

Antike Gläser

Glasverwitterung und Möglichkeiten ihrer Behandlung

von

Rolf Wihr

Über die Zusammensetzung antiker Gläser

Das anorganische Glas besteht im wesentlichen aus der wasserfreien Kieselsäure, SiO_2 , auch Kieselerde, Quarz, Sand, Siliziumdioxid genannt, und aus einem oder mehreren Metalloxyden. In der Chemie ergeben Säuren und Metalle Salze und man benennt die Salze nach den Säuren, aus denen sie entstanden sind. So heißen z. B. die Salze der Borsäure Borate, die Salze der Schwefelsäure Sulfate, die Salze der Phosphorsäure Phosphate, die Salze der Kohlensäure Karbonate und die Salze der Kieselsäure Silikate.

Das anorganische Glas ist also ein Salz der wasserunlöslichen Kieselsäure, ein Silikat. Doch kann man dieses Silikat nicht wie die übrigen Salze dadurch gewinnen, daß man metallische Elemente oder ihre Oxyde in einer Säure — in unserem Falle Kieselsäure — auflöst, da die Kieselsäure bei normaler Temperatur nicht flüssig ist, sondern erst bei Erhitzung auf 1700 Grad in diesen Zustand gelangt. Die Silikate können also nur auf feurig-flüssigem Weg durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und den betreffenden metallischen Elementen gewonnen werden. Dabei macht man die Beobachtung, daß eine ganze Reihe von Metallen bzw. ihre Oxyde die bei 1700 Grad schmelzende Kieselsäure schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur in Fluß bringen, weshalb diese Stoffe in der Glas-technik als Flußmittel bezeichnet werden.

Die wichtigsten dieser Flußmittel sind die Oxyde der Alkalimetalle Natrium und Kalium, die in das Glasgemenge vor dem Schmelzen als Natriumkarbonat (Soda, Na_2CO_3) oder Kaliumkarbonat (Buchenholzasche bzw. daraus gewonnene Pottasche, K_2CO_3) eingeführt werden und im durchgeschmolzenen Glas als K_2O und Na_2O erscheinen. Als erstes dieser Alkalimetalle wurde in der Glasschmelztechnik des alten Ägypten das Natrium verwendet in Form der natürlich vorkommenden Soda. Im Grab Tut ench Amons gefundene und untersuchte Soda zeigte in der chemischen Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit der heute noch in Ägypten gewonnenen. Das ist das Auffallende beim Vergleich der Analysen, die W. Geilmann in seiner Arbeit „Die chemische Zusammensetzung einiger alter Gläser, insbesondere deutscher Gläser des 10. bis 18. Jahrhunderts“ bringt¹. Seiner ausführlichen Darstellung sind auch die meisten der im

¹ W. Geilmann, Beiträge zur Kenntnis alter Gläser III (Glastechn. Berichte 28, 1955, 146—156.

laufenden Kapitel aufgezeichneten Feststellungen bezüglich der bei der Glasschmelze verwendeten Materialien entnommen.

Die Natursoda scheint danach sehr bald durch die Asche verbrannter Meerespflanzen ersetzt worden zu sein, wodurch neben dem Na_2O geringe Mengen von K_2O und P_2O_5 (Phosphor-pentoxyd) eingeführt wurden. Doch sind die Abweichungen in der Zusammensetzung der frühen ägyptischen von den arabischen Gläsern des 14. Jahrhunderts nicht so groß, daß der Schluß nicht berechtigt wäre, die Rohstoffe der Glasherstellung hätten sich im Zeitraum von 3000 Jahren in diesem Gebiet kaum geändert (Tabelle, Analysen 1 und 2).

Zusammensetzung antiker Gläser
nach Analysen W. Geilmanns

Orientalische Gläser			Gläser aus deutschem Raum			
18. Dyn. 1,1	14. Jhdt. n. Chr. 1,8		röm. Saalburg 2.-3. Jhdt. n. Chr. 2,1	Werla 1000 3,3	Hannover 1500 4,1	Hannover 17-1800 4,5
SiO₂	64,06	69,43	69,07	55,30	61,08	58,30
Al ₂ O ₃	3,51	0,69	0,77	1,82	0,44	2,63
Fe ₂ O ₃	1,71	0,69	0,98	0,71	0,53	0,43
CaO	8,56	7,95	7,84	20,15	19,18	21,44
MgO	2,73	2,23	1,05	3,18	1,35	1,90
Na₂O	15,47	13,99	17,80	1,94	2,83	3,66
K₂O	1,25	2,31	1,36	11,35	9,98	6,57
MnO	0,163	2,17	0,66	2,05	0,81	1,12
P ₂ O ₅	0,213	0,341	0,18	3,03	2,56	3,10
SO ₃	0,160	0,04	0,03	0,43	0,41	0,48
TiO ₂	0,08	0,06	0,05	0,15	0,22	0,10
PbO	0,012	—	0,02	—	—	—
CuO	0,005	0,06	0,11	—	—	—
CoO	0,55	—	—	—	—	—
Farbe:	blau	schwach gelblich	bläulich- grün	rosa	gelbgrün bis braungrün	

Halbfett gedruckte Buchstaben und Zahlen geben die wichtigsten Flußmittel und Glasbildner an.

Die Bezeichnungen 1,1; 1,8 usw. stellen die Nummern dar, unter denen die Analysen in der Geilmannschen Arbeit zu finden sind.

Dem römischen Reich standen nach seiner Ausdehnung auf Nordafrika natürlich dieselben Rohstoffquellen offen, und so ist es weiterhin nicht sehr verwunderlich, daß die römischen Gläser wiederum den orientalischen sehr ähneln (Tabelle, Analyse 3).

Anders sehen allerdings die Analysen von Gläsern aus, welche aus der Zeit nach dem Abzug der Römer aus unserem Gebiet und der Zeit des

Vordringens der Araber nach Europa stammen. Das Fehlen der Handelsverbindungen mit dem Orient macht sich in jener Zeit in der Glasschmelztechnik stark bemerkbar, denn die Glasmacher gehen nun dazu über, die zum Teil fehlende Rohsoda (Na_2CO_3) durch Holzasche (K_2CO_3) zu ersetzen, und so nimmt der K_2O -Gehalt der Gläser dieser Epoche stetig zu, bis im 10. Jahrhundert Kalium allein als wesentliches Flußmittel auftritt (Tabelle, Analyse 4). Die geringe Menge an Na_2O in diesen Gläsern dürfte auf unbeabsichtigter Einführung durch Unreinheit der Schmelzmaterialien beruhen.

Den Hauptbestandteil aller Gläser macht jedoch das SiO_2 aus. Es wurde zum größten Teil als Sand eingeführt, gleichzeitig damit wohl ein Teil des CaO ; der noch fehlende Teil des letzteren wohl als Kreide, Marmor- mehl, gebrannter oder gelöschter Kalk. Bei den Kaligläsern wurde das CaO zum großen Teil durch die als K_2O -Träger verwendete Buchenholzasche eingeschleppt, die je nach Herkunft und nach Nährboden des Baumes 20 bis 60 % CaO enthalten kann. Die Glaszusammensetzung des 10. Jahrhunderts bleibt im wesentlichen bis ins 17. und 18. Jahrhundert gleich.

In dem Buche „Die Technik des Kunsthandwerks im 10. Jahrhundert“ des Theophilus Presbyter² nennt dieser ein Glasmacherrezept, wonach ein Gemenge von zwei Teilen Buchenholzasche und einem Teil Sand ein Glas ergeben solle. Bei einer Probeschmelze mit diesem Gemenge erhielt Geilmann ein Glas, welches in Aussehen und chemischer Zusammensetzung durchaus mit einem antiken oder mittelalterlichen zu vergleichen war.

