partiell Mangananreicherungen in den Gelschichten analytisch nachweisbar (Abb. 80, 81).

Die Modellgläser Nr. 6, 7 und 12 waren nach einer Bewitterungsdauer von 10 Wochen sichtbar über die gesamte Oberfläche verbräunt. Auf dem Glas Nr. 12 hatte sich eine weiße Korrosionskruste gebildet, die zu ca. 10 % aus Gips und zu ca. 90 % aus Syngenit bestand. Erst nach ihrer Entfernung war das verbräunte Glas sichtbar (Abb. 82).

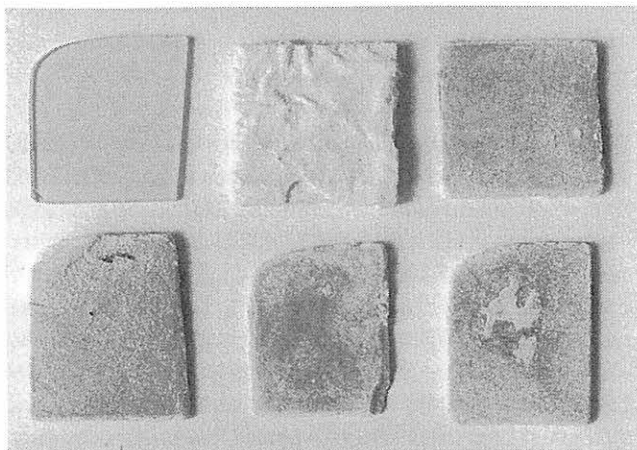


Abb. 82: Proben von Modellglas Nr. 12, oben links: Ausgangszustand; oben Mitte: nach 10 Wochen Bewitterung mit Korrosionsschicht; oben rechts und unten: wie oben Mitte, jedoch nach Entfernung der Korrosionskruste

Punktanalysen in den Gelrissen zeigten, daß dort neben einer Mangananreicherung auch eine Erhöhung der Konzentration an P_2O_5 stattgefunden hatte (Tabelle 14).

Die Summe der analysierten Komponenten (Tabelle 14) ergibt aufgrund des Wassergehaltes der Gelschicht nicht 100 %. Von allen eingesetzten Modellgläsern zeigten nur drei eine den Originalen ähnliche Verbräunung: die Würz-

burger Modellgläser Nr. 6 und 7 sowie das Berliner Modellglas Nr. 12, das auf der Grundlage eines verbräunten Originalglases aus Klosterneuendorf nachgeschmolzen worden war. Aus den Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Modellgläser ziehen, die unter den gegebenen Bedingungen der Klimaschrankbewitterung eine Verbräunung hervorrufen. Offensichtlich spielt die Glasstruktur für den Verbräunungsmechanismus eine Rolle. Sie ist von der Glaszusammensetzung abhängig und wird durch den Netzwerkwandler (NWW) und den Netzwerkbildnergehalt (NWB) wesentlich beeinflusst. Ein geringer Erdalkaligehalt (EA) und ein relativ hoher Alkaligehalt (A) sind für diese Glaszusammensetzungen charakteristisch. Bereits 0,6 Masse-% Manganoxid sind ausreichend. Alle verbräunten Modellgläser enthalten zwischen 1 und 4 Masse-% P_2O_5 . Der Gehalt an Eisenoxid scheint eine untergeordnete Rolle zu spielen, denn sowohl das Glas Nr. 6 (mit Eisen) als auch Nr. 7 (ohne Eisen) sind verbräunt.

Als glasspezifische Kenngrößen lassen sich die Quotienten aus EA/A und NWB/NWW angeben. Die verbräunten Modellgläser liegen in einem Bereich von 0,6 bis 0,8 für EA/A und um 1,3 für NWB/NWW , bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan- und Phosphoroxid. Dieser Glaszusammensetzungsbereich wird auch bei einer Reihe von verbräunten Originalgläsern gefunden, wie z.B. bei den Proben 2 und 4 in Tabelle 12, und zwar immer dann, wenn die Verbräunung auf der Fensteraußenseite mit der Bildung von Korrosionskrusten einhergeht.

Andere Gläser, wie z.B. die Proben 1, 3, 6 und 7 in Tabelle 12, sind durch deutlich höhere Kalziumgehalte gekennzeichnet und dürften bei einem Verhältnis $EA/A > 1$ bessere Korrosionsbeständigkeiten aufweisen; dennoch sind auch bei diesen Originalen im Laufe langer Zeiträume starke Verbräunungen entstanden. Unter den gewählten Bewitterungsbedingungen kann an Modellgläsern entsprechende Zusammensetzungen (z. B. Nr. 3, 4 oder 11 in Tabelle 13) im Klimaschrank keine Verbräunung erzeugt werden. Selbst nach 20 Wochen Bewitterungsdauer haben sich nur sehr dünne Korrosionsbeläge gebildet. Gelschichten und Anreicherungen von Mangan konnten nicht nachgewiesen werden.

Offensichtlich muß man mehrere Typen der Verbräunung unterscheiden. Untersuchungen an der Universität Erlangen, die ebenfalls im Rahmen des Verbundprojekts durchgeführt wurden, ergaben in einigen Fällen, daß vermutlich die Mitwirkung von Mikroorganismen für Verbräunungserscheinungen verantwortlich war [53]. Möglicherweise ist zur Verbräunung kalziumreicherer Gläser ein entsprechender Zusammenhang herzustellen; er würde erklären, war-

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	Σ
0.3	0.7	2.5	1.2	41.7	1.9	11.7	0.6	7.2	2.6	70.3
0.2	1.0	1.4	0.8	62.8	2.4	8.0	1.2	3.4	2.1	83.3

Tabelle 14: Verbräuntes Modellglas Nr. 6; Analyse der Rißfüllung

um diese Modellgläser unter den Klimaschrankbedingungen nicht verbräunen. Vielleicht reicht aber auch einfach die noch relativ geringe Verwitterung nicht aus, um die notwendigen Manganverbindungen zu bilden.

Parallel zur zeitgerafften Bewitterung im Klimaschrank sind mit Modellgläsern auch Freilandversuche über einen Zeitraum von mehr als vier Jahren durchgeführt worden, ohne jedoch bisher die gewünschten Schadensbilder zu erzeugen. Allein schon hieraus wird die Bedeutung der Umweltsimulation für die Erforschung von Ursache-Wirkungs-Zusammenhängen bei Alterungs- und Verwitterungsprozessen deutlich.

3.2.2.4 Untersuchungen an verbräunten Modellgläsern

3.2.2.4.1 Versuche zur Klärung der Verbräunungsmechanismen

3.2.2.4.1.1 Röntgenografische Phasenbestimmung

Das unter den angegebenen Bedingungen (siehe Punkt 3.2.2.3) im Klimaschrank behandelte Modellglas Nr. 12 zeigt die stärkste Verwitterung und Verbräunung. Eine zehn Wochen lang bewitterte Probe wurde für die röntgenografische Phasenbestimmung (siehe Punkt 3.1.2.3) der Korrosionsprodukte verwendet. Zunächst wurde mit einem Borstenpinsel die lockere, weiße Oberflächenschicht abgenommen und anschließend mit dem Skalpell die darunterliegende, festere und deutlich verbräunte Schicht. Beide Pulver wurden manuell im Achatmörser zerkleinert und homogenisiert. Anhand des Röntgendiagramms erfolgte die Identifikation der kristallinen Verbindungen durch einen Vergleich der experimentellen d-Werte mit den entsprechenden Werten in der Pulverdatenbank.

Beide Proben zeigen eine nahezu völlige Übereinstimmung in der Linienlage (Abb. 83). Aus den Parameterwerten der Pulverdiagramme ergibt sich, daß die Proben als hauptsäch-

liche, kristalline Anteile $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) und $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Syngenit) enthalten. Ein hoher Anteil des Materials in beiden Proben ist röntgenamorph, was infolge des Gelschichtbeitrages auch zu erwarten war. Die Anteile von Gips und Syngenit sind in den beiden Proben leicht unterschiedlich. Durch Simulation der Pulverdiagramme von Gips und Syngenit mit der „Software Power cell“ konnte die prozentuale Zusammensetzung der kristallinen Verbindungen in den Proben abgeschätzt werden. Dabei ergaben sich in der zunächst abgenommenen, lockeren weißen Schicht etwa 90 % Syngenit und 10 % Gips und in der darauffolgenden festeren, verbräunten Schicht etwa 85 % Syngenit und 15 % Gips.

Dem geringen Unterschied kommt vermutlich kaum Bedeutung zu; die Tendenz entspricht nicht der Erwartung und findet möglicherweise ihre einfache Erklärung in unzureichender Präparationstechnik. Etwa 30 sehr schwache Linien zeigten an, daß weitere kristalline Verbindungen vorhanden sind, die jedoch nicht identifiziert werden konnten; ihre Mengenanteile sind äußerst gering. Die mit Sicherheit auch bei den Modellgläsern für die Verbräunung verantwortlichen Manganverbindungen konnten bei der Phasenanalyse nicht gefunden werden. Sie müssen entweder röntgenamorph oder in sehr geringen Mengenanteilen vorliegen, die sich unterhalb der Nachweisgrenze der Methode bewegen.

3.2.2.4.1.2 Elektronenspinresonanz

Bei der Elektronenspinresonanz (ESR) wird die Wechselwirkung des magnetischen Moments von ungepaarten Elektronen mit einem äußeren statischen Magnetfeld, das von einem magnetischen Wechselfeld überlagert wird, untersucht. Das äußere Magnetfeld hebt die Spinentartung auf, d. h. die Energie eines Elektrons für seine beiden Spineinstellungsmöglichkeiten wird unterschiedlich. Wenn eine elektromagnetische Strahlung der Frequenz (z. B. im Mikrowellenbereich) auf die Probe einwirkt, ist der Elektronenspin in der Lage, diese Energie unter Übergang in den energetisch höheren Zustand zu absorbieren. Dies zeigt sich bei

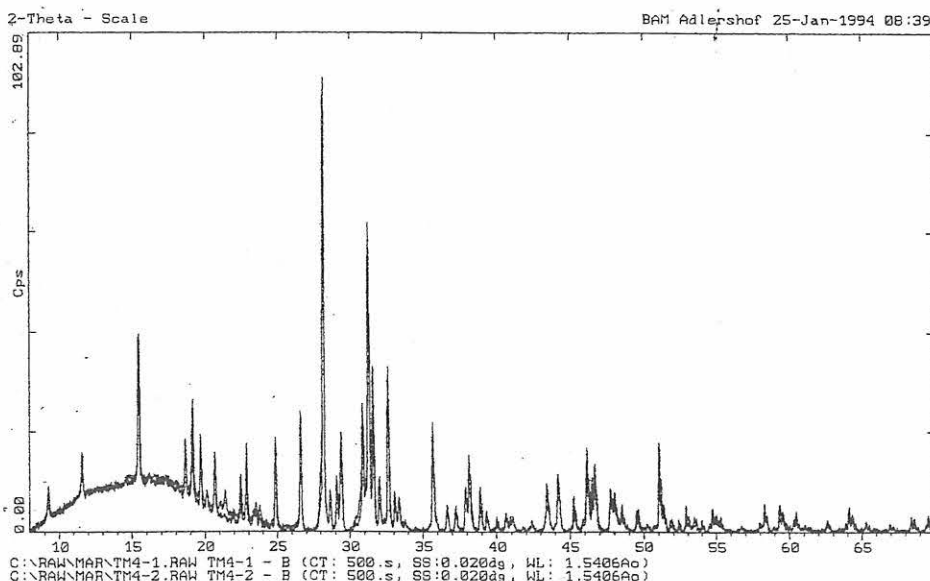


Abb. 83: Röntgenspektrum der Probe Nr. 12 (Tabelle 13)

einer geeigneten Nachweiseinrichtung durch ein entsprechendes Signal im ESR-Spektrum. Da die untersuchten paramagnetischen Zentren oft in Kristallgittern oder Glasstrukturen eingebaut sind, wirken auf sie auch die Felder, die von den Atomen bzw. Ionen der Umgebung erzeugt werden. Es kommt dann zu einer weiteren Aufspaltung des Grundniveaus im äußeren Magnetfeld, die zu unterschiedlichen Energieabständen führt, die sich dann in mehreren Resonanzlinien im Spektrum zu erkennen geben. Aus den effektiven g -Werten dieser Linien können Rückschlüsse auf die Umgebung des paramagnetischen Zentrums gezogen werden. Aus experimentellen Gründen wird das ESR-Spektrum als erste Ableitung der Absorptionssignale registriert.

Bei der experimentellen Durchführung bringt man die zu untersuchende Probe in einen Hohlraumresonator, der sich zwischen den Polen eines Magneten mit der Induktion B_0 befindet. In senkrechter Richtung dazu führt man eine elektromagnetische Strahlung im geeigneten Frequenzbereich ein. Das resultierende Spektrum ergibt sich als Intensität $= f(B_0)$ bei $\nu = \text{const.}$ Mit der ESR-Methode können Mn^{2+} und Fe^{3+} sehr gut nachgewiesen werden [54]. Diese Möglichkeit eines Nachweises von zweiwertigem Mangan sollte genutzt werden, um an den verbräunten Oberflächenschichten des Modellglases Nr. 12 (Tabelle 13) feststellen zu können, ob die hierfür nur pragmatisch angewendete Aufhellung verbräunter Gläser durch die Hydrazinbehandlung tatsächlich auf der vermuteten Reduktion von Mangan-IV-Verbindungen zu solchen des zweiwertigen Mangans beruht. Dazu wurden zunächst das von Modellglas Nr. 12 abgenommene lockere weiße Pulver (Laborbezeichnung TM 4-1) und die mit dem Skalpell abpräparierte festere und verbräunte Schicht (Laborbezeichnung TM 4-2) gemessen. Die Pulverprobe mit der Laborbezeichnung TM 4-2 wurde ferner in einer 25 %igen wäßrigen Hydrazinhydratlösung suspendiert, nach zwei Stunden wurde durch Filtern wieder getrennt, mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet (Probe TM 4-3). Die ESR-Spektren der drei Proben zeigt Abb. 84.

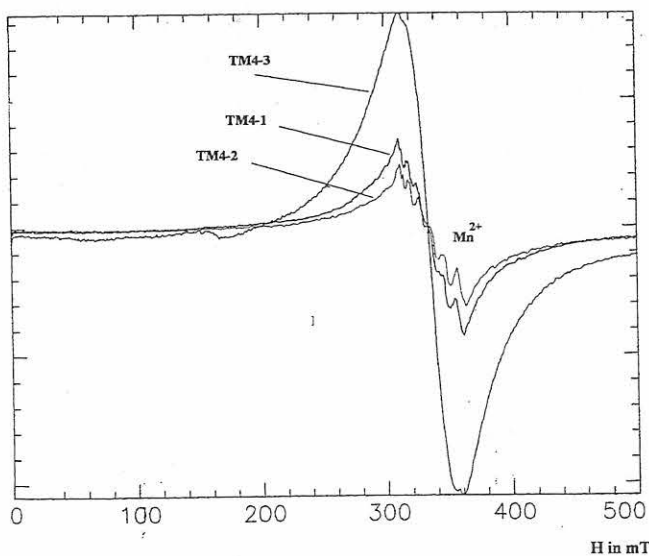


Abb. 84: ESR-Spektren der Modellglasproben Nr. 12 (Laborbezeichnung TM 4-1 bis TM 4-3)

Die Spektren für TM 4-1 und TM 4-2 sind nahezu identisch. Im Bereich eines breiten Signals sind mehrere Linien vorhanden, die auf nur geringe Mengen an Mn^{2+} hindeuten, d.h. daß Mangan jedoch in allen Schichten der Korrosionsprodukte vorhanden ist. Aus ESMA-Untersuchungen ist bekannt, daß Mangan in den äußeren Schichten in höherer Konzentration als im Kernglas vorliegt (siehe Tabelle 14). Da die ESR-Spektren nur wenig Mn^{2+} ausweisen, muß ein weit höherer Anteil in Form höherwertigen Mangans vorliegen. Das Signal der Probe TM 4-3 bestätigt dann den hohen Mangangehalt im Korrosionsproduktgemisch, der nun infolge der vorgenommenen Hydrazinbehandlung tatsächlich in Form zweiwertiger Manganverbindungen vorliegt. Das sehr breite Signal sowie eine zusätzliche Bande bei ca. 160 mT weisen eindeutig Mn^{2+} in relativ hoher Konzentration aus. Eine quantitative Bestimmung wurde nicht vorgenommen, da mit Überlagerungen der Spektren von Eisen-III-Verbindungen gerechnet werden muß.

In einem weiteren Versuch wurden die Korrosionsprodukte des Modellglases Nr. 12 (die Pulverschicht wurde nicht in TM 4-1 und TM 4-2 getrennt, sondern insgesamt abgenommen und homogenisiert) mit den vorsichtig mit einem Skalpell an einer Randstelle angenommenen der Originalglasprobe 2 in Tabelle 12 verglichen. Abb. 85 zeigt die Spektren beider Proben im Vergleich, wobei die Originalprobe 2 mit KN (für Klosterneuburg, siehe Tabelle 12) bezeichnet ist.

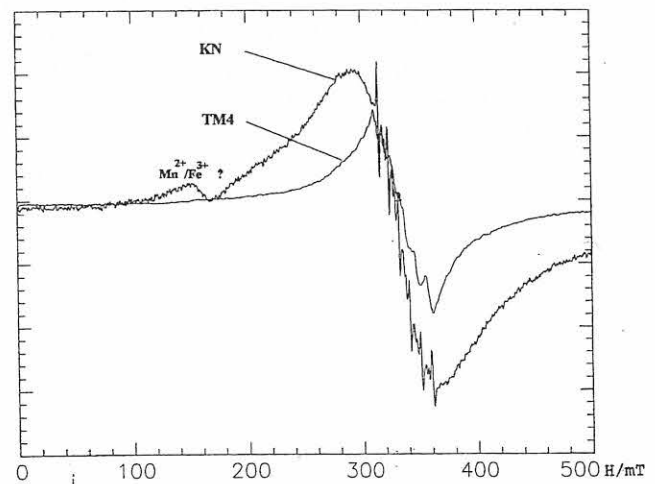


Abb. 85: ESR-Spektren der Modellglasproben Nr. 12 TM 4-1 / TM 4-2 und der Originalglasprobe 2 (Tabelle 12)

Die Spektren zeigen die charakteristischen Signale für Mn^{2+} . Die nur bei sehr geringen Gehalten an zweiwertigem Mangan zu beobachtende Aufspaltung in Einzelbanden ist beim Modellglas (TM4) stärker ausgeprägt. In der Originalprobe 2 ist der Anteil offensichtlich höher als im Modellglas. Ein zusätzliches Signal bei 160 mT deutet ebenfalls auf Mn^{2+} hin. Es sind jedoch auch charakteristische Signale für Fe^{3+} in diesen Bereichen bekannt [IV], daher kann eine Überlagerung der Signale nicht ausgeschlossen werden, und eine quantitative Bestimmung ist mit ausreichender Genauigkeit nicht durchführbar. Die deutlich unterschiedlichen Mn^{2+} -

Spektren von Original- und Modellglas sind jedoch ein weiteres Indiz für die große Schwierigkeit, den in situ über lange Zeit entstandenen Zustand der Verbräunung im Klimaschrank innerhalb vergleichsweise kurzer Zeiträume nachzuvollziehen.

3.2.2.4.1.3 Infrarotspektroskopie

Mit Hilfe von infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurde versucht, die Natur der bei Verbräunungserscheinungen entstehenden Manganverbindungen aufzuklären. Dazu wurden Transmissionsmessungen mit dem FT-IR-Spektrometer IFS 66 (Bruker) wiederum an den im Klimaschrank verbräunten Modellglasproben Nr. 12 (Tabelle 13) durchgeführt. Die mit dem Skalpell abgenommenen Korrosionsprodukte wurden mit Kaliumbromid gemischt und zu einer Tablette verpreßt. Als Vergleichssubstanz wurde Mangandioxid (Braunstein) eingesetzt. Abb. 86 zeigt die Absorptionsspektren. Die verbräunte Korrosionsproduktschicht des Modellglases ergab ein Spektrum, das als kristalline Hauptkomponenten wiederum Gips und Syngenit ausweist.

Zusätzlich tritt bei 1384 cm^{-1} eine schwache Nitratbande auf, die mit dem Entstehen entsprechender Verbindungen infolge der NO_x -Belastung im Klimaschrank durchaus erklärbar ist. Auf Originalgläsern sind Nitrate als Verwitterungsprodukte nicht vorhanden, da die generell leicht wasserlöslichen Salze stets in Sulfate oder Karbonate umgewandelt sind. Zum Spektrum des Braunsteins steht das der Korrosionsprodukte des Modellglases in keiner Beziehung. Die verbräunungsverursachenden Manganverbindungen dürften deshalb kaum als Oxide sondern eher als Salze vorliegen. Die bereits seit längerer Zeit vermuteten Manganphosphate [55] lassen sich in IR-Spektren nicht nachweisen, da die Schwingungsbanden der anderen kristallinen Verbindungen (Gips, Syngenit) eventuelle Phosphatbanden verdecken.

3.2.2.4.2 Versuche zur Ermittlung des Schädigungspotentials

Im Rahmen früherer Untersuchungen [50],[51] konnte eine erfolgreiche Behandlung mehrerer mittelalterlicher, zum Teil extrem stark verbräunter Gläser als eine Methode ausgewiesen werden, die ohne sichtbare Schädigungen der Glasmalereien angewendet werden darf. Einschränkend muß allerdings bemerkt werden, daß die Behandlung mit Hydrazinhydrat nach der auf Laboruntersuchungen von Fitz [52] beruhenden Vorschrift zwar eine Reduktion der Manganverbindungen (Mn^{4+} zu Mn^{2+}) in den Gelschichten und damit ihre Entfärbung bewirkt, sie aber nicht entfernt. Daß die Behandlung mit Hydrazinhydrat den Gesamt-mangan-gehalt praktisch konstant beläßt, konnte an der verbräunten Modellglasprobe Nr.12 (Verbräunungsbedingungen wie unter 3.2.2.3 beschrieben) nachgewiesen werden. Die Probe wurde für sechs Stunden in eine 25%ige Lösung von Hydrazinhydrat gelegt, anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und getrocknet.

Im Querschnitt zur verbräunten Oberfläche wurde die analytische Bestimmung der Elemente K, Ca, Si und Mn vorgenommen. Der ESMA-Linescan (Abb. 87) zeigt im Vergleich zu den Elementgehalten vor der Hydrazinbehandlung (vergleiche Abb. 81), daß die hohen Mangangehalte in der Gelschicht unverändert fortbestehen.

Wegen einer in längeren Zeiträumen ablaufenden Reoxidation muß deshalb mit einer erneuten Verbräunung gerechnet werden. Da die Felder des Fensters der Klosterkirche Marienstern in Panschwitz-Kuckau infolge der auch auf der Innenseite sehr breiten Gelschichten besonderen Anlaß zur Befürchtung einer solchen Rückreaktion gaben, waren die Verbindungen des zweiwertigen Mangans mit einer 1%igen Ameisensäurelösung herausgelöst worden. Inwieweit bei der gesamten Behandlung der verbräunten Originalgläser Schädigungsrisiken in Kauf genommen werden mußten, war zum

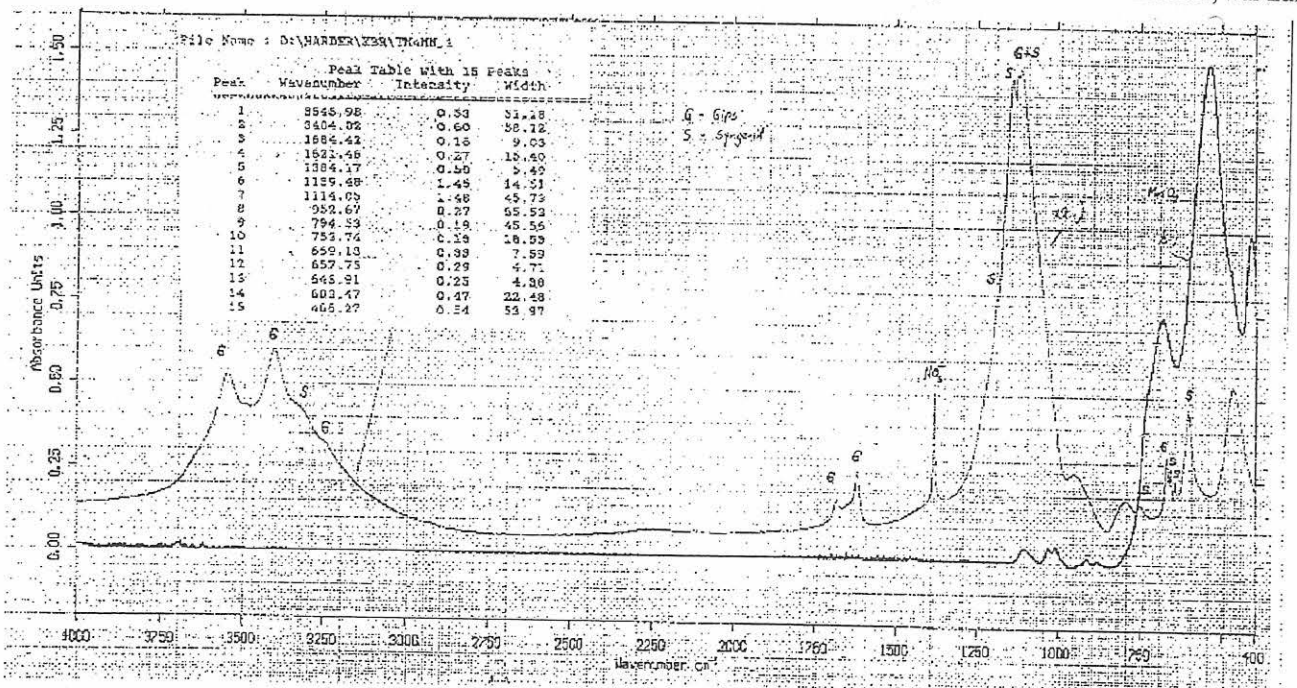


Abb. 86: IR-Absorptionsspektren der Korrosionsprodukte des Modellglases Nr. 12 (Tabelle 13)

damaligen Zeitpunkt nur sehr grob einzuschätzen, da bewußte starke Belastungen wie Klimaschrankbewitterungen oder zerstörende Messungen an den Originalen nicht möglich waren.

Durch die Verfügbarkeit verbräunter Modellgläser konnten nun im Rahmen des Projektes die Behandlungsrisiken kontrolliert werden. Zur Bewertung des Schädigungspotentials erfolgten Versuche am Modellglas Nr. 5. Die etwa 5cm großen Proben wurden mit Hydrazinhydrat unter Verwendung von mit 25%iger Lösung getränkten Zellstoffkompressen behandelt. Die Einwirkdauer betrug 3, 6, 12 und 24h (Variante b). Für den 6-Stunden-Versuch waren sechs Proben angesetzt; die zweite Probe wurde mit destilliertem Wasser abgespült (Variante bc), und die übrigen vier Proben erfuhren nach der Zwischenspülung eine Behandlung mit 1%iger Ameisensäure wiederum mit unterschiedlicher Einwirkdauer von 5, 10, 15 und 20 Minuten (Variante bcd).

Auch nach dieser Behandlung erfolgte eine Spülung mit Wasser. Alle Proben wurden mit Zellstoff abgetrocknet.

Die Ergebnisse sind im *Abb. 88* grafisch dargestellt. Die zur Charakterisierung des Schädigungspotentials verwendete Meßmethode erfaßt die Wasseraufnahme der Glasoberfläche. Gemessen wird die im Infrarotspektrum erscheinende OH-Schwingungsbande bei der Wellenfrequenz 3350 cm^{-1} ; angegeben wird die Extinktionsdifferenz E , die aus dem Vergleich mit der am unbelasteten Ausgangsglas gemessenen Bande hervorgeht. Die Messungen erfolgten im ISC Würzburg, wo die Methode zur Beurteilung des Korrosionsausmaßes an Modellgläsern entwickelt wurde und seit vielen Jahren genutzt wird [56].

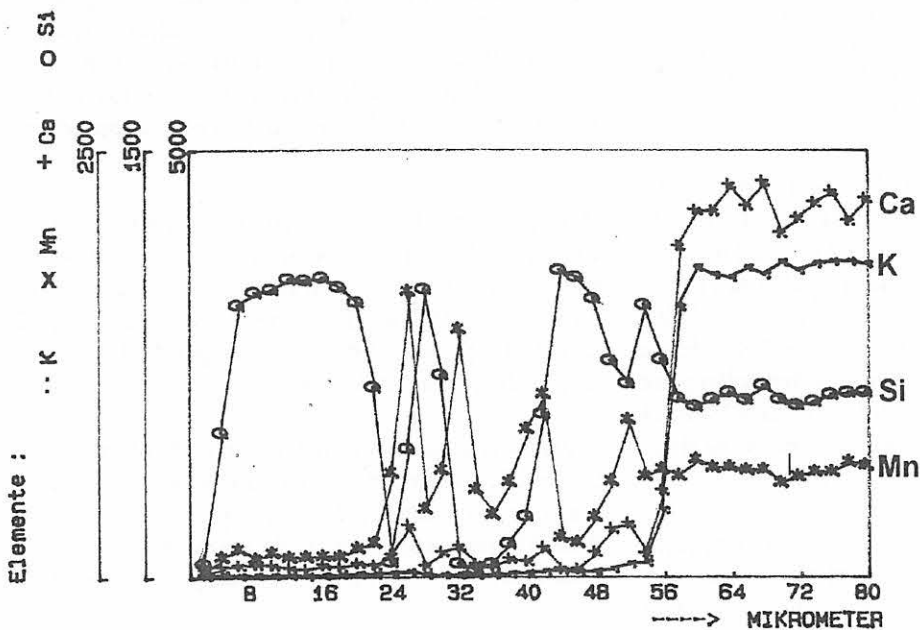


Abb. 87: ESMA-Linescan am Querschnitt durch die Oberfläche von Modellglas Nr. 12 nach 10 Wochen Klimaschrankbewitterung und 6 Stunden Hydrazinbehandlung

Schädigungspotential an Modellgläsern

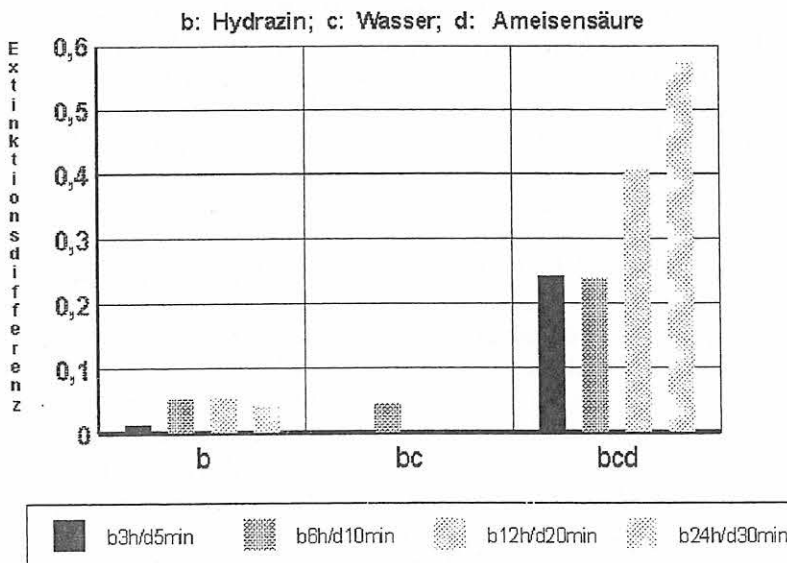


Abb. 88: Extinktionsdifferenz E der im Infrarotspektrum gemessenen OH-Schwingungsbande als Maß der korrosiven Schädigung des verbräunten Modellglases Nr. 12 nach einer Behandlung mit b) Hydrazin; bc) Hydrazin + Wasser; bcd) Hydrazin + Wasser + Ameisensäure

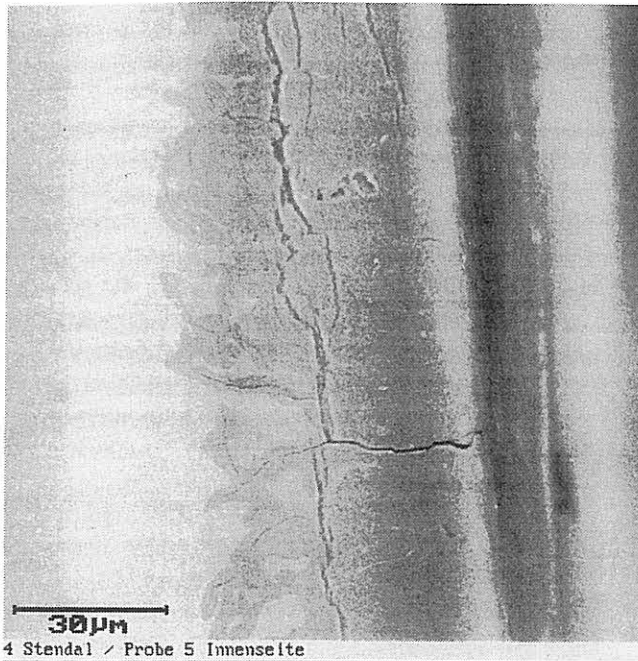


Abb. 89: Querschnitt durch die Gelschicht auf einem mittelalterlichen Glas (ESMA-Aufnahme an einer Originalprobe aus dem Stendaler Dom, Fenster sV, 14. Jahrhundert)

Die Ergebnisse geben eindeutigen Aufschluß über die Risiken der Aufhellungsbehandlungen. Während die Hydrazinbehandlungen – selbst bis zu einer Einwirkdauer von 24 Stunden – und das anschließende Abspülen mit destilliertem Wasser kaum eine signifikante und jedenfalls keine bedenkliche Veränderung gegenüber dem unbehandelten Modellglas erkennen lassen, muß durch die Behandlung mit 1%iger Ameisensäure (pH = 4,4) bereits nach 5 Minuten eine deutliche und nach 20 Minuten eine unzulässige Belastung des Glases in Kauf genommen werden.

Inwieweit die Gefahr der Reoxidation des Mangans tatsächlich gegeben ist, wenn keine Maßnahmen zu seiner Entfernung getroffen werden, kann durch eine simulierte Langzeitbelastung im Klimaschrank zumindest näherungsweise festgestellt werden. Entsprechende Versuche wurden an mehreren Modellgläsern durchgeführt.

Die Ergebnisse sollen wegen ungeklärter Details hier nicht im einzelnen dargestellt werden. In jedem Fall trat innerhalb von etwa vier Wochen eine Wiederverbräunung des mit Hydrazin aufgehellten Modellglases Nr. 12 bei der im Punkt 3.2.2.3 beschriebenen Klimaschrankbewitterung bis zu dem vor der Aufhellung gezeigten Stadium ein. Eine Beschichtung der aufgehellten Glasproben mit Paraloid B 72 bzw. den im ISC Würzburg erzeugten Ormoceren garantiert, daß auch nach 10 Wochen Bewitterung im Klimaschrank noch keine Wiederverbräunungserscheinungen sichtbar werden. Die konservierende Wirkung insbesondere der Ormocer-Beschichtung [57] ist offensichtlich.

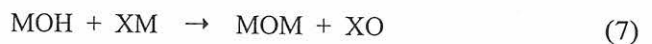
3.2.3 Konservierung durch Sol/Gel-Beschichtung

3.2.3.1 Versuchskonzeption

Die durch Alkali- und Erdalkaliauslaugung auf mittelalterlichen Gläsern gebildeten Gelschichten zeigen unterschiedliche Ausmaße und Strukturen [58]. Allen gemeinsam ist jedoch, daß sie auf Grund der gegenüber dem Kernglas veränderten chemischen Zusammensetzung und des damit verbundenen unterschiedlichen Raumbedarfs Defekte aufweisen, die sich vor allem als mehr oder weniger breite Risse bemerkbar machen. Abb. 89 zeigt anschaulich die drei typischen Rißformen. Relativ breite Risse verlaufen parallel zur Oberfläche; sie führen letztendlich zum schollenartigen Abplatzen von Gelschichtteilen. Senkrecht zu Oberfläche durch die Gelschicht verlaufende Risse gestatten den korrosiven Medien, in die Tiefe einzudringen. Und die schließlich ins Kernglas hinein sich ausbreitenden Risse lassen an ihren Kanten deutlich den Fortgang der Auslaugung erkennen. Während die rißfreien Teile der Gelschicht offensichtlich als Barriere für den weiteren hydrolytischen Angriff auf das Glas wirken, wird durch die Risse eine neue Oberfläche geschaffen und so der Kontakt zum Umgebungsmedium hergestellt.

Den Konservierungsversuchen lag die Idee zugrunde, die Risse abzudecken oder besser ganz oder zumindest teilweise auszufüllen, um den Zugang zum Kernglas zu behindern und damit den Fortgang der Korrosion zu verlangsamen. Gleichzeitig sollte die Neigung der Gelschichten zum Abplatzen verringert werden.

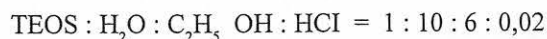
Technologien zum Aufbringen dünner Schichten über den Sol-Gel-Prozeß sind bekannt und werden zur Oberflächenvergütung von Gläsern eingesetzt [59]. Über den Sol/Gel-Prozeß können anorganische Polymere synthetisiert werden. Dabei läuft die folgende Prinzipreaktion ab (Gleichung 7):



Reaktive MOH-Gruppen mit M = Al, Ti, Zr, Si werden mit kondensierbaren Gruppen XM mit X = OH, OR, Halogene, OCOR etc. umgesetzt. Die Reaktion verläuft über Hydrolyse und Polykondensation, die zeitlich nicht getrennt betrachtet werden können und einem sehr komplexen Mechanismus folgen. Zunächst bildet sich eine kolloidale Phase mit Partikeln im nm-Bereich (Sol), weitere Reaktionen führen dann zu einem Feststoff (Gel). Der Schwerpunkt der beschriebenen Untersuchungen lag nicht in der material-spezifischen Entwicklung und Charakterisierung von Sol/Gel-Zusammensetzungen; vielmehr sollten praxisrelevante Aussagen zu den Möglichkeiten einer Ausheilung und Verstärkung der natürlichen Gelschicht der mittelalterlichen Gläser getroffen werden. Wichtige Aspekte waren dabei der analytisch-morphologische Nachweis der neugebildeten Schichten und die Bewertung ihrer Stabilität bei einem korrosiven Angriff auf das Glas. Die Analysen der Zusammensetzung von Gelschichten auf Originalgläsern weisen einen SiO₂-Gehalt zwischen 80 und 90% auf. Der Anteil der Alkali- und Erdalkalioxide beträgt nur zwischen 0 und 3%. Es

war daher naheliegend, eine Ausheilung und Verstärkung durch reine SiO₂-Sol-Gele anzustreben. Aus der Palette der möglichen Ausgangsverbindungen erschienen Alkoxide für das vorliegende Problem am vielversprechendsten.

Sie reagieren bereits bei Raumtemperatur, setzen bei der Kondensation nur nichttoxische Verbindungen frei (Wasser und Alkohol) und sind übliche Ausgangsverbindungen im Sol/Gel-Prozeß. Entsprechende Sole sind bezüglich ihrer Synthese, den Verarbeitungseigenschaften und ihrer Langzeitstabilität intensiv untersucht worden [60]. Für die Sol-Präparation wurde folgende molare Ausgangszusammensetzung gewählt (TEOS = Tetraethoxisilan):



Der Aufbau einer reinen SiO₂-Matrix erfordert lange Reaktionszeiten [61]. Die Hydrolyse und Kondensationsreaktion kann durch Säurekatalyse beschleunigt werden. SiO₂-Sole auf der Basis von vorhydrolysiertem Tetraethoxisilan führen zu rein anorganischen Materialien – nämlich Kieselsol, das völlig verwitterungsstabil ist. Die Viskosität der Lösung wird im wesentlichen durch das Wasser-/TEOS-Verhältnis bestimmt. Bei niedriger Viskosität (3,5 mPas), kann man ein Eindringen solcher Sole in die Gelschicht des Substrates (Originalglases) erwarten. Die Versuche waren so konzipiert, daß zunächst an konventionellen Gläsern (Objektträgergläser für die Mikroskopie) die Bedingungen für eine gleichmäßige Beschichtung ermittelt wurden. Anschließend sollte an Modellgläsern die Schutzwirkung einer über den Sol/Gel-Prozeß aufgetragenen SiO₂-Schicht nachgewiesen werden und schließlich die unter den gleichen Bedingungen auf vorgeschädigte, bewitterte Modellgläser aufgetragene SiO₂-Schicht hinsichtlich ihrer konservierenden Wirkung beurteilt werden, wobei insbesondere auf die Schließung sichtbarer Gelschichttrisse zu achten war. Um neben der elektronenmikroskopischen Kontrolle auch ein quantitatives Maß für die Schutzwirkung der Schichten zu erhalten, wurde wiederum die Infrarotmessung der Wasseraufnahme bei anschließender Bewitterung im Klima-

schrank bzw. bei einer Freilandbewitterung gemessen. Durchführung und Auswertung dieser Messungen erfolgten im ISC Würzburg.

3.2.3.2 Auswahl der Beschichtungsparameter

Sole können mit Hilfe eines Tauch-Ziehverfahrens (dip-coating) definiert auf Glasoberflächen (Substrate) aufgetragen werden. Die Schichtdicke ergibt sich aus der Ziehgeschwindigkeit der Substrate aus der Sol-Lösung und kann durch Oberflächenprofilometrie bestimmt werden. Als Substrate für die Beschichtung wurden handelsübliche Objektträger verwendet, die zuvor mit Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt worden sind. In einer Versuchsreihe wurde die Ziehgeschwindigkeit zwischen 1 und 15 cm/Minute variiert. Die resultierenden Schichtdicken auf dem Objektträgerglas wurden nach einer 120stündigen Trocknung bei Raumtemperatur gemessen (Tabelle 15).

Die Schichtdicke steigt mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit an. Relativ gleichmäßige Schichten wurden bei Ziehgeschwindigkeiten von 3, 5 und 10 cm/min aufgetragen. In einem zweiten Schritt wurden Versuche mit den Modellgläsern Nr. 5 und 8 (Tabelle 5) durchgeführt, die vor der Sol/Gel-Beschichtung einer Klimaschrankbewitterung (Bedingungen siehe Punkt 3.2.2.3) unterzogen worden waren. Es zeigte sich jedoch dabei, daß die Schichtdicken auf den vorgeschädigten Oberflächen nicht profilometrisch bestimmt werden können. Die Schichtdickenmessung ist nur an feuerpolierten Oberflächen (z. B. Objektträgergläsern) ohne weiteres möglich. In den Abbildungen 90 - 92 sind die Oberflächenprofile von unterschiedlich vorbehandelten Gläsern gegenübergestellt.

Die Oberflächenrauigkeit bewitterter Modellgläser liegt im Bereich einiger 10-µm. Die Zunahme der Schichtdicke infolge der Beschichtung betrug maximal 0,3 - 0,4 µm. Aus diesem Größenvergleich wird deutlich, daß eine direkte Bestimmung der Stärke der Sol/Gel-Schicht auch an korro-

Nr.	Ziehgeschwindigkeit	Schichtdicke	Bemerkung zur Oberfläche
1	1 cm/min	0,05 µm	punktförmige Unebenheiten bis 1 µm
2	3 cm/min	0,15 µm	wenige punktförmige Ablagerungen bis 3 µm
3	5 cm/min	0,1 - 0,2 µm	punktförmige Ablagerungen bis 1 µm (Tröpfchen)
4	7,5 cm/min	0,3 µm	viele punktförmige Ablagerungen 4..5 µm
5	10 cm/min	0,3 µm	ebene Oberfläche
6	15 cm/min	0,3 - 0,4 µm	punktförmige Unebenheiten bis 6 µm

Tabelle 15: Einfluß der Ziehgeschwindigkeit auf die Dicke von SiO₂-Schichten auf Objektträgergläsern nach der Sol/Gel-Behandlung

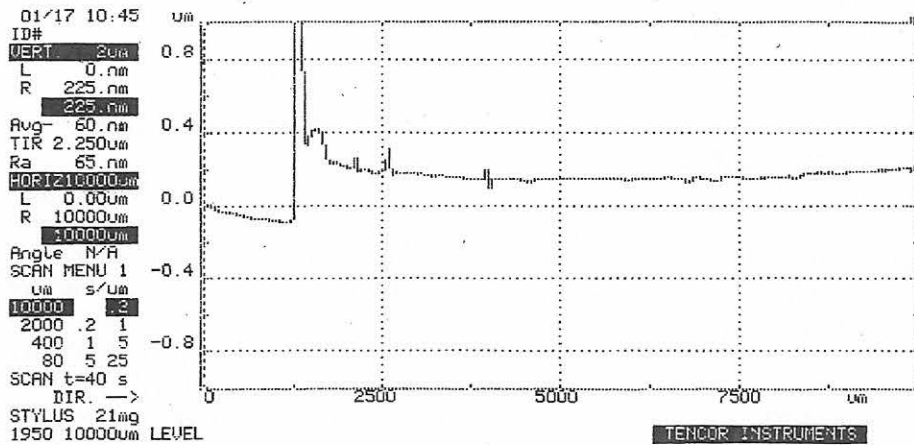


Abb. 90: Profil eines Sol/Gelbeschichteten Objektträgerglases mit feuerpolierter Oberfläche

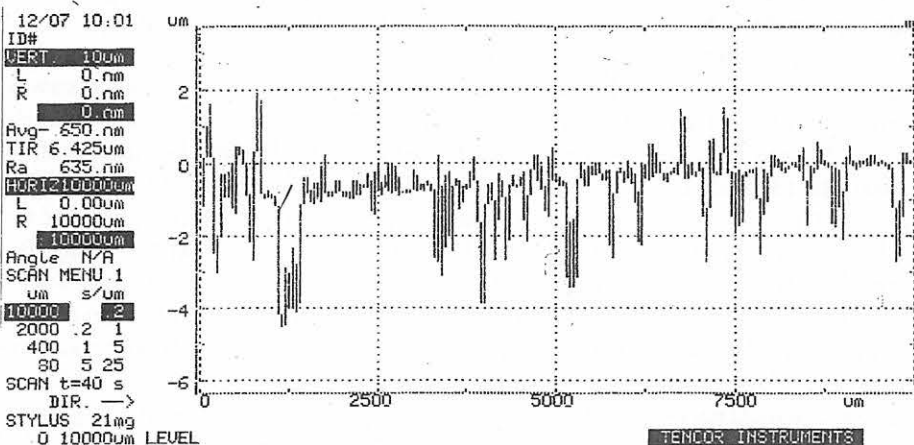


Abb. 91: Oberflächenprofil des im Klimaschrank bewitterten und anschließend Sol/Gel-beschichteten Modellglases Nr. 8

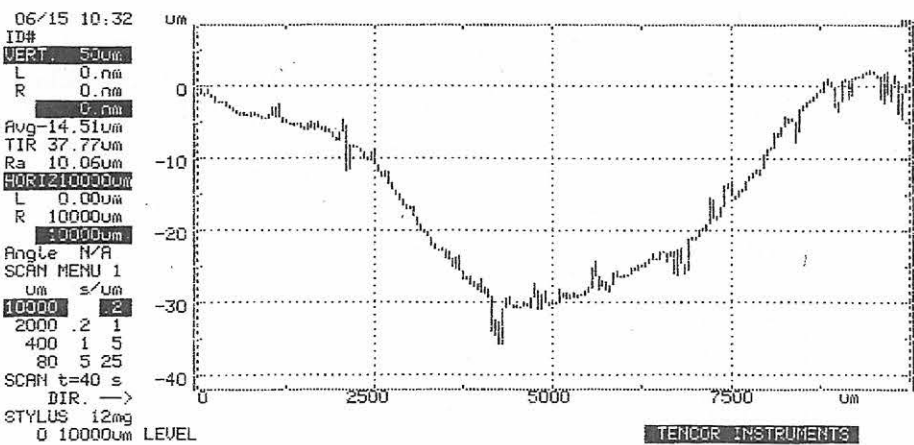


Abb. 92: Oberflächenprofil des im Klimaschrank bewitterten und anschließend Sol/Gel-beschichteten Modellglases Nr. 5

dierten Originalen nicht möglich sein wird. Die nun folgenden, beschriebenen Versuche zur Optimierung der Dicke der SiO_2 -Schicht wurden deshalb lediglich an den feuerpolierten Oberflächen der Objektträgergläser durchgeführt. Eine Erhöhung der Schichtdicke läßt sich durch Mehrfachbeschichtungen erreichen.

Die Ausbildung der SiO_2 -Matrix, ihre Verdichtung und Stabilisierung erfolgen in der Regel durch eine Temperatur bei etwa 500 °C. Diesen hohen thermischen Belastungen dürfen mittelalterliche Gläser jedoch nicht ausgesetzt werden,

daher sind zwischen den einzelnen Sol/Gel-Behandlungen relativ lange Trocknungszeiten einzuhalten. Zur Bestimmung der optimalen Beschichtungsbedingungen wurden Mehrfachbeschichtungen mit konstanter bzw. mit abgestufter Ziehgeschwindigkeit durchgeführt. Zwischen den einzelnen Beschichtungen erfolgte eine Variation der Trocknungszeiten bei Raumtemperatur von 24 bis 336 Stunden. Zusätzliche thermische Behandlungen bis 100 °C sollten die Ausbildung der Gelschicht beschleunigen. Ein Einfluß auf die erreichbaren Schichtdicken und Oberflächenmorphologien konnte jedoch nicht festgestellt werden. *Tabelle*

Behandlungsstufe	Schichtdicke
1	0,2
2	0,4
3	0,75
4	0,9

Tabelle 16: Dicke der SiO₂-Schichten auf Objektträgergläsern nach einer vielmaligen Sol/Gel-Behandlung

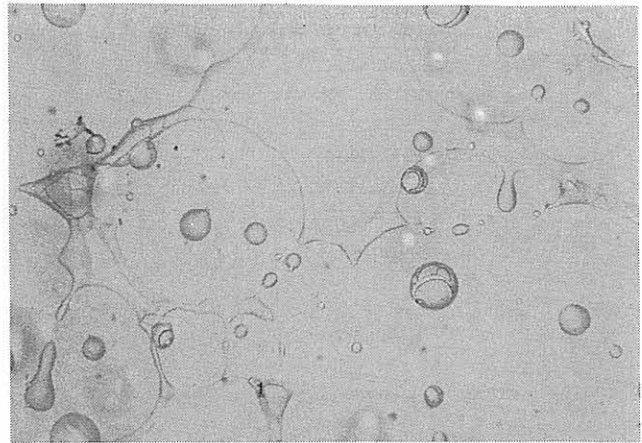


Abb. 96: wie Bild 93, jedoch nach der vierten Beschichtungsstufe



Abb. 93: Oberfläche eines Sol/Gel-beschichteten Objektträgerglases nach der ersten Beschichtungsstufe, 50fache Vergrößerung

16 zeigt ein Beispiel der sich ergebenden Schichtdicken nach einer vierstufigen Beschichtung mit Ziehgeschwindigkeiten von 3, 5, 10 und wieder 5 cm/Minuten in den einzelnen Stufen.

Die Dicke der SiO₂-Schichten ließ sich bei der gegebenen Technologie durch die Mehrstufenbeschichtung auf etwa 1 µm erhöhen. Dabei traten jedoch bereits von der zweiten Beschichtungsstufe an Fehler auf, die sich oft als kreisförmige Beschichtungslücken in der oberen Schicht bemerkbar machten. Nach der vierten Beschichtungsstufe war die Schichtoberfläche durchgehend gestört; teilweise waren größere Flächenbereiche nicht mehr bedeckt (Abb. 93 bis 96).

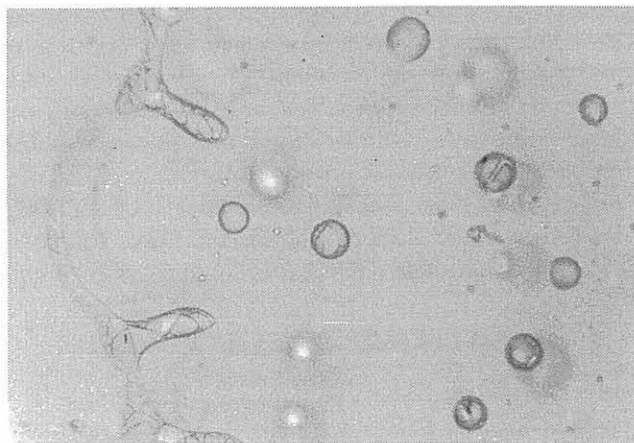


Abb. 94: wie Bild 93, jedoch nach der zweiten Beschichtungsstufe

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden bei den im folgenden dargestellten Untersuchungen an vorgeschädigten Modellgläsern die Parameter so gewählt, daß maximal etwa 1 µm dicke SiO₂-Schichten entstanden.

3.2.3.3 Konservierungseffekt der Beschichtung an vorgeschädigten Modellgläsern

Da das Ziel einer Sol/Gel-Behandlung nicht in der Ausbildung geschlossener Oberflächenbedeckungen sondern vor allem im Ausfüllen der Risse von Gelschichten bestand, wurden auch an Modellgläsern Mehrfachbeschichtungen bis zu vier Stufen vorgenommen. Um den Effekt von SiO₂-Schichten, die über den Sol/Gel-Weg erzeugt werden, auf ungeschädigte, feuerpolierte Glasoberflächen zu ermitteln, wurde in Vorversuchsreihen an Proben des Modellglases Nr. 8 zunächst ein Bewitterungstest von 4 Tagen im Klimaschrank bei 40 °C/10 °C/85 °C rel. Feuchte und je 5 ppm NO_x/SO₂ durchgeführt. Dabei war jeweils eine Hälfte der Proben unbeschichtet und die andere in der beschriebenen Weise durch eine dreistufige Behandlung mit einer etwa 1µm dicken SiO₂-Schicht bedeckt. Die Trocknungsdauer zwischen den einzelnen Behandlungen betrug jeweils 120 Stunden. Daß durch die Beschichtung ein deutlicher Korrosionsschutz erzielt wird, ist aus dem Ergebnis der Oberflächenprofilmessung ersichtlich (Abb. 97).

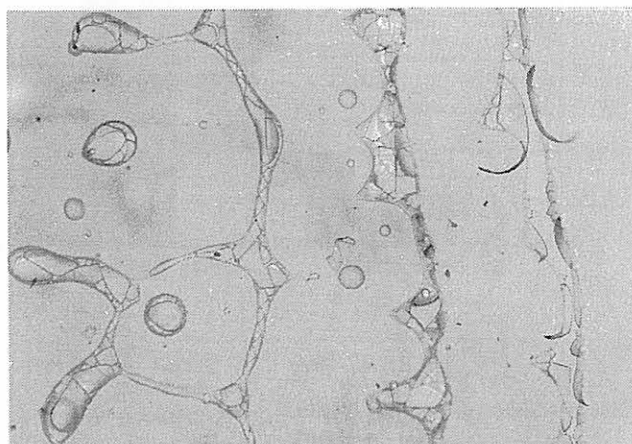


Abb. 95: wie Bild 93, jedoch nach der dritten Beschichtungsstufe

Der beschichtete Bereich liegt im linken Bildteil (Koordinaten zwischen 0 und 3800 µm). Einzelne Spitzen bis 4 µm

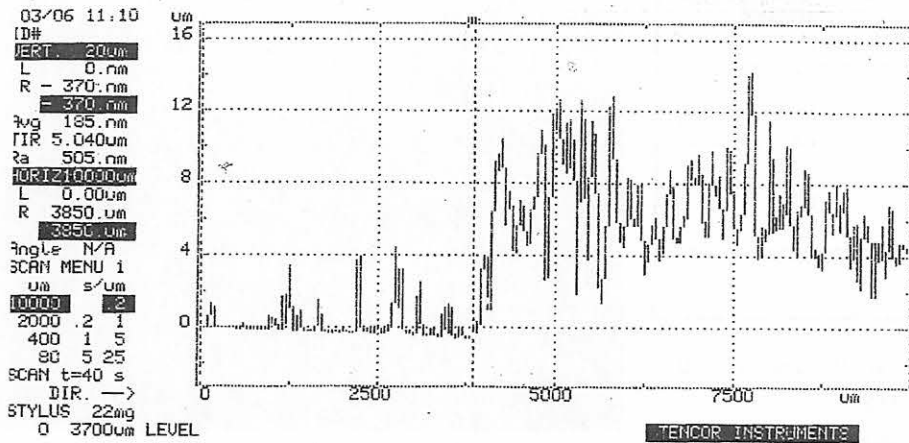


Abb. 97: Oberflächenprofil einer polierten Glasoberfläche (Modellglas Nr. 8) mit partieller Sol/Gel-Beschichtung nach der Bewitterung im Klimaschrank

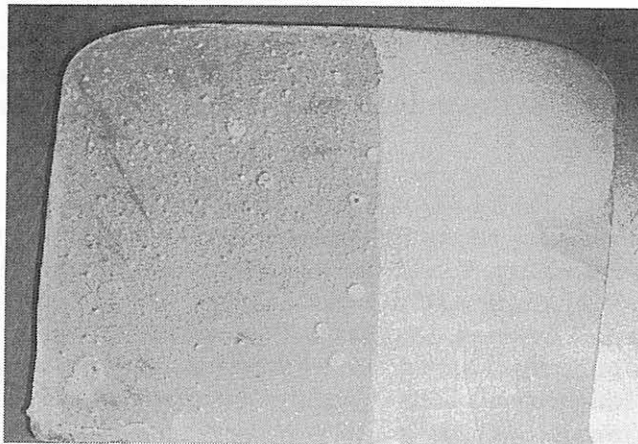


Abb. 98: Modellglas Nr. 8 mit feuerpolierter Oberfläche nach der Bewitterung im Klimaschrank, rechts unbeschichtet, links mit Sol/Gel-Beschichtung, 4fache Vergrößerung

deuten auf Unebenheiten in der Beschichtung hin. Durch die Bewitterung kommt es zu einem Aufwachsen von Korrosionsprodukten auf der ungeschützten Glasoberfläche, die durch einen Anstieg des Oberflächenprofils im Koordinatenbereich $> 3800 \mu\text{m}$ registriert werden. Abb. 98 zeigt ferner anschaulich die deutlich korrodierte Modellglasprobe im Vergleich zur beschichteten linken Probenhälfte.

Inwieweit Modellgläser, die durch entsprechende Vorbehandlung bereits mit gerissenen Gelschichten ausgestattet sind, ebenfalls eine Konservierung erfahren, wurde in einer Versuchsreihe in Kooperation mit dem ISC Würzburg untersucht, wobei wiederum die Wasseraufnahmemessung mit Hilfe der Infrarotspektroskopie erfolgte. Verwendet wurde das Modellglas Nr. 5 (Tabelle 5). Die Vorschädigung wurde durch ein im ISC Würzburg festgelegtes und realisiertes Klimakammerprogramm erteilt. Nach der Sol/Gel-Beschichtung, die in der unter 3.2.3.2 beschriebenen Weise erfolgte (das Oberflächenprofil zeigt Abb. 92), wurde wiederum eine Bewitterung vorgenommen. Dabei diente die VDJ-Richtlinie 3955 in modifizierter Form [62] als Basis für die Bedingungen. Jeweils vier Proben des Modellglases Nr. 5 bildeten eine Versuchsreihe. Die Modellglasproben Nr. 5 mit den Laborbezeichnungen MI/1, MI/2, MI/3 und MI/4 wurden unter den Bedingungen $40 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ }^\circ\text{C}/85 \text{ } \%$ rel. LF und $5 \text{ ppm NO}_2/\text{SO}_2$ 5 Tage im Klimaschrank bewittert. Weitere Proben Nr. 5 mit den Laborbezeichnungen MI/5, MI/6, MI/7 und MI/8 waren einer 4monatigen Freilandbewitterung

auf dem Dach des ISC in Würzburg ausgesetzt (Bewitterungszeitraum 13.09.95 bis 13.02.96). Zur Bestimmung der Extinktionswerte wurden die IR-Spektren auf beschichteten und unbeschichteten Probenbereichen gemessen. Die Messungen erfolgen vor der Bewitterung nach einer Trocknungsphase von 4 Wochen im Anschluß an die letzte Beschichtung und unmittelbar nach der Bewitterung im Klimaschrank bzw. der Freilandexposition im ISC in Würzburg. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 99 und 100 grafisch veranschaulicht.

Die Extinktionsdifferenzen stellen ein Maß für die korrosiven Effekte dar. Je größer die Differenz ist, um so stärker ist der korrosive Angriff auf das Glas zu bewerten. Alle Oberflächenbereiche mit einer Sol/Gel-Beschichtung zeigen geringere E-Werte als die ungeschützten Probenflächen. Die Bewitterung im Klimaschrank stellt eine sehr starke korrosive Belastung für die Glasoberfläche dar. Auf den ungeschützten Probenbereichen kommt es zu Reaktionen zwischen Schadgasen, Luftfeuchtigkeit und Glasbestandteilen die zur Bildung dicker Korrosionskrusten führen. Sie weisen gegenüber den Sol/Gel-beschichteten Oberflächenbereichen deutlich höhere E-Werte auf. Diese Tendenzen zeigen auch die unter Freilandbedingungen bewitterten

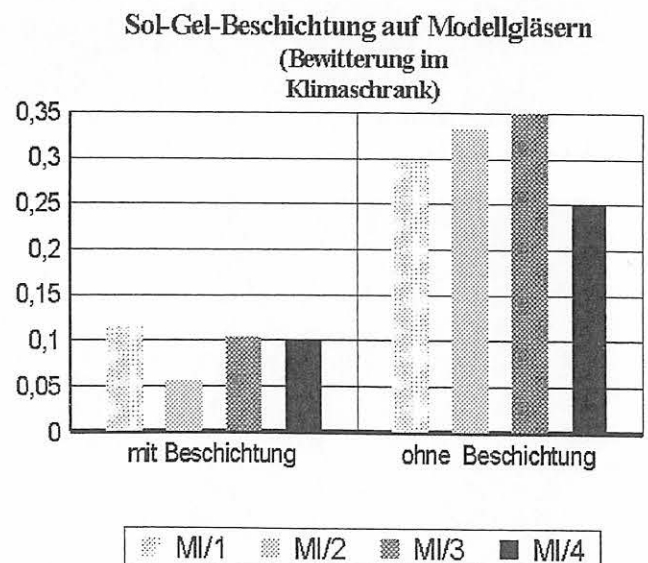


Abb. 99: Extinktionsdifferenz E als Maß für die korrosive Schädigung an Sol/Gel-beschichteten Modellgläsern Nr. 5 nach Bewitterung im Klimaschrank

Sol-Gel-Beschichtung auf Modellgläsern (Freilandbewitterung)

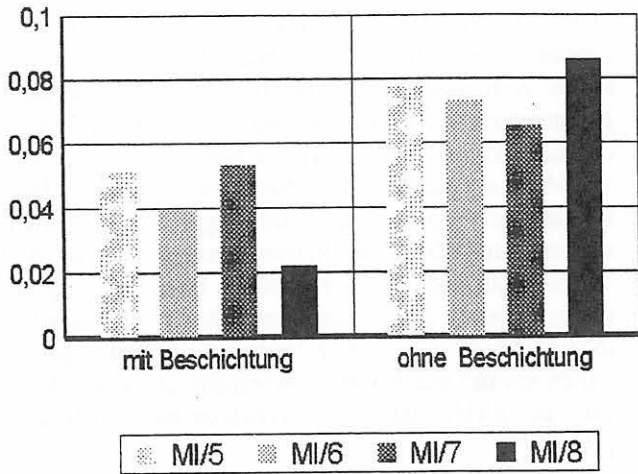
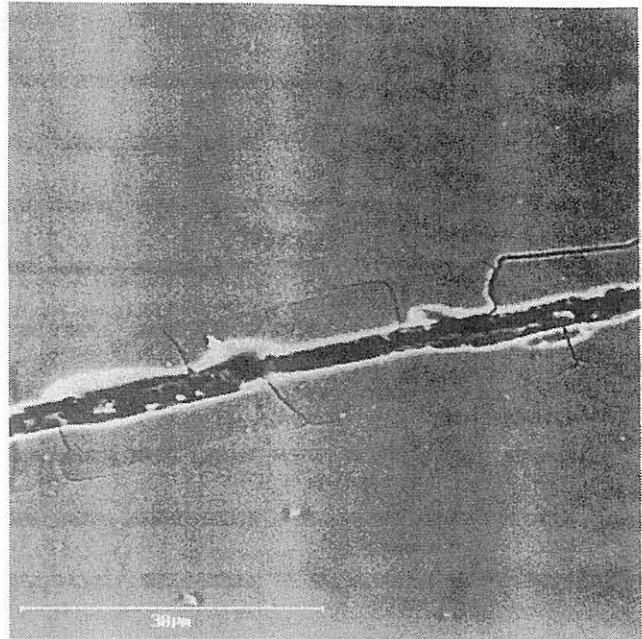


Abb. 100: wie Bild 99, jedoch nach Freilandbewitterung

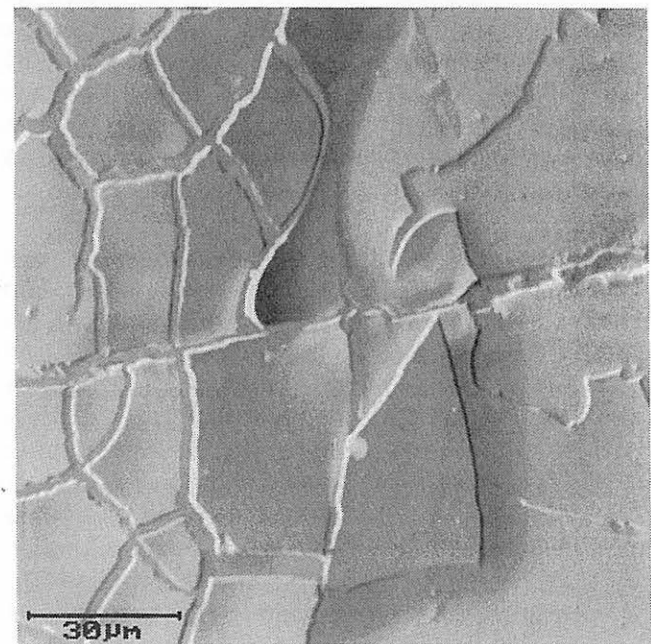
Modellgläser. Die Extinktionsdifferenzen sind jedoch entsprechend der geringeren korrosiven Belastung kleiner. Auch unter den Bedingungen der Kondensation von Feuchte auf der Glasoberfläche (Regen und Schnee während des Bewitterungszeitraumes) läßt sich also eine Schutzwirkung durch die sehr dünne Sol/Gel-Beschichtung (ca. 1 µm) nachweisen. Da eine geschlossene Oberflächenbeschichtung auf vorkorrodierten Gläsern nicht zu erwarten ist, muß die Verringerung des korrosiven Angriffs mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Schließen oder „Ausheilen“ von Rissen in der natürlichen Gelschicht zurückgeführt werden.

Durch eine elektronenmikroskopische Abbildung der Rißfüllung könnte die Wahrscheinlichkeit dieser Schlußfolgerung beträchtlich erhöht werden. Leider stößt die Absicht eines entsprechenden Nachweises auf erhebliche präparative Schwierigkeiten, da aus den Anschliffen senkrecht zur Rißkante auch bei sehr vorsichtigem Schleifen eventuell eingebrachtes SiO₂-Gel stets ausgetragen wird. Zahlreiche Versuche an Modellgläsern führten deshalb nicht zum erwünschten Erfolg. Lediglich als Notbehelf kann ein Versuch gelten, die Sol/Gel-Behandlung auf ein mit makroskopisch sichtbaren Rissen durchzogenes Glas (sogenanntes Craquelé) anzuwenden. Die mit einer dreifachen Beschichtung versehene Probe war ein sehr stark craqueliertes Glasstück aus einer Randverglasung von Schweizer Wappenscheiben aus dem Bestand des Gotischen Hauses in Wörlitz, das etwa aus der Zeit um 1800 entstanden ist. Abb. 101 zeigt, daß die Rißbreite ebenfalls im Bereich weniger Mikrometer liegt. Die Craquelérisse sind im Gegensatz zu den Rissen einer dünnen Gelschicht nur deshalb makroskopisch sichtbar, weil sie in die Tiefe des Glases hineingehen. Nach der Sol/Gel-Behandlung (Abb. 102) sind die Risse deutlich mit Substanz gefüllt. Die Eindringtiefe ließ sich aufgrund der präparatorischen Schwierigkeiten nicht ermitteln. Die Wahrscheinlichkeit, daß auch Gelschichtrisse, die senkrecht zur Oberfläche verlaufen, ebenfalls partiell gefüllt werden, ist sehr groß. Das Sol erreicht jedoch vermutlich nicht die Querrisse, die einen zur Oberfläche parallelen Verlauf aufweisen, da solche Risse auch häufig mit Korrosionsprodukten (Gips) gefüllt sind. Die Frage, ob sich das Konzept einer



4 Wörlitz / craqueliertes Glas / Messpunkt 3

Abb. 101: ESMA-Aufnahme der craquelierten Teiloberfläche einer Glasprobe (Originalglas, ca. 1800), unbeschichtet



4 Wörlitz / craqueliertes Glas nach Gelbeh. / Messpunkt 3

Abb. 102: wie 101, jedoch größerer Probenausschnitt und nach einer Sol/Gel-Beschichtung

Konservierung durch Sol/Gel-Behandlung praktisch verwirklichen läßt und inwieweit die Schutzwirkung den zu treibenden Aufwand rechtfertigt, ist noch nicht endgültig zu beantworten. Prinzipiell läßt sich eine Schutzwirkung durch die Sol/Gel-Beschichtung an Modellgläsern nachweisen. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf Originale dürfte jedoch äußerst schwierig sein. Vor einer möglichen Beschichtung müßten die Korrosionsprodukte vollständig entfernt werden. Zweckmäßig wäre eine Beschichtungstechnologie, die es erlaubt, die Rückseite eines gesamten Feldes zu behandeln, ohne einzelne Gläser aus dem Bestand entfernen zu müssen. Die Bewertung der Schutzwirkung an Originalen kann nur durch Pilotstudien in situ erforscht werden. Eine Sol/Gel-Beschichtung ist jedoch mit Sicher-

Sicherheit keine Alternative zu einer gut funktionierenden Außenschutzverglasung, sie könnte lediglich als ergänzende Maßnahme in Betracht kommen.

Vor allem muß jedoch erwähnt werden, daß die Ergebnisse nicht bei allen Einzelversuchen so eindeutig waren, wie in den hier dargestellten Beispielen. Viele Einflußfaktoren spielen in der Beschichtungstechnologie eine Rolle; selbst bei der Verwendung von Modellgläsern sind nicht alle Wirkungen überschaubar. Um einiges komplizierter sind die unberechenbaren Bedingungen, die an den Gel- und Korrosionsproduktschichten der Originalgläser vorliegen.

3.2.4 Fixierung lockerer Malschichten

3.2.4.1 Werkstattpraxis und Kenntnisstand zu Projektbeginn

Seit Jahrhunderten ist das Problem der lockerwerdenden und verlorengehenden Schwarzlotbemalung mittelalterlicher Glasmalereien das kritischste und bis heute am wenigsten befriedigend gelöste der gesamten Konservierungs- und Restaurierungspraxis. Typische Phänomene reichen vom Verlust weniger Schwarzlotpartikel bis zum großflächigen Abplatzen von Konturen oder Halbtonbemalungen [63]-[65]. Die Ursachen solcher Effekte können in der Glaskorrosion liegen oder auch auf eine schlechte Haftung der Bemalung als Folge eines fehlerhaften Herstellungsprozesses zurückgeführt werden.

Bei Restaurierungen mittelalterlicher Glasmalereien darf heute verlorengegangene Schwarzlotbemalung auf dem Original nicht mehr ergänzt werden. In Ausnahmefällen werden Teilzeichnungen auf Dublierungen hinzugefügt. Allgemein wird jedoch in der Werkstattpraxis auf jeglichen Eingriff verzichtet, solange die Malschichten – insbesondere die Konturzeichnung – noch einigermaßen fest auf der mehr oder weniger korrodierten Oberfläche haften. Nur in Ausnahmefällen, wenn das Schwarzlot extrem porös ist oder die Haftung einer in sich noch konsistenten Kontur durch korrosive Unterwanderung der Grenzfläche Schwarzlot/Glas verlorenzugehen droht, wird von der Anwendung eines Fixierungsmittels Gebrauch gemacht. Da die rissigen Gläser nicht mit höheren Temperaturen belastet werden dürfen, wie sie beim Schmelzen anorganischer, z. B. glasiger Materialien erforderlich wären, kommen ausschließlich organische Adhäsive zur Wiederherstellung der Haftung in Frage. In den Werkstätten sind zahlreiche Materialien auf der Basis von Epoxid-, Silicon-, Acrylat- und Methacrylat-harzen bis hin zu verschiedenen Wachsen in Gebrauch.

Aufgrund der begrenzten thermischen und hydrolytischen Beständigkeit ist bei allen Adhäsiven die Langzeitstabilität nicht garantiert. Hinzu kommen die Einflüsse von Temperaturwechseln – die thermischen Dehnungen von Harzen und Schwarzlot sind sehr verschieden –, Materialversprödungen, Reaktionen mit Luftschadstoffen und anderes mehr, so daß eine Schwarzlotfixierung immer nur dann vorgenommen werden sollte, wenn der Verlust einer Malkontur innerhalb kurzer Zeit absehbar ist. Bereits 1977 wurde auf den bereits erfolgten und auch weiterhin drohenden

Substanzverlust an Schwarzlot auf den mittelalterlichen Feldern der Chorverglasung des Erfurter Doms hingewiesen. Aus dieser Erkenntnis heraus begann man im Jahre 1978 mit der Installierung einer innenbelüfteten Außenschutzverglasung. Parallel dazu wurde nach konservatorisch vertretbaren, praktikablen und zugleich wirksamen Lösungen zur Festigung des gefährdeten Schwarzlotes auf den Innenseiten gesucht. Für die Notsicherung wurde ein Verfahren auf der Basis von Bienenwachs vorgeschlagen, für das bereits praktische Erfahrungen zur Malschichtsicherung und Oberflächenkonservierung von Glasmalereien sowie aus anderen Bereichen der Denkmalpflege (Tafel- und Wandgemäldekonservierung) bekannt waren [66], [67]. Darüber hinaus wurden weitere Konservierungsmaterialien sowohl durch Langzeitversuche an Originalen als auch in zeitraffenden Laborversuchen an Modellgläsern getestet [68].

Das Verfahren der Wachssicherung wurde optimiert und der konkreten Problemstellung im Erfurter Dom angepaßt. Zur Anwendung kamen Mischungen von Carnaubawachs und Bienenwachs in Verhältnissen von 1:1 bzw. 3:1. Als Haftvermittler wurden alkoholische Lösungen von Silanen eingesetzt. Sowohl die Laborversuche als auch die in bestimmten Abständen durchgeführten Untersuchungen der Probe-sicherung an den Originalen erbrachten eine insgesamt positive Bewertung der praktizierten Notsicherung [69].

1993 erfolgte der Ausbau der Felder des Domchorfensters sII, an denen 1982/83 eine Malschichtsicherung auf der Basis von Bienen- und Carnaubawachs erfolgt war. Nach mehr als zehn Jahren war es dringend geboten, die bisher gesicherten Scheiben nach der Wirksamkeit der Wachssicherung systematisch zu untersuchen, um einerseits eine Entscheidung über die weitere Anwendung dieser Methode auch auf das bisher noch ungesicherte Fenster sVI zu treffen und andererseits praktische Erfahrungen bei der Malschichtsicherung auch für die künftige Restaurierungspraxis nutzbar zu machen.

Die visuelle Begutachtung ergab, daß bei etwa 80 % der Felder keine Schäden an der Wachssicherung festzustellen sind; etwa 20 % der Felder weisen dagegen eine graduell unterschiedliche Schädigung auf. Die Schadensphänomene reichen von einer Reliefbildung an der Wachs Oberfläche über Bläschenbildung mit aufbrechendem Zentrum bis hin zu sich schollenförmig abhebenden Wachsbeschichtungen [69]. Nur in sehr wenigen Fällen (z. B. auf den Feldern 4d, 8d) ist die Wachsbeschichtung auf einem gesamten Feld partiell geschädigt. Oft sind nur wenige Partien einzelner Scherben betroffen (6c, 9b, 11d, 16a). Die Schädigungen der Wachssicherung treten vor allem an solchen Stellen auf, wo Korrosionsprodukte bzw. ältere Beschichtungen mitgesichert wurden. Bei der mikroskopischen Begutachtung sind auch auf makroskopisch noch intakten Wachs Oberflächen feine Risse und Abhebungen der Randbereiche sichtbar.