An Färbungen antiker Gläser — namentlich orientalischer, römischer und fränkischer — finden wir ein helles oder sattes Blau, helles Blaugrün, hellgelb bis dunkelgrün und rosa bis violett. Absolut farblose Gläser sind bis in die Neuzeit hinein äußerst selten, und man spricht ihre erstmalige Herstellung venezianischen Glasraffineuren zu. Die Blaufärbung dürfte die einzige sein, von der mit Sicherheit gesagt werden kann, sie sei absichtlich und vollkommen bewußt ausgeführt worden, weil der Blaufärber Kobaltoxyd sehr selten in der Natur vorkommt und als Spur in fast keinem Glasrohstoff gefunden wird. Auffallend ist bei Kobaltgläsern stets ihr guter Erhaltungszustand.

Die blaugrünen Gläser weisen außer dem Eisenoxydgehalt meist einen Kupferoxydgehalt auf neben geringen Mengen Zinn- und Bleioxyds. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, man habe die Blaugrün-Färbung durch Zusatz von Bronzespänen oder durch die bei der Bronzeverarbeitung entstehenden Oxyde eingeführt. Die Färbung könnte jedoch natürlich auch während des Schmelzprozesses durch bronzene Werkzeuge entstanden sein, da Kupfer und Bronze ja von Glasflüssen — ebenso wie Eisen — stark gelöst werden.

² Theophilus Presbyter, Die Technik des Kunsthandwerks im 10. Jahrhundert. Diversarium Artium Schedula, hsg. von W. Theobald (Berlin, VDI-Verlag 1933).

Den weitaus größten Teil der antiken Gläser stellen jedoch die hellgelbgrün bis grünfarbigen Gläser dar, und diese Tönungen sind mit Sicherheit auf das in den meisten Rohstoffen in mehr oder weniger großem Prozentsatz anzutreffende Eisen zurückzuführen. Wir wissen ja von unseren heutigen Fenster- und Spiegelglasscheiben, daß sie im Bruch und in größeren Stapeln immer noch grün erscheinen — dieselbe Wirkung des Eisenoxyduls.

Die alten Glasmacher versuchten natürlich, diese Grüntönung zu beseitigen. Man konnte dies unter bestimmten Umständen durch Einführung von Mangandioxyd in das Glasgemenge erreichen, einmal wegen der entfärbenden Wirkung dieses Materials (bedingt durch seinen hohen Sauerstoffgehalt), zum anderen wegen seiner angenehmen Violettfärbung, welche das helle Gelb oder Grün aufzuheben bzw. zu übertönen vermag. Wie allerdings beim Vergleich der Analysen Nr. 2 und 4 ersichtlich ist, braucht ein hoher Mangangehalt nicht in jedem Falle entfärbend oder färbend zu wirken, sondern er tut dies vielmehr nur in den Fällen, in denen in den Öfen eine geeignete Schmelzatmosfera von entsprechender Dauer herrscht³. Erst die neuzeitlichen Glasraffineure (s. o. S. 130) verstanden es, durch Verwendung reinerer Materialien, anderer Entfärbungsmittel (Arsenik) und unter Anwendung der richtigen Schmelzbedingungen vollkommen farblose Gläser herzustellen, wobei z. B. das stark färbende FeO im oxydierenden Brand zum weniger intensiven Fe₂O₃ oxydiert wird. Doch kommt es nicht selten vor, daß ein ehemals farbloses Glas, wenn es einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, violett schimmert — bedingt durch noch nicht ganz geklärte chemische Veränderungen im Glasinneren. Solche Farbstiche können aber (nach Pazaurek) bei gesunden Gläsern durch Erhitzung auf Dunkelrotglut korrigiert werden⁴.

Einige Erscheinungsformen der Glasverwitterung

Das einfachste Glas erhält man also schon durch Zusammenschmelzen von Buchenholzasche und Sand. Betrachtet man die Buchenholzasche nicht als Gemisch von Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd, Siliziumdioxyd, Kaliumoxyd und einer weiteren Reihe von Oxyden, sondern fälschlicherweise als reines Kaliumoxyd und erschmilzt statt mit Holzasche mit diesem reinen Kaliumoxyd (im Handel erhältlich als Pottasche) und reinem Quarz ein Glas, so erhält man ein Alkalisilikat, welches sich jedoch im Wasser löst: das sog. Kaliwasserglas. Genau so erhält man durch Zusammenschmelzen von reiner Soda mit Quarz Natronwasserglas, wenn man nicht Kalk oder ähnliche Zuschläge beifügt. Die Alkalien bedürfen also, um mit Quarz ein wasserbeständiges Glas zu ergeben, einer Stabilisierung. Sie vermag zwar nicht, ein Glas vollkommen unlöslich zu machen, kann aber doch die Auflösung des Glases um Jahre, Jahrhunderte und selbst Jahrtausende hinaus-

³ Nach W. Geilmann, Beiträge zur Kenntnis alter Gläser II, in: Glastechn. Berichte 27, 1954, 458.

⁴ G. E. Pazaurek, Kranke Gläser (Reichenberg 1903).

schieben. Als solche Stabilisatoren wirken nun alle die Mineralstoffe, die z. B. in den alten ägyptischen und römischen Gläsern außer Quarz und Alkali in mehr oder weniger hohem Prozentsatz enthalten sind, wie etwa Kalzium-, Aluminium-, Magnesium-, Eisen-, Kupfer-, Phosphor-, Titan-, Kobaltoxyd. Ihrer Anwesenheit verdanken wir überhaupt die Erhaltung der antiken Gläser, wobei auch hier die Frage offenbleibt, welche von ihnen zufällig und welche absichtlich in das Gemenge eingeführt wurden.

Sehr früh werden die alten Glasmacher erfahren haben, daß viel Sand und wenig Flußmittel hochschmelzende, wenig Sand und viel Flußmittel niedrigschmelzende Gläser ergab, und es war ihnen nun überlassen, die Schmelzpunkte ihrer Gläser mehr oder weniger weit herabzudrücken. Eines konnten sie allerdings nicht — oder nur schwer — erkennen: Daß das Glas mit großer Anreicherung an Flußmitteln bedeutend an Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser, Kohlensäure und anderen chemischen Reagenzien verlor. Sie sahen wohl nur den Vorteil der leichteren Schmelze, der großen Brennstoffersparnis und der besseren Verarbeitung beim Blasen und Schleifen. Aber hier, an diesem Punkt, liegt der Grund aller Glasverwitterungen: die mangelhafte Zusammensetzung der Gläser.

Das erste Stadium der Abwitterung hätten die alten Glasmacher vielleicht noch erkennen können, weil es oft schon Stunden oder Tage nach der Schmelze eintritt: Das Glas bekommt kleine matte Abscheidungen. Sie schmecken salzig und reagieren alkalisch, es sind also bereits ungebundene, überschüssige Alkalien, welche durch die Kohlensäure und die Feuchtigkeit der Luft aus dem Glase gelöst werden. Dieses Ausblühen hört oft nach einiger Zeit auf, doch die Zersetzung geht dann meist schleichend weiter und erstreckt sich vielleicht über hundert Jahre und mehr. Oder aber sie beginnt schleichend unter kaum wahrnehmbaren Mengen von Ausscheidungen. Unter besonderen Umständen kann sie aber auch ehemals gesund geglaubte Gläser befallen und rasend schnell um sich greifen. Die Ausblühungen zeigen sich als milchig trüber Ausschlag, das Glas bekommt unregelmäßige Haarrisse, die es wie ein Spinnwebgewebe umstricken, sich vermehren und vertiefen. Es brechen förmlich ganze Geschwüre auf, das Glas beginnt abzublättern, es entstehen durchgehende Sprünge, und eines Tages kann man erleben, daß es zusammengefallen ist, wozu vielleicht eine leichte Erschütterung den letzten Anstoß gab. Die Rißbildung kann aber auch ohne vorheriges Abblättern einsetzen. An neuzeitlichen Gläsern kann dieser Krankheitsverlauf sehr deutlich erkannt werden, und es neigen gerade die vollkommen klaren, farblos erschmolzenen Gläser sehr dazu, eben jene Gläser, in denen die vielen Spuren an sich unerwünschter, aber immerhin stabilisierender Mineralien fehlen.