Aufgrund der festgestellten Schäden ergibt sich die Notwendigkeit einer Refixierung bestimmter Partien. Gleichzeitig sollten die langjährigen Erfahrungen der Erfurter Restauratoren im Umgang mit dieser Methode unter den

verbesserten Arbeitsbedingungen in einer modernen Werkstatt neu bewertet und mögliche Alternativen aufgezeigt werden.

3.2.4.2 Ermittlung von Einflußfaktoren auf die Haltbarkeit von Schwarzlotsicherungen auf der Basis von Wachsen

Alle im folgenden beschriebenen Untersuchungen hatten das Ziel, Kenntnisse über die Stabilität der auf den Erfurter-Dom-Bestand angewendeten Wachssicherung zu erlangen und diese bei den notwendig gewordenen Maßnahmen zur erneuten Fixierung („Refixierung“) bereits wieder gelockterter Partien zu nutzen. Dazu wurden zunächst – da Experimente mit Originalgläsern aus den bekannten Gründen nicht möglich sind – Modellsubstrate hergestellt, indem käufliches Schwarzlotpulver suspendiert, in dickem Konturstrich auf ein Objektträgerglas aufgetragen und nicht eingebraunt, sondern lediglich bei 200 °C eingetrocknet wurde, so daß die Gefahr eines Haftverlustes gegeben war. An diesen Proben mit simuliertem lockerem Schwarzlot erfolgte eine Reihe von Behandlungen mit Wachsmischungen und verschiedenen Anteilen von Testbenzin als Lösungsmittel, die *Tabelle 17* in einer Übersicht wiedergibt.

Als Testbenzin kam Shell-Sol A zum Einsatz. Der Erweichungsbereich der Wachsmischungen steigt mit zunehmendem Carnaubawachsanteil. Durch eine Verdünnung der Gemische mit Testbenzin wird keine Schmelzpunktverringering erreicht. Die Wachs/Testbenzinmischungen wurden bis auf 150 °C erwärmt und mit einem Pinsel auf die Schwarzlotkonturen aufgetragen. Die Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen Glas und Wachs kann durch Haftvermittler erreicht werden (Silane).

Einerseits erfolgt eine Vernetzung über Si-O-Gruppen zum Glas hin, auf der anderen Seite können Bindungen mit reaktiven Gruppen der Wachse eingegangen werden. Die Hauptbestandteile des Bienenwachses sind Cerotinsäure und Melissensäure sowie ein Estergemisch aus ca. 70 Estern aus C₁₆ ... C₃₆-Säuren und C₂₄ ... C₃₆-Alkoholen, so daß die eigentlichen Reaktionsabläufe und -mechanismen nicht mehr überschaubar sind. Die Veränderung der Polarität der Glasoberfläche durch den Haftvermittler hat mit Sicherheit eine zusätzliche Verbesserung der Adhäsion zwischen Glas und Wachs zur Folge.

Als Haftvermittler wurden Dynasytan Glyeo = 3-Glycidylpropyltriethoxysilan (H1) und Dynasytan Glymo = 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan (H2) eingesetzt. In einer 0,5 - 3%igen alkoholischen (Äthanol, Isopropanol) Lösung erfolgt ein dünner Auftrag als „Primer“. Um eine gute Durchtränkung der lockeren Malschicht bei der anschließenden Wachsfestigung zu erreichen, müssen die Objektträgergläser auf etwa 50 - 80 °C erwärmt werden. Die Versuchsvarianten sind im Anhang 2 (*Tabelle A1*) zusammengestellt.

Insgesamt wurden 32 verschiedene Festigungsversuche durchgeführt. Anschließend wurden alle Proben dem in Punkt 3.2.2.3 beschriebenen Bewitterungszyklus im Klimaschrank unterworfen. Die Gesamtbewitterungsdauer betrug drei Wochen; nach jeweils einer Woche erfolgten visuelle und teilweise mikroskopische Kontrollen. Die detaillierten Angaben über dabei beobachtete Defekte und Haftverluste sind im Anhang 2 dargestellt. Im folgenden sollen zusammenfassend die Tendenzen der Ergebnisse genannt werden. Die *Abbildungen 103 bis 106* zeigen typische Schadensformen, wie sie nach den Bewitterungen der wachsfestigten Schwarzlotkonturen auftreten.

Versuch Nr.	Mengenanteile		Mischungsverhältnis Wachs: Testbenzin	Schmelzbereich (°C)
	Bienenwachs	Carnaubawachs		
1	100	-	-	60 - 61
2	-	100	-	76 - 78
3	100	-	1 : 9	59 - 60
4	100	-	7 : 3	59 - 60
5	-	100	1 : 9	75 - 76
6	-	100	7 : 3	75 - 76
8a	75	25	-	69 - 70
8b	75	25	7 : 3	66 - 68
9a	50	50	-	71 - 72
9b	50	50	7 : 3	71 - 72
10a	25	75	-	73 - 74
10b	25	75	7 : 3	72 - 73

Tabelle 17: Mischungsverhältnisse von Bienen- und Carnaubawachs sowie Testbenzinanteil in der Wachsmischung zur Fixierung simulierter lockerer Schwarzlotkonturen



Abb. 103: Mit Wachs gefestigte lockere Schwarzlotkontur (Versuch Nr. 38, Tabelle A1 im Anhang 2) nach Bewitterung im Klimaschrank; Korrosionsprodukte haben die dünne Wachsschicht durchdrungen; 25fache Vergrößerung

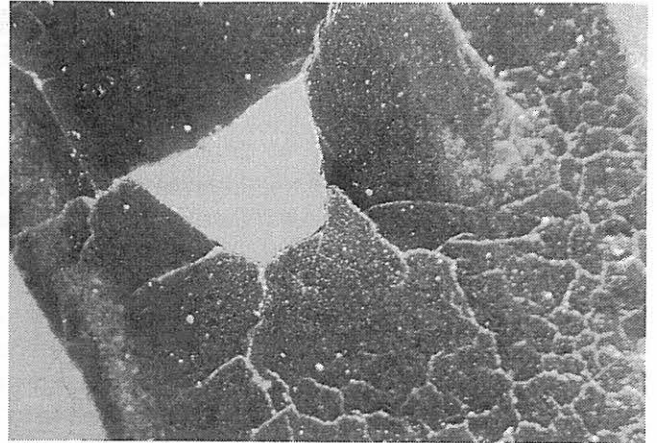


Abb. 106: wie Bild 103, jedoch Versuch Nr. 20, Ausplatzen von Konturschollen; 25fache Vergrößerung

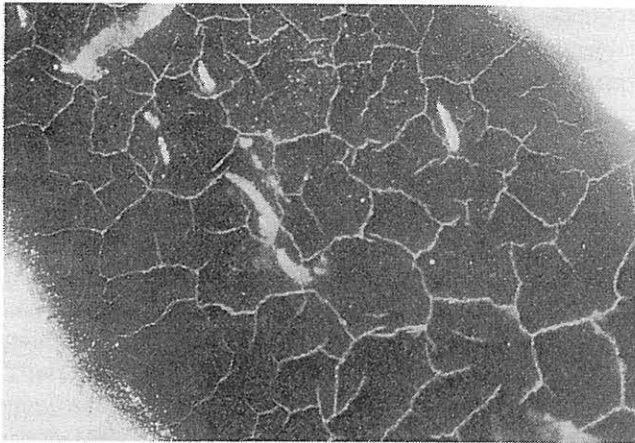


Abb. 104: wie Bild 103, jedoch Versuch Nr. 17, rissig gewordene Wachsschicht; Haftverlust zur Unterlage; 25fache Vergrößerung

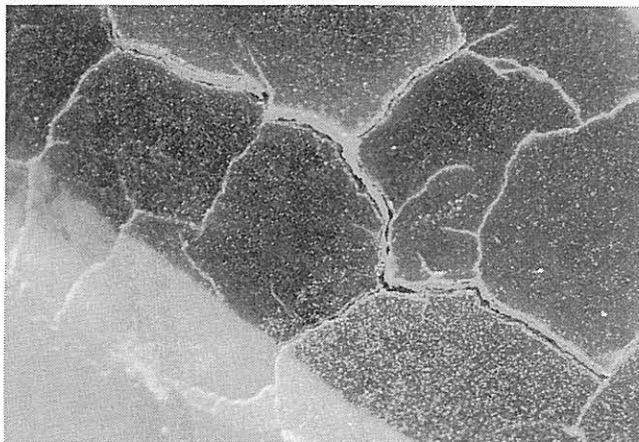


Abb. 105: wie Bild 103, jedoch Versuch Nr. 30, schollenartiges Abheben der gefestigten Kontur; 25fache Vergrößerung

Insgesamt sind eindeutige Tendenzen der Stabilität einer Festigungsvariante in Abhängigkeit von der Wachsort, dem Mischungsverhältnis mit Testbenzin und der Anwendung der Haftvermittler ablesbar. Die besten Ergebnisse liefert die Festigung mit reinem Bienenwachs. Mit steigendem Anteil von Carnaubawachs treten zunehmend Schädigungen auf. Der Zusatz von Testbenzin steigert die Stabilität der Festigungen, obwohl der Schmelzbereich der Mischung nicht merklich verändert wird (Tabelle 17). Bei hoher Lösungs-

mittelzugabe (90 % Testbenzin) reicht die Erwärmung des Objektträgersubstrats auf 50 °C bereits für eine gute Durchdringung des lockeren Schwarzlots aus. Bei Carnaubawachsanteilen von 50 % muß die Substrattemperatur bis etwa 70 °C erhöht werden, um eine ausreichende Haftung zu erzielen. Die Wirkung der Haftvermittler wird erst auf Wachs-kombinationen mit hohem Carnaubawachsanteil (50 %) und einer geringen Verdünnung in Testbenzin deutlich (Versuche 17, 19, 20, 30, 8, 38, 40). Bei diesen Testsubstanzen sind nach der Bewitterung im Klimaschrank nur die Wachsfestigungen intakt, die zusätzlich mit Haftvermittlern vorbehandelt wurden.

Bei allen Wachsmischungen gibt es eine Dickenabhängigkeit. Sehr dünne Wachsschichten können von den Korrosionsprodukten durchstoßen werden (Abb. 103). Zu dicke Schichten zeigen verstärkt Schäden in Form von Rissen und Haftverlusten. Die optimale Schichtdicke über der Schwarzlotoberfläche beträgt etwa 0,2 mm. Veränderungen des Erweichungsbereiches der Wachsmischungen durch die Alterung im Klimaschrank konnten nicht beobachtet werden.

3.2.4.3 Ermittlung der notwendigen Bedingungen für eine Stabilisierung wachsgefestigter Schwarzlote („Refixierung“)

Die Probe des Versuchs Nr. 9a (Tabelle 17) wurde verwendet, um die Bedingungen zu erarbeiten, bei denen die nach der Klimaschrankbewitterung aufgetretenen Schäden wieder reparierbar sind. Vor allem war zu klären, ob bei Anwendung eines Lösungsmittels die Wiedererwärmung bis zur Schmelztemperatur des Waxes unbedingt notwendig ist. Wie aus den Abbildungen 107 bis 109 hervorgeht, mußte die Frage eindeutig mit ja beantwortet werden. Die infolge der Klimaschrankbewitterung aufgetretenen schollenartigen Abhebungen der Wachsschicht (Abb. 107) auf dem mit der Kontur belegten Substrat sind ohne eine Aufheizung des Glases über den Schmelzpunkt der Wachsmischung hinaus nicht rückgängig zu machen. Bis zu einer Temperatur von 60 °C machte sich sogar eine Rißaufweitung bemerkbar (Abb. 108); die Mischung Carnaubawachs und Bienenwachs im Verhältnis von 1:1 schmilzt bei etwa 72 °C

(Tabelle 17). Erst bei einer Glastemperatur von 80 °C wurden die Risse wieder geschlossen (Abb. 109).

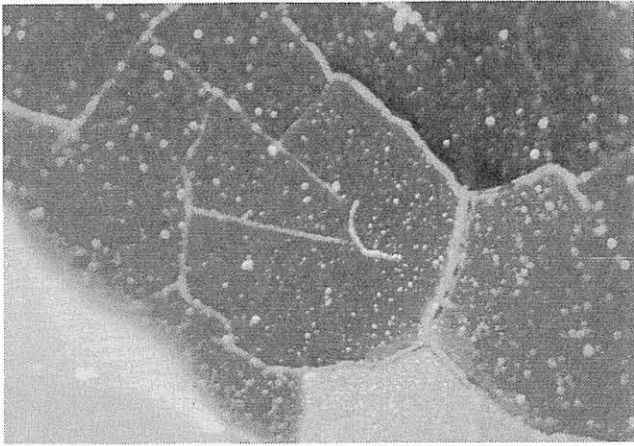


Abb. 107: Mit Wachs gefestigte lockere Schwarzlotkontur (Versuch Nr. 9a, Tabelle 17), nach Bewitterung im Klimaschrank, 25fache Vergrößerung

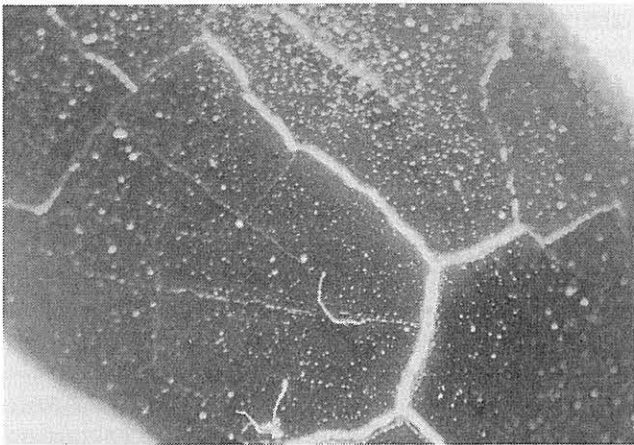


Abb. 108: wie Bild 107, jedoch nach Erwärmung des Glassubstrats auf 60 °C

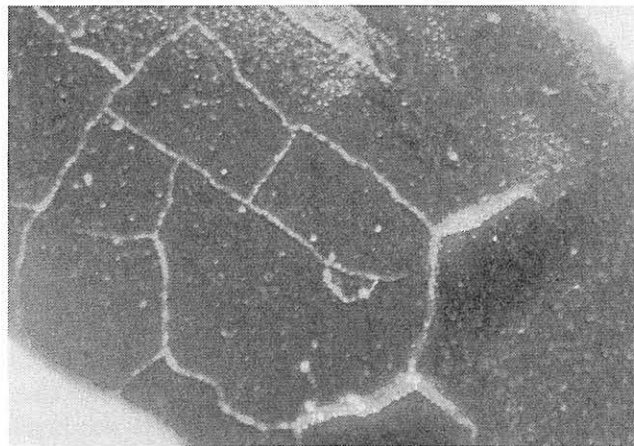


Abb. 109: wie Bild 107, jedoch nach Erwärmung des Glassubstrats auf 80 °C

Eine deutliche Absenkung der zur Wiederfixierung notwendigen Temperatur durch die gezielte Zugabe von Lösungsmitteln (Testbenzin, Toluol, Alkohol) konnte nicht nachgewiesen werden. Die unmittelbare Nutzung der im Labor gewonnenen Erkenntnisse erfolgte bei ersten probeweisen Refixierungsarbeiten in der Erfurter Domwerkstatt. Eine praxisrelevante Methode zur Festigung sich lösender Wachsschollen ist die direkte Erwärmung der schadhaften

Bereiche mit einem Heizspatel und anschließendes Andrücken der Schollen unter Zuhilfenahme von Silikonpapier. Aus den dabei gemachten Erfahrungen lassen sich die folgenden Empfehlungen für die Refixierung ableiten.

Um den Kontakt zur Glassubstanz wiederherzustellen, muß eine Erwärmung des Feldes bis auf ca. 50 °C erfolgen. Nur an den Stellen, wo es unbedingt nötig ist, sollte neues Wachs aufgetragen werden. Dabei sind Wachsmischungen mit einem hohen Bienenwachsanteil (75 % BW/25 % CB) oder reines Bienenwachs in hoher Verdünnung mit Testbenzin (90:10 ... 70:30) einzusetzen. Bei der Wachssicherungsmethode ist ein generelles Aufwärmen der Scheiben notwendig, um eine genügende Durchtränkung der Korrosions- und lockeren Schwarzlotschicht zu erreichen und damit den Kontakt von Schwarzlot und Glas wiederherzustellen. Eine exakte Steuerung des Wachsflusses ist unter diesen Bedingungen jedoch nicht möglich. Locker aufgeworfene Schwarzlotteile werden zur Fixierung mit dem Heizspatel angedrückt.

Ein Zerschneiden der Schollen und partielles Anhaften am Spatel sind in einigen Fällen unvermeidbar und zählen zu den gravierendsten Nachteilen der Methode. Selbst unter dem Mikroskop gelingt es nicht, Schwarzlotkontur und Korrosionsprodukte getrennt voneinander zu sichern. Eine Abgrenzung voneinander ist nicht möglich, da das Wachsgemisch kaum kontrollierbar über die zu sichernden Bereiche verläuft. Auf die Dicke der Wachsschicht hat der Bearbeiter somit auch relativ wenig Einfluß. All diese Probleme und Unzulänglichkeiten der Methode führen zu den Schäden, die bei der Wachssicherung beobachtet werden. Aus heutiger Sicht kann jedoch eingeschätzt werden, daß aufgrund des drohenden Substanzverlustes die Schwarzlotsicherung der Erfurter Felder eine dringende Notwendigkeit darstellte, zumal sich zum Zeitpunkt der Sicherungsmaßnahmen kaum Alternativen anboten. Von Bedeutung ist bei der Wachssicherungsmethode vor allem die Frage nach einer möglichen Schädigungswirkung der notwendigen Erwärmung des zu behandelnden Feldes.

Thermische Belastungen von 40 bis 50 °C werden auch an Originalen hinter einer Schutzverglasung im tageszeitlichen Zyklus gemessen [70]. Erst bei einer Temperatur von 70 bis 80 °C erfolgt jedoch die Erweichung und Wiederfixierung der Wachsschicht. Eine Schädigung des Glases ist bei diesen Temperaturen mit hoher Wahrscheinlichkeit noch nicht zu befürchten. Untersuchungen zu Veränderungen der Rißstruktur und Morphologie von Gelschichten, die am Modellglas Nr. 3 (Tabelle 5) nach dem Erzeugen einer gerissenen Gelschicht durch Klimaschrankbewitterung erfolgten, zeigten im Temperaturbereich bis 80 bzw. 100 °C, daß es weder zu einem verstärkten Rißwachstum kommt, noch Gelschichtverluste zu beobachten sind (Abb. 110 bis 113).

Eine entsprechende Erwärmung der mittelalterlichen Felder bei der Refixierung locker gewordener Partien von Wachsfestigungen ist demnach vertretbar. Dabei müssen jedoch sowohl die Erwärmung als auch das Abkühlen mit moderater Geschwindigkeit vorgenommen werden, jeglicher Temperaturschock und eine örtliche Überhitzung sind unbedingt zu vermeiden.

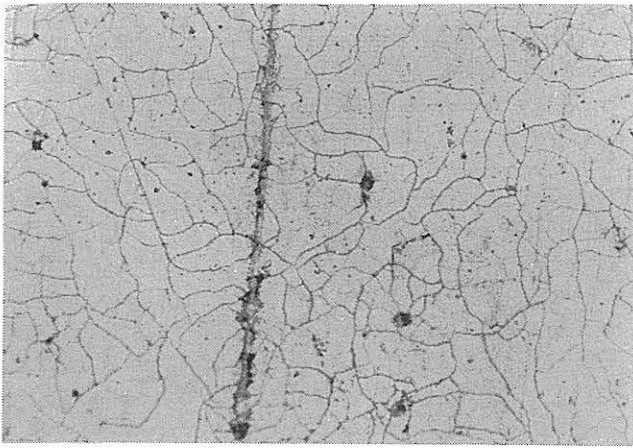


Abb. 110: Oberfläche des Modellglases Nr. 3 (Tabelle 5) nach Klimaschrankbewitterung, Ausgangszustand; 100fache Vergrößerung

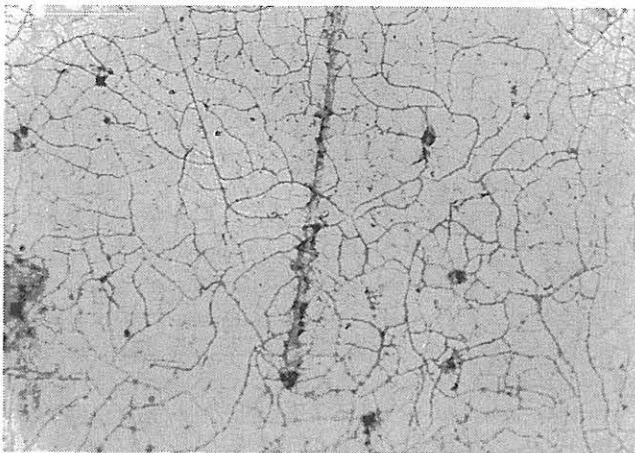


Abb. 111: wie Bild 110, jedoch nach einstündiger Temperung bei 80°C

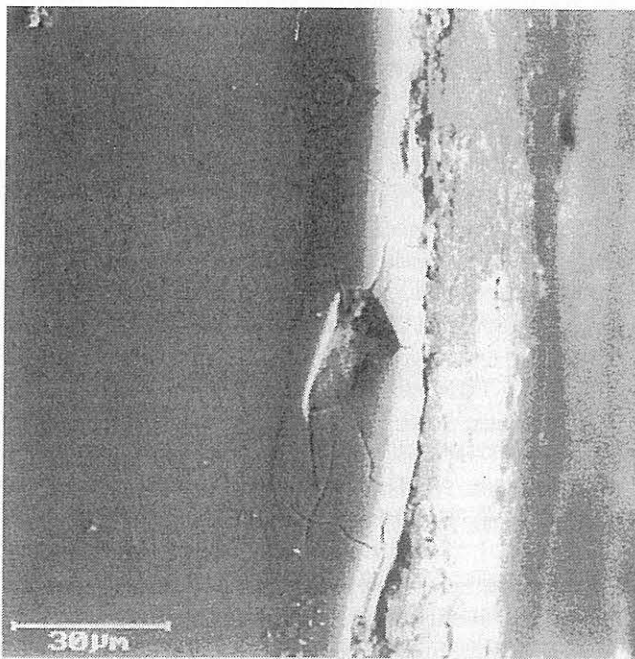


Abb. 112: ESMA-Aufnahme des Querschnitts durch die Gelschicht an der Glasoberfläche von Modellglas Nr. 3 (Tabelle 5) nach Klimaschrankbewitterung, Ausgangszustand

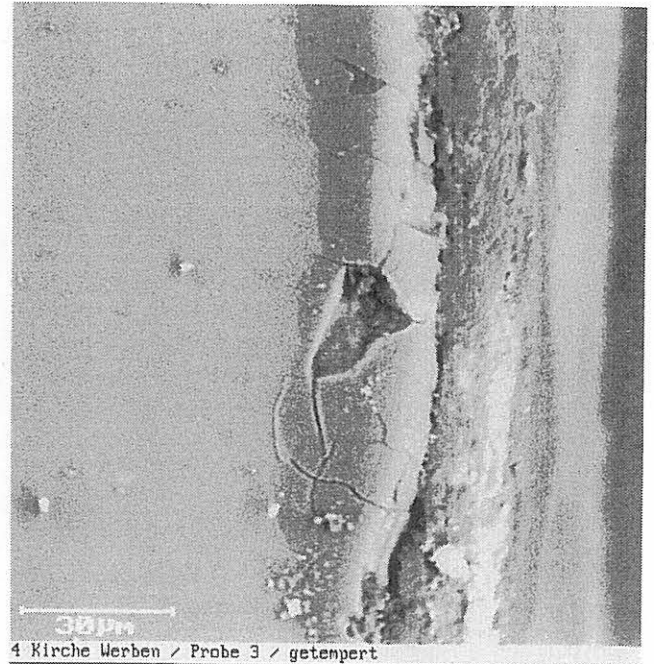


Abb. 113: wie Bild 112, jedoch nach dreistündiger Temperung bei 100 °C

3.2.4.4 Untersuchungen mit alternativen Materialien und Methoden

Das zur Zeit in den Werkstätten allgemein und wohl am häufigsten für die Fixierung lockerer Malschichten genutzte Material ist das Methacrylatharz Paraloid B 72. Eine der ersten Beschichtungen mit diesem Mittel zur Malschicht-sicherung wurde 1983 an einer mittelalterlichen Scheibe des Fensters sIII in der St. Marthakirche Nürnberg vorgenommen [71]. Daneben erfolgte auf den Außenseiten einiger Gläser eine Dickfilmbeschichtung zur Stabilisierung von Craquelierungsschäden. Die Zustandsüberprüfung der Konservierungsmaterialien im November 1994, nach mehr als zehn Jahren in situ hinter einer innenbelüfteten Außenschutzverglasung, ergab einen noch völlig intakten Zustand der Beschichtungen, und auch ihre Reversibilität war noch gegeben. Ab Mitte der 80er Jahre erfolgten Entwicklungen zu speziellen, dem Glas angepassten Materialien, den Ormoceren [72]. Speziell für die Sicherung lockerer Malschichten wurden Fixierlösungen auf der Basis von Silicium-Zirkon-Alk-oxid (SZA) entwickelt [73]. Eine Festigung erfolgt dabei nur innerhalb der Malschicht. In Kombination mit der Ormocerschutzschicht kann auch eine Fixierung an die Glasoberfläche erreicht werden. Die Eignung und Überführung in die Restaurierungspraxis hängt von den Ergebnissen von Langzeittests und Pilotstudien ab [74]. Weitere Versuche zur Optimierung von Beschichtungen mit Paraloid B72 sind im Verlauf des BMBF-Projektes erfolgt [75], [76]. Zur Festigung von lockeren Oberflächenschichten auf Bodenfunden wurden sowohl Ormocere als auch Paraloid B72 angewendet [36]. Dabei mußten die Anwendungsbedingungen wie Verdünnung und Anzahl der Aufträge stets den konkreten Erfordernissen angepaßt werden.

An simulierten lockeren Schwarzlotkonturen auf Objekt-trägergläsern, die in gleicher Weise hergestellt wurden wie

unter Punkt 3.2.4.2 beschrieben, wurden Festigungsversuche mit Paraloid B72 vorgenommen. Dabei wurde eine 10%ige Lösung im Toluol verwendet. Die Proben wurden wiederum unter den im Punkt 3.2.3.3 genannten Bedingungen im Klimaschrank bewittert. Dabei zeigte sich nach drei Wochen Bewitterungsdauer eine markante Veränderung des Schwarzlotes unter der Paraloidschicht. Es fand ein Farbumschlag von schwarz über braun bis weiß statt. Auf der weiterhin geschlossenen Oberflächenbeschichtung hatten sich rosafarbene, kugelförmige Reaktionsprodukte gebildet, die sich als Mischphasen aus Sulfaten und/oder Karbonaten sowie Bestandteilen des Schwarzlotes erwiesen (PbSO_4 , $\text{Pb}_4[(\text{OH})_2\text{SO}_4/(\text{CO}_3)_2]$, $\text{Co}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u. a.).

Die in den Abbildungen 114 und 115 veranschaulichten Phänomene weisen damit eine beträchtlich geringere Schutzwirkung des Paraloids gegenüber der Wachsbeschichtung aus; keine der mit Wachsmischungen gefestigten, in gleicher Weise im Klimaschrank über drei Wochen bewitterten Proben (Tabelle A1 im Anhang 2) zeigte auch nur näherungsweise entsprechende Korrosionserscheinungen des Schwarzlotmaterials. Dennoch kann aus den unter der extremen Belastung im Klimaschrank erhaltenen Ergebnissen nicht geschlossen werden, daß Paraloid B72 für die praktische Verwendung bei Restaurierungen nicht eingesetzt werden kann. Die Bedingungen der Originale in situ unterscheiden sich infolge der positiven Wirkung von Außenschutzverglasungen von den Klimaschrankbedingungen erheblich.

Entscheidungen über die zur Fixierung des lockeren Schwarzlotes zu verwendenden Mittel können ohnehin nicht ausschließlich die Langzeitschutzwirkung berücksichtigen. Von Bedeutung für die Anwendbarkeit ist vor allem auch, ob sich die Materialien bei der Applikation so handhaben lassen, daß eine Verbindung mit dem Glas auf möglichst breiter Fläche zustandekommt und die Poren innerhalb der Malschichtmasse weitgehend aufgefüllt werden. Um eine Bewertung der Malschichtsicherung mit Paraloid im Vergleich zur Wachssicherung für den konkreten Erfurter Schadensfall vornehmen zu können, sind beide Varianten an Gläsern des Feldes sVI 14a appliziert worden (Abb. 116).

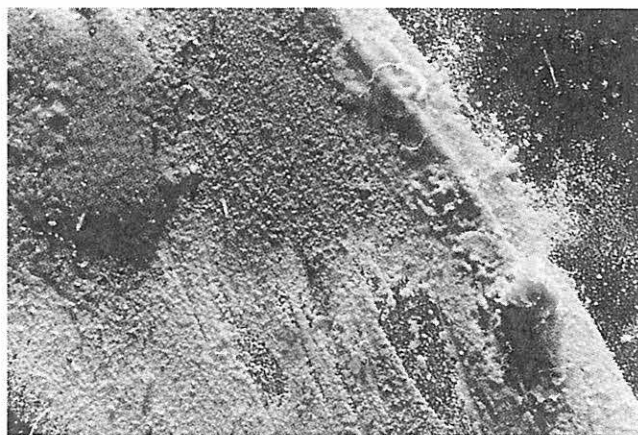


Abb. 114: Mit Paraloid B 72 gefestigte lockere Schwarzlotkontur auf Objekttträgerglas nach dreiwöchiger Klimaschrankbewitterung, 25fache Vergrößerung

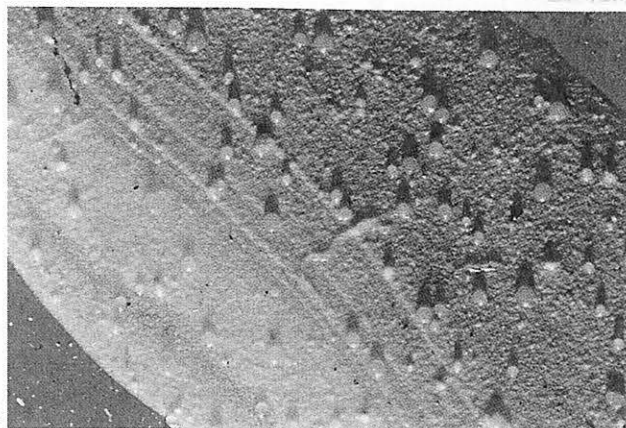


Abb. 115: wie Bild 114, jedoch andere Probestelle

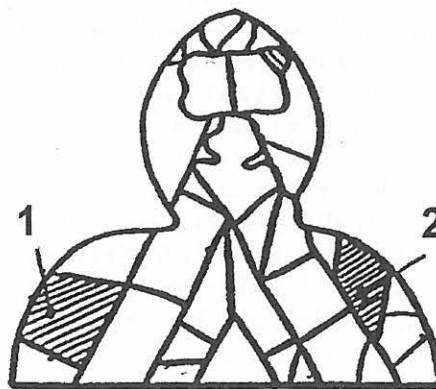


Abb. 116: Testfeld sVI 14a aus dem Erfurter Dom mit Bereichen der Schwarzlotsicherung durch Wachsmischungen (Variante 1) und Paraloid B 72 (Variante 2)

Variante 1: Mischung von Bienen- und Carnaubawachs 75:25 im Shellsol A (Wachs: Testbenzin 40:60); Erwärmung des Maßwerkstückes auf ca. 55 °C;

Variante 2: 5%ige Paraloidlösung in Toluol, 3maliger Auftrag im Abstand von jeweils einer Stunde.

Die Auswertung dieser Applikationen soll die objektbezogene Bewertung beider Verfahren zur Schwarzlotsicherung und ihrer Stabilität unter identischen Umgebungsbedingungen ermöglichen. Alle bei der praktischen Durchführung gemachten Erfahrungen wurden in einem Werkstattprotokoll festgehalten [77]. In kurzer Zusammenfassung lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen.

Die generelle Schwierigkeit der Schwarzlotsicherung am Erfurter Dom besteht darin, daß die zu sichernden Malschichten nicht frei zugänglich sind. Die Schwarzlotmalerei ist in der Regel immer Bestandteil einer von Korrosionsschichten und Relikten früherer Restaurierungsmaßnahmen besetzten Oberfläche. Das noch vorhandene Schwarzlot ist untrennbar mit Korrosions- und Wettersteinschichten, mit Patina und Schmutz verbunden. In der Regel wird auch nach der zunächst vorzunehmenden Reinigung die Fixierung so erfolgen müssen, daß das Konglomerat der Bestandteile als Ganzes durchtränkt und mit der Glasoberfläche verbunden wird. Die Fixierung des lockeren Schwarzlotes mit Paraloid B 72 ist besser steuerbar als mit Wachsmischungen. Aus

Sicht der beteiligten Restauratoren ist aufgrund der besseren Handhabbarkeit die Paraloidapplikation gegenüber der Wachsvariante zu bevorzugen.

3.2.5 Reproduktion von Malfarben (19. Jahrhundert)

3.2.5.1 Erkenntnisstand und Praxis zu Projektbeginn

Im Gegensatz zur Sicherung der mittelalterlichen Glasmalereien, bei der heute keine Nachschöpfungen mehr toleriert werden, ist die Beseitigung von Fehlstellen durch Ergänzung mit in Färbung und Zeichnung angepaßten Glassegmenten bei Glasmalereien des 19. Jahrhunderts durchaus gängige Restaurierungspraxis. Die dabei von den Werkstätten verwendeten Glasmalfarben dürften bis auf wenige Uraltbestände, wie sie in einigen Betrieben noch vorhanden sind, aus der heutigen Produktion stammen. Entsprechend der weiterentwickelten Technik sind sie damit oftmals auf ganz anderen technologischen Prinzipien aufgebaut und erzeugen die Färbung nach einem von den Originalen verschiedenen Mechanismus. Meist reicht die Palette heute kommerziell zugänglicher Glasmalfarben aus. Nicht immer lassen sich aber die originalen Farbwerte genau nachbilden, so daß der Gedanke naheliegt, in schwierigen Fällen die Originalfarben nach den alten Rezepturen wiederherzustellen und anzuwenden.

Vor Projektbeginn waren weder im eigenen Hause irgendwelche Arbeiten zur Nachentwicklung historischer Glasmalfarben durchgeführt worden, noch gab es Hinweise auf relevante Versuche an anderer Stelle. Dagegen bestand bereits ein Fundus von Angaben zu Malmaterial-Rezepturen, die überwiegend aus historischen Rezeptbüchern eruiert worden waren, und die vor allem die quantitativen Verhältnisse von Glasflüssen zu Farboxiden erkennen ließen. Die bis Ende 1991 von der Firma Gustav van Treeck, Werkstätten für Mosaik und Glasmalerei GmbH, München geleisteten Forschungsarbeiten [78] bildeten eine Grundlage für die im folgenden darzustellenden eigenen Entwicklungen. Sie waren allerdings auf schwarze Malfarben beschränkt. Ein besonderer Nutzen lag in der ermöglichten Übernahme von Quellenangaben sowie in der Bereitstellung von Materialproben, insbesondere solcher aus alten Farbenbeständen der Werkstätten van Treeck, München und Gärlich, Naumburg.

3.2.5.2 Natur der Glasmalfarben

Bereits aus alten Rezeptbüchern geht hervor, daß die Glasmalfarben eine Weiterentwicklung der eigentlich für die Bemalung von Keramiken (Porzellanfarben) oder Metallen (Emails) erzeugten Gemische aus Bleiglaspulvern und Farboxiden sind. Die Verhältnisse der beiden Grundkomponenten müssen den recht unterschiedlichen Farbwirkungen im Durchlicht (bei Glasmalereien) und im Auflicht (bei Porzellan und Email) angepaßt werden. Die Glasmalerei des 19. Jahrhunderts läßt in sehr kompliziert gestalteten Details mitunter einen Aufbau in sieben bis acht Schichten erkennen; er umfaßt beispielsweise [79]:

1. Sehr dünn vertriebenen, grauen Überzug, teilweise für Lichter radiert mit feinsten Strichzeichnung/Schraffuren.
2. Darauf ein vertriebener graubrauner oder graugrüner Überzug mit Flächenradierung.
3. Darüber Schraffurzeichnungen aus Überzügen gleicher oder verstärkter Tönung.
4. Weitere Binnenzeichnung oder -schraffur aus halbtransparenten Malfarben gleicher oder entgegengesetzter Tönung (zum Beispiel warme Malfarbe auf warmem Glaswert, bzw. kalt auf kalt, oder Variation kalt auf warm oder umgekehrt).
5. Schließlich halbdeckende bis deckende Konturzeichnung aus Braunlot oder Schwarzlot, teils unterstützt durch mehrschichtige Lavierungen oder Schraffuren aus Halbtonwerten.
6. In den Inkarnatteilen, die überwiegend aus Kombinationen bräunlicher und graugrünlischer bis blaugrauer Halbtonschraffuren aufgebaut und zu einer realistischen Hautfarbe komponiert sind, kommt die Schattierung mit Rouge hinzu.

Es ist leicht einsehbar, daß dazu neben einer sehr kunstvollen Technik des Farbauftrags auch eine Fülle von Malfarben notwendig ist, die nicht nur im Farbort sondern auch in der Transparenz und Reflexion sehr vielfältig variieren müssen. Demgemäß lassen sich Klassifizierungen vornehmen. Killer [80] hat den Versuch einer Gruppierung unternommen. Die von ihm aufgeführten Gruppen lassen sich übersichtlich darstellen und mit ihren wesentlichen Charakteristika voneinander unterscheiden (*Tabelle 18*). Die Einteilung ist an der technischen Anwendung der Farben durch den Glasmaler orientiert und nicht am Grundprinzip der Färbung. So unterscheiden sich die in der folgenden Darstellung der projektgemäßen Arbeiten allein interessierenden Gruppen 1 und 2 lediglich im Mengenverhältnis von Glasfluß zu Farboxidkomponente, nicht aber im Prinzip der Färbung, das in beiden Gruppen, die im folgenden ganz allgemein als Glasmalfarben bezeichnet werden sollen, in der Wirkung des jeweiligen Farboxids, -salzes oder gelösten -ions, meist in einer Kombination von im Glas gelöstem und ungelöstem Anteil besteht.

Damit läßt sich bei den zu reproduzierenden Glasmalfarben von zwei Färbungsarten sprechen. Entweder entspricht die nach dem Brennen erzielte Farbe weitgehend der des nicht aufgelösten Farbkörpers (der nicht immer ein Oxid sein muß) oder sie wird durch die im Glasfluß gelösten Farbionen bestimmt. Selbst bei gleicher Art der färbenden Ausgangskomponente können die entstandenen Färbungen ganz verschieden sein (z. B. im Fall des Fe_2O_3).

3.2.5.3 Informationsquellen

Die chemische Zusammensetzung von Malfarben läßt sich durch eine Analyse alter Farbmuster und mit Einschränkungen auch aus alten Bemalungen ermitteln. Angaben zur Herstellungstechnologie sind nur aus schriftlichen Quellen

	Bezeichnung	Grundbestandteile	Färbungsprinzip	Anwendungstechnik
1	Emaillfarben a) transparent b) opale	20-30 Teile Glasfluß (14-15 SiO ₂ , 40-60 PbO, 1,5-30 B ₂ O ₃) und 1 Teil Farboxid 20-30 Teile Glasfluß (wie a, dazu 10-15 SnO ₂ oder Sb ₂ O ₃ oder Kaolin als Trübungsmittel) und 1 Teil Farboxid	Farbigkeit durch im Glasfluß ionogen gelöstes Farboxid Farbigkeit durch im getriebten Glasfluß umschlossenes, weitgehend ungelöstes Farboxid	Farboxid wird bereits bei Herstellung des Glasflusses dem Rohstoffgemisch zugesetzt farbloser, trüber Glasfluß wird gepulvert, mit Farboxid gemischt und aufgebracht
2	Flach-, Deck- und Mattfarben	6-8 Teile Glasfluß (10-12 SiO ₂ , 60-70 PbO, 20-30 B ₂ O ₃) und 1 Teil Farboxid; Deckfarben nur 3-4 Teile Glasfluß; Mattfarben mit Trübungszusätzen (SnO ₂)	Farbigkeit durch im Glasfluß umschlossenes, ungelöstes und teilweise gelöstes Farboxid	wie 1b, insbesondere auch zur Bedeckung auf vorgelegten Emailfarbschichten zur optischen Verdichtung
3	Lüsterfarben	Quarzseifen, ätherische Öle, 4-13 % Metalle (Blei, Wismut)	Regenbogenfärbung durch Lichtreflektion an dünnen Metallhäutchen	Herstellung von Metallresinaten, die in Öl gelöst und aufgetragen werden
4	Metallfarben	1 Teil Bleiboratfluß, 7-8 Teile Goldpulver, Silberzusatz; Glanzgold mit 12 % Au	Metallpulver (Gold, Silber) in Bleiboratschmelze suspendiert	Nach Aufbringen der Schmelze muß poliert werden.
5	Farbbeizen (Gelb-, Rot-, Schwarzbeize)	5 Teile "gelbe Erde" (tonhaltige Paste) und 1 Teil Silberchlorid bzw. 1 Teil "gelbe Erde" und 2,5 Teile Kupfersulfat	Diffusion von Silber bzw. Kupfer-ionen in die Glasoberfläche, anschließende Reduktion und Aggregation zu Kolloiden, die eine Färbung der Glasoberflächenschicht (ca. 500 µm) hervorrufen	Nach dem Brand wird die "gelbe Erde" wieder vom Glas abgewaschen. Im Fall des Kupfers kann die im reduzierenden Brand schwarze Färbung durch oxidierendes Nachbrennen in rotes Kupferrubin umgewandelt werden.

Tabelle 18: Einteilung der Glasmalfarben nach Killer [81] :

Nr.	Autor	Jahr	Flüsse	grün	blau	rot	gelb	weiß	braun	schwarz	violett	Summe
1	J.K.	1705	13	13	11	13	10		8	20		89
2	Le Vieil	1779	6	13	15	18	16	5	5	4		82
3	Le Pileurd	1781		1	1	2	2	1		1		8
4	Schmithals	1826	2	2	5	2	3	3	2	4	1	24
5	Siegmund (C.S.)	1838	8	3	3	6	4	1	5	7	1	38
6	Gessert	1842	14	9	8	15	10	3	7	14	5	85
7	Schmidt	1843	3	10	8	12	11	3	8	13	6	73
8	Fromberg	1844	11	4	2	10	4	2	6	3	2	44
9	Leo	1845	8	3	3	6	4	1	5	7	1	38
10	Meindel	1848	3	2	1	1		2	2	3		15
11	Wetzel	1850	10	7	8	6	11	5	12	12	5	76
12	Gräger	1868	3	13	7	12	8	4	11	5	3	61
13	Herrmann	1882	12	16	18	19	22	8	21	16	15	147
14	Strele	1883	6	5	5	7	14	3	4	4	1	49
15	Jänicke	1898	15	12	7	13	8	4	8	14	7	86
16	Debitus (alte Lacroix Farben)		4	1	1	10	1	2	18	3	1	41

Tabelle 19: Anzahlen verschiedener Rezepturen aus historischen Handbüchern [82] - [97]

zu erwarten. Rezeptbücher des 18. und 19. Jahrhunderts geben einigen Aufschluß. Von den in *Tabelle 18* zusammengestellten Farbarten sind nur die Gruppen 1, 2 und 5 für die Bemalung von Flachgläsern relevant. Im wesentlichen bestehen alle Farben aus einem farblosen Bleisilikat-Glasfluß, dem als weitere Komponenten Borax oder Borsäure hinzugefügt wurden, sowie dem Farbkörper. Wie groß bereits die Vielfalt der historischen Rezepturen ist, läßt sich aus der Zusammenstellung in *Tabelle 19* ersehen; sie weist die Anzahl der jeweils in einem Handbuch angegebenen verschiedenen Rezepte aus.

Nicht nur die Farbkörper bieten eine Fülle von Variations- und Kombinationsmöglichkeiten. Auch durch die Wahl der Flußzusammensetzung läßt sich Einfluß auf die Eigenschaften der Glasmalfarbe nehmen, so daß hierfür ebenfalls zahlreiche Varianten beschrieben sind. Im folgenden werden die aus Rezeptbüchern und Analysen von historischen und teilweise auch heutigen Glasmalfarben gewonnenen Basisdaten für eine Reproduktion zusammenfassend dargestellt.

3.2.5.4 Chemische Zusammensetzung der Glasmalfarben, erhalten durch Auswertung der historischen Rezepturen

3.2.5.4.1 Glasflüsse

Unter der vermutlich nicht immer erfüllten Annahme, daß man reine Rohstoffe verwendet hat, läßt sich aus den Komponentenverhältnissen in den Handbuchrezepten die jeweilige ungefähre chemische Zusammensetzung der Glasflüsse angeben (*Anhang 3, Tabelle A2*). In der frühen Zeit, vor allem im 18. Jahrhundert wird meist das binäre System SiO_2/PbO gewählt, später wurde zunächst Borax und schließlich Borsäure zugesetzt, nachdem man vermutlich erkannt hatte, daß insbesondere hohe Boraxzugaben aufgrund des damit reichlich in die Glasmalfarbe gelangenden Natriumoxids die Witterungsbeständigkeit der Farben stark beeinträchtigen [80], [97].

Da die Glasmalfarbe mit dem zu bemalenden Flachglas beim Einbrennen verschmolzen werden muß, letzteres aber dabei nicht deformiert werden darf, ist die Verwendung des niedrigerweichenden Bleisilikat-Glassystems naheliegend. *Abb. 117* zeigt die Phasendiagramme der Stoffsysteme SiO_2/PbO mit den Eutektika im Bereich von 7 bis 30 Masse-% SiO_2 sowie $\text{SiO}_2/\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mit dem gegenüber dem binären System deutlich erweiterten Zusammensetzungsbe- reich, der eine Rücknahmemöglichkeit der hohen Bleioxid- gehalte eröffnet. Andererseits ist ein weiteres Absenken der Einbrenntemperatur im Bereich hoher PbO -Konzentrationen möglich, so daß deformationsempfindliche Gläser bei noch niedrigerer Temperatur gebrannt werden können.

Untersuchungen zur Wasserbeständigkeit der Glasflüsse wurden an einigen ausgewählten Beispielen durch Nachschmelzen der Gläser und Wasserlagerungsversuche am zerkleinerten Material mit anschließender Masseverlustbestimmung vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß Gläser mit sehr hohen Boraxgehalten einer erheblichen Auflösung unterliegen, so daß die Verwendung entsprechender Glasflüsse für die Reproduktion von historischen Glasmalfarben nicht in Betracht kommt. Glaszusammensetzungen mit überwiegendem PbO -Anteil sind hingegen selbst bei direkter Wasserlagerung sehr beständig [97].

3.2.5.4.2 Farbkörper

Von den vielfältigen Färbungsmöglichkeiten, die sich aus den Rezepthandbüchern ergeben, soll hier nur eine unvollständige Aufzählung der wesentlichen erfolgen, um die Orientierung zu ermöglichen. So werden blaue Farben durch Kupfer- und Kobaltverbindungen, grüne durch Kupfer-, Chrom- und Kobaltoxidzusätze, rote entweder durch Eisenoxid, Bleichromat oder mit Goldpurpur und gelbe außer mit Silbersalzen auch über Eisenverbindungen im Zusammenwirken mit Antimon- oder Zinkzusätzen und schließlich auch mit Hilfe von Chrom- oder Uranverbindungen erzeugt. Braune Färbungen erzielt man mit den Oxiden des Eisens, Zinks, Kobalts oder Mangans und schwarze schließlich mit

$\text{PbO}-\text{SiO}_2$

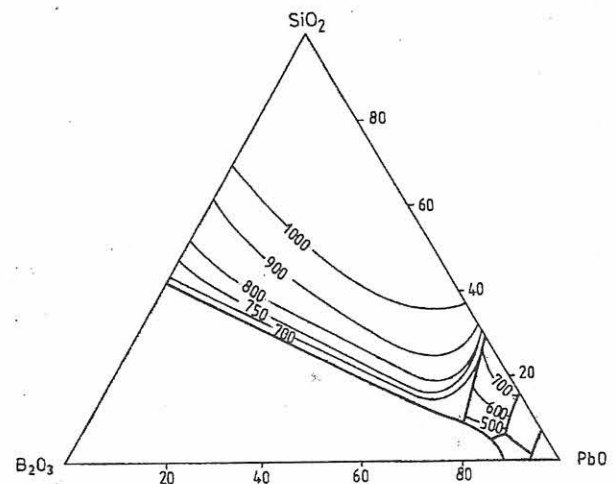
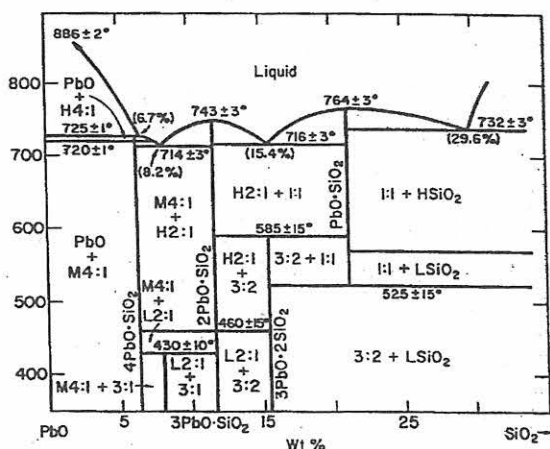


Abb. 117: Phasendiagramme der Systeme SiO_2/PbO und $\text{SiO}_2/\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ (vereinfacht) [98]

den gleichen Stoffen in höherer Menge, wobei man vor allem schwarzes Fe_3O_4 einsetzt, aber auch hohe Gehalte an Kupfer-, Kobalt- und Manganoxid. Eine Auswahl chemischer Zusammensetzungen, die sich bei der Auswertung der Handbücher ergeben haben, sind in den Tabellen A3-A7 im Anhang 3 dargestellt.

Ein Beispiel für die Berechnung von chemischen Zusammensetzungen aus Literaturrezepten zeigt Tabelle 20 für die Gruppe der Rotfärbungen durch hohe Anteile von Fe_2O_3 , das in Form des roten Eisenoxids in der eingebrannten Farbe erhalten bleibt. Variationen im Farbort und in der Transparenz erreicht man durch Zusätze weiterer Komponenten (ZnO , Sb_2O_3 , AgCl).

Neben der Menge des Farbkörpers im Glasfluß sind weitere Kriterien für die Farbwirkung ausschlaggebend, so zum Beispiel die Art der Herstellung, die Korngröße und -form, Temperaturvorbehandlungen, Verunreinigungen etc., so daß den technischen Details der Herstellung der Glasmalfarben entscheidende Bedeutung zukommt. Die Handbücher geben zwar zahlreiche Hinweise und Beschreibungen, doch sind Wahrheitsgehalt und Vollständigkeit bewußt oder unbewußt relativ niedrig gehalten, so daß das know how in den seltensten Fällen offenliegt. Die Studienergebnisse der historischen Rezeptliteratur bilden eine nur unzulängliche Basis für die Farbenreproduktion.

3.2.5.5 Chemische Zusammensetzung der Glasmalfarben aus der Analyse historischer Restmuster

Die von einigen Werkstätten (siehe 3.2.5.1) bereitgestellten, zum Teil noch aus dem 19. Jahrhundert stammenden Muster von Glasmalfarben waren eine weitere Quelle für Basisinformationen zur Durchführung der Rekonstruktionsarbeiten. Eine Erschließung dieser Informationsquelle stieß auf Schwierigkeiten, die vor allem in den äußerst geringen Probemengen von wenigen Milligramm und in unzureichenden Angaben zu Herkunft und Verwendung der Farben bestanden. So konnte nur in wenigen Fällen die Farbwirkung der Musterproben auch im eingebrannten Zustand überprüft werden. Ferner war für eine einigermaßen befriedigende Analyse ein spezielles, mit großem Aufwand verbundenes Verfahren zu entwickeln. Deshalb wurde nicht für jedes Muster eine vollständige quantitative Bestimmung aller Komponenten durchgeführt, sondern nur im für die Entwicklungsarbeiten notwendig erscheinenden Umfang.

3.2.5.5.1 Analysenmethoden

Die sehr geringen Mengen, die teilweise als Pulverproben der rohen Malfarben, zum Teil aber auch nur als dünne, auf Flachgläser aufgemalte und eingebrannte Schicht zur Verfügung standen, erforderten besonderes Bemühen der Präparation und analytischen Komponentenbestimmung. Die

SiO_2	PbO	B_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	ZnO	Sb_2O_3	AgCl	Referenz
14,7	44,1	-	-	41,1	-	-	-	[97]
18,8	56,3	-	-	25	-	-	-	[86-90], [96]
17,2	50,2	11,7	0,7	20	-	-	-	[94]
16,7	50	-	-	33,3	-	-	-	[97]
23,1	46,2	4,0	1,8	25	-	-	-	[86], [90]
33,3	33,3	5,5	2,6	25	-	-	-	[87], [88], [96]
19,5	45,4	4,5	2	28,5	-	-	-	[92], [94]
21,3	68,1	-	-	10	0,5	-	-	[97]
17,1	51,4	1,5	0,7	15,2	14,1	-	-	[87], [88], [96]
13,9	37	9,6	4,2	32,4	-	2,7	-	[92]
12,1	36,3	6,3	2,8	38,5	-	3,8	-	[94]
14,7	44,1	-	-	35,3	-	5,9	-	[94]
15,8	49,1	1,2	0,5	32,2	-	-	0,9	[92]
16,6	51,9	0,7	0,3	29,4	-	-	1,0	[92]
19,4	61,9	-	-	9,1	0,5	-	9,1	[97]

Tabelle 20: Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von roten Malfarben auf der Basis der Färbung durch rotes Fe_2O_3 (Masse-%)

Pulverproben wurden in der Mehrheit durch RFA- und ICP-Messungen untersucht, wie sie unter Punkt 3.1.2.4 im einzelnen beschrieben sind. Bei lediglich als aufgebrannte, oft wenige Mikrometer dicke Schicht vorliegenden Proben konnte nur mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde eine orientierende, halbquantitative Abschätzung der Gehalte vorgenommen werden. Dazu erfolgten Präparation und Messung wie unter Punkt 3.1.2.2 beschrieben.

3.2.5.5.2 Ergebnisse der Analysen

Insgesamt wurden 30 Farbmusterproben analysiert. Die Ergebnisse sind aus den *Anhang-Tabellen A8 bis A10* ersichtlich. Um einen Vergleich mit den aus Handbücherrezepten errechneten Zusammensetzungen anstellen zu können, sind in *Tabelle 21* ferner die halbquantitativen Analysenergebnisse der roten Glasmalfarben mit der Färbungskomponente Fe_2O_3 als Beispiel angeführt. Mit Ausnahme von Probe Rot 1 wurden alle Werte an dünnen Schichten durch ESMA-Messungen erhalten; dabei mit erfaßte Oberflächenschichten des Flachglases verfälschen die Ergebnisse. Die angegebenen Werte geben lediglich eine Orientierung.

Trotz der nur sehr groben Näherung ist in den grundlegenden Zusammensetzungsparametern eine Übereinstimmung mit den Rezepturen (*Tabelle 20*) durchaus erkennbar. Ähnliche Aussagen lassen sich zu den braunen, schwarzen, blauen und grünen sowie zu den Goldrubin-Malfarben wie auch zu den farblosen Glasflüssen treffen, von denen Analysen vorgenommen werden konnten (*Tabellen A8 bis A10 im Anhang 3*).

Eine Reihe weiterer, von verschiedenen Werkstätten bezogener Glasmalfarben erwiesen sich als Rohstoffe (Farbkörper wie z.B. Kupfer/Arsen-Acetat, Kaliumchromat, Eisensulfat und Nickeloxid) oder Silberbeize; manche als historisch angesehenen Farbmuster waren jüngeren Ursprungs, wie sich aufgrund der Gehalte an Kadmiumselenid oder Uranoxid herausstellte. In einem Fall beruhte die Rotfärbung auf dem Zusatz von Bichromat. Die Ergebnisse, die für die Malfarbenreproduktionsarbeiten ohne Bedeutung waren, wurden nicht in den Bericht aufgenommen.

Insgesamt resultiert aus den Analysen eine große Breite in der chemischen Zusammensetzung, und zwar sowohl was die Verwendung der Bleisilikat-Glasflüsse anbelangt, die mit wenigen Ausnahmen auch Borverbindungen enthalten, als auch in Bezug auf die Art und Menge des verwendeten Farbkörpers. Zusammenhänge zwischen der Flußzusammensetzung und der Farbart lassen sich aus den für eine statistische Betrachtung zu geringen Probenanzahlen kaum ableiten.

Die großen Variationsbreiten waren nach den Handbucharzepturen durchaus zu erwarten. Bemerkenswert ist wohl, daß für die braunen und schwarzen Farbtöne eine Vielfalt färbender Oxide zur Anwendung kommt und daß für die Goldrubinfärbung sehr unterschiedliche Mengen von SnO_2 eingesetzt werden.

3.2.5.6 Laboruntersuchungen zur Nachschmelze und Präparation der Farben

Mit den Handbücherrezepten und den Analysenergebnissen von 30 Farbmusterproben war eine gute Basis für anzuschließende Reproduktionsarbeiten durch Nachschmelzen mit Hilfe reiner Rohstoffe gegeben. Vorversuche zeigten jedoch, daß es in keinem Fall ausreicht, einfach die analysierten Oxidgehalte zugrundezulegen, einen entsprechenden Fluß zu erschmelzen und zu mahlen, die bei der Analyse gefundene oder auch dem Rezept entnommene Menge an Farbkörperpulver beizumischen und schließlich die so hergestellte Mischung auf ein Flachglas aufzuschmelzen. Der beabsichtigte, mit der originalen Glasmalfarbe übereinstimmende Farbwert kann auf diese einfache Art nicht erhalten werden. Zumindest ist eine empirische Anpassung durch Variation der Mengenverhältnisse erforderlich; für manche Malfarben müssen ferner spezielle technologische Schritte in der Präparation der Ausgangsstoffe oder der fertigen Malfarbe beachtet werden. Nicht immer ließen sich alle notwendigen Einzelheiten mit vertretbarem Aufwand ermitteln. Die beliebige Reproduzierbarkeit des Farbwertes wurde angestrebt aber bei weitem nicht immer erreicht. Chargennuancen dürften jedoch auch bei den historischen Mustern nicht auszuschließen gewesen sein.

Probe Nr.	Laborprobenbezeichnung	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO	CuO
Rot 1	MIT 26	21,5	48,5	4,3	1,9	23,2	0,5	-
Rot 2	Berkei	42	37	n.b.	3	10	-	4
Rot 3	Lacroix	35	35	n.b.	5	20	-	-
Rot 4	Greiner Fleisch	25-35	40-50	n.b.	6-7	10-30	-	-
Rot 5	Greiner Rouge	15	60	n.b.	1	15-25	-	-
Rot 6	J.C. 40	20	30-40	n.b.	3-6	20-30	-	-

Tabelle 21: Durch Analyse historischer Farbmuster ermittelte Zusammensetzungen roter Glasmalfarben mit Fe_2O_3 als Farbkörper (n.b. = nicht bestimmt) (Masse-%)

Grundsätzlich gibt es meßtechnische Möglichkeiten, die bei der Farbenherstellung Hilfe leisten können. Der Einsatz von objektiven Methoden zur Bestimmung des Farbortes auf der Basis von Transmissionsmessungen sollte die rein visuelle Beurteilung unterstützen. Entsprechende Versuche zeigten jedoch, daß die wellenlängenabhängigen Transmissionspektren und der Transmissionsgrad allein nicht ausreichend sind, um eine quantitative Meßzahl für den Farbort anzugeben. Vielmehr stellte sich heraus, daß bei den grundsätzlich inhomogenen Materialien Schichtdickenunterschiede und Heterogenität erhebliche Beeinflussungen darstellen, die letztlich das visuelle Beurteilen als einzige Möglichkeit belassen. Im folgenden werden die bei den Reproduktionsversuchen für die einzelnen Farbarten gemachten Erfahrungen beschrieben.

3.2.5.6.1 Herstellung der Glasflüsse

Die farblosen Glasflüsse wurden aus den Rohstoffen Sand (SiO_2), Bleioxid (Pb_3O_4) und fallweise ferner Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), beziehungsweise Borsäure (H_3BO_3) bei einer Temperatur von ca. 1000 °C innerhalb von 0,5 bis 1 Stunden im Elektroofen in Platintiegeln in Chargen von jeweils 10 bis 100 g erschmolzen, durch Fritten in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt, getrocknet und manuell auf eine Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ zerkleinert. Anschließend wurde teilweise in einer Feinmahlung mit einer Scheibenschwingmühle 30 bis 100 Min. gemahlen. Folgende Flüsse wurden für die Reproduktion unterschiedlicher Glasmalfarben hergestellt (Tabelle 22).

Für den weitaus größten Teil der Versuche zur Reproduktion der Glasmalfarben wurden die Flüsse N1 und N2 eingesetzt. Die Flüsse N6 und N7 enthalten als zusätzliche Komponenten AgCl (für die Erzeugung einer speziellen Goldrubinfarbe) beziehungsweise Al_2O_3 und SnO_2 (zur Trübung, um ein mattes Material zur Verringerung der Lichtreflektion an der Malschichtoberfläche zu erzeugen, das sogenannte „Mousselin“).

Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten, die Malfarben herzustellen. Entweder werden zunächst die Flüsse fertig hergestellt und erst anschließend, teilweise auch als Mi-

schungen mehrerer, unterschiedlich zusammengesetzter Flüsse, mit dem Farbkörperpulver (z. B. Eisenoxid) gemischt und nochmals zusammen gemahlen, wobei ein Bindemittel (Gummiarabikum) zugesetzt werden kann, oder die Flußrohstoffe werden bereits mit den Farboxidpulvern vor dem Aufschmelzen gemischt und zusammen geschmolzen, die erzeugte farbige Fritte wird dann getrocknet, vorzerkleinert und schließlich gemahlen. Von der ersteren Variante wurde weitaus häufiger Gebrauch gemacht. Im folgenden sollen die wichtigsten Nachschmelzen von Glasmalfarben, die zum Teil mehreren Werkstätten für Erprobungen bereitgestellt wurden, mit den wesentlichen technologischen Parametern beschrieben werden.

3.2.5.6.2 Herstellung roter Glasmalfarben mit Fe_2O_3 als Farbkörper

Rote Glasmalfarben auf der Basis einer Färbung durch das rote Eisenoxid Fe_2O_3 haben wegen ihrer unter anderem für die Darstellung menschlicher Körperteile (Fleischfarben, Inkarnate) geeigneten Farbwerte besondere Bedeutung. Von Glasmalern wird das berühmte „Jean-Cousin-Rot“ oft als nach geheimgehaltenem Rezept hergestellte, kostbare und nicht mehr zugängliche Malfarbe gepriesen. Neben den durch Analyse erhaltenen, halbquantitativen Konzentrationsangaben (Tabelle 21) lagen für die im folgenden dargestellten Reproduktionsversuche dennoch zwei weitere Rezepte vor [96], [99]. Bei den eigenen Untersuchungen stellte sich bereits bei Vorversuchen heraus, daß technische Einzelheiten der Präparation tatsächlich von ausschlaggebender Bedeutung für den erreichten Farbwert sind. Jede Variation der Parameter bei der Herstellung des Fe_2O_3 ergibt abweichende Nuancen in der Farbwirkung. Mit käuflichem Eisenoxid ist eine befriedigende Herstellung roter Malfarben generell nicht möglich. Das Oxid muß vielmehr durch thermische Zersetzung von Eisensulfat (650 bis 800 °C, 5 bis 20 Minuten) jeweils frisch hergestellt und anschließend mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen werden. Mit der Höhe der Temperatur variiert der Farbwert. Der Zusatz von Zinkoxid verschiebt ihn zusätzlich in Richtung Ziegelrot. Die angewendeten Rezepte und Präparationschritte der hergestellten Farbmuster sind in Tabelle 23 angegeben. Die durch Mischen hergestellten Farben wur-

Fluß-Nr.	Laborprobenbezeichnung	SiO_2	PbO	B_2O_3	Na_2O	Ag	Cl	Al_2O_3	SnO_2
Fluß N1	BAM 1	25	75	-	-	-	-	-	-
Fluß N2	BAM 2	22,2	66,6	7,7	3,4	-	-	-	-
Fluß N3	BAM 3	25	66,6	5,6	2,6	-	-	-	-
Fluß N4	BAM 5	22,2	11,1	46,2	20,4	-	-	-	-
Fluß N5	BAM 7	17,1	50,1	12,0	0,7	-	-	-	-
Fluß N6	BAM 4	21,7	10,9	45,3	20,0	2,0	-	-	-
Fluß N7	MO 1	14,8	43,0	5,1	2,3	-	1,3	33,3	-

Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung (Masse-%) der nachgeschmolzenen Flüsse

Nr.	Laborprobenbezeichnung	Fluß	Fe ₂ O ₃	Temperatur der Zersetzung des Sulfats (°C)	ZnO	Atmosphäre beim Zersetzen
Rot N1	BAM 18	3 Teile N2	1 Teil	700	0,5 Teile	oxidierend
Rot N2	BAM 19	3 Teile N2	1 Teil	700	1 Teil	oxidierend
Rot N3	BAM 20	3 Teile N2	1 Teil	700	-	oxidierend
Rot N4	BAM R1	3 Teile N2	1 Teil	650	-	oxidierend
Rot N5	BAM R2	3 Teile N1	1 Teil	650	-	reduzierend
Rot N6	BAM R3	3 Teile N2	1 Teil	650	-	reduzierend
Rot N7	BAM R4	3 Teile N7	1 Teil	650	-	reduzierend
Rot N8	BAM R5	3 Teile N2	1 Teil	700	-	reduzierend
Rot N9	BAM R6	3 Teile N2	1 Teil	850	-	oxidierend
Rot N10	BAM R7	39 Teile N2 3,8 Teile N1	5,2 Teile*	650	-	reduzierend

* Zusammengesetzt aus 2 Teilen Fe₃O₄, 2 Teilen Fe₂O₃ und 1,2 Teilen einer Mischung, die wiederum aus 2 Teilen Fe₂O₃ und 1 Teil ZnO durch Tempern bei 900 °C, oxidierend, hergestellt worden war, sowie zusätzlich 2 Teilen PbO

Tabelle 23: Zusammensetzungen und Präparationsparameter der nachgeschmolzenen roten Malfarben mit Fe₂O₃ als Farbkörper

den angefeuchtet und jeweils 1 Stunde in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Farbmuster wurden dann durch Suspendieren in Wasser unter Zusatz von Gummiarabikum und anschließendes Aufmalen der Suspension auf Flachglas (Objektträger) sowie Einbrennen bei 650 °C hergestellt (Abb. 118).

die auf 24 Handbuchseiten ausführlich dargelegt sind. Dabei bleibt das grundlegende Vorgehen stets gleich. Zunächst wird der sogenannte Goldpurpur erzeugt. Dazu muß elementares Gold in Königswasser gelöst, die Lösung dann verdünnt und anschließend durch Zinnsalzlösung wiederum eine Reduktion des Goldchlorids vorgenommen werden. Dabei wird es an SnO₂-Molekülen aggregiert (Goldpurpur), so daß auf diese Weise eine sehr feine und homogene Verteilung in der Glasschmelze (Fluß) gewährleistet ist. Gearbeitet wurde mit einer Reihe verschiedener Flüsse (Anhang 3, Tabelle A2); variiert wurden neben den Präparationsbedingungen wie Säurekonzentration, Verdünnungsgrad und Temperatur auch die Zusätze an Zinn- und Silber-salzen.

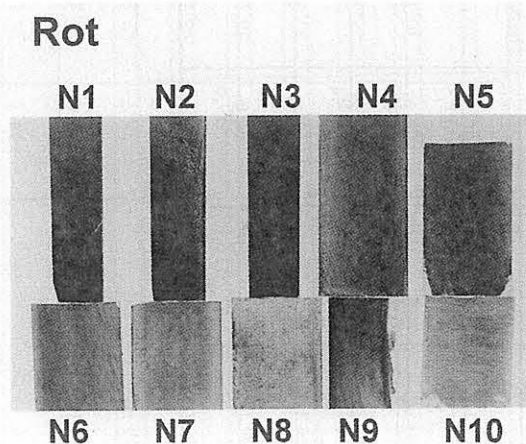


Abb. 118: Nachgeschmolzene rote Malfarben mit Fe₂O₃ als Farbkörper (siehe Tabelle 23)

3.2.5.6.3 Herstellung der Goldrubinfarben

Die Analysenergebnisse (Anhang 3, Tabelle A 10) und die Handbuchrezepte bildeten die Basis für zahlreiche Versuche im Rahmen des Projekts, diese Malfarben gezielt wiederherzustellen. Insbesondere wurde nach den insgesamt 9 unterschiedlichen Rezepten von Fromberg [88] gearbeitet,

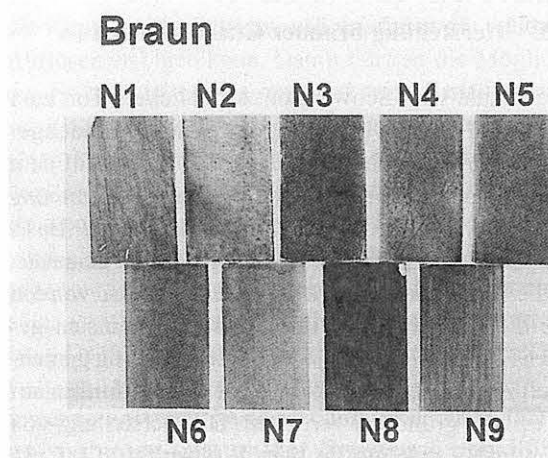


Abb. 119: Nachgeschmolzene braune Malfarben (siehe Tabelle 25)

Es gelang jedoch in keinem Fall die exakte Herstellung von Malfarben mit dem angestrebten Farbwert. Ferner waren die erhaltenen Ergebnisse, die in einigen Fällen nach Aussagen der Werkstätten durchaus für eine praktische Verwertung interessante Farben darstellten, beim wiederholten Herstellungsversuch nicht reproduzierbar; die Farbtöne der einzelnen, nach genau gleicher Vorschrift und Zusammensetzung erzeugten Chargen wichen deutlich voneinander ab. An dieser Stelle wird deshalb auf eine Beschreibung der erfolglosen Reproduktionsversuche verzichtet. Die bei den Arbeiten gemachten Erfahrungen legen den Schluß nahe, daß auch bei der Herstellung der originalen Goldrubinfarben mehr oder weniger Zufallsergebnisse erhalten wurden; die große Vielzahl der Goldrubin-Farbtöne an Glasmalereien des 19. Jahrhunderts spricht dafür. Es wird deshalb sicher außerordentlich schwierig sein, im Bedarfsfall eine farbidentische Goldrubin-Glasmalfarbe herzustellen.

3.2.5.6.4 Herstellung schwarzer Glasmalfarben

Die Analysenergebnisse (Anhang 3, Tabelle A9) und die Rezepte mehrerer Handbücher (Anhang 3, Tabelle A7) lagen der Reproduktion unterschiedlicher Schwarztöne zugrunde. Dabei wurden Eisen-, Kupfer-, Kobalt und Manganoxid als Färbungskomponenten eingesetzt. Bereits über die Art und Konzentration dieser Oxide läßt sich der Farbwert auch der schwarzen Malfarben erheblich variieren. So gibt es zum Beispiel die Möglichkeit, durch rotes Fe_2O_3 einen rötlichen Ton einzubringen. Ferner ist die Art und Weise der Herstellung ausschlaggebend. Bei gleicher Zusammensetzung liefern unterschiedliche Verfahrenswege, also zum Beispiel ein vorheriges gemeinsames Verschmelzen der Farbkomponenten mit dem Fluß oder lediglich ein Verreiben dieser Bestandteile vor dem Aufmalen und Brennen durchaus verschiedene Ergebnisse.

Tabelle 24 gibt die chemischen Zusammensetzungen der nachgeschmolzenen schwarzen Malfarben an. Während die Farben Schwarz N1 und Schwarz N4 wie noch einige weitere Varianten lediglich als Labormuster erprobt wurden, kamen die Farben Schwarz N5 und Schwarz N6 in verschiedenen Werkstätten zur praktischen Anwendung bei Restaurierungsmaßnahmen.

3.2.5.6.5 Herstellung brauner Glasmalfarben

In der Farbskala vom Schwarz mit bräunlichem Ton zum dunklen Braun ist der Übergang fließend. Die nachgeschmolzene Farbe Braun N1 (Tabelle 25) beruht auf dem Rezept einer braunschwarzen Farbe (Tabelle A7 im Anhang 3, [93]); die übrigen Nachschmelzen wurden auf der Basis von Analysen an Restmustern durchgeführt. Im einzelnen erfolgte die Präparation in stark variiert Weise; so wurden teilweise die Farboxide mit den Flüssen gemeinsam geschmolzen (Braun N3) meist jedoch erst zum fertig gemahlene Fluß zugesetzt, gemischt und vor dem Aufmalen auf einer Glasplatte gründlich verrieben. Die Herstellung von Probe Braun N9 erfolgte, in dem Eisensulfat mit Zinkcarbonat bei 965 °C getempert und dann dem fertigen Fluß

Nr.	Laborprobenbezeichnung	SiO_2	PbO	B_2O_3	Na_2O	CaO	Fe_3O_4	ZnO	CuO	CoO	Sb_2O_3	MnO
Schwarz N1	SM 2	10	40	-	-	-	-25	-	25	-	-	-
Schwarz N2	SI 2	5,8	11,5	1,0	0,4	-	18,7	-	18,7	18,7	25	-
Schwarz N3	SW 2	15,6	44,9	4,2	1,9	-	9,5	-	4,8	9,5	-	9,5
Schwarz N4	ST 2	18	54	6,2	2,8	-	8,1	-	-	10,8	-	-
Schwarz N5	SDA	20	50	-	2	1,5	1	6,5	-	6	-	6,1
Schwarz N6	BAM 61	18,9	59,6	7,5	-	-	-	-	3,5	5,5	-	5,0

Tabelle 24: Chemische Zusammensetzungen (Masse-%) der nachgeschmolzenen schwarzen Malfarben

Nr.	Laborproben- bezeichnung	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₄	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	CaO
Braun N1	SW 4	14,3	38,1	9,9	4,4	-	13,3	-	20,0	-	-	-	-	-
Braun N2	BAM R10	9,6	56,2	13,8	1,3	-	9,0	-	-	2,7	-	6,5	-	-
Braun N3	BAM P1	28,7	42,3	2,2	1,2	8,9	8,9	-	2,4	-	0,7	2,0	2,3	-
Braun N4	BAM P2	25,8	38,1	2,0	1,1	8,0	8,0	10,0	2,2	-	0,6	1,8	2,1	-
Braun N5	BAM P4	18,0	54,1	3,4	1,8	-	2,6	13,9	-	6,2	-	-	-	-
Braun N6	BAM P5	17,9	53,8	3,4	1,8	-	2,2	14,2	-	6,8	-	-	-	-
Braun N7	BAM P6	17,8	53,3	3,4	1,8	-	1,7	14,6	-	7,6	-	-	-	-
Braun N8	BAM P7	33,1	30,3	5,6	10,3	0,6	16,5	-	9,4	-	-	-	-	2,8
Braun N9	BAM P8	16,7	50,0	5,5	2,8	-	19,9	-	-	-	-	5,1	-	-

Tabelle 25: Chemische Zusammensetzungen (Masse-%) der nachgeschmolzenen braunen Malfarben

zugemischt wurden. In Abb. 119 sind die Muster nach dem Einbrennen abgebildet. Das Verhältnis von Fe₃O₄ zu Fe₂O₃ bestimmt entscheidend die hell/dunkel Unterschiede, der Gehalt an Cr₂O₃ läßt sich zur Steuerung von Gelb-, Rot- und Grüntönen der braunen Farbe verwenden.