Auch an modernen Stallfenstern wird sehr oft kurz nach ihrem Einsetzen bereits ein Anlaufen oder eine Trübung festgestellt, wofür die feuchtwarme Stallatmosphäre verantwortlich zu machen ist.

Die Gläser, die als Bodenfunde geborgen werden, zeigen natürlich dieses erste Stadium der Verwitterung, das Ausblühen alkalisch reagierender Salze, nicht mehr, sondern ein fortgeschrittenes, wenn nicht sogar schon das Endstadium. Bei ihnen sind die stark wasserlöslichen Substanzen aus den äußeren Glasschichten durch die Bodenwässer bereits fortgeschwemmt, und es bleiben die schillernden oder nicht schillernden stumpfen Oberflächen auf dem noch gesunden Glaskern, die sich oft bei leiser Berührung ablösen, oft auch noch fest auf dem Untergrund haften. Die schillernde Iris ist also der Anfang des Endes und kein Kunststück der alten Glasmacher. Sie sollte allen Konservatoren eine Warnung sein, ein Hinweis auf die Gefährdung des Objektes. Nie sollte man sie aus rein ästhetischen Gründen auf dem Glase belassen, wenn man dieses gut zu konservieren gedenkt (siehe unten S. 138).

In den Glastechnischen Berichten 29, 1956, 145—168, bringt Wilhelm Geilmann nach Untersuchungen von K. Beyermann und G. Tölg (Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Mainz) anhand von reichem Bildmaterial eine ausführliche Darstellung der physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Zersetzung der Gläser im Boden⁵. Die Erscheinungen, die beschrieben werden, sind jedoch so vielgestaltig, daß ich im folgenden versuchen will, einen kurzen Überblick über die wesentlichsten Krankheitsbilder der Gläser zu geben, wobei mir eigene Beobachtungen und Erfahrungen zustatten kommen.

Nach den Salzausblühungen als erster Verwitterungserscheinung könnte man etwa folgende, sich voneinander unterscheidende, oft auch überschneidende oder gar einander ablösende Gruppen einteilen:

1. Oberflächenrißverwitterung, 2. Tiefenrißverwitterung, 3. Lamellen- oder Häutchenverwitterung, 4. Ringverwitterung, 5. Fleckverwitterung, 6. Sternverwitterung.

1. Die Oberflächenrißverwitterung erkennt man an der durch feine Risse zersprungenen Oberfläche. Die „Krankheit“ beginnt an einzelnen Stellen des Glases und greift auf immer größere Flächen über. Schon beim Erhitzen auf 300° wird die Verwitterungsschicht trübe, reißt infolge der Wasserabgabe stärker, löst sich und springt vom unzersetzten Glasverband ab, dessen Oberfläche mattiert und rauh erscheint. Auffallend ist, daß sich die Oberflächenrißverwitterung bei gedeckelten Pokalen meist nur außen findet, während das Innere des Glases und die Unterseite des Bodens ohne diese Zersetzungsspuren sind. Daraus darf man die Folgerung ziehen, daß Kohlensäure und Feuchtigkeit der Luft die schädigenden Einflüsse ausüben.

Bei einer ganzen Anzahl Gläser der Renaissance und des Barock aus dem Besitz des Rheinischen Landesmuseums Trier ist diese Erscheinungsform der Glasverwitterung festzustellen. Diese Gläser wurden während

⁵ W. Geilmann, Beiträge zur Kenntnis alter Gläser IV, in: Glastechn. Berichte 29, 1956, 145—168.

der Kriegszeit in feuchten Kellern, in Papier und Kisten verpackt, gelagert. Das Papier hatte in dieser Atmosphäre Wasser angezogen, war gerade an den Stellen, an welchen es besonders eng auf den Gläsern auflag, angeklebt, und an den gleichen Stellen zeigte sich die Oberflächenrißverwitterung in Form kleiner Schuppen, deren Ränder sich bei einigen Stücken bereits so stark emporwölbten, daß man sie mit dem bloßen Finger als Störung in der sonst glatten Oberfläche des Glases fühlen kann (Taf. 31 oben). Bei der Erhitzung springen die Ränder noch stärker auf, so daß die Oberfläche vollkommen rauh erscheint. Man kann dann die Schuppenschicht leicht abnehmen, darunter zeigt sich oben erwähnte matte Oberfläche, die im Mikroskop als Fläche mit kleinen halbkugeligen Anfressungen erscheint.

Bei der Erwärmung von Gläsern kann man aber auch die Feststellung machen, daß scheinbar gesunde Glasoberflächen, auf 200 bis 300 Grad erhitzt, zerspringen und abblättern; ein Beweis dafür, daß sie bereits aus wasserhaltigem Glas bestehen.

2. Die Tiefenrißverwitterung erscheint zunächst an einzelnen Stellen in der Form unzusammenhängender Risse, die von außen bis innen durch die ganze Wandung des Glases gehen (Taf. 31 unten). Mit der Zeit werden die Risse zahlreicher (Taf. 32 oben), durchziehen schließlich das ganze Gefäß (Taf. 32 unten) und lassen es auseinanderfallen, wenn nicht rechtzeitig Einhalt geboten wird. Viele Bodenfunde werden bereits in diesem Zustand geborgen und sind selbst bei sorgfältigster Behandlung seitens der Ausgräber oder Restauratoren oft unrettbar verloren, weil ihre Trocknung an der Luft das meist in Hunderte von kleinsten Scherben zersprungene Gefäß zerfallen läßt. Oft werden die Gefäße auch nur noch durch eine mehrere Millimeter starke Schicht von Erd- und Kalkauflagerungen auf der Außenseite zusammengehalten, deren Entfernen gleichbedeutend mit der Zerstörung des Glases ist.

3. Die Tiefenrißverwitterung findet meist zugleich mit der Lammellen- oder Häutchenverwitterung statt, welche jedoch wiederum auch mit den Erscheinungen der Oberflächenrißverwitterung viel Ähnliches hat, vielleicht sogar die darauffolgende Verwitterungsstufe darstellt. Sie erstreckt sich meist über das ganze Glas, wobei dessen gleichmäßiger Abbau erfolgt. Die Ansicht, ein frisch ausgegrabenes Glas würde erst krank an der Luft, rührt von der Beobachtung her, daß noch bodenfeuchte Gläser vollkommen gesund erscheinen und erst einige Minuten oder unter Umständen Stunden nach der Hebung lebhaften Irisglanz entwickeln und abblättern. Sie beruht jedoch auf einem Irrtum; denn in Wirklichkeit war die Zersetzung der Glasoberfläche längst im Boden geschehen, doch erst durch das Austrocknen des Wassers und die damit verbundene Schwindung (vgl. Rißverwitterung) entwickeln die Zersetzungsschichten — je nach der Dicke — die schillernde Iris, die für das

Farbenspiel der Oberflächen verwitternder Gläser verantwortlich ist, und blättern ab. Das irisierende Spiel der Zersetzungsschicht tritt nicht auf, wenn die Schichten eine gewisse Dicke überschreiten. Solche Verwitterungsschichten liegen meist unter einem Häutchen mit Sprüngen und einer Lamelle mit ausgeschiedenem, wasserhaltigem MnO_2 und bestehen im gesamten aus zehn bis zwanzig einzelnen Schichten. Die außenliegenden Häutchen sind beiderseits eben und zeigen glatte, parallele Flächen. Die dem noch gesunden Glaskern näherliegenden zeigen auf ihren Unterseiten kleine Erhebungen, die — je näher die Schicht dem Glase kommt — desto ausgeprägter werden, bis schließlich die auf dem Glase aufliegende letzte Lamelle beinahe halbkugelige Erhebungen zeigt, denen Vertiefungen auf der Glasoberfläche entsprechen (Geilmann a. a. O. Abb. 39). So erscheint auch hier die Oberfläche des noch gesunden Glases matt. Auch bei dieser Verwitterungsform kann man die Beobachtung machen, daß die Außenseite bereits stark zersetzt ist, während die Innenseite (z. B. von Trichterhalsflaschen) noch die ursprüngliche, gesunde, stark glänzende Oberfläche aufweist.