3.2.5.6.6 Herstellung blauer und grüner Glasmalfarben

Chemische Zusammensetzungen blauer und grüner Malfarben lagen nur aus Analysen an sehr wenigen Restmustern vor (Anhang 3, Tabelle A9). Die Handbücher weisen dagegen auch von diesen Farben ein sehr breites Spektrum aus. Blaue Farben werden in den allermeisten Fällen durch Kobaltoxid gefärbt (Anhang 3, Tabelle A3), grüne meist durch Kupferoxid oder Chromoxid (Anhang 3, Tabelle A4). Im Rahmen des Projekts waren beide Farbgruppen lediglich Gegenstand von Vorversuchen für eventuelle, später anzuschließende Entwicklungen. Systematische Nachschmelzarbeiten wurden für beide Farbgruppen bisher nicht vorgenommen. Dennoch lassen sich aus den Vorarbeiten Erfahrungen ableiten, die für Reproduktionsversuche von Bedeutung sind; die wesentlichen sollen hier kurz wiedergegeben werden.

Die Herstellung blauer Glasmalfarben kann auf der Basis alkalihaltiger Flüsse mit Hilfe von Kupferoxid erfolgen. Die meisten Rezepturen weisen jedoch kobaltoxidgefärbte Varianten aus. Dabei wird meist eine sogenannte „Smalte“ verwendet, ein Kaliumsilikatglas mit sehr hohem CoO-Gehalt, das gemahlen und mit einem farblosen Glasfluß (Anhang 3, Tabelle A2) gemischt wird. Die „Königssmalte“ enthielt bis zu 22 Masse-% CoO. Kobaltoxid kann jedoch in geringeren Konzentrationen auch direkt dem Fluß zugesetzt werden oder in Form eines Spinells, der durch Tempern von CoO mit Al₂O₃ entsteht. Zinkoxidzusätze verändern die Farbtiefe. Grüne Farbwirkungen lassen sich auf sehr unterschiedliche Art hervorrufen. So kann ein blaues Glas durch die Silbergelbbeize eine grüne Oberflächenschicht erhalten; von dieser Möglichkeit wurde in früher Zeit häufig Gebrauch gemacht. Die große Mehrzahl der Handbuch-Rezepturen beruht auf der Färbung durch CuO oder Cr₂O₃. Für die Malfarben auf CuO-Basis sind relativ hohe Einbrenntemperaturen günstig, da sich der Farbkörper überwiegend im Glasfluß lösen muß, um eine Schwarzfärbung durch das Oxid zu vermeiden. Entsprechend niedrig sind die Kupferoxidgehalte zu wählen, damit ein weitgehendes Auflösen erfolgen kann. Damit dürften die Möglichkeiten der Farbtintensivierung begrenzt sein. Genau entgegengesetzt ist die Wirkung des grünen Cr₂O₃. Hier muß ein Auflösen im Fluß vermieden werden, da ansonsten bräunliche oder rötliche Färbungen – zumindest bei bleioxidreichen Flüssigkeiten – infolge der Bleichromatbildung entstehen. Man wird also den fertigen Fluß mit dem Chromoxid nur mischen und nach dem Aufmalen vorsichtig einbrennen. Zusätze von Silbersalzen verschieben den Farbwert in Richtung Gelbgrün, durch Zusatz von ZnO wird das Grün vertieft, und mit CoO erreicht man blaugrüne Töne. Ähnlich tastende Vorversuche wurden mit silbersalzhaltigen Pasten auf farblosen Gläsern zur Erzeugung von Silbergelbfärbungen durchgeführt.

3.2.5.7 Transmissionsspektren als Hilfsmittel zur Charakterisierung der Malfarben

In allen Reproduktionsversuchen der unterschiedlichen Glasmalfarben diente der visuelle Vergleich der nachgeschmolzenen Farbe mit dem angestrebten Farbwert des Originals als wichtigstes Beurteilungskriterium. Die Farbortbestimmung auf der Basis objektiver Messungen der wellenlängenabhängigen Lichttransmission ist aufgrund der vielfältigen Einflußfaktoren hierfür nicht anwendbar. Für die Klärung spezieller Einzelfragen wurden entsprechende Spektren jedoch nutzbringend herangezogen. Ein Beispiel soll hier dargestellt werden. Die unterschiedlichen Transmissionsgrade vor allem im Bereich kleinerer Wellenlängen des Spektrums sichtbaren Lichtes zeigen, daß auch die Original-Fleischfarben der verschiedenen Hersteller nicht identisch sind (Abb. 120, Rot 3 - Rot 6, vergl. Tabelle 21).

Die in Tabelle 23 dargestellten Reproduktionsversuche der roten Farben auf Fe_2O_3 -Basis waren mit einer Variation der Atmosphäre bei der Zersetzung des Eisensulfats verbunden. Es stellte sich die Frage, ob das im Rezept nach Debitus [96] aufgeführte „spanische Eisenoxid“ durch oxidierende oder reduzierende Temperung hergestellt worden war. Die beiden Varianten sind in den nachgeschmolzenen Farben Rot N4 und Rot N5 verwirklicht. Die in Abb. 120 dargestellten Spektren zeigen, daß Probe Nr. Rot N5, also die mit dem in reduzierender Atmosphäre getemperten Eisensulfat hergestellte, den Originalfarben, insbesondere dem Muster Rot 3 sehr nahekommt. Die Herstellung des „spanischen Eisenoxids“ wird also mit hoher Wahrscheinlichkeit in reduzierender Atmosphäre erfolgt sein. Eine Reproduktion sollte in jedem Fall auf diese Weise erfolgen.

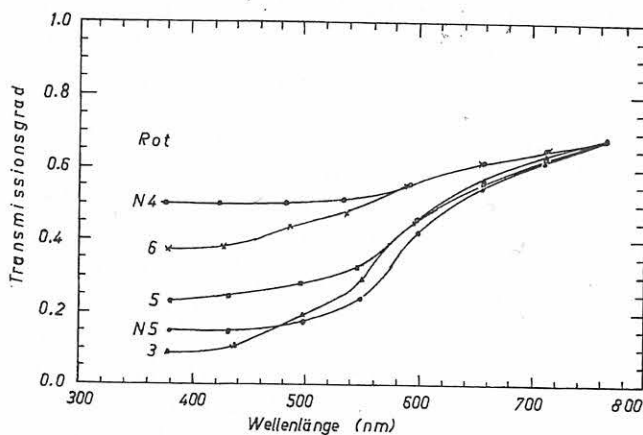


Abb. 120: Transmissionsspektren mehrerer roter Malfarben (Tabellen 21 und 23)

Probe	Mahldauer in Stunden	Art der Mühle
Rot N 11a	3	Scheibenschwingmühle, Achatmahlbecher
Rot N 11b	19	Kugelmühle, Glasmahlbecher
Rot N 11c	53	Kugelmühle, PVC-Mahlbecher
Rot N 11d	2	Flichkraftmühle, Achatmahlbecher

3.2.5.8 Einfluß der Mahlfeinheit auf die Transparenz

Der in relativ hoher Konzentration in der Malfarbe vorliegende Farbkörper wird in den meisten Fällen nicht im Glasfluß gelöst. So wird zum Beispiel in den auf der Farbwirkung von Fe_2O_3 beruhenden roten Malfarben beim Einbrennprozeß lediglich eine Einbettung der Oxidpartikel im Fluß erfolgen. Je kleiner diese Partikel sind, desto transparenter wird die eingebrannte Farbschicht sein. Das von den Glasmalern gerühmte „Jean-Cousin-Rot“ zeigt eine hohe Transparenz. Alle heute kommerziell verfügbaren roten Farben neigen bei gleicher Farbdichte im Durchlicht zu einem Graueffekt, der bei halbttransparenten Überzügen störend wirkt und deshalb unerwünscht ist. Es lag die Vermutung nahe, daß die Kornfeinheit für die Transparenzunterschiede ausschlaggebend ist. Korngrößenbestimmungen sollten Aufschluß über das Ausmaß entsprechender Einflüsse geben. Zu beachten war dabei nicht nur die Mindestfeinheit, sondern auch das gesamte Korngrößenverteilungsspektrum. Für die Untersuchung wurde die Originalfarbe „Jean-Cousin-Rot“ (Rot 6 aus Tabelle 21) als Vergleichssubstanz verwendet. Nachgeschmolzen wurde eine Probe Rot N11 (Laborbezeichnung BAM 52) der Zusammensetzung (Masse-%): 19,2 SiO_2 ; 61,7 PbO ; 5,6 B_2O_3 ; 2,9 Na_2O ; 9,6 Fe_2O_3 ; 0,8 ZnO . Jeweils gleiche Teile der fertigen Malfarbe wurden feucht in unterschiedlichen Mühlen zerkleinert (Tabelle 26).

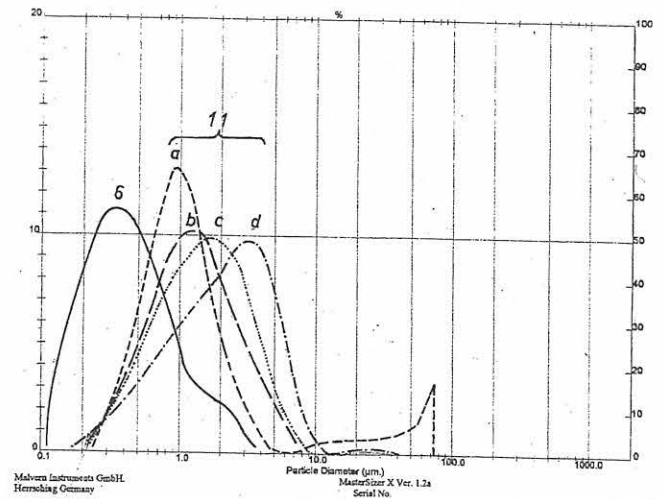


Abb. 121: Korngrößenverteilungen Malfarben Rot 6 und Rot N 11 a-d nach der Mahlzeit (Tabelle 26)

Tabelle 26: Mahlbedingungen bei der Zerkleinerung der Probe Rot N11 für die Kornspektrenbestimmung

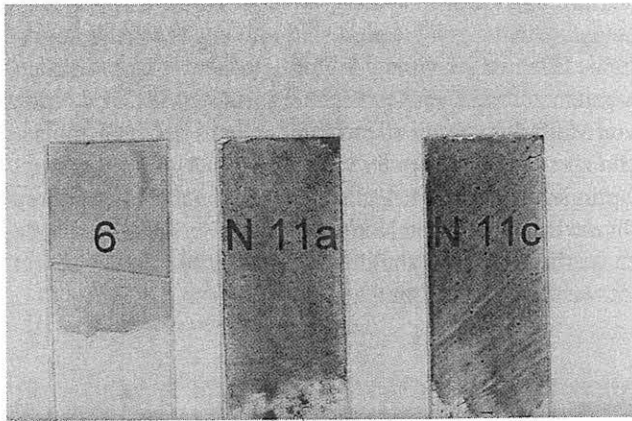


Abb. 122: Farbmuster von Rot 6 (Tabelle 21), Rot N 11a und Rot N 11c (Tabelle 26)

Nach der Mahlung wurden die Korngrößenverteilungen mit Hilfe des Laser-Partikel-Analysators „Master sizer“ der Firma Malvern Instruments bestimmt. Zum Vergleich wurde die Originalfarbe Rot 6 herangezogen. Abb. 121 zeigt, daß die Feinheit dieser Farbe mit der nachgeschmolzenen und unter verschiedenen Bedingungen gemahlene Farbe Rot N 11 noch nicht erreicht werden konnte. Die zur Projektlaufzeit für die Untersuchungen verfügbaren Mahlaggregate ließen eine bessere Zerkleinerung noch nicht zu; eine weitere Verbesserung sollte sich mit Planeten-Mikromühlen erreichen lassen. Entsprechende Versuche sind für Folgeprojekte geplant. Daß die Erfolgsaussichten recht gut sind, verdeutlicht Abb. 122 in der Gegenüberstellung der Farbmuster von „Original-Jean-Cousin-Rot“ (Rot 6) und den gemahlene Varianten Rot N 11a und Rot N 11c.

3.3 Publikation von Ergebnissen während der Projektlaufzeit

Ergebnisse und Zwischenergebnisse der Arbeiten im Rahmen der BMBF-Projekte, (BAM-Projekte 8204, 4222) wurden bereits während der Laufzeit sowohl als Vorträge als auch in Schriftform veröffentlicht, um stets den Gedankenaustausch mit den Nutzern und der übrigen Fachwelt zu suchen. Eine Aufstellung der Publikationen befinden sich im Anhang.

4 Schlußfolgerungen

4.1 Materialcharakterisierung, Schadensanalyse, Ursachenforschung

Die grundlegenden Ursachen der chemischen Umwandlung von Oberflächen korrosionsinstabiler Gläser waren zu Projektbeginn bekannt. Der Mechanismus einer Auslaugung von Alkali- und Erdalkalitionen, die daraus resultierende Ausbildung einer Gelschicht und die Ablagerung der sekundären Korrosionsprodukte – in der Hauptsache Gips und Syngenit – war durch zahlreiche Untersuchungen belegt. Der Einfluß der Glaszusammensetzung auf die Geschwindigkeit der Korrosionsprozesse war offensichtlich. Das Verhältnis von Netzwerkbildnern zu Netzwerkwandlern bestimmt wesentlich den Ablauf der Oberflächenzersetzung. Hohe Gehalte an SiO_2 , Al_2O_3 und PbO verzögern die Auflösung, hohe Konzentrationen insbesondere an K_2O beschleunigen die Reaktionen. CaO ist selbst bei Gläsern mit SiO_2 -Gehalten von nur etwa 50 Masse-% in der Lage, den Gläsern eine etwas bessere Beständigkeit zu geben, wenn es in etwa doppelter Konzentration gegenüber K_2O vorliegt (Typ-2-Gläser, siehe Tabelle 1). Trotz der Untersuchung einer Vielzahl von Glasproben aus mittelalterlichen Glasmalereien verschiedenster Provenienz konnten keine, über diese allgemein bekannten Abhängigkeiten hinausgehenden Relationen entdeckt werden.

Inwieweit sich innerhalb der einzelnen Glastypen – insbesondere für den Typ 1, bei dem die Einzelkomponenten durchaus in weiten Bereichen schwanken – Abhängigkeiten der Korrosionsgeschwindigkeit oder der entstandenen Korrosionsbilder ergeben, kann nach wie vor nicht gesagt werden. Der Hauptgrund für diese Schwierigkeit ist im überwiegenden Einfluß der Umgebungsbedingungen zu suchen, die von Objekt zu Objekt offenbar deutlichen Schwankungen unterliegen.

Das Vorliegen einer wenig korrosionsstabilen Glaszusammensetzung ist notwendige Voraussetzung für die typischen Schadensbilder. Wenn diese Bedingung jedoch erfüllt ist – und das ist bei allen Gläsern der Typen 1 und 2 der Fall – entscheiden die Feuchte- und Schadgaskonzentrationen der Umgebungsluft über den Prozeßablauf. Damit kann geschlußfolgert werden, daß insbesondere der pH -Wert des angreifenden wäßrigen Mediums das Ausmaß der Korrosion bestimmt. Auch diese Tatsache ist nicht überraschend. Sie läßt jedoch leider keine neuen Schlüsse auf detaillierte Abhängigkeiten der Schadensformen von den Glaszusammensetzungen zu.

Nach den durchgeführten Versuchsserien mit Modellgläsern muß ferner festgestellt werden, daß zwar die allgemeinen Mechanismen der Glasprobenoberflächenumwandlung auch unter den simulierten Bewitterungen im Klimaschrank ablaufen, unter den zur beschleunigten Korrosion führenden höheren Belastungen mit Wasser, Schadgasen und Tempe-

raturwechseln allerdings nicht zu mit den Originalen vergleichbaren Ergebnissen führen. Eine unmittelbare Relevanz zu den Langzeitbedingungen in situ ist unter Klimaschrankbedingungen nicht gegeben.

So kann zum Beispiel keine Lochfraßkorrosion hervorgehoben werden. Die entstehenden Korrosionsproduktschichten sind bei weitem nicht so fest und dicht wie an den Originalen; erst durch spezielle Behandlungen (wechselndes Befeuchten und Erhitzen auf in situ nicht vorkommende Temperaturen) bewirken eine Verdichtung, die jedoch noch nicht ausreichend ist.

Die hohen Gehalte an Syngenit in den Korrosionsschichten der Modellgläser lassen darauf schließen, daß auch in situ die Prozesse zunächst zur Syngenitbildung führen und diese Phase später in Gips umgewandelt wird. Dafür spricht auch der Befund an den Fensterinnenseiten mancher Originalproben, die ebenfalls ein hohes Verhältnis von Syngenit zu Gips zeigen. Sehr wahrscheinlich läßt sich unter den beschleunigenden Bedingungen im Klimaschrank der wahre Prozeßablauf nicht nachbilden.

Eine weitere Unzulänglichkeit stellt vermutlich der Unterschied in der Glashomogenität zwischen Modellgläsern und Originalen dar. Aufgrund der unzureichenden Praxisrelevanz der Simulationsversuche an Modellgläsern und wegen des überdeckenden Einflusses der Umgebungsbedingungen bei der Korrosion der Originalgläser ließen sich keine wesentlichen neuen Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Schadensphänomene von der Glaszusammensetzung ableiten.

4.2 Methodenentwicklung und -modifizierung für die Sicherung, Konservierung und Restaurierung

Im Rahmen des BMBF-Projektes wurden an der BAM Arbeiten zur Entwicklung bzw. Verbesserung und Ergänzung von fünf wichtigen Methoden durchgeführt, die – sofern sie nicht bereits angewendet werden – für den Eingang in die Werkstattpraxis grundsätzlich vorgesehen sind oder in Kooperation mit der BAM zum Einsatz kommen könnten:

- die Entfernung von Korrosionsproduktschichten (Reinigung)
- die Behandlung von Verbräunungen
- die Konservierung durch Sol/Gel-Beschichtung
- die Fixierung lockerer Malschichten und
- die Reproduktion von Malfarben (19. Jahrhundert).

Dabei waren von vornherein bei den fünf Methoden völlig unterschiedliche Voraussetzungen für die praktische Realisierung gegeben. Während für die Reinigung, für die Schwarzlotfixierung und mit Einschränkungen auch für die

Behandlung der Verbräunungen mehr oder weniger geeignete Anwendungen bekannt sind und entsprechende praktische Erfahrungen vorliegen, gab es bisher weder Werkstattarbeiten zur Sol/Gel-Beschichtung noch zur Reproduktion von Malfarben. Dementsprechend ging es bei den Untersuchungen im Fall der ersteren drei darum, Modifizierungen, Optimierungen und Ergänzungen vorzunehmen, während für die beiden anderen Komplexe zunächst die Grundlagen zu erarbeiten waren, um die prinzipielle Möglichkeit ihrer Verwendung einschätzen zu können.

4.2.1 Entfernung von Korrosionsproduktschichten (Reinigung)

In den Punkten 3.2.1.3.2 bzw. 3.2.1.4.5 wurden die Risiken der mechanischen und chemischen Reinigungsmethoden nach Auswertung aller Erfahrungen, die im Rahmen der Projektarbeiten an Modell- und Originalgläsern gewonnen werden konnten, ausführlich dargelegt und diskutiert. Abschließende Empfehlungen für die Werkstätten (Punkt 3.2.1.5) geben vor allem Hinweise, wie durch sinnvolle Voruntersuchungen im Labor eine weit über das gegenwärtige Maß hinausgehende Sicherheit in der Behandlung durch den Restaurator hergestellt werden kann, damit unzulässig hohe Belastungen der zu erhaltenden Materialien vermieden werden. Im Interesse der langfristigen Erhaltung sollte für die unschätzbar wertvollen mittelalterlichen Objekte bei jeder Restaurierung eine vorhergehende Reinigungsprobe mit nachfolgender ESMA-Untersuchung der angeschliffenen Stirnfläche festgelegt werden, um sicherzugehen, daß keine Schädigung erfolgt. Es muß deshalb dringend dazu geraten werden, daß die verantwortlichen Denkmalpflegeinstanzen den Auftraggebern entsprechende Auflagen erteilen.

Über diese Empfehlungen hinaus sollen im folgenden Schlußfolgerungen für die generelle Handhabung von Pflegemaßnahmen im Fall der Reinigung mittelalterlicher Glasmalereien gezogen werden.

Die umfangreichen experimentellen Untersuchungen haben eindeutig gezeigt, daß die bisherige Praxis der trockenen, mechanischen Reinigung besonders dann große Gefahren für die Gläser in sich birgt, wenn relativ feste Korrosionsproduktschichten mit ungeeigneten Werkzeugen und zu großer Intensität bearbeitet werden. Doch selbst bei vorsichtiger Handhabung der mechanischen Reinigung besteht die Gefahr, daß durch eine falsche Einschätzung des Schädigungsrisikos Fehler gemacht werden, die nicht reparabel sind. Das wird vor allem dann der Fall sein, wenn keine Reinigungsvorversuche mit ESMA-Querschnitts-Untersuchungen vorgenommen werden, so daß nicht beurteilt werden kann, inwieweit eine Abnahme der Korrosionsproduktschichten die darunterliegende Gelschicht zerstört oder zumindest angreift. Aufgrund der bei den Projektarbeiten gesammelten Erfahrungen und neu gewonnenen Erkenntnisse können andererseits die Vorbehalte gegenüber chemischen Reinigungsmethoden nicht in der bisher recht kategorischen Weise aufrechterhalten werden. Es ist eindeutig

erwiesen, daß bei sinnvoller zeitlicher Dosierung selbst eine Feuchtbehandlung ohne jede nachweisbare Schädigung bleiben kann, sofern durch geeignete naturwissenschaftlich-technische Voruntersuchungen die zulässigen Parameter ermittelt und bei der Bearbeitung eingehalten worden sind. Reinigungskonzepte auf der Basis von Anionenaustauschern, Ammoniumkarbonatlösungen und in sehr vorsichtiger Anwendung auch andere Komplexlösungsmittel können sowohl betreffs ihrer Wirksamkeit als auch hinsichtlich der Unbedenklichkeit durchaus den praktizierten mechanischen Behandlungen vorzuziehen sein.

Entsprechende Entscheidungen bedürfen jedoch unbedingt der vorhergehenden gründlichen Bearbeitung im fachkundigen und in der Sache erfahrenen Labor. Damit ist es an der Zeit, die in den Richtlinien des Corpus Vitrearum [3], [4] gemachten Aussagen, die zum Zeitpunkt der Herausgabe dem Kenntnisstand entsprachen, jetzt jedoch nicht mehr den hinzugekommenen Erkenntnissen gerecht werden, zu modifizieren und auf die Basis des heutigen Wissens zu stellen. Unbedingt sollte dabei auf die Möglichkeiten der naturwissenschaftlichen Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen hingewiesen werden.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß sich oft die Eigentümer mit ihren Forderungen nach deutlicher Verbesserung von Transparenz und Lesbarkeit bei den Restaurierungswerkstätten durchsetzen; der verantwortliche Denkmalpfleger bleibt mit dem Versuch einer Einflußnahme auf der Strecke. Der dann bei einer zu weitgehenden mechanischen Reinigung verursachte Schaden kann beträchtlich sein. Eine vorsichtige Teilabnahme der transparenzvermindernden Korrosionsprodukte mit Hilfe chemischer Methoden, die auf einem zuvor an Modellgläsern und Originalproben erarbeiteten Konzept beruhen, bleibt ohne jede nachteilige Wirkung für das Objekt. Deshalb sollte in die Richtlinien des CVMA ein relevanter Passus aufgenommen werden; er ließe sich auf solche Fälle begrenzen, die eine Anwendung unbedingt erforderlich machen.

Bei der Überarbeitung des Dokumentes empfiehlt es sich, einen sachkundigen Naturwissenschaftler hinzuzuziehen. Mißverständliche oder unzureichende Formulierungen können dadurch ebenso vermieden werden wie die Verwendung unwissenschaftlicher Begriffe (z. B. „Zerglasung“). Aufgrund des heutigen Kenntnis- und Erfahrungsstandes ist es nicht mehr notwendig, nahezu undurchsichtig gewordene Glasmalereien des Mittelalters mit dem Hinweis auf zukünftige, verbesserte Möglichkeiten vorerst in ihrem unbefriedigenden Zustand zu belassen. Die im Punkt 3.2.1.4 beschriebenen Ergebnisse und die im Punkt 3.2.1.5. dargestellten Ableitungen für die praktische Konservierung bilden die Basis für eine denkmalpflegerisch befriedigende Reinigung eines jeden zu bearbeitenden Objekts.

4.2.2 Behandlung von Verbräunungen

Nach den ersten Veröffentlichungen über die Hydrazinbehandlung einzelner mittelalterlicher Felder und des infolge nahezu totaler Lichtabsorption „optisch erloschenen“

Fensters der Klosterkirche Marienstern [50],[51] sind im Ausland mehrere Aufhellungen an verbräunten Glasmalereien durchgeführt worden, die kaum eine gründliche naturwissenschaftliche Begleitung erfahren haben dürften. Vor einer solchen unkritischen Anwendung der Methode muß eindringlich gewarnt werden. Die Auswertung der Untersuchungen an Modellgläsern zeigt, daß die Anwendung von Hydrazinbädern und Kompressen und das Nachwaschen mit Wasser mit hoher Wahrscheinlichkeit keine zusätzlichen Schäden auf den Gläsern verursachen. Auf den auch nur kurzzeitigen Einsatz von Ameisensäure zum Herauslösen von in den oberflächennahen Schichten angereicherten Manganverbindungen sollte aufgrund des Schädigungspotentials unbedingt verzichtet werden.

Ganz allgemein kann für mittelalterliche Gläser nach heutigem Wissensstand gesagt werden, daß wäßrige Lösungen im neutralen Bereich ($p_H = 6 - 8$) keine unvermeidbaren Belastungen bei kurzfristigem Kontakt mit sich bringen. Jede Abweichung zum sauren Bereich hin, wo eine 1%ige Ameisensäurelösung vom p_H -Wert 4,4 einzuordnen ist, oder zum basischen Bereich hin, der zum Beispiel bei einer 25%igen Hydrazinlösung durchaus erreicht wird, birgt dagegen ein großes Risiko in sich. Daß im Fall der Behandlung mit Hydrazin die empirischen Untersuchungen keine Schädigungswirkungen erkennen ließen, ist eine erfreuliche Tatsache, deren Ursache aber weiterhin ungeklärt bleibt.

Die Feststellung gilt im übrigen ausschließlich für die hochkonzentrierte, etwa 25%ige Lösung von Hydrazinhydrat; jede Verdünnung der Lösung bewirkt einen starken Angriff auf die Gläser. Bei der praktischen Durchführung einer Hydrazinbehandlung ist deshalb streng darauf zu achten, daß die Lösung während des Kontaktes mit dem Glas stets konzentriert bleibt. Das nachträgliche Spülen hat anschließend so zu erfolgen, daß der kritische Bereich sehr schnell durchlaufen wird. Schwierigkeiten können hierbei durch unter den Bleifassungen nicht vollständig entferntes Hydrazin auftreten.

Zu bedenken ist ferner, daß mit der Hydrazinmethode in den Oberflächenschichten angereichertes Mangan lediglich in der Wertigkeitsstufe verändert wird. Die nach der Behandlung weiterhin vorhandene erhöhte Konzentration an Mangan bedeutet, daß es durch erneute Oxidationsvorgänge zur Wiederverbräunung kommen kann. Da weder ein Herauslösen der Manganverbindungen noch eine Entfernung der Gelschichten in Frage kommen, sollte eine Schutzmaßnahme gegen die Reoxidation in Erwägung gezogen werden.

An Testfeldern des Fensters der Klosterkirche Marienstern sind mehrere Oberflächenbeschichtungen erfolgt [23], deren Dauerwirksamkeit im Rahmen des Verbundprojekts kontrolliert wurde. Bisher ist nach vierjähriger Exposition auch der unbeschichtete Ausgangszustand der hydrazinbehandelten Fläche, der auf einem Teil der Felder zum Vergleich belassen wurde, noch unverändert. Die beschichteten Glassegmente zeigen ebenfalls keine Änderungen; für eine abschließende Beurteilung ihrer Wirksamkeit muß deshalb ein längerer Zeitraum veranschlagt werden.

Aus den an Modellgläsern im Klimaschrank gemachten Erfahrungen ist ein eindeutiger Schutzeffekt von Ormocer- bzw. Paraloid B 72-Beschichtungen ablesbar. In Kombination mit einer wirksamen Außenschutzverglasung dürfte ein jahrzehntelanger Konservierungsschutz garantiert sein. Grundsätzlich steht deshalb einer Anwendung der Hydrazinmethode zur Behandlung von Verbräunungen nichts entgegen, wenn der optische Zustand der Glasmalerei eine Maßnahme dringend erforderlich macht. Dabei ist unabdingbare Voraussetzung, daß man sich vor jedem Eingriff durch systematische Untersuchung, die alle wichtigen Parameter (Zusammensetzung der Gläser und Oberflächenschichten, Morphologie der Gel- und Korrosionsproduktschicht) erfaßt und in Vorversuchen an ausgebleiten Probestücken und Modellgläsern die Bedingungen der Behandlung optimiert, gegen den Vorwurf eines risikoreichen Vorgehens absichert. Mit Hilfe der Kompressentechnik ist durchaus eine nur partielle Behandlung einzelner Teile einer Glasmalerei möglich. In der Entscheidung über die Anwendung sollte in jedem Fall der erreichbare Zustand im Vergleich zum vorliegenden zugrundegelegt werden. In Zweifelsfällen ist zu bedenken, daß jeder Kontakt mit einem wäßrigen Medium für ein gealtertes Glas von Nachteil ist.

4.2.3 Konservierung der Sol/Gel-Beschichtung

Der nach Darstellung der Untersuchungsergebnisse an Modellgläsern im Punkt 3.2.3.3 abschließend getroffenen Feststellung, daß trotz der grundsätzlich vorhandenen Schutzwirkung von Sol/Gel-Beschichtungen gegenwärtig sehr große Probleme bei der Übertragung der Technologie auf korrodierte Originalglasoberflächen gesehen werden, ist kaum etwas hinzuzufügen. Die Methode könnte mit einigem Aufwand sicher so weit entwickelt werden, daß zum Beispiel für einen Spezialfall – eine einzelne, im Museum aufbewahrte Scheibe oder sogar nur kleinere Partien davon – nach vollständiger Abnahme der Korrosionsproduktschichten eine effektive Konservierungsbehandlung vorgenommen werden kann.

Für die Anwendung auf einen größeren, in situ befindlichen Bestand mit seinen sehr unterschiedlichen Glassorten und entsprechend differierenden Oberflächenzuständen ist die Applikation derzeit kaum vorstellbar. Um jedoch ein abschließendes Urteil fällen zu können, wären weitere Untersuchungen notwendig. Die bisher nur in sehr begrenztem Umfang angelegten Versuche gestatten lediglich Aussagen mit großer Unsicherheit. Die Thematik wäre als Forschungsaufgabe für eine Doktoranden- oder Diplomandenarbeit geeignet, die – auf den bisherigen Ergebnissen aufbauend – mehrere grundlegende Fragen zur Konservierungswirkung an vorgeschädigten Modellgläsern klären könnte. Voraussetzung wäre die Arbeitsmöglichkeit in einem Glaslabor, das u.a. über ausgearbeitete Technologien der Sol/Gel-Beschichtung verfügt. Besonders effektiv wäre eine Themenstellung, bei der die Vorreinigung der Glasoberflächen, d. h. eine Abnahme der Korrosionsprodukte, mit Hilfe unterschiedlicher Methoden einbezogen wird, wobei

vor allem auch die Variante der Laserbehandlung geprüft werden sollte. Im Falle positiver Ergebnisse mit Modellgläsern wäre die Übertragbarkeit auf Originale unter den neuen Optionen zu prüfen. Mittelalterliche Glasreste mit Verwitterungsschichten, die in jeder Restaurierungs-Werkstatt zu finden sind, könnten dabei als Versuchsmaterial eine sinnvolle Verwendung finden.

4.2.4 Fixierung lockerer Malschichten

Die im Projekt zu beantwortende Fragestellung war auf den speziellen Fall der Wiederfixierung von wachsgefestigtem Schwarzlot auf den mittelalterlichen Glasmalereien des Erfurter Doms beschränkt. Die notwendigen Bedingungen, unter denen eine befriedigende Reparatur von bereits nach wenigen Jahren Expositionszeit aufgetretenen Mängeln ermöglicht wird, sind im Punkt 3.2.4.3 dargelegt. Wichtig ist die Feststellung, daß eine Wiedererwärmung der zu fixierenden Stellen auf etwa 70 °C unerlässlich ist, wenn ein Fixierungseffekt erreicht werden soll. Über diesen Spezialfall hinausgehende, ursprünglich nicht vorgesehene Versuche, die einen Vergleich der Verwitterungsbeständigkeit verschiedener Fixierungsmaterialien (Wachse, Methacrylate) anstrebten, lassen nur sehr begrenzt allgemeine Schlußfolgerungen zu. Nach wie vor stellt sich das Problem der Fixierung von Schwarzlot als eines der schwierigsten im Aufgabenspektrum der Glasmalereikonservierung dar. Die praktizierten Lösungen sind leider sehr unzureichend. Sie sollten nur dort angewendet werden, wo ein Verlust von Konturteilen unmittelbar vorhersehbar ist.

4.2.5 Reproduktion von Malfarben

Im Ergebnis der Projektarbeiten wurde erstmalig eine breite Basis für anzuschließende gezielte Entwicklungen spezieller Glasmalfarben geschaffen. Sowohl die stofflichen Zusammensetzungen als auch die Technik der Präparation betreffend, wurden grundlegende Erkenntnisse gewonnen. Ausgehend von den meist empirisch erkannten Tendenzen, die sich für den Farbort einer Glasmalfarbe bei Variation der Zusatzkomponenten und Technologieschritte ergeben, läßt sich anhand eines Vergleichsmusters der angestrebte Farbton iterativ erreichen. Mit vertretbarem Aufwand ist das vor allem im Bereich der schwarzen und braunen Farben sowie bei den roten, durch Fe_2O_3 gefärbten Varianten der Fall. Allerdings stehen Transparenz und Farbdichte meist noch nicht im richtigen Verhältnis. Gangbare Wege für diesbezügliche Verbesserungen sind erkennbar; sie hängen ursächlich mit der Kornfeinheit der Farbkörper zusammen.

Größere Schwierigkeiten, die gegenwärtig eine befriedigende Reproduktion noch nicht zulassen, traten vor allem beim Goldrubin und teilweise auch bei den grünen und blauen Farben auf; die Einflußfaktoren sind in diesen Fällen außerordentlich vielfältig, so daß auch ein zukünftiger Erfolg in Frage steht. Ungeachtet der noch nicht immer ausreichenden Qualität wurden mehreren Werkstätten gezielt entwickelte Farbmuster in kleinen Probemengen für Anwendungsversuche zur Verfügung gestellt. Die Rückkopplung, bei

der Aussagen zur Anwendungsreife gemacht werden sollen, ist für eine eventuelle Fortführung der Entwicklung im Rahmen eines Folgeprojekts von größter Bedeutung. Das Reproduktionsziel kann in jedem Fall nur im engen Kontakt zur Restaurierungspraxis angestrebt werden. Dabei geht es darum, für spezielle Farbtöne, die mit käuflichen Farben nicht herstellbar sind, kleinere Mengen, die für eine Ausbesserung verlorengegangener Teile einer Glasmalerei in begrenzter Flächenausdehnung zum Einsatz kommen, im Labor herzustellen, indem durch empirische Anpassung unter Nutzung der vorliegenden Versuchsergebnisse und vor allem der persönlichen Erfahrungen eine möglichst genaue Reproduktion des Originals erreicht wird. Der erforderliche Aufwand steht in keinem Verhältnis zum Nutzen, wenn Farben für neuanzufertigende Glasmalereien benötigt werden. Die Reproduktion im Labormaßstab ist nur für eine Verwendung bei Restaurierungen sinnvoll.

4.3 Allgemeine Schlußfolgerungen und Ausblick

Konzepte zur Pflege und Erhaltung von gefährdeten Kulturgütern sind in bezug auf ihre Qualität und Effektivität vom Kenntnisstand über die Materialien, aus denen die Objekte bestehen, ganz wesentlich abhängig. Ferner spielt das Verhalten der Materialien unter den Umgebungsbedingungen, die entweder gegeben sind oder durch bestimmte Maßnahmen geschaffen werden, eine bedeutende Rolle. Das vierjährige Verbundprojekt hat mit erheblichem Aufwand insgesamt einen sehr großen Zuwachs an Erkenntnissen erbracht, der bei konsequenter Nutzung bereits heute ermöglicht, daß der gesamte Bestand an mittelalterlicher Glasmalerei – einschließlich einiger als sehr problematisch angesehener Fälle – in einer Weise konserviert werden kann, die ihn für lange Zeit in etwa dem heutigen Erhaltungszustand sichert. Bei optimaler Anwendung der aus den Projektergebnissen abzuleitenden Konzepte wird dabei nicht nur der Fortgang der Verwitterungs- und Zerfallsprozesse sehr gering sein; vielmehr kann gleichzeitig das gegenwärtig unbefriedigende Erscheinungsbild (Farbigkeit, Lesbarkeit) grundlegend verbessert werden.

Die Voraussetzungen für die Umsetzung der Ergebnisse in die Konservierungs- und Restaurierungspraxis sind durch zahlreiche Diskussionsrunden in Kolloquien und Werkstattforen, durch Berichte und Publikationen, durch Weiterbildungsmaßnahmen und Kooperationen in der konkreten Objektbearbeitung gegeben. Die Verständigung zwischen Naturwissenschaftlern, Restauratoren und Konservatoren ist möglich; eine gemeinsame Sprache ist gefunden worden. Inwieweit die praktische Realisierung der Umsetzung gelingen wird, hängt davon ab, ob die richtigen Organisationsformen gefunden werden. Die Verantwortung hierfür liegt bei den Denkmalpflegern. Nach wie vor sind jedoch auch einige Fragen nicht oder nicht ausreichend zu beantworten, einigen Problemen läßt sich nur mit wenig befriedigenden Kompromißlösungen begegnen. In der grundlegenden Gesamtwertung der gegenwärtigen Situation, die

gegenüber der zu Projektbeginn wesentlich verbessert ist, sind die ungelösten Probleme nicht dramatisch zu sehen. Die Hauptargumente für eine positive Ergebniseinschätzung des gesamten Verbundprojekts sind in kurzer Zusammenfassung folgende [100]:

- Die aus Modellrechnungen und praktischen Erfahrungen gewonnenen Erkenntnisse über die Konstruktionsdetails von Außenschutzverglasungen ermöglichen bei innenbelüfteten Varianten, daß die Glasmalereien dauerhaft in eine sehr günstige klimatische Situation gebracht werden, so daß die chemisch wenig stabilen Materialien keinen Kontakt mit aggressiven Medien erhalten.
- Die Kontrolle der Bedingungen, insbesondere im Luftspalt zwischen Außenschutzverglasung und Originalfenster ist durch climatechnische Messungen und Sensorüberwachung jederzeit gegeben. Regulierungen können vorgenommen werden.
- Korrosionsproduktschichten (Wetterstein) können mit Hilfe optimierter chemischer Methoden entfernt werden, ohne daß die Schutzwirkung der darunter liegenden Gelschichten beeinträchtigt wird.
- Die Kontrolle der Unbedenklichkeit von Reinigungsmaßnahmen jeder Art und Intensität ist mit Hilfe von Voruntersuchungen möglich, bei denen die Schichtenmorphologie im Querschnitt zur gereinigten Oberfläche im elektronenmikroskopischen Abb. betrachtet wird.
- Eine Behandlung von manganverbräunten Oberflächenschichten mit Hilfe von Hydrazinhydrat ist möglich und in Fällen sehr starker Lichtabsorption auch ratsam; in gleicher Weise wie bei der Reinigung kann die Wirkung am Querschnitt durch die Oberflächenschichten kontrolliert werden. Im Fall einer Gelschichtverbräunung kann die Oberfläche durch eine geeignete Deckschicht versiegelt werden.
- Oberflächenversiegelungen sind zusätzlich zur Hauptkonservierungsmaßnahme Außenschutzverglasung auch durch das Aufbringen organisch-modifizierter, anorganischer Polymere (Ormocere) auf besonders gefährdete Stellen vor allem an der Außenseite der Originale möglich.
- Aus der gleichen Stoffklasse über den Sol/Gel-Weg in lockere Malschichten eingebrachte Lösungen (SZA) können bei positivem Ausgang der noch nicht abgeschlossenen Langzeittests eine Alternative zu den gegenwärtig gebräuchlichen Schwarzlotfixierungsmitteln (Wachse, Methacrylate etc.) bieten.

Nicht befriedigen können die Ergebnisse in folgendem [100]:

- Die Mittel und Methoden der Malschichtfixierung garantieren noch keine Dauerbeständigkeit; die Aussage gilt für die Schwarzlote der mittelalterlichen Glasmalereien und in gleicher Weise für die des 19./20. Jahrhunderts.
- Nicht alle Verbräunungen der Gläser beruhen auf der Anwesenheit von Manganverbindungen, die durch Hy-

drazin behandelbar sind. Eine weitere, vermutlich durch Mikroorganismen verursachte Art der Verbräunung läßt sich mit Hydrazin nicht rückgängig machen.

- Eine Identifikation der auf der Oberfläche der Fensteraußenseite eventuell noch vorhandenen Malschichten ist nur sehr selten möglich, da das Material ebenfalls in Korrosionsprodukte umgewandelt ist. Es gibt Bedenken gegen eine Abnahme der Glaskorrosionsprodukte (Reinigung), weil die Malschichtkorrosionsprodukte, die sich nicht separieren und konservieren lassen, mit verlorengehen.

Weitere Verbesserungen bezüglich der Konservierungsmethoden und -materialien sind in einigen Fällen (Malschichtfixierung, Sol/Gel-Beschichtung, Laserreinigung) durchaus vorstellbar. Dazu sollten weitere Grundlagenuntersuchungen durchgeführt werden. Weitaus größere Bearbeitungskapazitäten müssen jedoch für die Umsetzung der Erkenntnisse in die Praxis aufgewendet werden, damit tatsächlich eine Konservierung mittelalterlicher Glasmaleien mit langfristiger Wirksamkeit möglich wird.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Becksmann, R.:
Deutsche Glasmalerei des Mittelalters.
Deutscher Verlag für Kunstwissenschaft,
Berlin, 1995, 16-17
- [2] Sellner, C.; Oel, H.; Camara, B.:
Untersuchungen alter Gläser auf Zusammenhang
von Zusammensetzung, Farbe und Schmelz-
atmosphäre mit der Elektronenspektroskopie und
der Elektronenspinresonanz (ESR); *Glastechn.
Ber.* 52(1979) 255 - 264
- [3] Richtlinien zur Konservierung historischer
momentaler Glasmalereien. Comité Technique
des Corpus Vitrearum und Comité International
pour le Vitrial des ICOMOS, 1989; Entwurf
- [4] ICOMOS:
Informationen des Deutschen Nationalkomitees:
Richtlinien zur Erhaltung historischer Glasmale-
reien; München; 28.7.1993
- [5] Korn, U. D.:
Ursachen und Symptome des Zerfalls mittel-
alterlicher Glasmalereien; *Deutsche Kunst
und Denkmalpflege* 29 (1971),
- [6] Frenzel, G.:
Schadensursachen und Zerfall mittelalterlicher
Glasmalerei; *Glas-Email-Keramo-Technik* 5
(1971), 168 - 171
- [7] Drachenberg, E.; Müller, W.:
Mittelalterliche Glasmalerei; Beiträge zur Denk-
malpflege; Baudenkmalpflege; Beiträge zur
Methodik und Technologie (1990), 197 - 211
- [8] Brill, R.H.:
Scientific studies of stained glass; *J. Glass
Studies* 12 (1970), 185 - 192
- [9] Newton, R.G.:
Physics University of York; *CV-News letter* 21
(1976), 19-23; 24 (1977), 16a
- [10] Cox, G. A.; Gillies, K. J. S.:
The X-ray fluorescence analysis of medieval
durable blue soda glasse from York Minster.
Archeometry 28 (1986) 1, 57 - 68
- [11] Gillies, K.J.S.; Cox, G.A.:
Decay of medieval stained glass at York,
Canterbury and Carlisle; *Glastechn. Ber. Glass
Sci. Technol.* 61 (1988) 3, 75 - 84
- [12] Schreiner, M.:
Deterioration of stained glasses by atmospheric
attack; *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 61
(1988) 7, 197-204
- [13] Besborodov, M. A.:
Chemie und Technologie der antiken und mittelal-
terlichen Gläser, Mainz 1975
- [14] Müller, W.; Bochynek, G.:
Möglichkeiten der Altersabschätzung mittel-
alterlicher Gläser an Hand der chemischen
Zusammensetzung. In: *Neue Forschungen zur
mittelalterlichen Glasmalerei*, Berlin, Inst.
Denkmalpflege, 1989, 19 - 27
- [15] Müller, W.; Drachenberg, E.:
Chemische Zusammensetzungen ausgewählter
mittelalterlicher Gläser aus Glasmalereibeständen
in der DDR; *CV-News letter* 29 (1979), 22 - 24
- [16] Müller, W.:
Corrosion phenomena of medieval stained glasses.
In: XVI. International Congress on Glass, Madrid
(Spain) 1992. Vol.1. Madrid: S.E. Cerám. Vidrio,
1992. (Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 31-C (1992)
1.) 219 - 239
- [17] Douglas, R.W.; El-Shamy T.M.M.:
Reaction of glasses with aqueous solutions;
J. Amer. Cera. Soc. 50 (1967) 81 - 87
- [18] Newton, R.G.:
The durability of Glass – a review; *Glass
technology* 26 (1985) 21 - 38
- [19] Scholze, H.; Schreiner, M.:
Korrosionsmechanismen von historischen
Glasfenstern, Forschungsbericht 10608104,
ISC-Würzburg im Auftrag des Bundes-
umweltamtes, 1985
- [20] Doremus, R. H.; Mehrota, Y.; Lanford, W. a.:
u. a. Reaction of water with glass: Influence of
a transformed surface layer *J. Mat. Sci.* 18
(1983) 612 - 622
- [21] Marschner, H.: Untersuchungen zur Verwit-
terung und Konservierung Mittelalterlicher
Glasmalerei; Bayerisches Landesamt für Denk-
malpflege, Arbeitshefte Bd. 32 (1985), 44 - 55
- [22] Scholze, H.;
Bedeutung der ausgelaugten Schicht für die
chemische Beständigkeit; Untersuchungen an
einem Kalk-Natronsilcatglas, *Glastechn. Ber.*
58 (1985) 5, 116 - 124
- [23] Müller, W.; Torge, M.:
Korrosion und Konservierung historischer Glasma-
lereien, Abschlußbericht, 1991, Förderkenn-
zeichen: 524-30L101 B/4 (BMFT-Projekt);
Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Berlin

- [24] Müller, W.; Fischer, A.; Drachenberg, E.; Wipprecht, E.:
Datierung von Scherbenfunden mittelalterlicher Glasmalerei. CV-News letter 43/44 (1990), 11 - 15
- [25] Heidenreich, J.; Johansen, H.:
Oberflächenelektronenmikroskopie, In: Festkörperanalytik, Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1980, S. 239 ff
- [26] Schmidt, P. F.:
Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichanalyse Kontakt & Studium Bd. 444, Expert-Verlag 1994, S.81 ff
- [27] Hantsche, H.:
Mikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop BEDO 21 (1988), 37 - 48
- [28] Reimer, L.; Pfefferkorn, G.:
Rasterelektronenmikroskopie, Springer - Verlag, 1977
- [29] Hantsche, H.:
Röntgenmikroanalyse mit dem REM in Kontakt & Studium Bd. 444, Expert-Verlag, 1994, S.371 ff
- [30] Hauffe, W.:
Ion Bombardements Experiments, In: Wetzig, K.; Schulze, D.; In Situ Scanning Electron Microscopy in Material Research, Akademie - Verlag Berlin, 1995, S. 213 ff
- [31] Bach, H.:
Oberflächen- und Dünnschichtanalysen an Glasoberflächen und Oberflächenbelegen; Glastechn. Ber. 56 (1983) Nr.1 , 1 - 18 und Nr. 2, 29-46
- [32] Weisweiler, W.; Neff, R.:
Untersuchung natriumhaltiger Gläser mit der Elektronenstrahlmikrosonde; Glastechn. Ber. 53 (1980), 282 - 289
- [33] Autefage, F.; Fontan, F.:
Compartement de Minéraux hydratés au cours de leur analyse á la microsonde électronique; Bull. Mineral. 108 (1985), 293 - 304
- [34] Usher, D. M.:
Sodium ion migration in glass on electron beam irradiation; J. Phys. C: Solid State Phys. 14, (1981), 2039 - 2048
- [35] Wakabayashi, H.; Yoneda, S.:
Quantitative Analysis of exchanged Glass containing three kinds of Alkali by Electron Microprobe (Na, K, Cs); J. ceram. soc. Japan 92 (1984), 405
- [36] Drachenberg, E.; Müller, W.:
Mittelalterliche Glasmalerei aus dem ehemaligen Zisterzienserkloster zu Chorin, Choriner Hefte 3 (1994), 23 - 33
- [37] Konservierung historischer Glasfenster-
Internationale Untersuchungen neuer Methoden. Forschungsbericht, UBA 10807005/03; ISC-Würzburg, 1991
- [38] Bornschein, F.:
Ansatzpunkte zu einer Geschichte der Restaurierung und Konservierung der Glasmalerei des Erfurter Dom's; Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonvierung 1993 (5) 185 - 192, Verlag Ernst & Sohn GmbH, Berlin
- [39] Fitz, S.; Frenzel, G.:
Die Einwirkung von Luftverunreinigungen auf ausgewählte Kunstwerke mittelalterlicher Glasmalerei. Forschungsbericht 10608002. Bundesministerium des Innern, Berlin, 1984
- [40] Strobl, S.:
Cleaning of medieval glasses with airbrasive equipment; in: Preservation of historic stained glass windows, Experts meeting on the NATO-CCMS Study-Würzburg, 6 - 8.12.1992
- [41] Leißner, J.; Barkhausen, W.; Wiesenbach, K.; Fuchs, D. R.:
Glassensoruntersuchungen zur Laserbehandlung historischer Glasmalereien, BMFT-Verbundprojekt BAU 5026C/4, Würzburg, 20.02.1994
- [42] Bettembourg, J.- M.:
Chemical cleaning of medieval glass CVMA-News letter 7, 1974, 3
- [43] Bettembourg, J.-M.; Burck, J.- J.:
Traitement curatif des vitran: le nettoyage CVMA-News letter 39/40, 1986, 7-14
- [44] Modellhafte Beseitigung von Umweltschäden an national wertvollen Glasfenstern unter Einbeziehung der Aus- und Weiterbildung. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin; laufendes Projekt Förderkennzeichen 04283 (Deutsche Bundestiftung Umwelt)
- [45] Lewin, S. Z.; Rock, E. J.:
Chemical considerations in the cleaning of stone and masonry. In: Case Studies in the Conservation of Stone and wall Paintings, Preprints of contributions to the Bolgna Congress, 21.-26.09.1986
- [46] Giovagnoli, A.; Meucci, C.; Tabasso Laurenzi, M.:

- Ion-Exchange Resins Employed in the Cleaning of Stones and Plasters: Research of optimal employment conditions and control of their effects In: Deterioramento e Conservazione della Pietra, Atti del 3. Congresso Intern., Venezia 24. - 27.10.1981
- [47] Fuchs, D. R.; Römich, H.; Schmidt, H.: Assessment of complex corrosive stresses in conservation research. Mat.Res.Soc. G: Art and Archeology, San Francisco, 1990
- [48] Jägers, E.: unveröffentlichtes Material, Fachhochschule Köln, erscheint im Abschlußbericht BMBF-Verbundprojekt „Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien“, 1996
- [49] Bornschein, F.: unveröffentlichtes Material, Dombauamt Erfurt, erscheint im Abschlußbericht BMBF-Verbundprojekt „Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien“, 1996
- [50] Müller, W.; Pouillon, H.; Bochynek, G.; Mehner, H.: Extreme Dunklung von Glasmalereien. Glastechn. Ber. 59 (1986), 4, 96 - 102
- [51] Müller, W.; Bochynek, G.; Mittelstädt, M.; Pouillon, H.: Das Phänomen der sogenannten Zerglasung und Verbräunung sowie Möglichkeiten seiner restauratorischen Behandlung: CV-News Letter 43/44 (1990). 16 - 21
- [52] Fitz, S.: A new method of cleaning browned medieval glass ICOM Committee for Conservation. 6th triennial meet., Ottawa, 1981
- [53] Drevello, R.; Weibezahl, W.; Weißmann, R.: Simulation of microbial induced corrosion of glass surfaces, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 68 C1 (1995) 230-235
- [54] Griscom, D. L.: Electron spin resonance in glasses, Journal of Non-Crytralline Solids 40 (1980) 211 - 272
- [55] Perez y Yorba, M.: Corrosion atmosphérique dess vitraur médiévaux - intervention du phosphore dans le processus d'altération. In: Glaskonservierung. Historische Glasfenster und ihre Erhaltung. Int. Koll. München und Nürnberg, 1984, 56-59 (Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. Arbeitsheft 32)
- [56] Fuchs, D. R.; Patzelt, H.; Tünker, G.; Schmidt, H.: Model glass test sensors - a new concept to investigate and characterize external protective glazings. CVMA News letter 41/42; 1988; 27 - 29
- [57] Fuchs, D. R.; Römich, H.; Tur., P.; Leißner, J.: „Konservierung historischer Glasfenster-Internationale Untersuchungen neuer Methoden“; Forschungsbericht 108 07 005/03, ISC-Würzburg; 1991
- [58]: Müller, W.; Torge, M.; Adam, K.: Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses: the Gel layer; Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 68 (1995) 9, 285 - 292
- [59]: Dislich, H.; Hinz, P.; Arfsten, N. J.; Husmann, E.: solgel yesterday, today and tomorrow. Glastechn. Ber. 62 Nr. 2; 46 - 51 (1989)
- [60]: Unger, B.; Popp, P.; Schade, U.; Hähnert, M.: Reaction kinetics of SiO₂ and ZnO-SiO₂sol/gel-solution; Journal of Non-Crystalline Solids 160 (1993) 152 -161
- [61] Poppe, E. J. A.; Mackenzie, J. D.: Sol-Gel-processing of silica-II, the role of catalyst. J. Non.-Crystalline Solids 87 (1986) 185 - 198
- [62] VDI-Richtlinie 3955, Dez.1993, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1
- [63] Bacher, E.; Glasmalerei-Restaurierung: Forschung, Methodik, Praxis. Arbeitsheft 32, Bay. Landesamt für Denkmalpflege 34 (1984)
- [64] Korn, U.-D.: Ursachen und Symptome des Zerfalls mittelalterlicher Glasgemälde. Deutsche Kunst und Denkmalpflege 29, 58 - 74, (1971)
- [65] Frodel-Kraft, E.: Die Glasmalerei - Entwicklung, Technik, Eigenart. Verlag Anton Schroll & Co., Wien - München 1979
- [66] Möller, R.: Sicherung der Schwarzlotmalerei. Material und Methode. In: CVMA News letter 31/32; 1980; 12 - 15
- [67] Drachenberg, E.; Müller, W.; Möller R.: Geschichte, Zustand und Sicherung der mittelalterlichen Glasmalerei im Erfurter Domchor. In: Sbiornik Restauratorskych Praci. Prag 1986, 46 - 63

- [68] Drachenberg, E.; Müller, W.:
Zur Erhaltung der mittelalterlichen Glasmalerei im Erfurter Dom und zu den Problemen ihrer Sicherung: In: CVMA News letter 31/32; 1980; 2 - 7
- [69] Graphische Dokumentation schadhafter Stellen der 1982/83 durchgeführten Wachssicherung; Dombauamt Erfurt unter: 1.2.1. Domfenster - Dokumentation
- [70] Oitmann, S.:
Die Schutzverglasung, eine wirksame Schutzmaßnahme gegen die Korrosion an wertvollen Glasmalereien Dissertation, 1994; Verlag M. Brimberg, Aachen
- [71]: Marschner, H.:
Überprüfung und Begutachtung von Restaurierungsmaßnahmen... 14.11.1994 Nürnberg ... (interner Bericht)
- [72]: Fuchs, D. R.; Patzelt, H.; Tünker, G.:
„Immissionschutz für historischer Glasfenster-Internationale Untersuchungen neuer Methoden“, Forschungsbericht 106 08 005/02 ISC-Würzburg, 1987
- [73]: Fuchs, D. R.; Römich, H.; Tur, P.; Leißner, J.:
„Konservierung historischer Glasfenster-Internationale Untersuchungen neuer Methoden“, Forschungsbericht 108 07 005/03 ISC-Würzburg, 1991
- [74]: Römich, H.; Pilz, M.; Fuchs, D. R.:
„Konservierung historischer Glasfenster-Internationale Untersuchungen neuer Methoden“, Teil 2, Forschungsbericht 108 07 005/03 ISC-Würzburg, 1993
- [75]: BMFT-Projekt Glasrestaurierung Arbeitsgruppe Prof. Jägers:
Domwerkstatt (Teilvorhaben II); Tischvorlage, 01.-02.03.1993 Köln
- [76]: Marschner, H.; Bertelmann, R.; Tilenschi, C.; Koci, E.; Schanz, B.:
BMFT-Verbundprojekt zur Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien, Zwischenbericht 1994; 08.-09.02.1995, Würzburg
- [77]: Mueller-Weinitschke, C.; Jähn, M.; Glaß, T.:
Protokoll zur Probesicherung... Dombauamt St. Mariendom Erfurt, Tgb. 199
- [78] Tischvorlage der Fa. Gustav van Treeck, Werkstätten für Mosaik und Glasmalerei GmbH zum Teilnehmertreffen des Verbundprojekts am 10.02.1992 in München, 1992
- [79] van Treeck, P.:
Zur historischen Entwicklung, zum heutigen Bestand und Zustand der Glasmalerei des 19. Jahrhunderts und ihren Restaurierungsproblemen. Arbeitsheft 32, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, 1984, S. 23 - 33
- [80] Killer, K.:
Einiges über Glasmalerfarben. Glastechn. Ber. VII (1929/30), 8, 317 - 322
- [81] J. K. (Johann Kunckel?):
Der curiosen Kunst- und Werk-Schule Erstes Buch / so da handelt von allerhand metallischen Künsten; Nürnberg, 1705
- [82] Le Vieil, Peter:
Die Kunst auf Glas zu malen und Glasarbeiten zu verfertigen. Nürnberg, 1779
- [83] Le Pileurd d' Aplyigny:
Abhandlung von den Farben und ihrem Gebrauch in Absicht auf die Künste und Handwerk. Augsburg, 1781 (Leipzig, 1779)
- [84] Schmithals, J.:
Die Glasmalerei der Alten; Lemgo, 1826
- [85] Siegmund, Christian (C. S.):
Geheimnisse der Alten bei der durchsichtigen Glasmahlerei, nebst der Kunst: die dazu nötigen Farben zu bereiten und einzubrennen. Leipzig: Kollmann 1831; Neudruck: Mittinger & Co., Darmstadt, 1955
- [86] Gessert, M. A.:
Die Kunst auf Glas zu malen und die hierfür nötigen Pigmente und Flüsse; Stuttgart, 1842
- [87] Schmidt, Christian Heinz:
Die Fabrikation der für die Glasmalerei, Emailmalerei und Porzellanmalerei geeigneten Farben; Weimar, 1843
- [88] Fromberg, Otto:
Handbuch der Glasmalerei; Quedlinburg, 1844
- [89] Leo, Wilhelm:
Die Schmelzmalerei oder die Kunst auf Email, Glas und Porzellan zu malen; Verlag Gottfried Basse Quedlinburg und Leipzig, 1845
- [90] Meindel, Carl:
Die Bereitung der Emailfarben, Glasflüsse und Glaspasten zum Behufe der Glasmalerei; Verlag Gottfried Basse Quedlinburg und Leipzig, 1884
- [91] Wetzel, C. J.:
9. Handbuch der Glasmalerei; Heilbronn, 1850

- [92] Gräger, Nikolaus:
Handbuch der Glasfabrikation nach ihren
Haupt- und Nebenzweigen; Weimar, 1868
- [93] Herrmann, Felix:
Die Glas-, Porzellan- und Emailmalerei in
ihrem ganzen Umfange; A. Hartleben's Verlag
Wien, Pest, Leipzig; 1882
- [94] Streele, Karl:
Handbuch der Porzellan- und Glasmalerei;
Weimar, 1883
- [95] Jaenicke, Friedrich:
Handbuch der Glas-Malerei; Paul Veff Verlag
Stuttgart, 1898
- [96] Debitus, Herve:
Recherche pour une formulation nouvelle de
grisailles; Science et Technologie de la
Conservation et de la Restauration des oeuvres
d'art et du patrimoine; 24 - 28,
Septembre, 1991
- [97] G. H. (anonym):
Glasmalereien und ihre Haltbarkeit.
Keramische Rundschau 9
(1898), 347 - 348
- [98] Levin, Ernest M.:
Phase Diagramms for Ceramists. American
Ceramic Society; Ohio, 1964
- [99] Persönl. Mitteilung J. Albert,
Dombauwerkstatt Köln
- [100] Informationen aus Tischvorlagen bei Projekt-
kontrollen, Abschlußkolloquien sowie persönl-
liche Mitteilungen der Verbundprojektpartner
bei kooperativer Lösung von Teilaufgaben.



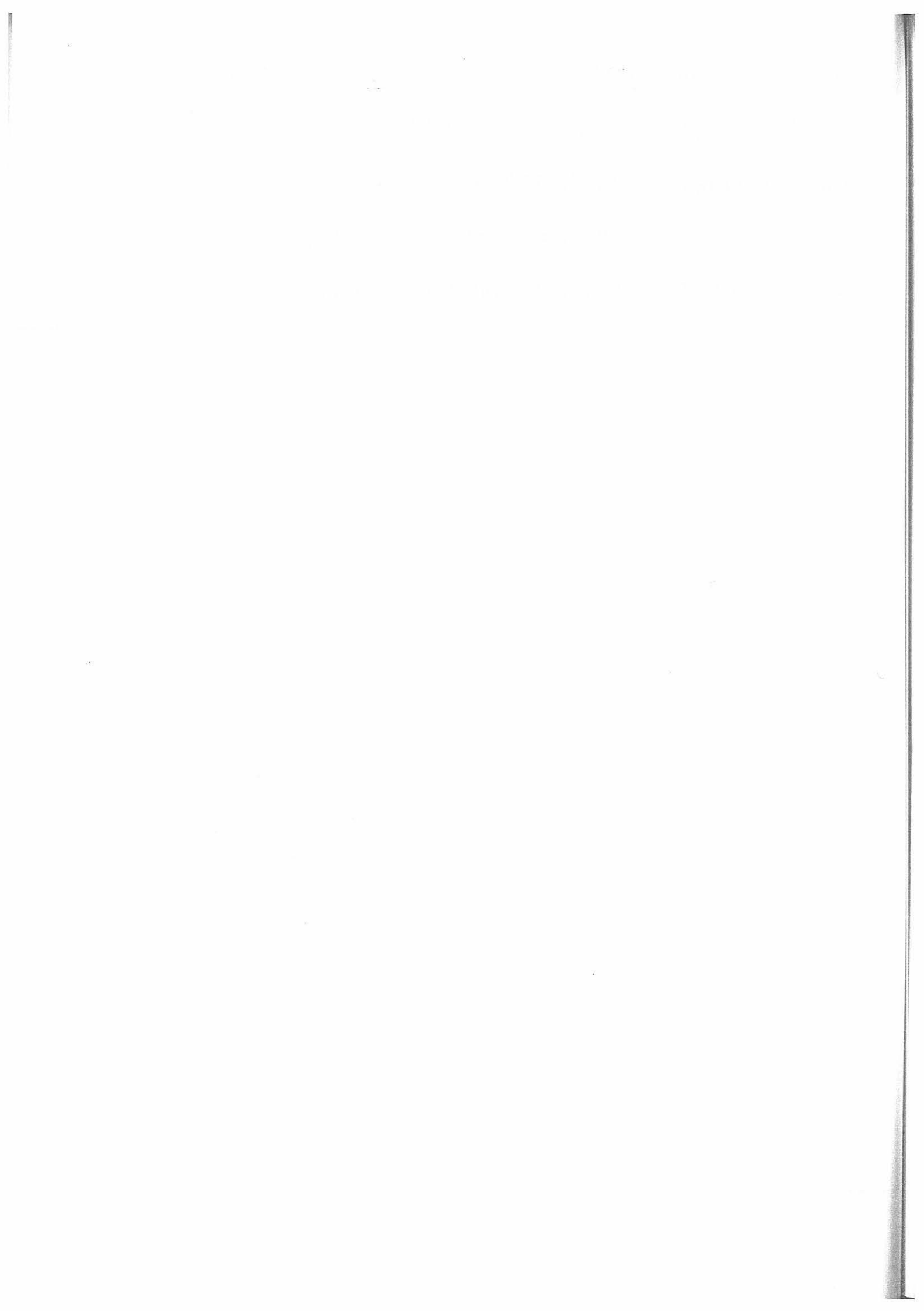
6 Anhang

6.1 Anhang 1: Cluster-Analyse (Publikation)

6.2 Anhang 2: Tabelle A1 (zu Punkt 3.2.4)

6.3 Anhang 3: Tabellen A2 - A8 (zu Punkt 3.2.5)

6.4 Anhang 5: Publikation von Projektergebnissen



6.1 Anhang 1

Cluster-Analyse zur Einteilung der mittelalterlichen Gläser nach Ihrer chemischen Zusammensetzung

(Vortrag, gehalten auf der Tagung „Archäometrie und Denkmalpflege, Bochum, 27.-29.09.1995)

Nichthierarchische Cluster-Analyse historischer Gläser nach ihrer chemischen Zusammensetzung

Farbiges Flachglas wurde im Mittelalter in großen Mengen hergestellt, um die Fenster der Kirchen mit Glasmalereien auszustatten. Sieht man von den Färbungskomponenten ab, so wurden in Mitteleuropa im wesentlichen drei Rohstoffe eingesetzt¹: Sand (SiO_2), Pflanzenaschen (K_2O , CaO) und Kalk (CaO). In Einzelfällen wurden offenbar auch Soda (Na_2O) und Bleioxid (PbO) verwendet. Damit sind drei Grundtypen zu unterscheiden: (A) Kalium-Calcium-, (B) Natrium-Calcium-(Typ T3) und (C) Kalium-Calcium-Blei-Silicatgläser (Typ T4). Auf Grund der Zusammensetzung der Pflanzenaschen sowie wegen der allgemeinen Unreinheit der Rohstoffe sind weitere Komponenten wie Al_2O_3 , MgO , BaO , P_2O_5 , Fe_2O_3 und MnO in geringen Anteilen enthalten. Die Grundkomponenten SiO_2 , CaO und K_2O schwanken regional und zeitlich in großen Intervallen.

Eine auf der Grundlage von etwa 500 Proben unterschiedlicher Herkunft² ohne jegliche Numerik versuchte Klassifizierung weist fünf Typen von Gläsern auf [1], wobei der Grundtyp (A) in drei Einzeltypen (T1, T2, T5) durch Herausnahme der kalkreichen Gläser ($\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnis > 2 , T2, „Rheinischer Typ“) und der alkaliärmeren Gläser des 15./16. Jh. (T5, vorrangig Renaissancegläser) aufgespalten wird.

Diese empirische Einteilung wurde als Hypothese aufgefaßt und auf der Grundlage einer nichthierarchischen Cluster-Analyse-Methode, des KMEANS-Algorithmus nach H. Späth [2], und des Ç-Verfahrens [3] in Hinsicht auf ihre Bestätigung und eventuelle Verfeinerung überprüft. Dazu wurden 496 aus der Literatur zugängliche Ergebnisse von Analysen an Flachgläsern des 12. bis 16. Jh. verwendet, wobei eine Beschränkung auf die Komponenten SiO_2 , CaO , K_2O , Na_2O , PbO und P_2O_5 vorgenommen wurde.

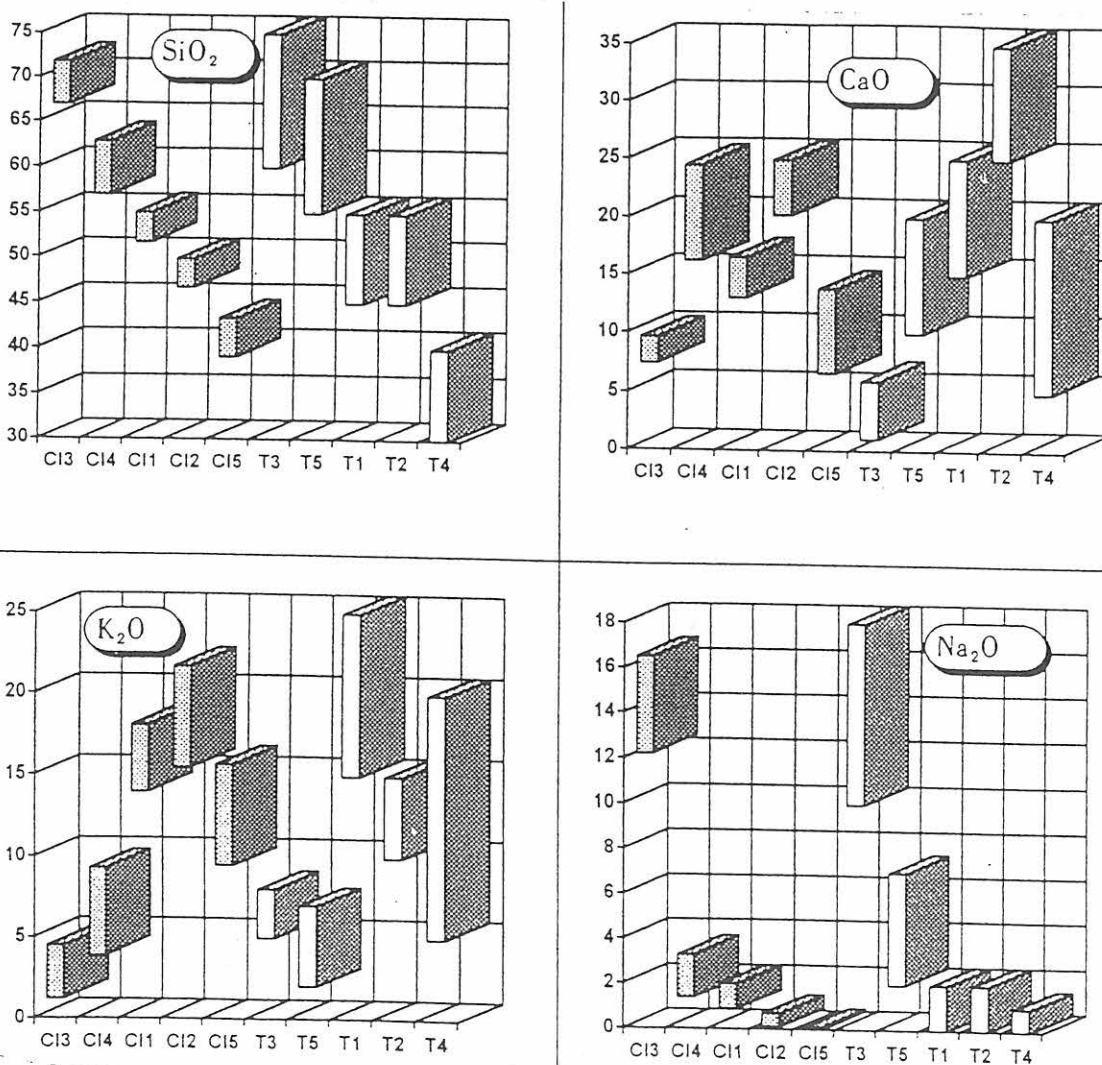


Abb. 1: Vergleich der Interquartile der Klassen C1, ..., C5 mit den geschätzten Intervallen der Typen T1, ..., T5



Das KMEANS-Verfahren basiert auf einem Austausch-Algorithmus, bei welchem ein Abstandsquadratsummenkriterium für die Optimierung (Minimierung) verwendet wird. Bei der Vorgabe von 50 zufallsgenerierten 5-Cluster-Startpartitionen wurden sieben verschiedene Endpartitionen gefunden. Davon wurde einerseits diejenige mit dem niedrigsten Optimierungsparameter („bestes“ Klassifikationsergebnis) zum direkten Vergleich mit der empirischen Typisierung und zur weiteren Auswertung herangezogen. Andererseits ließ sich unter Hinzunahme der beiden in der Größe dieses Parameters folgenden Endpartitionen durch Anwendung des \cap -Algorithmus³ eine verfeinerte Zerlegung in 13 Klassen erhalten.

Die Klassen der Partition mit dem geringsten Optimierungsparameter entsprechen gut den empirischen Typen (C11 \leftrightarrow T1, C12 \leftrightarrow T2, C13 \leftrightarrow T3, C14 \leftrightarrow T5, C15 \leftrightarrow T4), was der Vergleich der berechneten $\frac{1}{4}$ - und $\frac{3}{4}$ -Quartile mit den bei der Typisierung geschätzten Intervalle der einzelnen Oxidgehalte verdeutlicht (s. dazu die Beispiele in *Abb. 1*). Gleichzeitig präzisieren die Quartile die nur groben Intervalle.

Das Ergebnis der verfeinerten Aufspaltung in 13 Klassen zeigt *Abb. 2*. Die Klassen mit weniger als zehn Proben zeigen „Ausreißer“ an. Hingegen sind die Aufspaltungen C11 \rightarrow C11a & C11b und C14 \rightarrow C14a & C14b & C14c ebenso interessant wie die Stabilität der Klassen C13 (meist blaue Sodagläser), C15 (stets grüne Bleigläser) und C12 („Rheinischer Typ“). Es läßt sich erkennen, daß die Unterteilung der Klassen C11 und C14 im wesentlichen durch unterschiedliche CaO/K₂O-Verhältnisse (V) verursacht werden (C11a: $V \approx 4 : 5 < 1$, C11b: $V \approx 10 : 9 > 1$, C14a: $V \approx 1 : 1$, C14b: $V \approx 6 : 1$, C14c: $V \approx 2 : 1$). Ein Verhältnis $V < 1$ kann darauf hinweisen, daß reine Pflanzenasche verwendet wurde (C11a). Ist $1 \leq V \leq 2$, so kann das für einen Kalkzuschlag zur Pflanzenasche oder die Verwendung kalkreicherer Pflanzen sprechen (C14b, C14a, C14c), während für $V > 2$ (C14b, hauptsächlich Renaissancegläser des 15./16. Jh.) ein Kalkzuschlag nicht ausgeschlossen werden darf.

Die gefundenen Resultate lassen den Schluß zu, daß die im Mitteleuropa des 12. bis 16. Jh. hergestellten Flachgläser, die für Kirchenfenster mit Glasmalereien Verwendung fanden, sich mit großer Wahrscheinlichkeit in die genannten fünf bzw., bei Berücksichtigung einer feineren Unterteilung, acht Typen einteilen lassen, deren Unterscheidung auf eingesetzten Verhält der Rohstoffe basiert.