4. Die Ringverwitterung beginnt an irgendwie für die Zersetzung günstigen Punkten, wie Verletzungen durch Kratzer, an kleinen Bläschen oder an Stellen, die eine besonders schlechte Durchschmelzung des Glases aufweisen (Geilmann a. a. O. Abb. 51). Im einfachsten Falle beobachtet man ein um einen meist dunklen Mittelpunkt entwickeltes System kreisrunder, konzentrischer Ringe (Geilmann a. a. O. Abb. 18). Diese Ringe sind keinesfalls immer in einer Ebene ausgebildet, sondern überschneiden sich oft. Meist entwickeln sie sich nicht direkt an der Oberfläche, sondern unter einem dünnen Häutchen. An einer Stelle ist das Häutchen durchbrochen, und von hier aus geht dann die Verwitterung unter Ausbildung scharf abgesetzter Schalen nach der Glasmitte zu vor sich. Die unterste Schale erscheint im Mikroskop bei etwa 200facher Vergrößerung in derselben Farbe wie das Oberflächenhäutchen (Geilmann a. a. O. Abb. 23). Bei Erhitzung des Glases zerreißt diese Grenzzone, wodurch der Beweis erbracht ist, daß sie bereits aus hydratisiertem (wasserhaltigem) Glase bestand. Das Zusammentreffen zweier näher beisammenliegender Kreise zeigt Geilmann a. a. O. Abb. 19. Von der Ringverwitterung befallene größere Flächen daselbst Abb. 20.

5. Bei der Fleckverwitterung bilden sich unter einem Häutchen mit Glasglanz, welches wie die unzerstörte Glasoberfläche aussieht, runde bis ovale, gelbbraune Flecken von kristallinischer Struktur (Geilmann a. a. O. Abb. 6). Die Verfärbung setzt sich mit fingerartigen Auswüchsen tief ins Glas hinein fort. Deutlich ist dieser Vorgang, von beiden Seiten beginnend, bei Geilmann a. a. O. Abb. 5 zu erkennen. Der schwarze Kern ist hierbei die noch gesunde Glasmasse. Ineinanderwachsende Verwitterungsflecken zeigt Geilmann a. a. O. Abb. 7.

6. Bei der Sternverwitterung bilden sich — von einem Punkte ausgehend — Strahlen, die sich nach der Spitze zu verzweigen und eine Art Stachelhalbkugel bilden, deren Mittelpunkt auf der Glasoberfläche liegt (Geilmann a. a. O. Abb. 8). Aus ihnen entstehen größere Sterne, die Durchmesser bis zu 10 mm aufweisen können. Ihre Strahlen beginnen sich kurz vor den Enden zu verbreitern und verwachsen in der Mitte zu einer geschlossenen Fläche. In den verbreiterten Teilen bilden sich parallele Streifen aus, die sich im geschlossenen mittleren Teil zu einem System scharf ausgebildeter konzentrischer Ringe schließen (Geilmann a. a. O. Abb. 9). Treffen sich beim Wachsen die Ausbreitungsgebiete zweier Einzelsterne, so vereinigen sie sich zu einem Doppelstern, wobei das konzentrische Ringsystem jedes Einzelsternes erhalten bleibt und die nicht zusammengewachsenen Strahlen für sich weiterwachsen. Durch Zusammenwachsen mehrerer Sterne können natürlich auch ganze Flächen von der Krankheit befallen werden (Geilmann a. a. O. Abb. 10). Sie haben meist gelbbraunliches Aussehen, aus ihren Randzonen stoßen die Strahlen der Randsterne weiter in das noch gesunde Glasinnere vor.

Die Verwitterungserscheinungen sind also sehr verschieden, meist kann man an ein und demselben Glase mehrere Typen unterscheiden, die sich überschneiden, ineinander übergehen, sich wohl auch ablösen und so vielleicht dieselbe „Krankheit“ in verschiedenen Stadien darstellen. Am meisten dürfte in der Praxis Häutchen-, Oberflächen- und Tiefenrißverwitterung in Betracht kommen. Doch so verschieden ihre Erscheinungsformen sein mögen, ihre Wirkung ist dieselbe: sie arbeiten am Zerfall, an der Mineralisierung des Glases; denn das Glas als Zwangsprodukt ist bestrebt, sich in seine Ausgangsstoffe zurückzubilden.

Interessant ist der Vergleich der Analysen des gesunden Glaskernes mit der seiner Verwitterungsschicht. Er zeigt, daß die verwitterte Glasmasse einen hohen Wassergehalt aufweist, der rund 20 Prozent ausmacht und durch den Zeitraum der Verwitterung kaum beeinflußt ist. Bei der Kieselsäure ist festzustellen, daß sie im Verwitterungsprodukt zunimmt, je älter die Probe ist, während Kalzium, Kalium, Natrium mit zunehmendem Alter aus ihr stärker fortgelöst werden. Dagegen werden Eisen-Mangan-oxyd und Phosphat in der Verwitterungsschicht angereichert, im besonderen Maße das Aluminiumoxyd, dessen Prozentgehalt gelegentlich bis zum zehnfachen mehr beträgt als im unzersetzen Glas. Die Erscheinung der Zunahme gewisser Substanzen in der Zerfallsschicht dürfte auf die Beschaffenheit der Lagerstätten und Bodenlösungen zurückzuführen sein.

Das Endprodukt der Glasverwitterung ist durchaus nicht die reine, wasserhaltige Kieselsäure, sondern es sind neben dieser auch noch wesentliche Mengen an Begleitstoffen wie Aluminium, Titan und Eisen, ebenso wie Kalzium, Mangan, Magnesium, Phosphat, Natrium und Kalium darin enthalten. Eigenartig ist, daß trotz der Abnahme des Gewichtes (bei völlig zersetzten Gläsern bis zu 75 Prozent) das Volumen des Verwitterungs-

produktes nahezu völlig dem des gesunden Glases entspricht, was daraus hervorgeht, daß selbst an Stellen starker Verwitterung weder ein Hervorwölben noch ein Einsinken der verwitterten Stellen zu beobachten ist. Diese treten nur da zurück, wo die Verwitterungsschicht fortgelöst wurde.

Behandlungsmöglichkeiten verwitternder Gläser

Auf Grund oben beschriebener Verwitterungserscheinungen, der damit beobachteten Veränderungen im gesunden Glas und seinen Zersetzungsschichten, sowie der äußeren Umstände, die auf das Glas einwirken, lassen sich im wesentlichen folgende inneren und äußeren Ursachen für den Ausbruch oder die Förderung des Zerfalls feststellen:

1. Mangelhafte Zusammensetzung der Gläser und damit verbundene mehr oder weniger große Neigung, sich in Wasser oder schon in der Luftfeuchtigkeit und der Kohlensäure der Luft zu lösen (Hydrolyse).
2. Beschaffenheit des Bodens, in der das Glas bis zu seiner Auffindung ruht.
3. Standort in feuchter oder feucht-warmer Atmosphäre.
4. Verletzungen der Glasoberfläche.

Auf die Ursache der Krankheit durch Kratzer im Glase (Punkt 4) wurde bei der Besprechung der Ringverwitterung hingewiesen. Diese Erscheinung beruht darauf, daß die natürliche Außenhaut gut gekühlter Gläser durch Verflüchtigung der Alkalien etwas kieselsäurereicher ist als das Innere der Glaswandung. Da „kieselsäurereicher“ fast gleichbedeutend ist mit „widerstandsfähiger“, erscheint es verständlich, daß an solchen aufgekrazten oder aufgeschliffenen Stellen die Zersetzung leichter vonstatten gehen kann als an der unverletzten Oberfläche. Man kann diese Beobachtung bei gravierten oder geschliffenen Gläsern sehr häufig machen. Dies ist Grund genug, nicht mit scharfen Werkzeugen an die Funde heranzugehen.

Besondere Sorgfalt ist mittelalterlichen und neuzeitlichen Gläsern zuzuwenden, die unter Oberflächenrißverwitterung leiden. Sie werden nur mit lauwarmem, destilliertem Wasser gewaschen, das dem Glase wiederum durch Alkohol und Äther entzogen wird, und erfahren dann ihre Weiterbehandlung (Kunststofftränkung).

Reagierte bei Prüfung des Auslauge- bzw. Waschwassers das Lackmuspapier alkalisch, greift man zweckmäßigerweise zu dem von Plenderleith⁶ für die Behandlung von Gläsern mit Salzausblühungen empfohlenen Verfahren. Danach werden die Gegenstände in fließendem Wasser abgespült und danach einige Tage in einer 2prozentigen Schwefelsäure aufbewahrt, um während dieser Zeit evtl. noch vorhandene freie Alkalien zu beseitigen. Nach dem Bade wird das Fundstück gut gewaschen und sein Wassergehalt durch Alkohol und Äther ausgetrieben. Hedvall-Jagitsch-Olson empfehlen,

⁶ H. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art* (London 1956).

nach dem Entfetten mittels Tetrachlorkohlenstoff aus der zerstörten Oberflächenschicht die Reaktionsprodukte der Umsetzung des Glases mit dem Wasser und der Kohlensäure der Luft durch Auflösung in 5prozentiger Salpetersäure zu entfernen. Während der Auslaugungszeit von 2 Stunden soll das Bad in dauernder Bewegung gehalten werden. Nachfolgendes Reinigen in Leitungs- und destilliertem Wasser ist unerlässlich. Lufttrocknen soll der Gegenstand dann seine weitere Behandlung erfahren. Geilmann⁷ reinigt Gläser, die Auflagerungen von Eisenhydroxyd, Mangan-dioxyd, Calciumcarbonat und anderen Verbindungen haben, ebenfalls durch Einlegen in 1-2n-Salpetersäure, der pro 10 ml etwa 1-2 ml 5 prozentige Wasserstoffperoxydlösung zugesetzt wird. Richard Jacobi⁸ empfiehlt zur Entfernung organischer Auflagerungen auf mittelalterlichen Kirchenfenstern und Glasmalereien Kieselfluorwasserstoffsäure. Auch eine elektrolytische Entsalzung der Gläser in destilliertem Wasser dürfte Erfolg haben, wobei das Objekt ohne direkten Kontakt in das Bad gehängt werden müßte.

Je nachdem, ob man sich dazu entschied, die für das Aussehen des Glases meist abträgliche und zur Konservierung eher hinderliche als nützliche Zersetzungsschicht auf dem Glase zu belassen oder sie wegzunehmen, wird man auch zur Flußsäure greifen. Hierzu schreibt Rathgen⁹: „Ich möchte noch bemerken, daß die Flußsäure bei solch vorsichtiger Anwendung (= Verdünnung auf 10 Prozent) fast nur die zersetzten Teile des Glases . . . auflöst. Dadurch wird das Glas etwas rau, während es beim Abschleifen glatt bleibt, weil dabei auch unzersetzte Teile fortgenommen werden.“ Rathgen empfiehlt die Flußsäure sogar zur Reinigung unansehnlich gewordener, vornehmlich islamischer Gläser mit Lüstererscheinungen, natürlich unter Beachtung der äußersten Vorsicht, weil hierbei leicht Veränderungen des Aussehens durch Abätzung des Lüsters eintreten können. Die Unterscheidung dieses Lüsters von den Zerfallsschichten ist nicht einfach, weshalb seine beabsichtigte Erzeugung oft bezweifelt wird. In solchen Fällen dürfte jedoch eine spektrographische Untersuchung Klarheit bringen. Bei den irisierenden römischen und fränkischen Gläsern ist sie jedoch mit Sicherheit als Zerfallsschicht zu bezeichnen. Die Erhaltung dieser Irisschicht aber erweckt im Museumsbesucher eine falsche Vorstellung, zumindest in den Fällen, in denen solche irisierenden neben anderen buntgemusterten oder farbigen Gläsern ausgestellt werden, ohne daß auf die Bildung der Iris als Zerfallsschicht hingewiesen wird^{10 u. 11}.

⁷ W. Geilmann, Beiträge zur Kenntnis alter Gläser IV a. a. O.

⁸ R. Jacobi, Ein neues Konservierungsverfahren zur Erhaltung alter Glasmalereien, in: Deutsche Kunst und Denkmalpflege 1952, 50.

⁹ F. Rathgen, Die Konservierung von Altertumsfunden (Leipzig 1926) Teil I, 109 f.

¹⁰ Rathgen a. a. O. 106.

¹¹ Verfasser verwendet die im Handel erhältliche Flußsäure-Kombination „Klar-durol“ (Herst.: F. Erlemann, Eriskirch a. B.) im Verhältnis 1:3 mit Wasser verdünnt.

Die Ursache der Glasverwitterung, die unter Punkt 3 erwähnt wurde, ist verhältnismäßig leicht zu beheben, während wir auf die des Punktes 2 ebensowenig Einfluß haben wie auf die des Punktes 1, denn die Zusammensetzung der antiken Gläser können wir nicht mehr ändern.

Die Glasverwitterung als solche muß also leider als nicht heilbar bezeichnet werden. Was wir tun können, ist lediglich, die von außen auf das Glas einwirkenden schädlichen Einflüsse von Feuchtigkeit und Kohlensäure der Luft von ihnen fernzuhalten. Dabei wäre anzustreben, das Glas in seiner Neigung, sich zu zersetzen, weitgehend nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch zu stabilisieren, es in eine bessere hydrolytische Klasse zu bringen und ihm endlich auch eine größere mechanische Festigkeit zu verleihen.

Richard Jacobi¹² hat für die Konservierung alter Kirchenfenster eine ausgezeichnete Methode entwickelt, die kaum übertroffen werden kann, und er erreicht damit eine vorbildliche Konservierung mit zusätzlicher Verstärkung der schwachen Gläser, ohne die Lichtverhältnisse der antiken Scheiben zu verändern und ohne Hilfsbleilinen verwenden zu müssen. Er bettet mittels einer Lösung eines Harzes der Acrylsäure die antiken Glasscheiben zwischen zwei dünne — genau aufpassende — Klargläser. Es ist dies im wesentlichen die Übertragung der Sicherheitsglastechnik auf konservatorisches Gebiet. Jacobi erreicht damit u. a. 1) vollkommenen Luft- und Feuchtigkeitsabschluß der antiken Scherben und 2) deren beträchtliche Verstärkung.

Wir können bei unseren Hohlgläsern leider nicht so vorgehen und müssen uns mit einfachen Überzügen begnügen; denn die antiken Hohlgläser mit Silikatglas zu überfangen ist unmöglich.

Hier gibt es nun 3 Wege der Konservierung: 1) Aufbewahrung in besonderen, flüssigen, festen oder gasförmigen Medien. 2) Einzelkonservierung mit Temperaturen über 100 Grad C. 3) Einzelkonservierung mit Temperaturen unter 100 Grad C.

1. Die Aufbewahrung in flüssigen, festen oder gasförmigen Medien

Schon Rathgen rät, besonders kostbare, gefährdete Stücke in 75prozentigem Alkohol aufzubewahren, doch wird diese Methode der Gläserkonservierung kaum noch befriedigen. Pazaurek empfiehlt, um die Atmosphären von den Gläsern fernzuhalten, ihre Aufbewahrung in staubdichten Vitrinen, in welche Schälchen mit Chlorcalcium oder frisch geglühter Pottasche gestellt werden zur Absorbierung noch vorhandener Feuchtigkeit. Ganz ähnlich wiesen auf einer Konferenz englischer Museumskuratoren im September 1956 in London M. Bimson und auf dem „Congrès International d'Etude du Verre“ in Lüttich 1958 A. E. A. Werner vom British Museum auf Spezialschaukästen hin, deren Feuchtigkeits-

¹² R. Jacobi a. a. O.

gehalten durch Kieselgel geregelt werden soll. Beide ziehen diese Behandlung einer Oberflächentränkung vor. Mir scheint dagegen diese Aufbewahrung in Trockenkästen erst richtig wirkungsvoll in Verbindung mit einer vorher erfolgten Oberflächenbehandlung der einzelnen Objekte selbst. Besonders zu bedenken sind in diesem Zusammenhange jene Fälle, in denen eine Auslagerung der Objekte in Behelfsunterkünften usw. unerlässlich ist. Die Schäden, die bei solchen Auslagerungen auftreten können, dürften jedem Museumsmann hinreichend bekannt sein.

Eine vollkommene Einbettung der Gläser in Kunstharz, wie dies mit Metallfunden, anatomischen und biologischen Objekten häufig geschieht, dürfte — wie die Aufbewahrung in Alkohol — für das empfindsame Auge sehr unbefriedigend sein, während eine Konservierung unter Umständen vortrefflich sein könnte, vorausgesetzt, daß im Kunstharzblock während der Aushärtung nicht Spannungen auftreten, die den eingebetteten, vollkommen starren Gegenstand auseinandersprennen.

2. Einzelkonservierung mit Temperaturen über 100°

Bei dieser Gruppe von Konservierungsversuchen war zunächst nahelegend, „krankes“ Glas durch Wiedererhitzen auf Dunkelrotglut zu regenerieren. Hierbei wäre theoretisch der Punkt zu erreichen gewesen, bei welchem das Glas in Glut wohl noch steht und seine Form behält, aber schon so weich ist, daß losgelöste, ausgeschiedene oder in Ausscheidung begriffene Teile eingeschmolzen werden können. Das Verfahren ist jedoch nicht durchführbar, ohne die Form des Glases zu gefährden, weil krankes, zersetztes Glas anders reagiert als gesundes und in seiner Mineralisierung — die sich als Zerreißen der Wandung äußert — durch die Glut nur beschleunigt wird. Eine Regenerierung des Glases auf diese Art wäre nur möglich unter vollkommenem Verlust der Form.

Es war also eine Stabilisierung anzustreben, welche bei bedeutend niedrigeren Temperaturen stattfinden konnte, und selbst hierbei durfte man nur äußerst vorsichtig zu Werke gehen.

Einen Versuch hierzu bringt Pazaurek¹³. Er versuchte u. a. das schadhafte Glas mit einem ihm verwandten Stoff zu festigen und gesunden zu lassen: mittels niedrig schmelzenden Glasflusses. Er wurde in wässriger Dispersion auf die Oberfläche des Glases aufgetragen und eingebrannt. Dabei zeigte sich — was vorauszusehen war —, daß die Ausdehnungskoeffizienten des Originalglases sowohl als auch des Überfangglases zu verschieden waren, als daß eine Verbindung hätte zustande kommen können. Außerdem kam das Original viel stärker zerrissen aus dem Brande als es je vorher war — dieselbe Erscheinung wie beim vorhergehenden Versuch.

Erst seit jüngster Zeit bietet sich hier eine neue Möglichkeit durch die Entwicklung der Silicon-Kunststoffe, deren Grundbaustein derselbe ist wie

¹³ Pazaurek a. a. O. 12.

der der Silikate, das SiO_4 — Tetraeder¹⁴. Seine Sauerstoffvalenzen können mit den verschiedenen organischen Restgruppen, meist CH_3 , beladen werden. Die Tetraeder bilden längere oder kürzere Ketten, die sich auch untereinander vernetzen können. Die längeren Ketten hierunter haben Kautschukcharakter, die kürzeren haben Ölcharakter, die untereinander vernetzten bilden Harze.

Auf die ausgezeichnete Verwendbarkeit des Siliconkautschuks wurde im Zusammenhang mit der Glasergänzung und der Herstellung von Glasabgüssen bereits hingewiesen¹⁵. Die Siliconharze finden wegen ihrer Temperaturbeständigkeit und guten dielektrischen Eigenschaften in der Elektroindustrie als Isoliermittel Verwendung und werden im folgenden Abschnitt noch einmal erwähnt. Die Siliconöle, -fette oder -emulsionen finden Anwendung in den verschiedensten Gebieten wie zur Herstellung kosmetischer Erzeugnisse, als Gleitmittel bei der Kunststoffverarbeitung, als Hydrauliköle, zur Herstellung von Bodenpflegemitteln usw. In der Glasindustrie werden die Siliconöle und -emulsionen als Oberflächenveredler eingesetzt. Infolge ihrer geringen Oberflächenspannung überziehen sie Glas oder Keramik mit einem hauchdünnen unsichtbaren Film, der sich auch bis in Ecken und Winkel ausdehnt, die durch Bespritzen oder Bestreichen nicht zu erreichen sind. Der Überzug haftet ausgezeichnet auf dem Trägermaterial, was darauf beruht, daß sich seine SiO -Schicht an die des Glases anlegt, wodurch die CH_3 -Gruppen nach außen gekehrt werden und die starke Hydrophobie bewirkt: Wassertropfen verlaufen auf einer siliconierten Oberfläche nicht mehr, sondern stehen als Tropfen auf ihr mit einem Randwinkel von mindestens 90° . An den Innenwänden siliconierter Flaschen haften Emulsionen und sirupartige Flüssigkeiten nicht mehr und können fast restlos aus diesen zurückgewonnen werden. Stallfenster laufen nicht mehr an, siliconiertes Glas wird nicht mehr blind, frisch produzierte siliconierte Glasstapel kleben nicht mehr zusammen. Nach Berichten aus den USA werden auch die mechanischen Eigenschaften siliconierter Gläser bedeutend verbessert (erhöhte Kratzfestigkeit). Durch diesen Siliconüberzug können — und das ist für uns sehr wichtig — die Natrium- und Kaliumionen nicht mehr aus dem Glase herausgelöst werden. Siliconbehandeltes Glas verhält sich so, als ob es einer besseren hydrolytischen Klasse angehörte. Dies macht sich z. B. wieder bei Blutserumbehältern aus Glas bemerkbar, wo durch die Siliconbehandlung die Zersetzung des Blutplasmas fast völlig aufgehoben wird. Da die Silicone ferner die Brücke bilden zwischen Silikaten und organischen Stoffen, werden sie überall da eingesetzt, wo organische Stoffe mit Silikaten fest verbunden werden sollen. So wird z. B. durch Siliconisieren der Glasfasern

¹⁴ W. Noll, Silicone in der Silikatindustrie, Referat gehalten auf dem „Steine- und-Erden-Tag“ in Aachen (27. bis 29. 4. 1956); Bericht hierüber in: Keramische Zeitschrift (Lübeck) Nr. 7, 1956, 33.

¹⁵ R. Wihr, Ergänzungen und Abgüsse antiker Hohlgläser, in: Deutsche Kunst- und Denkmalpflege 1957, 137—145; vgl. auch ders., TrZs. 23, 1954/55, 231—238.

der Verband zwischen Kunststoff und Glas erheblich verbessert. Auch um die Haftfähigkeit des Teeres am Split zu erhöhen, kann man diesen siliconisieren.

Alle diese, aus der Industriewelt stammenden Beobachtungen ließen die Hoffnung aufkommen, die Silicone auch bei der Konservierung gefährdeter antiker Gläser einsetzen zu können. Hierzu kommen einmal verschiedene Siliconharzlösungen in Betracht, zum anderen Siliconöle und -emulsionen. Diese letzteren¹⁶ versprechen auch tatsächlich einen Erfolg, was Hydrophobie und chemische Stabilisierung der Gläser anbelangt. Doch muß leider auf die hohe Einbrenntemperatur von 260 Grad C hingewiesen werden, die unter Umständen von manchen Gläsern die bereits zersetzte, hydratisierte Außenhaut in Schuppenform ablöst und eine weniger schöne, von Narben angefressene Oberfläche freigibt. Diese Gefahr besteht besonders bei hochglänzenden und hochtransparenten, geschliffenen und ungeschliffenen neuzeitlichen Gläsern. Wenn diese gar an einer sichtbaren Oberflächenrißverwitterung leiden, ist es sogar vollkommen ausgeschlossen, diese Behandlung durchzuführen, und man wird sich zu einer Kunstharztränkung entschließen. In jedem Falle sollte man also Vorproben machen, ehe man sich zur endgültigen Behandlung entschließt.

Die Durchführung der Siliconisierung selbst geht so vor sich, daß nach der Reinigung durch Tauchen, Pinseln oder Vakuumtränkung die Emulsions- oder Ölschicht aufgebracht wird. Bei der jetzt folgenden Wärmebehandlung läßt man die Temperatur langsam (stündlich um ca. 50 Grad) auf 260 Grad C ansteigen, hält sie etwa 2 Stunden, läßt langsam abkühlen und hat ein unsichtbar präpariertes Glas, welches im Bedarfsfalle noch mit einem hochhydrophoben Siliconlackfilm überzogen werden kann, um die vielleicht vorhandene, rauhe Oberfläche für das Auge befriedigender zu gestalten. Bei der Erwärmung auf 260 Grad C besteht keine Gefahr des Zerspringens, wenn man das Objekt nicht unmittelbar mit Boden oder Wandung des Wärmeofens in Berührung kommen läßt, sondern es auf eine nur an den Ecken aufliegende Unterlage stellt.

Die große Gefahr, die bei jeder Siliconisierung anfälliger Gläser besteht und auf die in diesem Zusammenhang noch einmal hingewiesen werden soll, ist eben die des Abblätterns hydratisierter, z. T. noch wie gesunde Oberflächen aussehender Zersetzungsschichten, wodurch das Glas — namentlich neuzeitliches — an Schönheit bedeutend verlieren kann. Es wäre, um die Siliconisierung gefahrlos durchführen zu können, eine Prüfungsmethode auszuarbeiten, anhand deren Ergebnisse man feststellen kann, ob das zu behandelnde Glas die Erhitzung auf 260 Grad unbeschadet ertragen kann oder nicht.

Erste Prüfungsversuche, die von mir u. a. mit ultra-violettem Licht durchgeführt wurden, zeigten insofern bereits einen Erfolg, als eine Reihe

¹⁶ Siliconöl-Emulsion Bayer-H, Farbwerke Bayer, Leverkusen. Siliconöl: Herst. Wacker-Chemie, München 22, Prinzregentenstraße 22.

von Scherben, die — mit dem bloßen Auge betrachtet — als gesund erschienen, unter der Quarzlampe stark aufleuchteten und auch bei der darauffolgenden Erhitzung tatsächlich abblättern, während Scherben, die sich unter der Lampe ohne Befund zeigten, die folgende Erhitzung auch ohne Schaden zu nehmen ertrugen. Ob sich aus diesem Ergebnis eine sichere Prüfungsmethode entwickeln läßt, wird erst die Zukunft — nach längeren Reihenuntersuchungen — zeigen. Vorerst kann vor der Heiß-Siliconisierung mit Temperaturen über 100 Grad nur gewarnt werden.

Sicherlich kommt die Heiß-Siliconisierung jedoch zur Behandlung von Gläsern mit hydratisierten Oberflächen — auch bei Erlangung einer sicheren Prüfungsmethode — wohl nie in Betracht, wenn man nicht gewillt ist, die „erkrankten“ Stellen der Oberfläche vor der Behandlung bereits wegzunehmen. So wird die Methode der Heiß-Siliconisierung wohl hauptsächlich dort Anwendung finden, wo noch „gesunde“ Gläser vorbeugend mit einem unsichtbaren Schutzfilm versehen werden sollen, wobei bedeutungsvoll ist, daß man sie damit zugleich in eine bessere hydrolytische Klasse bringt.

Bei bereits stark verwitterten Gläsern, deren Aussehen außerdem verbessert werden soll, wird dem Fachmann zunächst keine Wahl bleiben, als zu einer der im folgenden zu besprechenden Kunstharztränkungen zu greifen.

3. Einzelkonservierung mit Temperaturen unter 100°

Pazaureks Versuche, Gläser in Bädern von Wasserglas zu behandeln, blieben ebenso erfolglos wie eigene Fluatierungsversuche. Bei keinem der beiden Versuche entstand eine chemische Verbindung zwischen dem antiken Glas und der Wasserglas- bzw. Fluorsalzlösung. So blieb zunächst nichts übrig, als zu dem von Pazaurek und Rathgen empfohlenen Zaponlack zurückzukehren, der jedoch, wie sich im Laufe der Jahre zeigt, auch nicht sehr widerstandsfähig ist und Alterungserscheinungen aufweist. Rathgen empfiehlt weiter Überzüge mit Zellon oder Photoxylin, Mohnöl und Vaseline, Kanadabalsam, mit Terpentin zu verdünnenden „Kristalllack“ und schließlich Paraffin. Doch zeigen fast alle diese Materialien Alterungserscheinungen ähnlich denen des Zaponlackes, und die starke Neigung der anderen, Staub zu binden, ist eine Eigenschaft, die Grund genug bietet, auf ihre Verwendung möglichst zu verzichten. Vor der Tränkung mit Paraffin kann nur gewarnt werden, namentlich bei Gläsern mit Tiefenrißverwitterung. Denn wohl dringt das Paraffin in die feinen Haarrisse ein und schließt das Glas auch einigermaßen von der Luft ab, doch gibt es keinerlei Festigkeit und schafft keinerlei Verbindung zwischen den einzelnen zerrissenen Glaspartikelchen, ja, es läßt diese, namentlich wenn es etwas gealtert ist, schon bei leiser Berührung meist auseinanderfallen.

Die moderne Kunststoffindustrie stellt dem Gläserkonservator nun eine ganze Reihe von Kunststoffen zur Verfügung, von denen es gilt, die für

seine Zwecke geeignetsten ausfindig zu machen. Nach Hedvall¹⁷ ist von einer Kunststofflösung in diesem Falle folgendes zu verlangen:

1. Unveränderliche Farblosigkeit, Licht- und Dunkelechteit,
2. chemische und physikalische Beständigkeit,
3. gute Haftung des Films auf Glas,
4. möglichst geringe Wasserdurchlässigkeit,
5. niedrige Trocknungstemperatur,
6. Wiederlöslichkeit des Films.

Die zur Anwendung gelangende Kunststofflösung muß ferner bei möglichst geringer Viskosität so konzentriert wie möglich sein, um einerseits durch Leichtflüssigkeit alle Poren des Glases zu füllen und andererseits die Oberfläche solch poriger Gläser glatt und hochtransparent erscheinen zu lassen. Bei zu großer Verdünnung des Lackes besteht nämlich wegen der sehr starken Volumensverringering während des Trocknens die Gefahr, daß die Lackschubstanz zur Füllung der Poren nicht ausreicht und der Film beim Trocknen undurchsichtig wird. Beim Trocknen solch stark verdünnter Lacke zieht sich die feste Substanz aus den Poren des Glases zurück, es entstehen an den Enden der Kapillaren Hohlräume, die die lacküberzogene Glasoberfläche undurchsichtig erscheinen lassen. Auch kann sich unter bestimmten Umständen ein Teil des Lösungsmittels in den Tiefen der Poren als Gasbläschen niederlassen und eine Trübung des Lackfilmes verursachen. Diesem Übel ist jedoch durch die Verwendung möglichst hochsiedender Verdünnungsmittel und durch gelinde Erwärmung des in der Kunststofflösung stehenden Glases auf etwa 60 Grad C Abhilfe zu schaffen, weil dabei das gasförmige Verdünnungsmittel vom Lack resorbiert wird.

Eine ganze Reihe von Kunststoffen wurde von Hedvall und seinen Mitarbeitern bis zum Jahre 1951 auf ihre Eignung zur Glaskonservierung hin geprüft. Das Ergebnis sei im folgenden kurz mitgeteilt:

- 1) Polyäthylen; Filme auf Glas milchig-trüb, geringe Wasserdurchlässigkeit, Haftfestigkeit auf Glas gering.
- 2) Polyvinylbenzol; klare, durchsichtige Filme, geringe Wasserdurchlässigkeit, Haftfestigkeit auf Glas gering.
- 3) Polyvinylchlorid; durchsichtige Filme, sehr geringe Wasserdurchlässigkeit, Filme leicht verletzbar.
- 4) Polyvinylazetat; farblose Filme, größere Wasserdurchlässigkeit.
- 5) Melaminharze; Wiederauflösung unmöglich.
- 6) Alkydharze; Filme von guter Haftfestigkeit, die jedoch im Dunkeln undurchsichtig - gelbstichig werden können.

¹⁷ I. A. Hedvall - R. Jagitsch - G. Olson, Über das Problem der Zerstörung antiker Gläser, in: Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar Göteborg Nr. 118, 1951.

- 7) Butadienderivate; chemische Beständigkeit zu gering.
- 8) Cellulosederivate; durchgehend starke Wasserdurchlässigkeit, im Laufe der Jahre Zersetzung. Filme werden unansehnlich, brüchig und gelb.
- 9) Epoxy-Poly-Ester- (Epoxyd-) Harze (Aethoxylinharze); klare, durchsichtige Filme, starke bis geringe Wasserdurchlässigkeit, Haftfähigkeit auf Glas sehr gut, leichter bis intensiver Gelbstich, erhärteter Lack unlöslich, nur erweichbar.
- 10) Siliconharze; klare, durchsichtige Filme, Wasserdurchlässigkeit sehr gering, Haftung auf Glas sehr gut. — Kalt verwendbar und nicht gilbend sind: Siliconharzlösung K, Siliconharzgrundierungen G 740 und G 750¹⁸, die beiden letztgenannten hauptsächlich für Behandlungen, bei denen bei möglichst geringer Stärke des Filmes ohne Veränderung des Aussehens des Glases eine möglichst wirkungsvolle Konservierung erreicht werden soll.
- 11) Polymetacrylat; klare, durchsichtige Filme, geringe Wasserdurchlässigkeit, Haftfähigkeit auf Glas sehr gut.

Polymetacrylat wird als Harz bereits seit rund 30 Jahren verwendet, ohne daß Vergilbungserscheinungen wahrgenommen worden wären. Man darf daraus wohl mit Recht schließen, daß auch der aus diesem Harz hergestellte Lackfilm bei Verwendung reiner Lösungsmittel dieselben lichtbeständigen Eigenschaften aufweist wie das Grundharz selbst. Hedvall verwendet eine Lösung von 10 % Polymetacrylat in 40 % Methylenchlorid und 50 % Buthylacetat und eine Lösung von 50 % Polymetacrylat in Lackbenzin. Der Verfasser verwendet eine — in Zusammenarbeit mit der Röhm & Haas GmbH, Darmstadt, erarbeitete — Lösungsmittelkombination von 63 Gewichtsteilen Methylglykolacetat¹⁹, 33 Gewichtsteilen Methyläthylketon²⁰ und 4 Gewichtsteilen Glykolsäurebutylester²¹. In 100 ccm dieses Gemisches werden 20 ccm Harz aufgelöst²². Die fertige Lösung verläuft ausgezeichnet, sitzt gut auf dem Untergrund und wird in zwei Stunden griffest, erreicht ihre größte Härte allerdings erst nach etwa sechs Tagen.

- 12) Polytetrafluoräthylen scheint viele der oben S. 144 geforderten Eigenschaften aufzuweisen, konnte jedoch bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht erprobt werden.

Zu welcher der genannten Kunstharzlösungen man sich jedoch auch entschließen mag, eine Tränkung im Unterdruck ist in jedem Falle die sicherste Methode, die gefährdeten Gläser bis in die Tiefen der Wandungen und in die kleinsten Poren hinein dauerhaft zu konservieren. Man führt diese Arbeit am besten im Hochvakuum aus, doch erzielt man auch mit

¹⁸ Hersteller: Wacker-Chemie, München 22, Prinzregentenstraße 22.

¹⁹ Herst.: BASF, Ludwigshafen (Rh.).

²⁰ Herst.: Chem. Werke Hüls, Marl.

²¹ Herst.: Wacker-Chemie, München.

²² Plexigum P 24, Herst.: Röhm & Haas, Darmstadt.

einfacheren Geräten recht befriedigende Ergebnisse. Zumindest benötigt man jedoch einen Exsiccator mit Scheidetrichter, Manometer, Pumpe und nach Möglichkeit einen Behälter, worin der Exsiccator auf 60° C erhitzt werden kann, um den eventuell in Kapillaren eingeschlossenen Gasbläschen die Möglichkeit zu geben, vom Lacke resorbiert zu werden.

Der Arbeitsvorgang ist etwa der folgende: Nach der Reinigung und Trocknung des zu präparierenden Glases wird es in den Exsiccator gebracht und mit diesem auf etwa 60° C erwärmt. Nach dem Evakuieren der Luft — soweit dies die elektrische Öl- oder auch die Wasserstrahlpumpe ermöglicht — läßt man die Tränkungsflüssigkeit aus dem Scheidetrichter in den Exsiccator laufen, bis das Glasgefäß vollkommen darin untertaucht. Dann kann die Außenluft langsam nachdrücken, bis der Luftdruckausgleich stattgefunden hat, und man entnimmt das Gefäß dem Lackbad entweder durch langsames Herausheben, wozu man es vorher zweckmäßigerweise auf ein Drahtgitter stellte, oder durch langsames Abhebern der Tränkungsflüssigkeit. Staubfreies Trocknen unter einer Glashaube mit Belüftungsschlitzen ist stets vorteilhaft. Bei Herstellung des Luftdruckausgleiches ist darauf zu achten, daß dieser langsam erfolgt, da sonst das Glas zerspringen könnte. Hedvall erreicht durch eine Ölpumpe ein Vorvakuum von 0,1 mmHg und evakuiert dann mittels einer Quecksilberpumpe bis zu 10^{-6} mmHg. Er wartet dann etwa eine halbe Stunde und beobachtet, ob während dieser Zeit bei absolut dichter Anlage ein Luftdruckanstieg im Inneren des Vakuums erfolgt. Ist dies der Fall, deutet der Vorgang auf die stattfindende Entgasung des Objektes hin, und es muß gegebenenfalls nochmals nachevakuiert werden. Wird — wie bereits oben S. 139 erwähnt — das so behandelte Glas in einen Schaukasten gestellt, dessen Feuchtigkeitsgehalt geregelt werden kann (Werner gibt als höchste zulässige Grenze 42 % Feuchtigkeitsgehalt der Luft an), so wird das größtmögliche Maß an Konservierungssicherheit zu erreichen sein.

Ob sich im Laufe der Zeit Möglichkeit und Notwendigkeit ergeben, den verschiedenen Erscheinungsformen und Stadien der Glasverwitterung angepaßt auch verschiedene Behandlungs- und Konservierungsmethoden anzuwenden, bedarf noch eingehender gründlicher Beobachtungen, Proben und Untersuchungen. Vorerst haben jedoch die sich mit der Gläserkonservierung befassenden Fachleute eine Reihe von Präparierungsmitteln in der Hand, womit alle an sie gestellten Anforderungen schon recht befriedigend gelöst werden können.