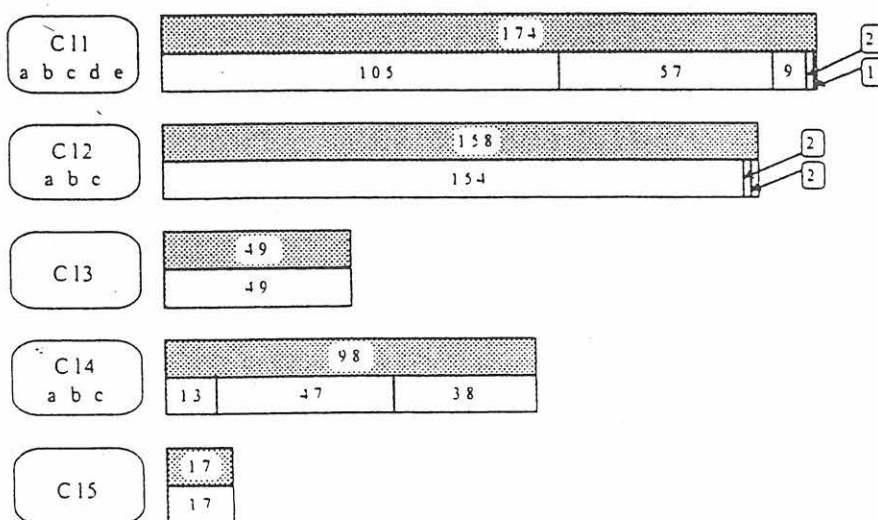


Abb. 2: Unterteilung der ursprünglichen Klassen (dunkel) als Ergebnis des \cap -Verfahrens (die Zahlen geben die Objektanzahlen an).

[1] W. Müller, M. Torge, K. Adam: Ratio of Ca/K₂O > 2 as evidence of a special Rhenish typ of medieval stained glass, *Glastechn. Ber. Glass Sci Technol.* 67 (1994) 2, 45 - 48

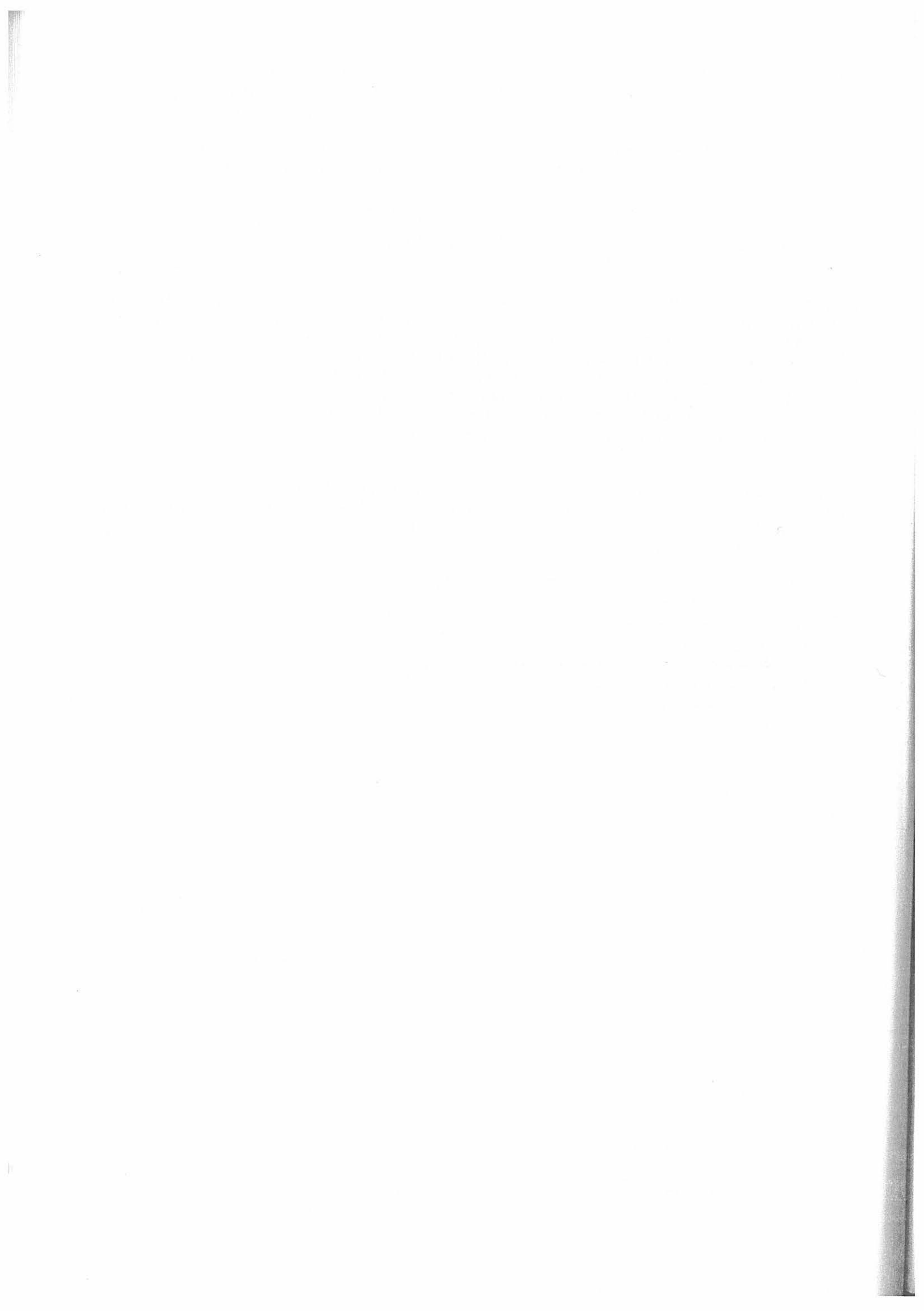
[2] H. Späth: Cluster-Analyse-Algorithmen zur Objektklassifizierung und Datenreduktion. R. Oldenbourg Verl., München/Wien, 1975, S. 70 - 75

[3] H.-G. Bartel: A modified Kretschmer complexity index for selecting end partitions in cluster analysis. *System Analysis and Modeling Simulation*, 8 (1991), 139 - 145.

¹ In Klammern werden die durch die Rohstoffe hauptsächlich gelieferten Glaskomponenten genannt.

² Literaturzusammenstellung in [1].

³ Dieser Algorithmus basiert darauf, daß nichtleere Mengen, die bei der paarweisen Durchschnittsbildung (\cap) von Klassen zweier Zerlegungen erzeugt werden, wieder Klassen einer Zerlegung sind. Angewandt auf eine Menge von Endpartitionen einer Cluster-Analyse, lassen sich damit Klassenaufspaltungen, stabile Klassenzusammenhänge und schwieriger klassifizierbare Objekte erkennen.



6.2 Anhang 2:

Ergänzung zum Punkt 3.2.4.2

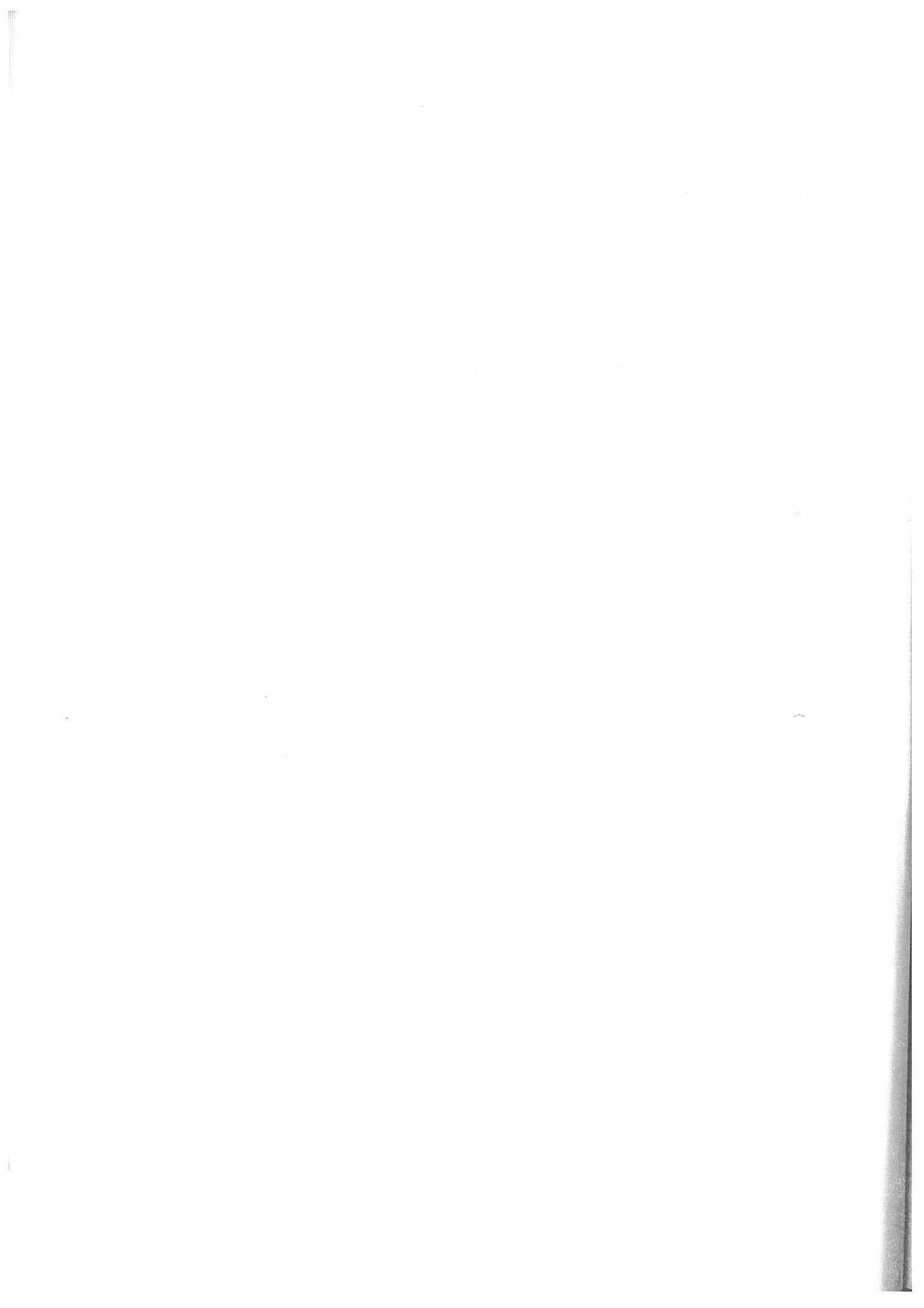
Tabelle A1: Versuchsvarianten und Ergebnisse von Festigungen simulierter lockerer Schwarzlotkonturen auf Objektträgergläsern

Versuch Nr.	BW	CW	TB	H	Bewitterung 7d	Bewitterung 14d	Bewitterung 21d
11	100	-	90	H1	i.o.	i.o.	i.o.
12	100	-	30	H1	i.o.	i.o.	i.o.
13	-	100	90	H1	i.o.	i.o. dicke Stellen weiß	i.o. graue Oberfläche
14	-	100	30	H1	partiell Risse	dicke Stellen weiß	Schollen und Risse
15	75	25	90	H1	i.o.	i.o.	i.o.
16	50	50	90	H1	i.o.	i.o.	i.o.
17	25	75	90	H1	i.o.	i.o.	nur mit H1 i.o.
18	75	25	30	H1	i.o.	i.o.	i.o.
19	50	50	30	H1	geringer HV	10 % HV	mit H1 i.o. sonst 20 % HV
20	25	75	30	H1	mit H1 gut sonst 50 % HV	H1 gut; sonst 80 % HV	H1 < 10 % HV; sonst >80 % HV
21	100	-	90	H2	i.o.	i.o.	i.o. auf H2 Kristalle?
22	100	-	30	H2	i.o.	i.o.	i.o. (sehr gut!!)
23	-	100	90	H2	i.o. teilweise grau	i.o. Wachs weiß	Schollen und Kristalle
24	-	100	30	H2	auf H2 i.o. sonst 90 % HV	H2 i.o. sonst Risse und HV	auf H2 50 % HV übrige >90 % HV
25	75	25	90	H2	i.o.	i.o.	i.o. Kristalle
26	50	50	90	H2	i.o.	i.o.	i.o.
27	25	75	90	H2	i.o.	i.o. Wachs wird weiß	Ausblühungen auf H2 sonst i.o.
28	75	25	30	H2	i.o.	i.o.	sehr gut, Kristalle auf H2
29	50	50	30	H2	alle 10 % HV	10 % HV	ca. 50 % HV
30	25	75	30	H2	90 % HV mit H2 besser	Risse, Schollen > 90 % HV; H2 besser	> 90 % HV; mit H2 besser
31 T _g 60	-	100	90	H1	i.o. graue Oberfläche	i.o.	i.o. Kristalle auf Oberfläche

Versuch Nr.	BW	CW	TB	H	Bewitterung 7d	Bewitterung 14d	Bewitterung 21d
32 T _g 60	-	100	30	H1	mit H1 i.o. andere HV	90% HV außer mit H1 i.o.	Risse, Schollen nur H1 besser
33 T _g 50	25	75	90	H2	i.o.	i.o.	i.o. Kristalle auf Oberfläche
34 T _g 50	50	50	90	H2	i.o.	i.o.	i.o. Kristalle aus Schwarzlot?
35 T _g 50	25	75	90	H2	i.o.	i.o.	i.o. (Kristalle)
36 T _g 64	75	25	30	H2	i.o. Oberfläche grau	i.o.	i.o. keine Kristalle
37 T _g 64	50	50	30	H2	< 10 % HV, H2 i.o.	10 % HV auch mit H2	10 % HV auch mit H2
38 T _g 64	25	75	30	H2	~ 90 % HV, mit H2 besser	>90% HV, H2 besser	> 90 % HV, H2 * 50 % HV
39 T _g 74	-	100	90	H2	i.o. Oberfläche grau	i.o.	i.o. Kristalle auf Oberfläche
40 T _g 75	-	100	30	H2	90 % HV, mit H2 besser	Schollen, HV mit H2 besser	> 90 % HV und Schollen, 50 % HV mit H2
41 T _g 80	-	100	90	-	~10 % HV	~10 % HV	geringer HV und Kristalle
42 T _g 80	-	100	30	-	90 % HV, Risse, Schollen	~90 % HV, Risse, Schollen	~90 % HV, Risse, Schollen

BW: Bienenwachs; CB: Carnaubawachs; TB: Testbenzin Shell Sol-A; H: Haftvermittler; HV: Haftverlust

Je Objektträger wurde an 4 Konturstrichen die Festigung des lockeren Schwarzlotes vorgenommen. Der Einfluß der Haftvermittler H1/H2 wurde jeweils an einem Konturstrich getestet. Die Temperatur der Gläser betrug 60 °C, wenn nicht anders angegeben (z. B. T_g80 = Glastemperatur 80 °C).



6.3 Anhang 3:

Ergänzungen zum Punkt 3.2.5

- Tabelle A2:** Nach Rezepturen aus historischen Handbüchern berechnete chemische Zusammensetzungen der Glasflüsse
- Tabelle A3:** Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von blauen Malfarben (Masse-%)
- Tabelle A4:** Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von grünen Malfarben (Masse-%)
- Tabelle A5:** Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von gelben Malfarben (Masse-%)
- Tabelle A6:** Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von braunen Malfarben (Masse-%)
- Tabelle A7:** Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von schwarzen Malfarben (Masse-%)
- Tabelle A8:** Analysenergebnisse historischer Farbmuster; farblose Glasflüsse (Masse-%)
- Tabelle A9:** Analysenergebnisse historischer Farbmuster; braune, schwarze, blaue und grüne Malfarben (Masse-%)
- Tabelle A10:** Analysenergebnisse historischer Farbmuster, Goldrubinfarben (Masse-%)

Tabelle A2: Nach Rezepturen aus historischen Handbüchern berechnete chemische Zusammensetzungen der Glasflüsse

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	AgCl	Komponentenverhältnis	Referenz
33,3	66,6	-	-	-	-	1 : 2	[83],[85],[86],[90]
28,6	71,4	-	-	-	-	2 : 5	[82], [86], [90]
27,3	72,7	-	-	-	-	3 : 8	[86],[90]
25	75	-	-	-	-	1 : 3	[82], [83], [86], [88-90], [92], [94-97]
20	80	-	-	-	-	1 : 4	[82], [85]
25	68,7	4,4	1,9	-	-	4 : 11 : 1 Bg	[86], [90]
25	66,6	5,8	2,6	-	-	3 : 8 : 1 Bg	[89], [94]
27,3	63,6	6,3	2,8	-	-	3 : 7 : 1 Bg	[92],[94]
22,7	68,2	6,3	2,8	-	-	1 : 3 : 0,75 Bg	[92]
22,2	66,7	7,7	3,4	-	-	1 : 3 : 0,5 Bg	[81], [88], [89] [93], [95]
9,9	76,6	7,3	3,2	-	-	1 : 8 : 2 B	[89], [96]
29,8	59,7	7,3	3,2	-	-	3 : 6 : 2 B	[89], [96]
29,5	58,8	8,1	3,6	-	-	4 : 8 : 3 B	[92], [94]
23,8	63,6	8,7	3,9	-	-	3 : 8 : 3 B	[89], [96]
27,1	54,2	10,0	4,4	-	-	3 : 6 : 3 B : 1	[89], [96]
21,1	63,1	11	4,8	-	-	1 : 3 : 0,75 Bg	[94]
12	72	11,1	4,9	-	-	1,5 : 9 : 2 B	[92], [94]
25,0	50,0	17,3	7,7	-	-	1 : 2 : 1 Bg	[94]
21,4	57,1	14,9	6,6	-	-	3 : 8 : 3 Bg	[92]
23,1	46,3	18,7	8,3	3,6	-	3 : 6 : 3,5 B : 1	[92], [94]
59,8	8,6	21,9	9,7	-	-	7 : 1 : 7 Bg	[96]
30,8	23,0	32,0	14,2	-	-	4 : 3 : 6 Bg	[93]
35,4	17,7	32,5	14,4	-	-	2 : 1 : 5 Bg	[96]
38,9	13,2	33,2	14,7	-	-	3 : 1 : 7 Bg	[96]
12,5	37,5	34,7	15,3	-	-	1 : 3 : 4 Bg	[86], [90]
29,3	14,5	37,6	16,6	-	1,8	2 : 1 : 7 B	[94]
29,9	14,9	38,3	16,9	-	-	2 : 1 : 7 B	[96]
33,3	11,1	38,6	17	-	-	3 : 1 : 5 Bg	[88], [95]
27,3	9,1	44,1	19,5	-	-	3 : 1 : 7 Bg	[89]
25,9	69,2	4,9	-	-	-	3 : 8 : 1 Bs	[96]
23,4	70,1	6,5	-	-	-	2 : 6 : 1 Bs	[96]
10,6	77,4	12,0	-	-	-	1 : 7,3 : 2 Bs	[95]
5,7	76,7	17,6	-	-	-	1 : 13,5 : 5,5 Bs	[95]
11,5	69	19,5	-	-	-	1 : 6 : 3 Bs	[93], [96]
39,3	27,4	33,3	-	-	-	10 : 7 : 15 Bs	[96]
16	48	36,2	-	-	-	1 : 3 : 4 Bs	[95]
50	-	34,7	15,3	-	-	1 : - : 1 Bg	[90]

Tabelle A3: Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von blauen Malfarben (Masse-%)

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CoO	ZnO	CuO	Al ₂ O ₃	weitere Komponenten	Bezeichnung	Referenz
17,0	31,2	11,8	5,3	2,7	7,1				25 SnO ₂	Hellblau	[92]
22,7	41,6	15,7	7,0	3,6	9,5				w. Glas	Dunkelblau	[92]
	20,1			9,4	10,1					dunkles Blau	[85], [88]
26,5	48,5	9,5	4,3	11						Dunkelblau	[94]
54,1	13,5			18,8	13,5					Blau	[89]
14,3		49,5	21,9		14,3					Blau	[86],[87],[90],[96]
27,4	31,6			24,1	16,9					Königsblau	[94]
46,3		2,5	17,9		23,2					Mittelblau	[94]
35,7		24,8	11,0		28,6					Blau	[86]
35,1		15,2	6,7	3,1	37,5				2,5 CaO	Blau	[87], [88],[96]
8,7	30	6,9	3,9	24,1	1,2	0,3		25,8		Türkisblau	[92]
27,6	55,2	5,1	2,2		1,7	8,3				undurchs.	[94]
18,8	56,3	6,5	2,8		4,7	10,2				Himmelblau	[95]
19,2	57,6	6,7	2,9		4,8	8,9				Himmelblau	[94]
16,8	50,3	5,8	2,6		7,8	16,7				Azurblau	[95]
15,7	47,1	5,5	2,5		9,5	20,2				Indigoblau	[95]
14,9	44,7	5,2	2,3		11	22			2,0 Sb ₂ O ₃	Azurblau	[94]
18,6	37,2	15	6,7	2,9	5,5	8,0	4,0		+ Cr ₂ O ₃	Grünlichblau	[92]
8,2	49,3	13,9			12,2			16,4		Türkisblau	[93]
8,2	49,3	13,9			12,2			16,4		Ultramarinblau	[93]
13,9	41,7				26,5			18		Blau	[97]

Tabelle A4: Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von grünen Malfarben (Masse-%)

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	Sb ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SnO ₂	AgCl	CoO	weitere Komponenten	Bezeichnung	Referenz
					1						4 Fluß	Grün Schmelzgl.	[82]
19,6	73,2				7,1								[92]
20	60	12,7			7,2								[85]
20,0	70,2				9,8								[85]
14,3	71,4				14,3								[89]
60,8	15,2			9,1	15,2								[83]
28,5	19	3,3	1,5	2,2	36,4	9,1							[87],[88],[96]
18,3	54,9			5,9	2,4	18,5							[87],[88],[96]
20,8	51,9	4,1	1,8	1,5	14,5	3,6		1,8					[92]
21	52,2	4,6	2,0	1,7	13,6	3,4		1,5				Grünschwartz	[94]
23,4	70,1				5,8						0,7 Fe ₂ O ₃		[89], [86]
11,9	28,4	9,9	4,4		36,4			9,1					[92]
10,1	60,8	17,2		0,7	8,1		1,1			2,0			[93]
10,1	60,8	17,2		0,7	8,1		3,1						[93]
16	55,6	16,6	7,4				4,4						[89], [96]
18	72						10						[85], [89]
16,5	52,6	12,7	5,6				12,7					Gelbgrün	[94]
15	60						25						[87],[88],[96]
18,8	56,3						25						[94]

(Fortsetzung, Tabelle A4):

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	Sb ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SnO ₂	AgCl	CoO	weitere Komponenten	Bezeichnung	Referenz
12,6	42,0	11,7	5,2				28,6					Grün undurchs.	[92],[94]
12,4	20,3	21	3,3				42,8					Grasgrün	[95]
8,2	49,3	13,9					17,2				11,4 Al ₂ O ₃		[93]
8,2	49,3	13,9					8,6			8,6	11,4 Al ₂ O ₃		[93]
11,2	57,5	11,8	5,2				8,7		5,6				[94]
17,6	50,7	13,5	6,0				11,7		0,5				[92]
17,3	50	13,3	5,9				13,0		0,5			Bollgrün	[94]
8,4	62,0	9,5					16,5			3,5		Dunkelgrün	[95]
19,2	57,6						19,2			4,0		Dunkelgrün	[94]
15,2	49,9						26,0			8,7			[97]
18,7	56,3						14,5			4,6	5,9 ZnO	Blaugrün	[94]
7,9	58,1	8,9					15,1			4,8	5,1 ZnO	Blaugrün	[95]
5,5	64,8	5,5	2,8			18,3			2,8			Gelbgrün	[92]
24,6	49,2	4,3	1,9					8,8		11,2			[86],[87],[90]

Tabelle A5: Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von gelben Mal Farben (Masse-%)

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	UO ₃	Cr ₂ O ₃	weitere Komponenten	Bezeichnung	Referenz
15	60									25 PbO	Lichtgelb	[82]
26,2	52,5	7,2	3,2							10,9 AgCl		[92]
10	75,3				14,7							[97]
22	66,1				0,8					11,0 Ag ₂ O	Zitronengelb	[86]
21,9	65,6				1,6					10,9 Ag ₂ O	Zitronengelb	[87],[88],[90],[96]
21,7	69,2		2,1		2,4					4,6 SnO ₂	Jonquillengelb	[90], [96]
17,8	52,3	5,8	2,6	3,1	9,9	8,4					Dunkelgelb	[95]
18,6	49,6	2,3	1,0		21,4	7,1					Rotgelb	[92], [94]
19,1	57,2	6,6	3,0	0,7	2,3	7,1	4,1				Blaßgelb	[95]
18,1	54,3	6,3	2,8	2,7	8,2	2,7	5,0				Hellgelb	[95]
15,1	45,3	4,4	1,9		8,3	17,4	7,6					[92]
17,8	52,4	5,8	2,6	3,1	9,9	4,2	4,2				Dunkelgelb	[95]
18,5	55,3	6,3	2,8	3,0	9,2		5,3				Hellgelb	[95]
18,5	54,7	6,3	2,8			8,5	9,2				Ockergelb	[95]
20	60							20			Urangelb	[94]
15	60							25				[87], [96]
18,8	56,3							25			Orangegelb	[95]
15,8	47,5	4,6	2,0					30			Urangelb	[92]
13,4	40,1	6,9	3,1					36,4			Urangelb	[92]
13,0	74,8								12,2		Hellgelb	[92], [94]
16,0	42,6	3,7	1,7						15,3	20,9 BaO	Dunkelgelb	[92], [94]
10,8	64,8	18,3							0,9	5,1 HgO		[93]

Tabelle A6: Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von braunen Malfarben (Masse-%)
 gFe_2O_3 = „gelbes Eisenoxid“

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	gFe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	ZnO	CoO	ZrO ₂	weitere Komponenten	Bezeichnung	Referenz
17,9	35,7	12,4	5,5	28,6								[92], [94]
18,3	48,8	4,2	1,9	7,3		12,2	7,3				Rotbraun	[92], [94]
16,2	48,8	4,2	1,9	3,2		12,9	9,7	3,2			Mahagonibraun	[92], [94]
19,8	39,6	5,4	2,4	6,9		15,5		10,3			Braunschwarz	[94]
14	42	7,3	3,2	13,3		4,4			13,3	2,2 Sb ₂ O ₃	Sepiabraun	[92], [94]
17,7	53,2	6,1	2,7	7			13,3				Rankingbraun	[94]
16,3	49,1	5,6	2,5	13			13				d.Braungelb	[94]
14,7	44,2	5,1	2,3	23,75			10				d.Ockerbraun	[94]
17	49,5	11,5	0,7	9,5			7,6	4,0			Sepiabraun	[95]
14,7	29,4	10,2	4,5	35,3					2,9	2,9 Sb ₂ O ₃	Havannabraun	[92], [94]
16,1	47,1	11,0	0,7		25							[95]
10	40				50							[85].
20,2	40,3	4,1	1,8		13,4	20,2						[96]
20,2	40,3	5,5	2,5		10,5	15,8		5,9			Schwarzbraun	[92]
22	64,9	1,3	0,6			10,8		0,4				[90]
22,2	66,6					11,1						[86],[87],[90],[96]
12,5	37,5				25		25				Braun Grund	[97]
14,7	44,1				27,4		13,7				Braun klar	[97]
15,4	46,2				19,4		3,6	15,2			Braun XIII	[97]
14,9	44,6				19,6		8,3	12,5			Braun XVI	[97]

Tabelle A7: Nach Handbuch-Rezepturen berechnete Zusammensetzungen von schwarzen Malfarben (Masse-%)

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₃ O ₄	CuO	MnO	CoO	Sb ₂ O ₃	ZnO	weitere Komponenten	Bezeichnung	Referenz
3 T	Fluß										1 Vitriol		[82], [87]
71,4	Fluß					28							[82]
10	40					50							[85],[87],[88],[96]
33 T	Fluß					66 T							[82], [96]
13 Glas	13,2	4,8	2,1			66,7						Dunkelschwarz	[94]
13,3	30					6,7			50			Mattschwarz	[90]
18,8	56,3				25								[89]
16,6	50				33,3								[83]
14,7	44,1				41,1							gewöh. Schwarz	[97]
10	40				50								[85],[87],[88],[96]
8,3	25				66								[83]
12 Glas	12,4	4,5	2,0		6,3	62,5						d. Braunschwarz	[94]
12,5	37,5				25	25							[85],[87],[88],[96]
6,3	18,9	1,5	0,6		9,1	27,3			36,4				[87],[88],[90],[96]
5,4	2,7	13,1	5,8		9,1	27,3			36,4		0,3 Ag ₂ O	Sb Schwarz	[94]
14,3	38,1	9,9	4,4		13,3		20,0					Braunschwarz	[92]
13,2	39,6	6,9	3,0		14,3		22,9					d. Braunschwarz	[94]
19,7	59,2	6,8	3,0		4,7			6,6				Grauschwarz	[95]
18	54	6,2	2,8		8,1			10,8				Braunschwarz	[95]
18,8	56,4	6,5	2,9		11,9			7,5				Dunkelschwarz	[95]
8,2	49,3	13,9			19,0			9,5					[93]

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₃ O ₄	CuO	MnO	CoO	Sb ₂ O ₃	ZnO	weitere Komponenten	Bezeichnung	Referenz
7,7	46,1	7,1	3,1		8,0			8,0		20,0		Braunschwarz	[92]
8,3	49,9	4,0	1,8		8,0			8,0		16	4,0 SnO ₂	Schwarzgrau	[94]
6,8	25,4	10,4	4,3	0,7	18,9			23,8		9,5		Blauschwarz	[92]
6,2	25,6	8,8	4,0	0,4	15,3			30,6		9,2		Blauschwarz	[94]
7,1	42,7	3,4	1,5		4,1			5,5	6,8	19,2	9,6 SnO ₂	Schwarzgrau	[94]
9,3	27,8	2,6	1,1		14,8	29,6	14,8						[89]
10	30	2,8	1,2		16	32	8						[96]
3,8	10,5	1,1	0,5		15,8	15,8		15,8	31,5		5,2 Purp		[87], [88], [94]
5,8	11,5	1,0	0,4		18,7	18,7		18,7	25			Schönschwarz	[87], [88], [90], [96]
9,4	23,2	1,0	0,4		15,8	2,1		16,5	31,5			Silhouettenschwarz	[90]
2,6	1,3	6,4	2,8		18,3	20		20	28,3		0,2 AgCl	hartes Schw.	[94]
18,8	56,3				6,2	6,2	6,2	6,2				Feinschwarz	[86-90], [94], [96]
15,6	44,9	4,2	1,9		9,5	4,8	9,5	9,5					[92]
14,7	44,1							41,1				Rabenschwarz	[97]
17,4	52	3,1	1,4								26 IrO ₂	Ir. Schwarz	[95]
17,6	47,1	4,1	1,8								29,4 IrO ₂	Ir. Schwarz	[92], [94]

Tabelle A8: Analysenergebnisse historischer Farbmuster, farblose Glasflüsse (Masse-%)

Probe Nr.	Laborprobenbezeichnung	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	ZnO	SnO ₂	Fe ₂ O ₃
Fluß 1	15	26,9	68,6	-	-	-	-	-	3,8	-
Fluß 2	6	23,9	75,4	-	-	-	-	-	-	-
Fluß 3	3	26,1	59,0	8,4	3,5	1,5	1,5	-	-	-
Fluß 4	5	18,7	58,4	12	5,2	0,5	1,1	-	-	-
Fluß 5	4	14	65,3	9,9	-	2,6	0,8	6,5	-	-
Fluß 6	13	13,2	75,6	11,2	-	-	-	-	-	-
Fluß 7	12	15,9	71,8	12,8	1,0	-	-	-	-	-
Fluß 8	7	10,9	69,0	16,4	-	0,9	-	-	-	-
Fluß 9	19	36,8	40,4	1,7	4,3	10,6	2,6	1,2	-	1,2

Tabelle A9: Analyseergebnisse historischer Farbmuster; braune, schwarze, blaue und grüne Malfarben (Masse-%)

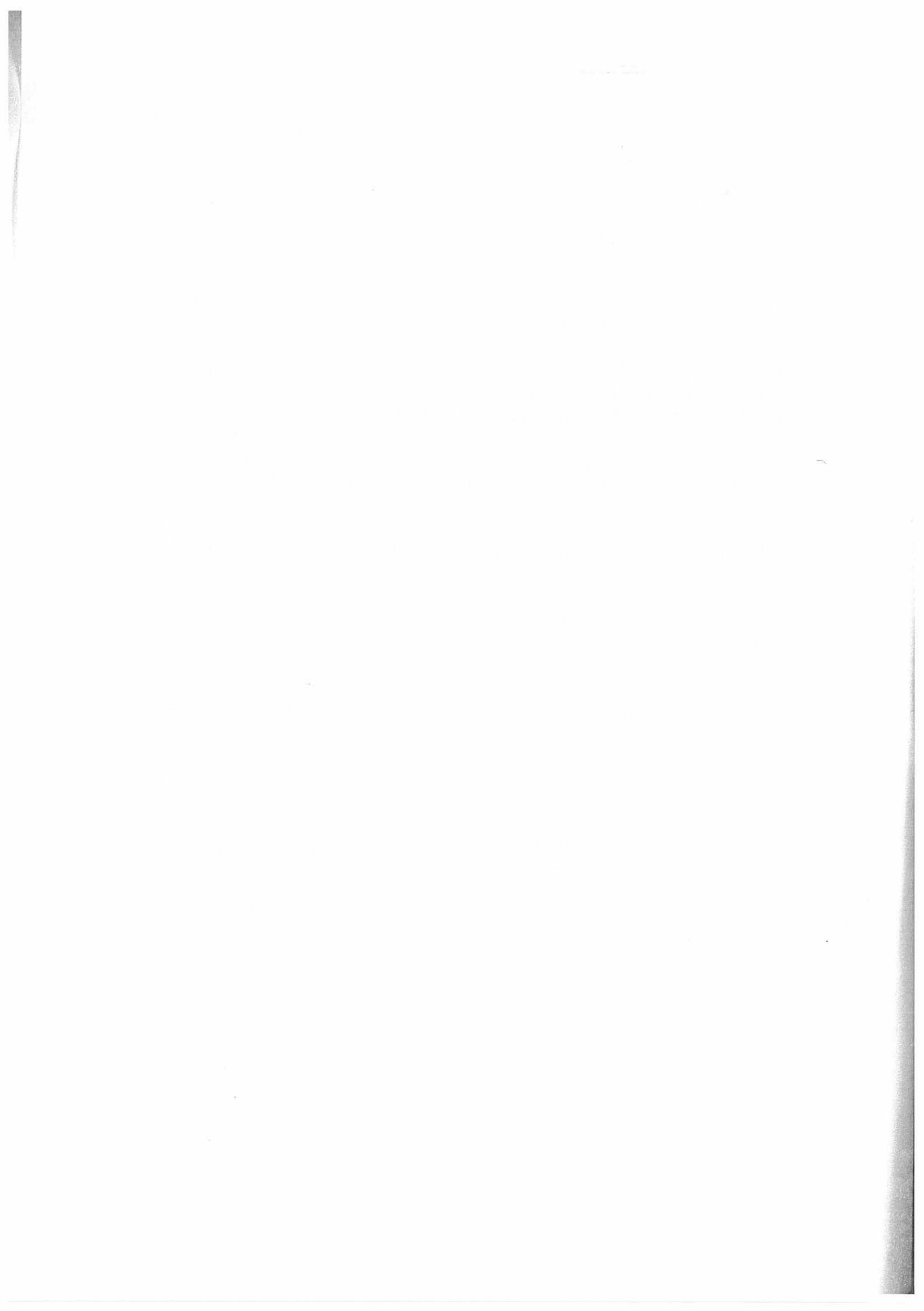
Probe Nr.	Labor- proben- bezeichnung	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	ZnO	SnO ₂	MnO ₂	CuO	NiO	Sb ₂ O ₃	BaO
Braun 1	27	28,7	42,3	2,3	1,1	8,9	2,3	0,5	-	8,9	-	2,0	-	2,4	0,7	-	-	-
Braun 2	16	19,6	47,3	3,5	1,0	0,8	1,3	-	6,0	16,2	-	-	-	-	0,7	-	-	-
Braun 3	18	9,6	56,2	14,0	1,1	0,5	-	1,1	2,7	9,0	-	6,5	-	-	0,4	0,7	-	-
Braun 4	23	19,6	57,8	4,9	2,2	0,6	3,5	-	-	6,3	-	0,3	4,0	-	0,5	-	1,6	0,6
Schwarz 1	1	12,5	37,2	3,0	2,2	3,1	1,2	1,1	-	3,8	-	0,2	-	14,5	21,1	-	-	-
Schwarz 2	26	11,5	64,5	10,0	0,2	-	-	-	-	-	6,8	-	-	4,3	2,3	0,2	-	-
Schwarz 3	2	23,1	35,4	3,6	2,8	3,2	-	0,4	-	19,2	-	0,5	-	11,8	-	-	-	-
Schwarz 4	MIT 15	19,6	51,9	1,6	0,8	-	1,0	0,5	1,2	10,3	9,0	3,3	-	-	-	0,5	-	-
Schwarz 5	MIT 16	20,1	40,2	1,4	0,7	-	1,5	-	1,1	23,7	7,5	2,8	-	-	-	0,5	-	-
Schwarz 6	MIT 24 B	16,3	54,1	-	-	-	-	-	-	7,5	16,6	-	-	5,7	-	1,2	-	-
Blau 1	28	17,0	40,4	19,8	4,4	2,0	2,9	-	-	-	-	11,9	-	-	0,4	-	-	-
Blau 2	MIT 3	14,8	51,7	6,9	0,3	-	15,1	-	-	0,4	7,5	2,8	-	-	-	0,4	-	-
Grün 1	25	24,7	47,1	8,2	3,6	-	5,6	-	4,8	-	3,0	1,8	-	-	0,2	0,4	-	-

Tabelle A10: Analyseergebnisse historischer Farbmuster, Goldrubinfarben (Masse-%)

Probe Nr.	Laborproben bezeichnung	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	SnO ₂	Au	Ag	Fe ₂ O ₃	CoO	ZnO
Gold 1	10	14,2	63,5	15,3	2,0	-	-	-	3,2	0,40	0,28	0,25	-	-
Gold 2	11	16,6	52,2	14,9	4,1	-	-	-	10,7	0,63	0,45	-	-	-
Gold 3	20	12,9	63,4	6,7	0,2	-	-	-	12,9	0,95	0,73	-	-	-
Gold 4	21	18,8	60,9	12,0	1,5	-	-	-	5,4	0,42	0,70	-	-	-
Gold 5	22	20,0	64,1	12,3	2,0	-	1,5	-	4,6	0,48	0,63	-	-	-
Gold 6	17	13,1	66,9	12,2	1,2	-	3,0	-	2,1	0,23	0,17	-	1,4	-
Gold 7	29	30,4	38,8	7,8	2,0	1,4	3,7	-	8,7	0,34	-	-	-	6,0
Gold 8	MIT 2	24,7	60,8	9,6	1,1	-	2,5	0,5	-	0,40	0,50	-	-	-

6.4 Publikation von Ergebnissen während der Projektlaufzeit

1. Müller, W.; Corrosion phenomena of medieval stained glasses. In: XVI. International Congress on Glass, Madrid (Spain) 1992. Vol.1. Madrid: S.E. Cerám. Vidrio 1992. (Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 31-C (1992) 1.) 219-239
2. Müller, W.; Adam, K. und Reck, G.: Ungewöhnliche Salzkrusten auf einem mittelalterlichen Glasfenster. Berliner Beiträge zur Archäometrie 12 (1993), 91-96
3. Müller, W.; Torge, M.; Adam, K.; Drachenberg, E.: Chemische Zusammensetzungen von historischen Gläsern und deren Oberflächenkorrosionsschichten. 1. Statuskolloquium des Deutschfranzösischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern. Karlsruhe 1993, 221-225
4. Müller, W.; Adam, K.; Torge, M.: Naturwissenschaftliche Voruntersuchungen zur Anwendung von Reinigungsmaßnahmen an mittelalterlichen Glasmalereien. Jahresbericht aus dem Forschungsprogramm Steinerfall-Steinkonservierung, Band 5 (1993), 193-198.
5. Müller, W.; Torge, M.; Adam, K.: Ratio of $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O} > 2$ as evidence of a special Rhenish type of medieval stained glass. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 67 (1994), 2, 45-48
6. Müller, W.; Adam, K.; Torge, M.: ESMA-Untersuchungen an Gelschichten der Vorbereitung von Restaurierungsmaßnahmen für Glasmalereien. 4. Intern. Konfer. Zerstörungsfreie Untersuchungen an Kunst- und Kulturgütern; Berlin 1994, 694-697
7. Müller, W.; Torge, M.; Adam, K.: Ein mittelalterlicher Flachglastyp mit hohem $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnis. Jahrestagung des Arbeitskreises Archäometrie des GDCH und der DMG; Oldenburg, 1994
8. Müller, W.; Torge, M.; Adam, K.; Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses: the gel layer; Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 68 (1995) 9, 285-292
9. Müller, W.: Mittelalterliche Glasfenster - Korrosionsphänomene und Analysenmethoden. Kolloquium Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien, Köln 1995, 17
10. Torge, M.; Müller, W.; Adam, K.: Untersuchungen zur Verbräunung an Modellgläsern. Kolloquium Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien, Köln 1995, 19
11. Torge, M.: Entwicklung und Erprobung einer Reinigungsmethode für mittelalterliche Glasmalereien des Erfurter Doms. Kolloquium Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien, Köln 1995, 25
12. Kruschke, D.; Müller, W.; Lück, D.: Reproduktion historischer Glasmalfarben. Kolloquium Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien, Köln 1995, 38
13. Müller, W.: Le problème de la fixation de la grisaille du point de vue des sciences naturelles. Forum pour la conservation et la restauration des vitraux, Liège 1996, 69-75



Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

Nr. 1/1968

Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Rechenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft

Nr. 2/1970 (vergriffen)

G. Andreas
Zum Problem des Feuchtigkeitsschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitergebern

Nr. 3/1970

J. Ziebs
Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile

Nr. 4/1970 (vergriffen)

A. Burmester
Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren

Nr. 5/1971

N. Steiner
Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkkettendichte für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken

Nr. 6/1971

P. Schneider
Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen

Nr. 7/1971

H.-J. Petrowitz
Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie

Nr. 8/1971

H. Veith
Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung

Nr. 9/1971

K.-H. Möller
Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen

Nr. 10/1972

D. Aurich, E. Martin
Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode

Nr. 11/1972

H.-J. Krause
Beitrag zur Kenntnis der Schnittriefenbildung und Schnittgütwerte beim Brennschneiden

Nr. 12/1972

H. Feuerberg
Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren

Nr. 13/1972

K.-H. Habig, K. Kirschke, W.-W. Maennig, H. Tischer
Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und 2.10^{-7} Torr

Nr. 14/1972

E. Fischer
Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz

Nr. 15/1972

H. Pohl
Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse

Nr. 16/1972

E. Knublauch
Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102 Blatt 2 im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadenfeuer

Nr. 17/1972

P. Reimers
Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen

Nr. 18/1973

W. Struck
Das Sprödbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches

Nr. 19/1973

K. Kaffanke, H. Czichos
Die Bestimmung von Grenzflächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen

Nr. 20/1973

R. Rudolphi
Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden

Nr. 21/1973

D. Klaffke, W. Maennig
Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung

Nr. 22/1973

R. Rudolphi, E. Knublauch
Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen

Nr. 23/1973

W. Ruske
Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin. Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen

Nr. 24/1973

J. Stanke, E. Klement, R. Rudolphi
Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung

Nr. 25/1973

E. Knublauch
Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen

Nr. 26/1974

P. Jost, P. Reimers, P. Weise
Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen

Nr. 27/1974

H. Wüstenberg
Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall

Nr. 28/1974

H. Heinrich
Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern

Nr. 29/1974

P. Schneider
Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem Idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall

Nr. 30/1974 (vergriffen)

H. Czichos, G. Salomon
The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology

Nr. 31/1975

G. Fuhrmann
Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseldehnungsbeanspruchung

Nr. 32/1975

R. Rudolphi, B. Böttcher
Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen

Nr. 33/1975

A. Wagner, G. Kieper, R. Rudolphi
Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens

Nr. 34/1976 (vergriffen)

H.-J. Deppe
Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoff

Nr. 35/1976

E. Limberger
Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren

Nr. 36/1976 (vergriffen)

J. Hundt
Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles

Nr. 37/1976

W. Struck
Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren

Nr. 38/1976

K.-H. Habig
Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionitriertem Stahl 42 CrMo 4

Nr. 39/1976

K. Kirschke, G. Kempf
Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten (mit Nicht-Newton'schem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Schwerbeanspruchung

Nr. 40/1976

H. Hantsche
Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren

Nr. 41/1976

B. Böttcher
Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten

Nr. 42/1976

S. Dietlen
Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft

Nr. 43/1976

W. Struck
Das Sprödbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zäh-sprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches

Nr. 44/1976

W. Mathees
Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms "Stab-Werk"

Nr. 45/1976

W. Paatsch
Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten

Nr. 46/1977 (vergriffen)

G. Schickert, H. Winkler
Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung (Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses)

- Nr. 47/1977
A. Plank
Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen
- Nr. 48/1977
U. Holzöhner
Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn
- Nr. 49/1977
G. Wittig
Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung
- Nr. 50/1978 (vergriffen)
N. Czaika, N. Mayer, C. Amberg, G. Magiera, G. Andreae, W. Markowski
Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und Überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern
- Nr. 51/1978
J. Sickfeld
Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen
- Nr. 52/1978
A. Tomov
Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung
- Nr. 53/1978
R.-G. Rohrmann, R. Rudolphi
Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge
- Nr. 54/1978
H. Sander
Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung
- Nr. 55/1978
D. Klaffke
Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristalle polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung
- Nr. 56/1979
W. Brüner, C. Langlie
Stabilität von Sandwichbauteilen
- Nr. 57/1979
M. Stadthaus
Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetpulverprüfung (Investigations on Inspection-Media for Magnetic Particle-Testing)
- Nr. 58/1979
W. Struck
Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau
- Nr. 59/1979
G. Plauk
Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl
- Nr. 60/1979
H. Spreckelmeyer, R. Helms, J. Ziebs
Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken
- Nr. 61/1979
K. Richter
Beschreibung von Problemen der höheren Farbmetrik mit Hilfe des Gegenfarbensystems
- Nr. 62/1979
W. Gerisch, G. Becker
Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle
- Nr. 63/1979
E. Behrend, J. Ludwig
Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase
- Nr. 64/1980
W. Rücker
Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung
- Nr. 65/1980
P. Schmidt, D. Aurich, R. Helms, H. Veith, J. Ziebs
Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte
- Nr. 66/1980
M. Hattwig
Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung
- Nr. 67/1980
W. Mathees
Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gliederung unter stoßartiger Beanspruchung
- Nr. 68/1980
D. Petersohn
Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Stereomeßtechnik — Entwicklung eines volleuzentrischen Präzisions-Goniometers
- Nr. 69/1980
F. Buchhardt, P. Brandl
Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitschillen (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise
- Nr. 70/1980 (vergriffen)
G. Schickert
Schwellenwerte beim Betondruckversuch
- Nr. 71/1980
W. Mathees, G. Magiera
Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen
- Nr. 72/1980
R. Rudolphi
Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen
- Nr. 73/1980
P. Wegener
Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfvorschriften und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen
- Nr. 74/1980
R. Rudolphi, R. Müller
ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz
- Nr. 75/1980
H.-J. Heinrich
Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druckstehender Behälter und Behälterkombinationen
- Nr. 76/1980
D. Klaffke, W.-W. Maennig
Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegewechselbeanspruchung im Rasterelektronenmikroskop
- Nr. 77/1981
M. Gierloff, M. Maultzsch
Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen
- Nr. 78/1981
W. Rücker
Dynamische Wechselwirkung eines Schienen-Schwellensystems mit dem Untergrund
- Nr. 79/1981
V. Neumann
Ein Beitrag zur Untersuchung der wasserstoffbeeinflussten Kalttrißneigung höherfester niedriglegierter Feinkornbaustähle mit dem Implantversuch
- Nr. 80/1981
A. Plank, W. Struck, M. Tzschätzsch
Ursachen des Teileinsturzes der Kongreßhalle in Berlin-Tiergarten
- Nr. 81/1981
J. Schmidt
Graphisch-rechnerisches Verfahren zum Erfassen der Zündhäufigkeit zündbarer Stoffe; Anwendung auf Datenmaterial aus dem Bereich der Statistik
- Nr. 82/1982
R. Helms, H.-J. Kühn, S. Ledworuski
Zur werkstoffmechanischen Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches (Assesment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test)
- Nr. 83/1982
H. Czichos, P. Feinle
Tribologisches Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen — Kontaktdeformation, Reibung und Verschleiß, Oberflächenuntersuchungen
- Nr. 84/1982
R. Müller, R. Rudolphi
Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche)
- Nr. 85/ISBN 3-88314-231-X/1982
H. Czichos
Technische Materialforschung und -prüfung — Entwicklungstendenzen und Rahmenvorschläge für ein EG-Programm "Basic Technological Research"
- Nr. 86/ISBN 3-88314-232-8/1982
K. Niesel, P. Schimmelwitz
Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale
- Nr. 87/ISBN 3-88314-240-9/1982
B. Isecke, W. Stichel
Einfluß baupraktischer Umgebungsbedingungen auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen vor dem Injizieren
- Nr. 88/ISBN 3-88314-254-9/1983
A. Erhard
Untersuchungen zur Ausbreitung von Longitudinalwellen an Oberflächen bei der Materialprüfung mit Ultraschall
- Nr. 89/ISBN 3-88314-263-8/1983
D. Conrad, S. Dietlen
Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffoxid
- Nr. 90/ISBN 3-88314-264-6/1983
K. Brandes, E. Limberger, J. Herter
Kinische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen (Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members)
- Nr. 91/ISBN 3-88314-265-4/1983
M. Weber
Dreidimensionale Analyse von unbewehrtem Beton mit nichtlinear-elastischem Materialgesetz
- Nr. 92/ISBN 3-88314-266-2/1983
L. Auersch
Ausbreitung von Erschütterungen durch den Boden

- Nr. 93/ISBN 3-88314-283-2/1983
P. Studt
Unterdrückung stick-slip-induzierter Kurvengeräusche schienengebundener Fahrzeuge durch eine physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung der Schienen
- Nr. 94/ISBN 3-88314-284-0/1983
Xian-Quan Dong
Untersuchungen der Störschwingungen beim Kerbschlagbiegeversuch und deren Abschwächungen
- Nr. 95/ISBN 3-88314-289-1/1983
M. Römer
Über die Fokussierung des Schallfeldes von Ultraschall-Prüfköpfen mit Fresnelschen Zonenplatten
- Nr. 96/ISBN 3-88314-296-4/1983
H. Eifler
Verbundverhalten zwischen Beton und geripptem Betonstahl sowie sein Einfluß auf inelastische Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken
- Nr. 97/ISBN 3-88314-297-2/1983
G. Fuhrmann, W. Schwarz
Typische Bruchflächenausbildung thermoplastischer Kunststoffe nach wechselnder mechanischer Beanspruchung
- Nr. 98/ISBN 3-88314-312-X/1983
E. Schnabel
Bestimmung des elastischen Verhaltens von Maschinenwaren — Stretch- und Erholungsvermögen
- Nr. 99/ISBN 3-88314-317-0/1983
K. Brandes, E. Limberger, J. Herter
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen (Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members)
- Nr. 100/ISBN 3-88314-298-0/1984
G. Klamrowski, P. Neustupny
Untersuchungen zur Prüfung von Beton auf Frostwiderstand
- Nr. 101/ISBN 3-88314-327-8/1984
P. Reimers, J. Goebbels, H. Heidt, P. Weise, K. Wilding
Röntgen- und Gammastrahlen-Computer-Tomographie
- Nr. 102/ISBN 3-88314-335-9/1984
G. Magjiera
Weiterentwicklung des hydraulischen Kompensationsverfahrens auf Druckspannungsmessung in Beton
- Nr. 103/ISBN 3-88314-328-6/1984
D. Schnitger
Radiographie mit Elektronen aus Metallverstärkerfolien
- Nr. 104/ISBN 3-88314-339-1/1984
M. Gierloff
Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen
- Nr. 105/ISBN 3-88314-345-6/1984
B. Schulz-Forberg
Beitrag zum Bremsverhalten energieumwandelnder Aufsetzpuffer in Aufzugsanlagen
- Nr. 106/ISBN 3-88314-360-X/1984
J. Lehnert
Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last
- Nr. 107/ISBN 3-88314-361-8/1984
W. Stichel, J. Ehreke
Korrosion von Stahlradiatoren
- Nr. 108/ISBN 3-88314-363-4/1984
L. Auersch
Durch Bodenerschütterungen angeregte Gebäude-schwingungen — Ergebnisse von Modellrechnungen
- Nr. 109/ISBN 3-88314-381-2/1985
M. Omar
Zur Wirkung der Schrumpfbehinderung auf den Schweißspannungszustand und das Sprödbruchverhalten von unterpulvergeschweißten Blechen aus St E 460 N
- Nr. 110/ISBN 3-88314-382-0/1985
H. Walde, B. Kropp
Wasserstoff als Energieträger
- Nr. 111/ISBN 3-88314-383-9/1985
K. Ziegler
Über den Einfluß der Initiierung auf die detonative Umsetzung von Anhex-Sprengstoffen unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Gesichtspunkte
- Nr. 112/ISBN 3-88314-409-6/1985
W. Lützw
Zeitstandverhalten und strukturelle Veränderungen von vielfach wiederverarbeiteten Polyethylenen
- Nr. 113/ISBN 3-88314-410-X/1985
R. Helms, H. Henke, G. Oelrich, T. Saito
Untersuchungen zum Frequenzeinfluß auf die Schwingungskorrosion von Offshore-Konstruktionen
- Nr. 114/ISBN 3-88314-419-3/1985
P. Rose, P. Raabe, W. Daum, A. Szameit
Neue Verfahren für die Prüfung von Reaktorkomponenten mittels Röntgen- und Gammastrahlen
- Nr. 115/ISBN 3-88314-420-7/1985
K. Richter
Farbempfindungsmerkmal Elementarblau und Buntheitsabstände als Funktion von Farbart und Leuchtdichte von In- und Umfeld
- Nr. 116/ISBN 3-88314-460-6/1985
F.-J. Kasper, R. Müller, R. Rudolphi, A. Wagner
Theoretische Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten von Fensterkonstruktionen unter besonderer Berücksichtigung der Rahmenproblematik
- Nr. 117/ISBN 3-88314-468-1/1985
H. Czichos, G. Sievers
Materials Technologies and Techno-Economic Development — A Study for the German Foundation for International Development (Deutsche Stiftung für Internationale Entwicklung)
- Nr. 118/ISBN 3-88314-469-X/1985
H. Treumann, H. Andre, E. Blossfeld, N. Pfeil, M.-M. Zindler
Brand- und Explosionsgefahren explosionsgefährlicher Stoffe bei Herstellung und Lagerung — Modellversuche mit pyrotechnischen Sätzen und Gegenständen
- Nr. 119/ISBN 3-88314-472-X/1985
J. Herter, K. Brandes, E. Limberger
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen — Versuche an Stahlbetonplatten, Teil I (Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members — Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part 1)
- Nr. 120/ISBN 3-88314-514-9/1986
A. Hecht
Zerstörungsfreie Korngrößenbestimmung an austenitischen Feinblechen mit Hilfe der Ultraschallrückstreuung
- Nr. 121/ISBN 3-88314-530-0/1986
P. Feinle, K.-H. Habig
Versagenskriterien von Stahlgleitpaarungen unter Mischreibungsbedingungen; Einflüsse von Stahlzusammensetzung und Wärmebehandlung
- Nr. 122/ISBN 3-88314-521-1/1986
J. Mischke
Entsorgung kerntechnischer Anlagen Sonderkolloquium der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) am 10. 12. 1985 mit Beiträgen von B. Schulz-Forberg, K. E. Wieser und B. Droste
- Nr. 123/ISBN 3-88314-531-9/1986
D. Rennoch
Physikalisch-chemische Analyse sowie toxische Beurteilung der beim thermischen Zerfall organisch-chemischer Baustoffe entstehenden Brandgase
- Nr. 124/ISBN 3-88314-538-6/1986
H.-M. Thomas
Zur Anwendung des Impuls-Wirbelstromverfahrens in der zerstörungsfreien Materialprüfung
- Nr. 125/ISBN 3-88314-540-8/1986 (vergriffen)
B. Droste, U. Probst
Untersuchungen zur Wirksamkeit der Brandschutzisolierung von Flüssiggas-Lagertanks
- Nr. 126/ISBN 3-88314-547-5/1986
W. Stichel
Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen in Schwimmhallen
- Nr. 127/ISBN 3-88314-564-5/1986 (vergriffen)
E. Limberger, K. Brandes, J. Herter, K. Berner
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen — Versuche an Stahlbetonbalken, Teil I (Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members — Tests on Reinforced Concrete Beams, Part I)
- Nr. 128/ISBN 3-88314-568-8/1986 (vergriffen)
E. Limberger, K. Brandes, J. Herter, K. Berner
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen — Versuche an Stahlbetonbalken, Teil II (Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members — Tests on Reinforced Concrete Beams, Part II)
- Nr. 129/ISBN 3-88314-569-6/1980 (vergriffen)
K. Brandes, E. Limberger, J. Herter, K. Berner
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen — Zugversuche an Betonstahl mit erhöhter Dehngeschwindigkeit (Kinetic Load Bearing Capacity of Reinforced Concrete Members under Impact Load — Reinforcing Steel Tension Tests with high strain rates)
- Nr. 130/ISBN 3-88314-570-X/1986
W. Struck
Einfache Abschätzung der Durchbiegung und der Energieaufnahme von Trägern aus duktilem Material
- Nr. 131/ISBN 3-88314-585-8/1986
E. Limberger, K. Brandes, J. Herter
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen — Versuche an Stahlbetonplatten, Teil II (Kinetic Load Bearing Capacity of Reinforced Concrete Members under Impact Load — Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part II)
- Nr. 132/ISBN 3-88314-595-5/1987
Chr. Herold, F.-U. Vogdt
Ermittlung der Ursachen von Schäden an bituminösen Dachabdichtungen unter besonderer Berücksichtigung klimatischer Beanspruchungen
- Nr. 133/ISBN 3-88314-609-9/1987 (vergriffen)
M. Woydt, K.-H. Habig
Technisch-physikalische Grundlagen zum tribologischen Verhalten keramischer Werkstoffe
- Nr. 134/ISBN 3-88314-615-3/1987
G. Andreae, G. Niessen
Über den Kernstrahlungseinfluß auf Dehnungsmeßstreifen
- Nr. 135/ISBN 3-88314-618-8/1987
J. Ludwig, W.-D. Mischke, A. Ulrich
Untersuchungen über das Verhalten von Tankcontainern für unter Druck verflüssigte Gase bei Fallbeanspruchungen
- Nr. 136/ISBN 3-88314-636-6/1987
H.-J. Deppe, K. Schmidt
Untersuchung zur Beurteilung von Brettschichtverleimungen für den Holzbau

- Nr. 1137/ISBN 3-88314-637-4/1987
D. Aurich
Analyse und Weiterentwicklung bruchmechanischer Versagenskonzepte auf der Grundlage von Forschungsergebnissen auf dem Gebiete der Komponentensicherheit
- Nr. 138/ISBN 3-88314-635-8/1987
M. Dogunke, F. Buchardt
Zur geowissenschaftlichen Einordnung des Gebietes der Bundesrepublik Deutschland und einer sicheren Auslegung technischer Systeme gegen den Lastfall Erdbeben
- Nr. 1139/ISBN 3-88314-658-7/1987
J. Olschewski, S.-P. Scholz
Numerische Untersuchung zum Verhalten des Hochtemperaturwerkstoffes Nimonic PE 16 unter monotoner und zyklischer Belastung bei Verwendung verschiedener plastischer und viskoplastischer Materialmodelle
- Nr. 140/ISBN 3-88314-643-9/1987
K. Brandes, E. Limberger, J. Herter
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen (Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members)
- Nr. 141/ISBN 3-88314-694-3/1987
F. Buchardt, W. Matthees, G. Magiera, F. Mathiak
Zum Einfluß des Sicherheits- und Auslegungserdbebens auf die Bemessung von Kernkraftwerken
- Nr. 142/ISBN 3-88314-695-1/1987
H. Traumann, G. Krüger, N. Pfeil, S. von Zahn-Ullmann
Sicherheitstechnische Kenndaten und Gefährzahlen binärer Mischungen aus oxidierenden und verbrennlichen Substanzen
- Nr. 143/ISBN 3-88314-701-X/1987
K. Brandes, E. Limberger, J. Herter
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen — Experimentelle und numerische Untersuchungen zum Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonbauteilen bei Stoßbelastung (Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members — Experimental and numerical Investigations concerning Load Bearing Behaviour of Reinforced Concrete Members under Impact Load)
- Nr. 144/ISBN 3-88314-702-8/1987
F. Buchardt, G. Magiera, W. Matthees, M. Weber, J. Altes
Nichtlineare dynamische Berechnungen zum Penetrationsverhalten des AVR-Reaktorgebäudes
- Nr. 145/ISBN 3-88314-711-7/1987
U. Holzöhner
Untersuchung selbstähnlicher Systeme zur Bestimmung von Materialeigenschaften von Reibungsböden
- Nr. 146/ISBN 3-88314-714-1/1987
W. Schon, M. Mallon
Untersuchungen zur Wirksamkeit von Wasserberieselungseinrichtungen als Brandschutzmaßnahme für Flüssiggas-Lagertanks
- Nr. 147/ISBN 3-88314-720-6/1987
H.-D. Kleinschrodt
Lösung dynamischer Biege- und Torsionsprobleme von Stabsystemen aus dünnwandigen elastischen Stäben mit offenem Querschnitt mittels frequenzabhängiger Ansatzfunktionen
- Nr. 148/ISBN 3-88314-774-5/1988
W. Müller
Theoretische Untersuchung von Variationsprinzipien für elastoplastisches Materialverhalten sowie Entwicklung und numerische Erprobung von Finite-Element-Verfahren für den ebenen Spannungszustand
- Nr. 149/ISBN 3-88314-775-3/1988
U. Holzöhner
Bestimmung baugrunderdynamischer Kenngrößen aus der Untersuchung von Bodenproben
- Nr. 150/ISBN 3-88314-776-1/1988
M. Weber
VG3D — Zeichenprogramm für vektographische Darstellung dreidimensionaler Strukturen
- Nr. 151/ISBN 3-88314-785-0/1988
L. Auersch-Saworski
Wechselwirkung starrer und flexibler Strukturen mit dem Baugrund, insbesondere bei Anregung durch Bodenerschütterungen
- Nr. 152/ISBN 3-88314-796-6/1988
G. Plauk, G. Kretschmann, R.-G. Rohrmann
Untersuchung des baulichen Zustandes und der Tragfähigkeit vorgespannter Riegel von Verkehrszeichenbrücken der Berliner Stadtautobahn
- Nr. 153/ISBN 3-88314-797-4/1988
H. Sander, W.-W. Maennig
Magnetisches Verhalten von Eisenproben bei mechanischer Wechselbeanspruchung
- Nr. 154/ISBN 3-88314-822-9/1988
K. Breikreutz, P.-J. Uttech, K. Haedecke
Druckgesinterte Stähle als zertifiziertes Referenzmaterial für die Spektrometrie
- Nr. 155/ISBN 3-88314-825-3/1988
L. Auersch
Zur Entstehung und Ausbreitung von Schienenverkehrerschütterungen: Theoretische Untersuchungen und Messungen am Hochgeschwindigkeitszug Intercity Experimental
- Nr. 156/ISBN 3-88314-887-3/1989
G. Klamrowski, P. Neustupny, H.-J. Deppe, K. Schmidt, J. Hundt
Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Faserzementen
- Nr. 157/ISBN 3-88314-888-1/1989
E. Limberger, K. Brandes
Versuche zum Verhalten von Stahlbetonbalken mit Übergreifungsstößen der Zugbewehrung unter stoßartiger Belastung
- Nr. 158/ISBN 3-88314-889-X/1989
R. Wäsche, K.-H. Habig
Physikalisch-chemische Grundlagen der Feststoffschmierung — Literaturübersicht
- Nr. 159/ISBN 3-88314-890-3/1989
R. Müller, R. Rudolphi
Berechnung des Wärmedurchlaßwiderstandes und der Temperaturverteilung im Querschnitt von Hausschornsteinen nach DIN 18160 Teil 6
- Nr. 160/ISBN 3-88314-917-9/1989
W. Matthees
Entwicklung eines Makroelementes durch Kondensation am Beispiel der Lastfälle Flugzeugabsturz und Erdbeben bei Boden-Bauwerk-Wechselwirkung mit biegeweichen Fundamenten
- Nr. 161/ISBN 3-88314-920-9/1989
G. Mellmann, M. Maultzsch
Untersuchung zur Ermittlung der Biegefestigkeit von Flachglas für bauliche Anlagen
- Nr. 162/ISBN 3-88314-921-7/1989
W. Brünner
Untersuchungen zur Tragfähigkeit großer Glasscheiben
- Nr. 163/ISBN 3-88314-922-5/1989
W. Brünner, G. Mellmann, W. Struck
Biegefestigkeit und Tragfähigkeit von Scheiben aus Flachglas für bauliche Anlagen
- Nr. 164/ISBN 3-88314-934-9/1989
R. Helms, B. Jaenicke, H. Wolter, C.-P. Bork
Zur Schwingfestigkeit großer geschweißter Stahlträger
- Nr. 165/ISBN 3-88314-935-7/1989
P. Göbel, L. Meckel, W. Schiller
Untersuchung zur Erarbeitung von Kennwerten bei Einrichtungsmaterialien (Holzwerkstoffen, Möbeln und Textilien) hinsichtlich der Formaldehyd-Emission — Teil B: Textilien
- Nr. 166/ISBN 3-88314-936-5/1989
K. Breikreutz
Modelle für Stereologische Analysen
- Nr. 167/ISBN 3-88314-937-3/1989
A. Mitakidis, W. Rücker
Erschütterungsausbreitung im elastischen Halbraum bei transienten Belastungsvorgängen
- Nr. 168/ISBN 3-88314-958-6/1990
F.-J. Kasper, R. Müller, R. Rudolphi
Numerische Untersuchung geometriebedingter Wärmebrücken (Winkel und Ecken) unter Einsatz hochauflösender Farbgraphik bei Berücksichtigung der Tauwasserproblematik und des Mindestluftwechsels
- Nr. 169/ISBN 3-88314-959-4/1990
Chr. Kohl, W. Rucker
Integration der Untergrunderdynamik in das Programmsystem MEDYNA, dargestellt am Beispiel des Intercity Experimental (ICE)
- Nr. 170/ISBN 3-88314-960-8/1990
P. Studt, W. Kerner, Tin Win
Untersuchung der mikrobiologischen Schädigung wassergemischter Kühlschmierstoffe mit dem Ziel der Verbesserung der Arbeitshygiene, der Minderung der Geruchsbelastung und der Menge zu entsorgender Emulsionen
- Nr. 171/ISBN 3-88314-997-7/1990
F. Buchardt
Ein Operator zur Koppelung beliebig benachbarter dynamischer Systeme am Beispiel der Boden-Bauwerk-Wechselwirkung
- Nr. 172/ISBN 3-88314-998-5/1990
J. Vielhaber, G. Plauk
Grenztragfähigkeit großer Verbundprofilstützen
- Nr. 173/ISBN 3-88314-999-3/1990
B. Droste, J. Ludwig, B. Schulz-Forberg
Höherwertige Transporttechnik und ihre Konsequenzen für die Beförderung gefährlicher Güter
- Nr. 174/ISBN 3-88429-021-8/1990
D. Aurich
Analyse und Weiterentwicklung bruchmechanischer Versagenskonzepte
- Nr. 175/ISBN 3-88429-022-6/1990
W. Brocks, D. Klingbeil, J. Olschewski
Lösung der HRR-Feld-Gleichungen der elastisch-plastischen Bruchmechanik
- Nr. 176/ISBN 3-88429-035-6/1990
W. Matthees, G. Magiera
Iterative Dekonvolution der seismischen Basiserregung für den Zeitraum
- Nr. 177/ISBN 3-89429-090-0/1991
G. Schickert, M. Krause, H. Wiggenhauser
Studie zur Anwendung zerstörungsfreier Prüfverfahren bei Ingenieurbauwerken
- Nr. 178/ISBN 3-89429-429-9/1991
G. Andreae, J. Knapp, G. Niessen
Entwicklung und Untersuchung eines kapazitiven Hochtemperatur-Dehnungsaufnehmers für Einsatztemperaturen bis ca. 1000 °C
- Nr. 179/ISBN 3-89429-100-1/1991
H. Eifler
Die Drehfähigkeit plastischer Gelenke in Stahlbeton-Plattenbalken, bewehrt mit naturhartem Betonstahl BSt 500 S im Bereich negativer Biegemomente
- Nr. 180/ISBN 3-89429-101-X/1991
E. Klement, G. Wieser
Zur numerischen Übertragbarkeit von Prüfungsergebnissen an Hausschornsteinen auf Schornsteine mit anderen lichten Querschnitten
- Nr. 181/ISBN 3-89429-105-2/1991
H. Czichos, R. Helms, J. Lexow
Industrial and Materials Technologies Research and Development Trends and Needs

- Nr. 182/ISBN 3-89429-145-1/1992
M. Weber
Bestimmung von Wärmeübergangskoeffizienten im Bereich geometriebedingter Wärmebrücken
- Nr. 183/ISBN 3-89429-163-X/1992
F. Buchardt
Zur Dekonvolution im Zeitbereich
- Nr. 184/ISBN 3-89429-164-8/1992
M. Maultzsch, W. Stichel, E.-M. Vater
Feldversuche zur Einwirkung von Auftaamitteln auf Verkehrsbauwerke (im Rahmen des Großversuchs "Umweltfreundlicheres Streusalz")
- Nr. 185/ISBN 3-89429-165-6/1992
Renate Müller
Ein numerisches Verfahren zur simultanen Bestimmung thermischer Stoffeigenschaften oder Größen aus Versuchen — Anwendung auf das Heißdraht-Parallelverfahren und auf Versuche an Hausschornsteinen
- Nr. 186/ISBN 3-89429-211-3/1992
B. Löffelbein, M. Woydt, K.-H. Habig
Reibungs- und Verschleißuntersuchungen an Gleitpaarungen aus Ingenieurkeramischen Werkstoffen in wässrigen Lösungen
- Nr. 187/ISBN 3-89429-216-4/1992
Th. Schneider, E. Santner
Mikrotribologie: Stand der Forschung und Anwendungsmöglichkeiten — Literaturübersicht
- Nr. 188/ISBN 3-89429-243-1/1992
K. Mallwitz
Verfahren zur Vorausermittlung der Setzung von Fundamenten auf geständerten Strecken infolge zyklischer Beanspruchung
- Nr. 189/ISBN 3-89429-244-X/1992
W. Matthees, G. Magiera
Impedanzeigenschaften von Finiten-Elemente-Modellen bei Integration im Zeitraum
- Nr. 190/ISBN 3-89429-245-8/1992
G. Zachariev
Untersuchung des Versagens thermoplastischer Kunststoffe im Kurzzeit-Zugversuch und Retardations-Zugversuch
- Nr. 191/ISBN 3-89429-246-6/1992
H.-M. Bock, S. Erbay, J. With
Kritische Stahltemperatur als charakteristischer Kennwert für die Feuerwiderstandsdauer von Bauwerkssystemen aus Stahl
- Nr. 192/ISBN 3-89429-329-2/1993
D. Aurich
Analyse und Weiterentwicklung bruchmechanischer Versagenskonzepte — Lokales Rißwachstum, Ermittlung des Rißwiderstandsverhaltens aus der Kerbschlagarbeit
- Nr. 193/3-89429-291-1/1993
W. Gerisch, Th. Fritz, S. Steinborn
Statistical Consulting in the Frame of VAMAS. The Role of the Technical Working Arfea/Advisory Group. Statistical Techniques for Interlaboratory Studies and Related Projects (VAMAS Report No. 13)
- Nr. 194/ISBN 3-89429-330-6/1993
U. Krause
Ein Beitrag zur mathematischen Modellierung des Ablaufs von Explosionen
- Nr. 195/ISBN 3-89429-331-4/1993
U. Schmidtchen, G. Würsig
Lagerung und Seetransport großer Mengen flüssigen Wasserstoffs am Beispiel des "Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Projekts. Überblick über die in Deutschland anzuwendenden Gesetze, Verordnungen und technischen Regeln
- Nr. 196/ISBN 3-89429-362-4/1993
D. Lietze
Untersuchungen über das Anlaufen von Detonationen im Innern geschlossener Systeme
- Nr. 197/ISBN 3-89429-400-0/1993
A. Skopp
Tribologisches Verhalten von Siliziumnitridwerkstoffen bei Festkörpergleitreibung zwischen 22 °C und 1000 °C
- Nr. 198/ISBN 3-89429-421-3/1994
St. Meretz
Ein Beitrag zur Mikromechanik der Interphase in polymeren Faserverbundwerkstoffen
- Nr. 199/ISBN 3-89429-422-1/1994
W. F. Rücker, S. Said
Erschütterungsübertragung zwischen U-Bahntunneln und dicht benachbarten Gebäuden
- Nr. 200/ISBN 3-89429-423-X/1994
D. Arndt, K. Borchardt, P. Croy, E. Geyer, J. Henschen, C. Maierhofer, M. Niedack-Nad, M. Rudolph, D. Schaurich, F. Weise, H. Wiggenhauser
Anwendung und Kombination zerstörungsfreier Prüfverfahren zur Bestimmung der Mauerwerksfeuchte im Deutschen Dom
- Nr. 201/ISBN 3-89429-475-2/1994
U. Holzöhner, H. August, T. Meggyes, M. Brune
Deponieabdichtungssysteme — Statusbericht
- Nr. 202/ISBN 3-89429-481-7/1994
J. Schmidt
Über eine Verteilungsfunktion mit Parametern für Median, Spannweite, Schiefe und Wölbung — Konzept und Anwendung
- Nr. 203/ISBN 3-89429-483-3/1994
B. Schulz-Forberg, J. Ludwig
Sicherheitsniveaus von Transporttanks für Gefahrgut
- Nr. 204/ISBN 3-89429-484-1/1994
W. Struck, E. Limberger
Der Glaskugelsack als Prüfkörper für Beanspruchungen durch weichen Stoß — eine erweiterte Modellvorstellung
- Nr. 205/ISBN 3-89429-516-3/1995
P. Rose
Bestimmung charakteristischer Fehlermerkmale zur rechnergestützten Bildauswertung von Schweißnahradiographien
- Nr. 206/ISBN 3-89429-517-1/1995
D. Lietze
Grenze der Flammendurchschlagsicherheit von Sperrschichten aus Bandsicherungen bei Deflagrationen und bei einem Nachbrand
- Nr. 207/ISBN 3-89429-593-7/1995
W. Daum
Zur objektiven Beurteilung der Bildqualität industrieller Radioskopiesysteme
- Nr. 208/ISBN 3-89429-557-0/1995
G. Kalinka
Ein Beitrag zur Kristallisation gefüllter und ungefüllter Thermoplaste
- Nr. 209/ISBN 3-89429-594-5/1995
D. Hoffmann, K. Niesel
Zur Quantifizierung des Effekts von Luftverunreinigungen auf Putzmörtel
- Nr. 210/ISBN 3-89429-595-3/1995
F. Buchardt, W. Matthees, G. Magiera
Zur Erfassung der hysteretischen Dämpfung im Zeitraum
- Nr. 211/ISBN 3-89429-973-8/1997
G. Meier zu Köcker, K.-H. Habig
Steigerung der Lebensdauer und der Prozeßsicherheit durch beschichtungsgerechte Fertigung von Werkzeugen und Bauteilen
- Nr. 212/ISBN 3-89429-974-6/1996
S. Dähne
Analytische Grundlagenuntersuchungen zur Laserimpulsfluorometrie im ultravioletten Spektralbereich
- Nr. 213/ISBN 3-89429-975-4/1995
J. Kelm
High Resolution NMR Spectroscopy for the Determination of Elastomers, Blends and Thermoplastic Elastomers — Carbon and Proton NMR Spectra Catalogue
- Nr. 214/ISBN 3-89429-976-2/1995
J. Moll
Exciton-Dynamics in J-Aggregates of an Organic Dye
- Nr. 215/ISBN 3-89429-950-9/1995
W. Müller u. a.
Modellhafte Untersuchungen zu Umweltschädigungen in Innenräumen anhand des Grünen Gewölbes
- Nr. 216/ISBN 3-89429-774-3/1997
C.-P. Bork, J. Hünecke, M. Golmann
Neue Stähle mit hoher statischer, dynamischer und Dauerfestigkeit für den Automobilbau
- Nr. 217/ISBN 3-89429-775-1/1997
W. Müller, M. Torge, D. Kruschke, K. Adam
Sicherung, Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien

