

# CV NEWS LETTER 31/32

comité technique du corpus vitrearum

DECEMBER 1980

THIS ISSUE CONTAINS ARTICLES ON:  
DIESE NUMMER ENTHÄLT FOLGENDE BEITRÄGE:  
CE NUMERO CONTIENT DES ARTICLES SUR:

1. generalities
2. zur erhaltung der mittelalterlichen glas-malerei im erfurter dom und zu den problemen ihrer sicherung
3. untersuchungen zur schutzwirkung organischer beschichtungen auf simulierten mittelalterlichen gläsern
4. sicherung der schwarzlotmalerei-material und methode
5. study on the corrosion & colour of potassium glass-church of s.s. giovanni & paolo, venice
6. zusammensetzung von verwitterungsschichten auf buntglasscheiben der kathedrale canterbury
7. testfeld E in maria am gestade in wien-hydrophobierung korrodierter glasoberflächen
8. recent work in england
9. book reviews
10. abstracts
11. personalia
12. instructions for authors

## 1. generalities

### 1.1a Future of CV Newsletter

#### Editors

- 1981 Dr. Rüdiger Becksmann, Arbeitsstelle CVMA, Urbanstrasse 84, Stuttgart 1, Federal Republic of Germany.
- 1982 Mr. J.M. Bettembourg, Research Laboratory of Historic Monuments, Château de Champs-sur-Marne, 77240 Champs-sur-Marne, France.

Printing/distribution ICCROM, Rome

#### General Correspondence, Finance

Dr. Bruno Mühlethaler, Swiss National Museum, P.O.B. 3263, CH-8031 Zürich, Switzerland.

Subscriptions: in Swiss Francs to Kontokorrent Nr. 589.029.01 Q Schweizerische Bankgesellschaft 9 Badenerstrasse, CH-5200 Brugg, Switzerland.

Instructions for authors see page 34

### 1.1b Futur du CV Newsletter

#### Rédacteurs

- 1981 Dr. Rüdiger Becksmann, Arbeitsstelle CVMA, Urbanstrasse 84, Stuttgart 1, République fédérale d'Allemagne.
- 1982 Ing. J.M. Bettembourg, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, Château de Champs-sur-Marne, 77420 Champs-sur-Marne, France.

Impression/distribution ICCROM, Rome

#### Correspondance générale, Finance

Dr. Bruno Mühlethaler, Musée National Suisse, P.O.B. 3263, CH-8031 Zürich, Suisse.

Abonnements: en francs suisses au Kontokorrent Nr. 589.029.01 Q Schweizerische Bankgesellschaft 9 Badenerstrasse, CH-5200 Brugg, Suisse.

Instructions pour les auteurs voir page 34

## 2. zur erhaltung der mittelalterlichen glasmalerei im erfurter dom und zu den problemen ihrer sicherung<sup>(1)</sup>

E.Drachenberg, W.Müller

### English Summary

To introduce the reader into special problems of the following two papers a report is given about the history of the windows of Erfurt Cathedral. It comprehends some data of the building and descriptions of preservation state as well of the glass and paint as of the lead. Finally there are made remarks about the reasons for chosen ensuring methods and measures to investigate possibilities of protection by long time tests.

Der hohe Chor des Erfurter Doms wurde laut Inschrift 1349 begonnen und nach einer Eintragung im Nekrologium des Marienstiftes zwischen 1370 und 1372 geweiht. Seine Umfassungsmauern sind weitgehend durch 15 langgestreckte Fensterbahnen zu 4 Lanzetten aufgelöst. Die Höhe der Fenster beträgt im allgemeinen 18 m, nur 3 davon - und zwar auf der Südseite - sind um rund 3 m verkürzt. Der Glasmalerei-Zyklus entstand von etwa 1370 bis gegen 1420 in relativ kurzer Zeit. Trotzdem bildet er keine geschlossene Einheit, sondern setzt sich aus 3 Gruppen zusammen. Am Anfang steht mit 8 Fenstern die kleinfigurige Gruppe. Sie wurde gegen 1370 bis etwa 1380 herge-

(1)

Die folgenden 3 Vorträge wurden innerhalb der Arbeitsgruppe Glasmalerei zur Restauratorenentagung in Berlin vom 14. - 17.4.1980 gehalten.

Sie befassen sich mit den Sicherungsmaßnahmen an den mittelalterlichen Feldern des Erfurter Doms. Die Ausführungen stellen die Probleme aus historischer und naturwissenschaftlicher Sicht sowie von der Praxis her dar.

stellt. In 2 Fenstern, und zwar in I und nIII, folgt um 1390 bis gegen 1400 die Einzelfigurengruppe. Den Abschluß bilden 3 Verglasungen, in denen vor allem großfigurige Szenen dominieren. Dazu gehören das von Johann von Tiefengruben 1403 gestiftete Fenster sVI und das Bonifatius- sowie Heilig-Kreuz-Fenster nVII, nVIII auf der Nordseite. Die beiden letzten Verglasungen wurden um 1410 ebenfalls vom Meister des Tiefengrubenfensters ausgeführt. Sie mußten jedoch nach einem Brand der Domtürme im Jahre 1416 von der gleichen Werkstatt ausgebessert und in Teilen sogar vollständig erneuert werden. Zu diesem Zeitpunkt könnten auch die beiden westlichen Fenster auf der Südseite ihren mittelalterlichen Glasschmuck verloren haben. Sie sind heute mit modernen Scheiben von Charles Crodel gefüllt. Von den 15 Chorfenstern besitzen also noch 13 ihre mittelalterliche Verglasung. Sie befinden sich trotz manigfacher Restaurierungsmaßnahmen auch heute noch am ursprünglichen Ort. Insgesamt füllen 1108 Scheiben, davon 895 mittelalterliche und 10 originale Maßwerke die Bahnen und Spitzbogen der Fenster. 213 Felder und 5 Maßwerke wurden bei den Wiederherstellungsarbeiten im 19. und 20. Jh. vollständig erneuert.

Die ersten Mitteilungen über Ausbesserungsarbeiten an der Glasmalerei im Domchor ließen sich für das letzte Viertel des 15. Jhs. feststellen. Von da an bis zum Ende des 16. Jhs. scheint die Bauhütte nachweisbar ständig Glaser für Ausbesserungsarbeiten an den Domfenstern beschäftigt zu haben. Einzelheiten über Umfang und Art der Verneuerungen konnten jedoch nicht ermittelt werden. Eine weitere Nachricht über den Zustand der Scheiben erhalten wir erst wieder 1645 aus einem Brief des Kanonikus Winter an den Erzbischof von Mainz. Er schreibt, daß die Fenster "durchsichtig und zerrissen" seien. Im Jahre 1697 verlor vermutlich das Marienfenster I bei der Errichtung des barocken Hochaltars den größten Teil seines Glasmalerei-Bestandes. Von den 80 Feldern haben sich in diesem Fenster noch 13 mittelalterliche Scheiben erhal-

ten, 2 weitere befinden sich im Josephs-  
fenster sV.

In der 2. Hälfte des 17. und aus dem 18.  
Jh. erfahren wir so gut wie nichts über  
die mittelalterliche Verglasung im Dom-  
chor. 1806 kamen die Franzosen nach Er-  
furt. Bis 1814 wurde die Kirche als Ge-  
fangenenlager und Pferdestall benutzt.  
Es heißt, daß offene Feuerstellen das  
Glas schwärzten und damals viele Schei-  
ben zerbrochen wären.

Den ersten großen Versuch zur Erhaltung  
der Farbfenster - jedenfalls den ersten  
im 19. Jh. - unternahm das Marienstift  
1829. Stanislaus von Pereira sollte nach  
einem Vertrag u.a. 12 Chorfenster von  
außen und innen reinigen sowie die vor-  
handenen Lücken mit Tafeln aus der Sa-  
kristei, dem Marienfenster oder der Ju-  
stus-Clemens-Kapelle füllen. Die dann  
noch verbleibenden Fehlstellen wollte  
Pereira durch Bemalung ganzer Scheiben  
mit Ölfarben schließen. Um die Malerei  
haltbarer zu machen, schlug er vor, die  
Farben abschließend mit Firnis zu über-  
ziehen. Zur Vollendung dieses Auftrages  
ist es nie gekommen, denn sehr bald er-  
kannte man die Unzulänglichkeiten sol-  
cher Maßnahmen und auch die Unfähigkeit  
des am Ende als Betrüger entlarvten Pe-  
reira. 1830 verfügt die Kgl. Preussische  
Regierung zu Erfurt die Einstellung der  
sogenannten Verschönerungsarbeiten in  
der Marienkirche. In den Jahren 1842 bis  
1845 verweisen Rechnungen erneut auf Re-  
paraturen an den Fenstern, z.B. "an ei-  
nem hinter dem Hochaltar". Auch wurden  
schadhaft gewordene Drahtgitter ausge-  
bessert und neue Messinggeflechte ange-  
bracht. Es heißt: "z.T. waren keine vor-  
handen, die vorhandenen oft sehr schad-  
haft". Die Arbeiten werden wohl nicht  
umfangreich gewesen sein. Die Glaser ha-  
ben wahrscheinlich nur das Notwendigste  
geflickt.

Im Zuge der Restaurierungsarbeiten am  
Dom in den Jahren 1856 bis 1870 wurden  
auch bis 1860 die farbigen Scheiben um-  
fassend und systematisch wiederherge-

stellt. Damit erfolgte zum ersten Mal  
ein tieferer Eingriff in die Substanz  
der mittelalterlichen Glasmalerei des  
Erfurter Domchores. Aus den noch vorhan-  
denen Rechnungen geht hervor, daß 2 Gla-  
sermeister, 1 Glasmaler und 1 Maler die  
schadhaften Felder ausgebessert und z.T.  
neu verbleit oder fehlende Tafeln sowie  
Maßwerkscheiben ergänzt haben. Wie sich  
später herausstellte, sind die neuen  
Felder in den unteren Bereichen wohl ge-  
brannt, in den oberen Fensterabschnitten,  
insbesondere in den Maßwerken, jedoch  
häufig nur kalt gemalt worden. Aber auch  
sonst war das Ergebnis der Wiederherstel-  
lung weder handwerklich, noch künstle-  
risch befriedigend. Doch bleiben die Be-  
mühungen um die Erhaltung des Bestandes  
von Bedeutung.

Aus dem Jahre 1863 haben wir Nachrichten  
über Sturmschäden an den Fenstern. An-  
scheinend wurde das Josephsfenster sV be-  
sonders davon betroffen, da das Kgl. Glas-  
malerei-Institut 1900 bis 1901 die ganze  
a-Bahn des Fensters erneuern mußte. Im  
übrigen blieb jedoch die mittelalterli-  
che Glasmalerei im Erfurter Domchor von  
1860 bis 1897 im wesentlichen unberührt.

1897 beginnt eine 2. umfassende Sicherung  
und Erneuerung der mittelalterlichen  
Chorfenster. Das Kgl. Institut für Glas-  
malerei in Berlin erhält zunächst probe-  
weise den Auftrag zur Wiederherstellung  
des Abrahamfensters sIII. Gleichzeitig  
wird, ebenfalls probeweise, die Instand-  
setzung des Genesisfensters sII der Werk-  
statt Alexander Linnemann in Frankfurt/M.  
übertragen. Die Entscheidung zur Vergabe  
des Restaurierungsauftrages fällt zugun-  
sten des Berliner Institutes. In den Jah-  
ren bis 1901 werden dort die Fenster sIV  
und nII sowie nIII wiederhergestellt.  
Nach den noch vorhandenen Berichten über  
die Arbeiten hat man die Verglasungen  
nacheinander ausgebaut, die einzelnen  
Gläser aus der damals noch teilweise al-  
ten Verbleiung gelöst, um sie gründlich  
zu reinigen. Es gibt leider keine Anga-  
ben darüber, wie diese Reinigung vorsich-  
gegangen ist. Die fehlenden Stücke wur-

den - wie es heißt - stilgerecht ergänzt und die Felder schließlich neu verbleit. Bei der Überprüfung des Erhaltungszustandes am Ort konnte für diesen Teil der Verglasung ein sachkundiges, anpassungsfähiges und handwerklich sehr gediegenes Vorgehen der Werkstatt festgestellt werden. Alle behandelten mittelalterlichen Stücke und die Ergänzungen fügen sich ohne wesentliche Störung in das Gesamtbild ein. Die restlichen Fenster auf der Nordseite blieben noch einige Jahre im alten Zustand. Erst 1909 übernimmt die Glasmalereiwerkstatt R. und O. Linnemann in Frankfurt/M. die Wiederherstellung der 5 Fenster nIV bis nVIII und führt den Auftrag bis 1911 aus. Leider kann man hier nicht mehr von einer durchgehend zufriedenstellenden Arbeit sprechen. Zwar wird das Bemühen um eine dauerhafte Instandsetzung der Fenster deutlich, doch einige nicht materialgerecht angewandte Mittel richten in der Folgezeit schwere Schäden an. So werden z.B. für die Ergänzungen teilweise zu helle Gläser verwendet. Auch scheut man sich nicht einzelne Konturen der originalen Zeichnungen nachzumalen. Um diese Ausbesserungen zu festigen und vor allem um die zu hell wirkenden Stücke anzugleichen, tönnte Linnemann die Gläser mit Zaponlack ein. Zusätzlich behandelte er auch die mittelalterlichen Teile mit dem Lack, da bereits damals schon die unterschiedlich schnell voranschreitende Korrosion der einzelnen Gläser störende Überstrahlungen hervorrief. Vielleicht wollte er auch das Glas selbst vor der weiteren Verwitterung schützen. Die Folge einer solchen Behandlung mit Zaponlack war, daß sich schon in den 30iger und 40iger Jahren ganze Fladen der Zaponlackschicht abhoben und aufrollten. Diese Häute nahmen einen Teil der originalen Schwarzlotbemalung mit. Noch heute können die Reste des Zaponlackes festgestellt werden und verursachen besondere Schwierigkeiten bei der Sicherung des Schwarzlotes.

Nach 1945 beginnt eine 3. Phase der Bemühungen um die Bewahrung der mittelalterlichen Verglasung im Erfurter Domchor.

Der Glasermeister Breitenstein setzte in den Jahren von 1947 bis 1949 die Bildfenster wieder ein. Dabei werden die entstandenen Schäden, vor allem an den Rändern, mit den Resten der zerstörten Elisabethfenster ausgeflickt und die einzelnen Scheiben gesäubert. Die Elisabethfenster - 1913 von der Werkstatt Linnemann hergestellt - befanden sich in den Öffnungen sVII, sVIII, das sind die westlichsten Fenster auf der Südseite des Chores. Sie wurden während des Krieges nicht von der Firma Weitzel aus Coburg - wie es mit den mittelalterlichen Fenstern geschah - ausgebaut und sichergestellt, sondern erlitten 1945 so schwere Schäden, daß eine Wiederherstellung nicht mehr möglich war. 1960 entwarf Charles Crodel aus München 2 neue Verglasungen für diese Fenster.

Es bleibt eine Frage, wie weit die relativ feuchten Kellerräume des Domes, in denen die mittelalterlichen Felder geborgen wurden, und ihre Verpackung in Kisten mit Holzwolle zusätzlich für den später einsetzenden schnellen Zerfall des Schwarzlotes und für die beschleunigte Korrosion der Gläser verantwortlich zu machen sind.

Bevor von einer 4. Phase der Sicherung des Bestandes berichtet wird, sollen noch einige spezielle Bemerkungen zum Erhaltungszustand der mittelalterlichen Felder eingefügt werden.

Innerhalb der Verglasung gelangten verschiedene Glassorten zur Verarbeitung. Durch die Abweichungen in ihrer chemischen Zusammensetzung reagieren sie unterschiedlich auf die Zersetzungskräfte von außen. Das bei der Chorverglasung überwiegend verwendete niedrigerweichende Glas mit hohem Alkaligehalt vermag der Einwirkung von Schadstoffen nur wenig Widerstand entgegenzusetzen; zumal Messungen der Immissionsraten von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff durch das Hygiene-Institut des Bezirkes Erfurt in Zusammenarbeit mit dem Institut für Denkmalpflege im Dombereich 1974/1975 hohe Mittelwerte ergaben. Die ermittelten Aufnahmeraten übertrafen bei weitem die

Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen am Kölner Dom. In Erfurt ist eine in westlicher Richtung des Doms gelegene Galvanik mit zugehöriger Beizerei in erster Linie für die hohe Chloridimmissionsrate verantwortlich zu machen. Die überdurchschnittliche Einwirkung von Schwefeldioxid erklärt sich durch die zentrale Lage des Doms mit vorwiegenden Einzelfeuerungsstellen in der Umgebung.

Der Korrosionsprozeß ist bei den meisten mittelalterlichen Gläsern auf der Rückseite bereits bis zum Flächenfraß mit einem dicken Verwitterungsbelag fortgeschritten. Der hier sehr harte grüngraue Wetterstein haftet fest auf dem Glas. In der vorhin zitierten Untersuchung wurde festgestellt, daß die Beläge etwa 5,5 bis 8,1 % Chlorid- und 40,2 bis 60,5 % Sulfatanteile enthalten. Die Chloride und Sulfate kommen vor allem aus der Atmosphäre und nur minimal aus dem Glas. Bei einem Teil der Gläser bildet die Zersetzung der äußeren Haut gelblichweiße, mehlstaubartige Ablagerungen, die von einer festen Kruste umschlossen werden. An mehreren Stellen haften solche pulverisierten Korrosionsrückstände auch ohne deckende Kruste auf der Glasoberfläche.

Neben dem weichen, stark alkalihaltigen Material kommen mehrere Glassorten mit einem verhältnismäßig hohen Bleigehalt vor. Sie zeigen eine gute Beständigkeit. Lochfraßpartien oder Näpfchenbildungen sind kaum zu beobachten. Auf der meist blanken und sehr bewegten Oberfläche deuten auf der Rückseite lediglich irisierende Interferenzfarben auf einen beginnenden Zersetzungs Vorgang. Die Folgen der ständig fortschreitenden Verwitterung machen sich auch bei den Überfanggläsern bemerkbar. Besonders bei Rot fallen nachteilige Veränderungen auf. Der weiße Glasträger wird durch den zerstörten Überfang wieder sichtbar und beeinträchtigt so den farbigen Zusammenklang.

Die Ergänzungen aus dem 19. und 20. Jh. können verhältnismäßig sicher bestimmt werden. Das verarbeitete Glas gehört zum mundgeblasenen Antikglas. Der Durchmesser beträgt etwa 2 bis 3 Millimeter. Die Stücke zeigen eine plane Oberfläche, die häufig durch einen gebrannten lichtdämpfenden Lotüberzug stumpf erscheint. Das Glas selbst enthält meistens große und kleine Blasen oder weist an der Oberfläche eine sogenannte Strichstruktur auf. Es kommen auch kleine Vertiefungen vor, die aber im Unterschied zu der scharfen Kraterkante beim Lochfraß einen weich verlaufenden Rand haben.

Die Lotzeichnung auf den Gläsern ist besonders gefährdet und nur in den seltensten Fällen völlig intakt geblieben. In der Regel zeigen die auf der Innenseite unterschiedlich stark aufgetragenen Halbtönenlagen vom Wasserton bis zur leicht deckenden Strukturzeichnung und die festen Konturstriche deutliche Spuren einer in vielfältigen Formen fortschreitenden Verwitterung. Bei den Halbtönenlagen verursachen die abgeblätterten Schichten Aufhellungen, die fast wie Löcher erscheinen. Die Konturstriche sitzen zum Teil nur noch locker auf dem Glasträger. An verschiedenen Stellen hat sich die Lotzeichnung fast vollständig vom Glas gelöst. Die zurückgebliebenen blanken Scherben verunklaren die Darstellungen erheblich. Auf der Außenseite wurde die Bemalung der Gläser durch die starke Korrosion fast vollständig zerstört. Nur wenige zufällig erhaltene Reste beweisen, daß auch bei den Domchorschelben ursprünglich - wie allgemein üblich - eine solche Lotbemalung vorhanden war.

Das mittelalterliche Bleigerüst ging - wie schon erwähnt - bei den letzten großen Instandsetzungen im 19. und 20. Jh. vollständig verloren. Alle Felder wurden neu verbleit. Zusätzlich festigen an zahlreichen Stellen Notbleie oder von beiden Seiten aufgelegte Bleistege die gesprungenen Scherben. Solche Sicherungen gefährdeter Gläser fallen besonders an Kopfpartien auf. Sie beeinträchtigen aber auch

bei anderen Teilen die ursprüngliche Klarheit der Komposition. Trotzdem ist es wichtig festzustellen, daß auch heute noch jede Tafel ein stabiles und gut gesichertes Gefüge aus Glas und Blei darstellt.

Angesichts des dargelegten Erhaltungszustandes mit der besonderen Problematik der Schwarzlotsicherung und in Konfrontation mit der Tatsache, daß sich in den letzten 30 Jahren eine erhebliche Beschleunigung des Zerfallsprozesses beim Glas und beim Schwarzlot bemerkbar machte, waren Maßnahmen zur Sicherung des Bestandes dringend geboten. Diese sind umso notwendiger, als hier nicht nur Schweißwasser und Schadstoffe aus der Atmosphäre einwirken, sondern auch die Erschütterungen durch den Verkehr auf der Straße und aus der Luft hinzukommen. Um zur Wiederherstellung der gefährdeten Domhorschelben geeignete Verfahren zu erarbeiten, war es unumgänglich, zunächst einmal die Voraussetzungen zur praktischen Durchführung zu schaffen, d.h. eine Werkstatt mit den nötigen Hilfsmitteln einzurichten und Fachkräfte für die Bearbeitung zu gewinnen. Z.Zt. existiert im Dombereich ein provisorischer Arbeitsraum. Die Glasmalerei der Dombauhütte soll demnächst in einem Gebäude an der Westseite der Severikirche untergebracht werden. An den Scheiben ist gegenwärtig Herr Jacob tätig, der, gebunden an den VEB Denkmalpflege in Erfurt, sich seit einem Jahr als Chemiker der Konservierung und Restaurierung mittelalterlicher Glasmalerei widmet. Er wird angeleitet und beraten von einem Kreis von Fachleuten aus dem Institut für Denkmalpflege und der Abteilung Glas des Zentralinstituts für anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR.

Die dringendsten Aufgaben waren zunächst:

1. Sofortmaßnahmen zur Sicherung des Bestandes zu beschließen,
2. nach langfristigen Lösungen für die Konservierung und Restaurierung zu suchen.

Dabei ging man davon aus, daß es sich hier um einen großen Zyklus von hoher Qualität handelt, der keine leichtfertigen Experimente verträgt und daß es gegenwärtig auch aus internationaler Sicht kein absolut zuverlässiges Verfahren zur Konservierung mittelalterlicher Glasmalerei gibt.

So wurde zunächst der Schutz durch eine isothermische Doppelverglasung beschlossen. Diese Arbeit ist bereits in Gang gesetzt. Gleichzeitig soll in einer ersten Sicherung das akut gefährdete Schwarzlot, d.h. solche Partien der Bemalung, die so locker geworden sind, daß ihr baldiger Verlust mit Sicherheit vorausgesehen werden kann, durch Bienenwachsüberzüge gefestigt werden. Eine erste Fixierung besonders anfälliger Teile kann auch schon in situ erfolgen, während die eigentliche Beschichtung dann erst in der Werkstatt vorgenommen wird. Bei dieser ersten Sicherung können die einzelnen Glasstücke im Bleiverband bleiben. Ein vollständiges Ausbleien wäre auch angesichts des noch sehr stabilen Bleinetzes eine unnötige und schließlich sehr fragliche Maßnahme.

Bei den mittelalterlichen Gläsern selbst ist zunächst keine Flächenbeschichtung vorgesehen. Ihr Zustand mit der überwiegend harten Korrosionskruste auf der Außenseite - eines Belages der vielleicht auch noch eine Schutzfunktion ausübt - erscheint nicht so besorgniserregend, als daß Sofortmaßnahmen beschlossen werden müßten.

Parallel zu der eben geschilderten ersten Sicherung sind bei 2 ausgewählten Feldern in hoch beanspruchten Fensterbereichen auf exakt abgegrenzten Partien Langzeitversuche zur Konservierung des Schwarzlots und der mittelalterlichen Gläser eingeleitet worden. Zur Ergänzung der Versuche sollen Messungen der Temperatur, der Feuchtigkeit und der Luftströmung im Zwischenraum der isothermischen

Verglasung vorgenommen werden. Schließlich belegt eine Dokumentation die erfaßten Bereiche, gibt Auskunft über die angewandten Materialien und über die in einem längeren Zeitraum gemachten Beobachtungen. Die Ergebnisse werden dazu beitragen, die weiteren Entscheidungen über geeignete Konservierungsmaßnahmen bei den Domhorschleiben zu erleichtern. Der Vorteil der isothermischen Doppelverglasung zeigt sich in unserem Fall noch besonders darin, daß wir nicht nur Zeit gewinnen, sondern daß wir dann auch die Möglichkeit haben, Scheibe für Scheibe ohne großen Aufwand abzunehmen und mit der gebotenen Sorgfalt zu bearbeiten.

### 3. untersuchungen zur schutzwirkung organischer beschichtungen auf simulierten mittelalterlichen gläsern

W.Müller, E.Drachenberg, H.Pouillon

#### English Summary

Water storage laboratory tests were carried out, using simulated medieval glass samples. Glass No.4 of the Pilkington series (N L No.25) was chosen because of its very well representation of original medieval glass compositions. The investigations were directed on protection possibilities by organic lacquer and wax. Coverings as well of beeswax and carnaubawax (50:50) as of Viacryl-like compounds proved acceptable. Before being covered with wax or/and lacquer layers the glass surface was treated by certain siloxanes. Two windows of Erfurt Cathedral were prepared according to thirteen different fastening treatments of the paint (Schwarzlot) and nineteen different coverings at the outside. Results are expected after years.

Im Zusammenhang mit der inzwischen begonnenen Restaurierung der Glasmalerei bestände des Erfurter Domes wurden im Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR Korrosionstests an mit organischen Überzügen beschichteten, simulierten mittelalterlichen Gläsern vorgenommen. Glasproben mit definierter Oberfläche wurden einer direkten Wasserlagerung bei 20 bzw. 50 °C über Zeiträume bis zu 1000 Stunden unterzogen. Anschließend erfolgte durch Titration mit 0,01 n HCl bzw. durch flammenphotometrische Alkalibestimmung in der Behandlungslösung ein quantitativer Test über das Ausmaß des korrosiven Angriffs.

Um die chemische Zusammensetzung der zu erschmelzenden Gläser zweckmäßig zu wählen, wurden die von Pilkington Brothers Ltd. hergestellten Glasproben (N L Nr.25, S. 3-5) 1000 Stunden bei 20 °C in destilliertem Wasser gelagert.

Die anschließende analytische Bestimmung des herausgelösten Kaliums bzw. Natriums ergab die in Tabelle 1 aufgeführten, jeweils auf 100 cm<sup>2</sup> Glasoberfläche bezogenen Werte. Erwartungsgemäß zeigten die hoch K<sub>2</sub>O-haltigen Gläser 2, 4 und 4 A die geringsten Beständigkeiten. Das Glas Nr. 4 repräsentiert ferner die chemischen Zusammensetzungen einer Reihe von untersuchten, original mittelalterlichen Gläsern am besten (siehe N L Nr.29, S. 22-24). Seine Verwendung für die weiteren Versuche erschien deshalb zweckmäßig.

Bei der Wahl der Beschichtungsvarianten wurden zwei Hauptwege beschritten:

- die Nutzung von aus der Literatur bekannten Materialien auf Acrylat- und Urethanbasis (Viacryl) und
- die Verwendung von Wachsen in Anlehnung an die in der Tafel- und Wandmalerei geübte Praxis.

Zusätzlich erfolgten Vorbehandlungen der Glasoberfläche mit Haftvermittlern auf der Basis von Silikonverbindungen.

Im einzelnen konnten als Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden:

- Benzylzellulose
- Piaflex (in Toluol gelöstes Polyethacrylat)
- Polyurethan-Einkomponentenlack SYS pur L 8732 des VEB Chemische Farben- und Lackfabrik Döllnitz
- Polyurethan-Zweikomponentenlack Mü 997 mit Härter A O 8 U (ein dem Vlacryl VC 363 analoges Importprodukt)
- Bienenwachs und
- Carnaubawachs.

Als Haftvermittler kamen zwei vom VEB Chemiewerk Nünchritz angebotene Silane (NB 1114 und NB 1115) sowie zwei im Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR synthetisierte (VA 525 und VA 526) zur Verwendung; dabei handelt es sich um folgende chemische Verbindungen:

NB 1114:

Vgl. Anhang 1

NB 1115:

VA 525:

Vgl. Anhang 2

VA 526:

Das Glas Nr. 4 wurde gemäß der chemischen Zusammensetzung aus den Oxiden erschmolzen und zu ca. 2 - 3 mm dicken Scheiben ausgewalzt. Pro Versuch wurden zwei Glasproben von ca. 30 cm<sup>2</sup> in je 200 ml destilliertem Wasser behandelt (Doppelbestimmung).

Die Ergebnisse einer ersten Versuchsreihe bei 20 °C (Tabelle 2) zeigten bereits deutliche Unterschiede und wiesen eine Überlegenheit des Polyurethanlackes in der Schutzwirkung nach 100 und insbesondere nach 1000 Stunden aus. Auch eine Bienenwachsbeschichtung ergab befriedigende Werte, wenn die Glasoberfläche vor der Beschichtung mit Silikonöl oder mit einem Silanhaftvermittler behandelt wurde. Um die Wasserlagerungsdauer abzukürzen und dennoch zwischen mehreren wirksamen Varianten noch Unterschiede zu erhalten, wurde die Temperatur in weiteren Versuchen auf 50 °C erhöht. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dargestellt. Die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der 100 h-Werte an den PUR-Lack-beschichteten Proben ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß kritische Bedingungen erreicht sind, bei denen geringe Unter-

Tabelle 1:

Wasserlagerung 20 °C, 1000 h

| Glas Nr. | Hauptkomponenten |                   |                  |     |      |                                | gelöste Menge mg K <sub>2</sub> O/100 cm <sup>2</sup><br>bzw. Na <sub>2</sub> O/100 cm <sup>2</sup> |
|----------|------------------|-------------------|------------------|-----|------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|          | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                                                                                     |
| 2        | 43,6             | -                 | 29,5             | -   | 20,6 | 3,9                            | 290                                                                                                 |
| 4        | 40,7             | -                 | 24,9             | -   | 29,4 | 3,8                            | 295                                                                                                 |
| 4A       | 42,6             | -                 | 24,2             | -   | 28,4 | 3,8                            | 276                                                                                                 |
| 5A       | 44,0             | -                 | 14,5             | -   | 34,9 | 3,9                            | 81                                                                                                  |
| 6        | 48,7             | -                 | 14,6             | -   | 30,1 | 3,8                            | 12                                                                                                  |
| 7        | 53,8             | -                 | 14,6             | -   | 25,9 | 3,9                            | 26                                                                                                  |
| 8        | 56,8             | -                 | 14,3             | -   | 21,5 | 4,2                            | 2                                                                                                   |
| 9        | 55,4             | 9,5               | 1,5              | 6,6 | 21,9 | 4,3                            | 2                                                                                                   |
| 10       | 56,0             | 5,0               | 7,2              | 3,2 | 19,0 | 3,9                            | 3                                                                                                   |
| 11       | 48,7             | 21,7              | -                | -   | 22,6 | 4,1                            | 40                                                                                                  |

| Tabelle 2:                              |               |                                                              |     |     |         |
|-----------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------|-----|-----|---------|
| <u>Wasserlagerung 20 °C, Glas Nr. 4</u> |               |                                                              |     |     |         |
| Beschichtung                            | Vorbehandlung | gelöste Menge mg K <sub>2</sub> O / 100 cm <sup>2</sup> nach |     |     |         |
|                                         |               | 1                                                            | 10  | 100 | 1000 h  |
| -                                       | -             | 0,5                                                          | 2   | 28  | 235     |
| Benzylzellulose                         | -             | 0                                                            | 1   | 6   | 39      |
| Piaflex                                 | -             | 0                                                            | 1   | 6   | Film ab |
| PUR-1Komp.-Lack                         | -             | 0                                                            | 0,5 | 1   | 2       |
| PUR-1Komp.-Lack                         | NB 1114       | 0                                                            | 0,5 | 1   | 1       |
| PUR-1Komp.-Lack                         | VA 525        | 0                                                            | 0   | 1   | 2       |
| Bienenwachs                             | -             | 0                                                            | 0   | 14  | n.gem.  |
| Bienenwachs                             | Silikonöl     | 0                                                            | 0   | 2   | 5       |
| Bienenwachs                             | NB 1115       | 0                                                            | 0   | 0,5 | 4       |

| Tabelle 3:                              |               |                                                              |     |        |           |
|-----------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------|-----|--------|-----------|
| <u>Wasserlagerung 50 °C, Glas Nr. 4</u> |               |                                                              |     |        |           |
| Beschichtung                            | Vorbehandlung | gelöste Menge mg K <sub>2</sub> O / 100 cm <sup>2</sup> nach |     |        |           |
|                                         |               | 1                                                            | 10  | 100 h  |           |
| -                                       | -             | 3                                                            | 11  | 42     |           |
| PUR-1Komp.-Lack                         | -             | 1                                                            | 2   | 12 ... | 19        |
| PUR-2Komp.-Lack                         | -             | 1                                                            | 2   | 8 ...  | 20        |
| PUR-1Komp.-Lack                         | NB 1115       |                                                              |     | 15 ... | 24        |
| PUR-1Komp.-Lack                         | VA 526        |                                                              |     | 7 ...  | 26        |
| PUR-2Komp.-Lack                         | NB 1115       |                                                              |     | 11 ... | 21        |
| PUR-2Komp.-Lack                         | VA 526        |                                                              |     | 12 ... | 22        |
| Bienen-/Carnaubawachs                   | -             | 0                                                            | 2   | 32     | (Film ab) |
| Bienen-/Carnaubawachs                   | NB 1115       | 0                                                            | 1   | 5      |           |
| Bienen-/Carnaubawachs                   | VA 526        | 0                                                            | 0,5 | 4      |           |

schiede weiterer Versuchsparameter (Filmdicke, Temperaturschwankungen, Konvektionsströmungen in der Lösung usw.) beträchtlichen Einfluß ausüben. Ermutigend sind insbesondere die nach 100 h noch sehr geringen Extraktionsraten bei den mit einer Wachsmischung (50 % Bienen-, 50 % Carnaubawachs) beschichteten und mit Silanverbindungen vorbehandelten Gläsern.

Alle bisher dargestellten Messungen wurden an Proben mit glatten, unkorrodierten Oberflächen durchgeführt. Von besonderem Interesse ist naturgemäß die Frage der Übertragbarkeit solcher an simulierten, frisch erschmolzenen Gläsern erhaltenen

Ergebnisse auf die Verhältnisse bei der Beschichtung von Originalgläsern.

Erfreulicherweise standen für Versuche zwei etwa 50 cm<sup>2</sup> große Bruchstücke eines Fensters des Halberstädter Domes (14./15. Jahrhundert) mit starken Wettersteinkrusten zur Verfügung. Eine dieser Scheiben wurde in fünf Teile zerlegt, so daß jeweils etwa 20 cm<sup>2</sup> Glasoberfläche, zur Hälfte mit Wetterstein bedeckt, pro Versuch eingesetzt werden konnten. Hier bot sich zusätzlich die Möglichkeit, den Einfluß unterschiedlicher Beschaffenheit der Glasoberfläche auf die Schutzwirkung zu untersuchen. Zweckmäßig erschienen drei Varianten:

- völlig erhaltener Wetterstein,
- eine mechanische Entfernung des relativ lockeren Wettersteins unter Erhaltung der inneren, fest am Glas haftenden Schicht und
- völliges Entfernen des Wettersteins durch chemisches Lösen (Bettembourg-Reagenz) unter Freilegung der Glasoberfläche.

An einer der Originalproben wurde die

Kombination einer Bienenwachsbeschichtung mit einem anschließenden Überzug aus PUR-Zweikomponentenlack erprobt. Die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse zeigen die Wirksamkeit insbesondere dieser Variante. Offensichtlich ist ferner das vorsichtige, mechanische Entfernen der losen, porösen Wettersteinschichten vorteilhafter als eine völlige Ablösung mit chemischen Reagenzien, die im übrigen bei einer eventuellen Lockerung des

Tabelle 4:

Wasserlagerung 50 °C, Originalglas Dom Halberstadt

| Beschichtung                  | Vorbehandlung | Wetterstein                    | gelöste Menge mg K O/100 cm nach |     |       |
|-------------------------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|-----|-------|
|                               |               |                                | 1                                | 10  | 100 h |
| -                             | -             | voll erhalten                  | 1                                | 3   | 45    |
| PUR-2Komp.-Lack               | VA 526        | voll erhalten                  | 0,5                              | 2   | 6     |
| PUR-2Komp.-Lack               | VA 526        | zur Hälfte mechanisch entfernt | 0,5                              | 1   | 4     |
| PUR-2Komp.-Lack               | VA 526        | chemisch völlig abgelöst       | 1                                | 2   | 6     |
| Bienenwachs + PUR-2Komp.-Lack | VA 526        | zur Hälfte mechanisch entfernt | 0,5                              | 0,5 | 3     |

Tabelle 5:

Varianten der Schwarzlotsicherung

|     | Vorbehandlung | Beschichtung                            |
|-----|---------------|-----------------------------------------|
| 1.  | -             | -                                       |
| 2.  | -             | Bienen-/Carnaubawachs                   |
| 3.  | NB 1115       | Bienen-/Carnaubawachs                   |
| 4.  | VA 526        | Bienen-/Carnaubawachs                   |
| 5.  | -             | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 6.  | NB 1115       | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 7.  | VA 526        | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 8.  | -             | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 9.  | NB 1115       | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 10. | VA 526        | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 11. | -             | Bienen-/Carnaubawachs + PUR-2Komp.-Lack |
| 12. | NB 1115       | Bienen-/Carnaubawachs + PUR-2Komp.-Lack |
| 13. | VA 526        | Bienen-/Carnaubawachs + PUR-2Komp.-Lack |

Tabelle 6:

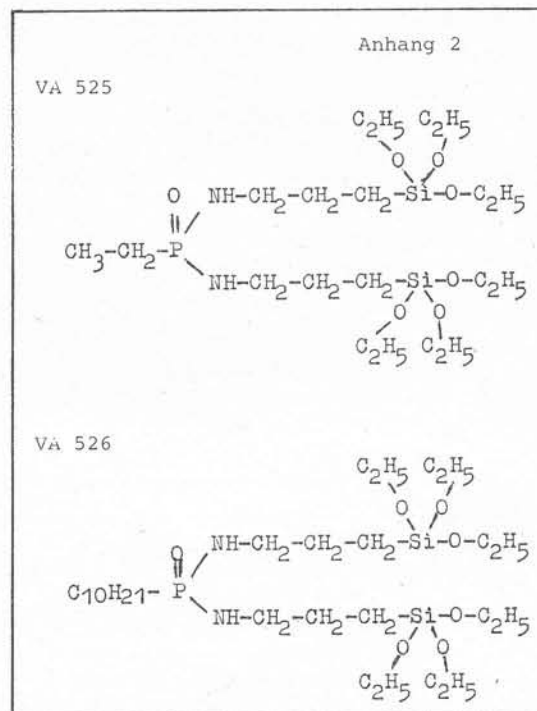
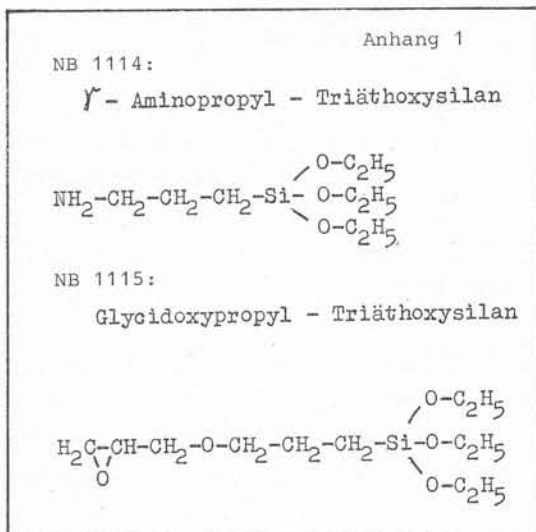
Varianten der Flächenbeschichtung

| Wetterstein             | Vorbehandlung | Beschichtung                            |
|-------------------------|---------------|-----------------------------------------|
| 1. voll erhalten        | -             | -                                       |
| 2. voll erhalten        | -             | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 3. voll erhalten        | NB 1115       | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 4. zur Hälfte entfernt  | NB 1115       | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 5. völlig abgelöst      | NB 1115       | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 6. voll erhalten        | VA 526        | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 7. zur Hälfte entfernt  | VA 526        | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 8. völlig abgelöst      | VA 526        | PUR-1Komp.-Lack                         |
| 9. voll erhalten        | -             | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 10. voll erhalten       | NB 1115       | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 11. zur Hälfte entfernt | NB 1115       | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 12. völlig abgelöst     | NB 1115       | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 13. voll erhalten       | VA 526        | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 14. zur Hälfte entfernt | VA 526        | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 15. völlig abgelöst     | VA 526        | PUR-2Komp.-Lack                         |
| 16. voll erhalten       | NB 1115       | Bienen-/Carnaubawachs + PUR-2Komp.-Lack |
| 17. zur Hälfte entfernt | NB 1115       | Bienen-/Carnaubawachs + PUR-2Komp.-Lack |
| 18. voll erhalten       | VA 526        | Bienen-/Carnaubawachs + PUR-2Komp.-Lack |
| 19. zur Hälfte entfernt | VA 526        | Bienen-/Carnaubawachs + PUR-2Komp.-Lack |

Lackfilms die Gefahr eines verstärkten korrosiven Angriffs mit sich bringt, da die natürlichen Schutzschichten, die sich unmittelbar auf der eigentlichen Glassubstanz ausgebildet haben, beim Löseprozeß mit zerstört werden.

Dankenswerterweise stellte im Interesse der Erhaltung des Gesamtbestandes der Erfurter Domfenster das Institut für Denkmalpflege in Absprache mit der Domverwaltung zwei Scheiben für Langzeitversuche zur Verfügung. Ausgewählt wurden zwei Fenster, die sowohl stark korrosionsbefallene Flächen als auch extrem lockeres Schwarzlot aufwiesen. Die Scheiben wurden in Segmente aufgeteilt und die aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlichen Varianten sowohl einer Schwarzlotfestigung an der Innenseite als auch einer Flächenbeschichtung der Außenseite ausgeführt. In etwa jährlichen Abständen soll eine Überprüfung der so behandelten Versuchsscheiben erfolgen, die wieder an ihrem Platz im Dom installiert sind.

Es erwies sich im Verlauf der gegenwärtigen Restaurierungsarbeiten über diese Versuche hinaus als notwendig, zumindest an solchen Partien eine Schwarzlotsicherung vorzunehmen, die eine Herausnahme der Fenster bei der Installierung der Außenschutzverglasung nicht mehr überstanden hätten. Diese Sicherung erfolgt durch eine Beschichtung mit einer Bienen- und Carnaubawachsmischung unter Verwendung von NB 1115 als Haftvermittler. Die Wachsbeschichtung wurde als Variante des geringsten Risikos gewählt, da sie am ehesten die Forderung nach Reversibilität erfüllt. Alle an den Arbeiten beteiligten sind sich bewußt, daß eine völlige Reversibilität ebensowenig gegeben ist wie die Vollkommenheit der Schutzwirkungen von Beschichtungen. Als vorläufige Sicherungsmaßnahme erscheint die gewählte Variante unter den spezifischen Bedingungen des Erfurter Bestandes gegenwärtig als optimaler Kompromiß.



Neben den Langzeittests in situ sind weitere Laboruntersuchungen vorgesehen. Dabei werden u.a. die Fragen der Reversibilität stärker in den Vordergrund treten. Inwieweit eine Doppelbeschichtung (Wachs + PUR-Lack) auch nach längerer Zeit noch ohne Beeinträchtigung der Substanz rückgängig zu machen ist, kann gegenwärtig nicht vorausgesagt werden. Es ist geplant, die Bedingungen des Korrosionstests durch den Bau einer Klimakammer variabler und mehr den praktischen Verhältnissen entsprechend zu gestalten. Ferner sollen zukünftig neben den Alkalien weitere Komponenten des Glases in den Behandlungsmedien bestimmt werden.

Im Hinblick auf weitere Fortschritte in Richtung einer möglichst weitgehenden Konservierung wird es ferner notwendig sein, grundlegende Untersuchungen zum chemischen Mechanismus der Korrosion und des Korrosionsschutzes durchzuführen. Dabei sollte mehr als bisher bedacht werden, daß es - sofern die Wettersteinschichten nicht völlig entfernt werden - weniger um die Chemie des Glases als vielmehr um die der Korrosionsprodukte (Gips, Syngenit, amorphes  $\text{SiO}_2$ ) geht.

#### 4. sicherung der schwarzlotmalerei-material und methode

Roland Müller

##### English Summary

Experiences with materials and methods from other fields of restoration have helped to realise the protection of the loosed coat, particles and powdery painting (Schwarzlot) at the windows of the cathedrale of Erfurt. Especially wax and the practical handling of that were adapted by restoration of easel painting. The technology of the protection is the following: Before the windows are dismantled it is necessary to fix the loose Schwarzlot with siloxanes because this part would be lost by the transport. In the workshop the window is lying on a heating surface that is warmed to about  $45^\circ$ . Once more the loosed Schwarzlot must be treated with a solution of siloxanes (5 p.c.). For consolidating a mixture of beenwax and carnaubawax 50 to

50 p.c. solubled in bencine (90 to 110°) is used that is made by a small stick of glass or a small brush. A second layer with more concentrated carnaubawax (25 to 75 p.c.) should be given into the preconsolidated area. With that it is possible to press and plane the strivel coat or particles of Schwarzlot against the surface of glass by means of a heating spatula. Photos and drawings (measure 1 to 1) will give an exact documentation of this kind of protection some years later.

Denkmalpflegerische Projekte, wie die Erhaltung eines so umfangreichen Glas-malereibestandes im Domchor zu Erfurt, sind heutzutage nur noch in interdisziplinärer Zusammenarbeit zu bewältigen. Unter diesem Gesichtspunkt knüpft dieser Beitrag an die beiden vorangegangenen an und möchte versuchen, aus der Sicht der denkmalpflegerischen und restauratorischen Praxis die eingeleiteten Maßnahmen zur Sicherung der äußerst gefährdeten Schwarzlotmalerei darzustellen.

E. Drachenberg und W. Müller haben bereits ausführlich erläutert und begründet, daß einzig die Sorge um den Verlust des stark gelockerten Schwarzlotes - schon bei der Umsetzung der Scheiben im Zusammenhang der Außenschutzverglasung - zu sofortigen Sicherungsmaßnahmen zwang. Ausgehend von den in der Fachliteratur publizierten Methoden und Materialien wurden seit Jahren intensive Überlegungen hinsichtlich eines wirksam konservierenden Mittels angestellt. Leider garantiert keines der Mittel und keine der Methoden einen dauerhaften Schutz, ganz abgesehen von der evtl. Gefährdung für die Originalsubstanz durch möglicherweise auftretende Spätschäden.

Anlaßlich eines Konsultationsbesuches in Erfurt wurde durch Herrn Dr. L. Losos, Prag, auf die Verwendung von Wachs als Konservierungsmaterial an den Scheiben von Kolin hingewiesen. Der Einsatz von

Wachsen als Imprägnierungs-, Klebe- und Bindemittel ist seit der Antike bis in unsere Zeit bekannt; neuerdings wird Wachs z. B. auch bei der Steinkonservierung in Betracht gezogen. Als eines der ältesten verwendeten Naturprodukte besitzt vor allem Bienenwachs hervorragende chemisch-physikalische Eigenschaften, weist hohe Alterungsbeständigkeit auf und ist zudem sehr reversibel. Allerdings kann dem Wachs hinsichtlich der Schwarzlotsicherung nur eine relative Reversibilität zugemessen werden. Ein restloses Entfernen auch dieses Materials ist nicht möglich, ohne dabei die originale Substanz zu gefährden. Aber die seit langer Zeit als konstant bekannten Eigenschaften machen Wachs gegenüber anderen Produkten zu einem kalkulierbaren Material. Bei einer künftigen Restaurierung lassen sich die nach einer möglichen Extraktion verbliebenen Wachreste in das neue Konservierungsmittel einbeziehen.

Dennoch bestanden Bedenken bei der Verwendung von nur Bienenwachs allein, da dessen Schmelzpunkt von 60 - 65 ° C mit den Temperaturen der hochsommerlich aufgeheizten Scheiben korrespondiert. In Anlehnung an die praktischen Erfahrungen aus anderen Restaurierungsdisziplinen, z. B. bei Bilddublierungen, wurden analoge bzw. modifizierte Klebemischungen und Anwendungsmethoden erwogen, mit denen die Sicherung des Schwarzlotes verlustfrei und praktikabel durchgeführt werden kann. Nach Einbeziehung von Wachsgemischen in die Untersuchungen, die W. Müller im Zentralinstitut für anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR führt, wurden mit Bienenwachs/Carnaubawachs 50 : 50 günstige Parameter erzielt. Im weiteren Arbeitsverlauf führten einige, später noch zu erläuternde Gesichtspunkte zu einer zusätzlichen Beschichtung der gesicherten Schwarzlotbereiche mit Bienenwachs/Carnaubawachs 25 : 75.

Noch einmal muß betont werden, daß nach Meinung aller Verantwortlichen nur das äußerst gefährdete Schwarzlot gesichert werden muß. Eine sorgfältige Dokumentation der gesicherten Bereiche wird künftig eine Bewertung dieser Maßnahmen ermöglichen.

Arbeitsabfolge: Unmittelbar vor dem Ausbau der Scheiben wurden die schollen- und schuppenförmig abgehobenen oder pulverigen Schwarzlotteilchen mit dem von W. Müller vorgestellten Silan-Haftvermittler NB 1115, 10 %ig in Äthanol behandelt. Ohne diese Maßnahme wären die losen Teilchen bei dem anschließenden Transport in die Glaserwerkstatt schon mit der geringsten Luftbewegung verloren gegangen. Die scheinbare befestigende Wirkung des Haftvermittlers hält während dessen Feuchtestadium maximal einige Stunden an. Da aus arbeitsökonomischen Gründen keine sofortige Weiterbehandlung erfolgen kann, ist vor der späteren Befestigungsprozedur ein nochmaliges Präparieren mit dem Haftvermittler, allerdings in 5 %iger Lösung, erforderlich.

Als günstig für die Durchführung der Sicherung erwies sich eine erwärmte Plattenunterlage. In unserem Fall wurde das Plattenelement einer Fußbodenheizung - System Stuva - verwendet, mit der allerdings keine gleichmäßige Wärmeverteilung auf der Plattenoberfläche erreicht wird. Messungen ergaben Differenzen zwischen 30 und 55 °C. Aber mit Hilfe einer Aluminiumplattenauflage werden durchgängig und maximal 48 - 51 °C gewährleistet. (Besser noch würde sich, wie bei der Bild-dublierung, ein regulierbarer Heiztisch eignen.) Die Temperatur der darüber befindlichen Originalscheibe liegt zwischen 42 und 44 °C. Messungen an unterschiedlichen Farbgläsern ergaben Temperaturabweichungen von 2 °C, die wohl als Meßtoleranzen zu betrachten sind. Die o.g. Arbeitstemperatur wird in 30 bis 35 Minuten erreicht, hingegen erfolgt die völlige Abkühlung der Platte nach etwa 120 Minuten. Glasschäden durch Temperaturspannungen sind damit wohl nicht zu befürchten. Der Schmelzpunkt der zur Anwendung kommenden Klebe- oder Beschichtungsmasse aus Bienenwachs/Carnaubawachs, gelöst in Benzin 80 - 110 °C, liegt zwischen 70 und 90 °C. Mittels spitzausgezogener Glasstäbe oder Malpinsel wird das dünnflüssige Wachs

(Mischung 50 : 50) an das abgehobene oder pulverisierte Schwarzlot gebracht. Begünstigt durch den Haftvermittler kann das Klebematerial die Schadstelle unterwandern und fixieren. Durch die konstante Objektwärme bleibt zunächst eine gewisse Fließfähigkeit erhalten, wobei die Verteilung des Wachses einigermaßen steuerbar ist. Im weiteren Verlauf der Sicherungsarbeiten erwies es sich als günstig, ergänzend zu dieser Fixierung einen weiteren dünnen Überzug mit höherem Carnaubawachsanteil (25 : 75) aufzutragen und die beschichteten Bereiche mit dem Heizsprachtel nachzubehandeln. So können die losen, schrumpfligen und insularen Schwarzlotteilchen planiert werden. Auch wird durch den höheren Carnaubawachsanteil die Filmschicht etwas härter und glatter, womit sich die unausbleibliche Schmutzanlagerung reduziert. Noch während des Abkühlens werden alle Stellen mit einem kalten Spatel nachgebügelt. Im Ergebnis markiert sich zwar die mit Wachs behandelte Glasoberfläche etwas dunkler, in der Durchsicht ist jedoch keine Beeinträchtigung in Farbe und Transparenz festzustellen. Die Dokumentation umfaßt Belegfotos vom Vor- und Nachzustand und Detailaufnahmen im direkten und Seitenlicht; ferner werden mit Hilfe informativer Symbole die wesentlichen Schadformen und die Bereiche der eingebrachten Wachsgemische in originalgroßen Zeichnungen und Fotos verzeichnet. Mangels an verbindlichen internationalen Dokumentationsstandards werden die im Bereich der Arbeitsstelle Erfurt des Instituts für Denkmalpflege für die Wandmalereikonservierung benutzten Legenden zugrunde gelegt.

Außer den geschilderten Sicherungsmaßnahmen an der Schwarzlotmalerei werden zersprungene Glasstücke, sofern die Verbleibung deren Zusammenhalt nicht mehr gewährleistet, mit Epoxidharz (Eposol 11) geklebt. Alle Scheiben erhalten Rahmen und neue Windstangen aus Kupfer.

Der Ausbau der Scheiben, die Kupferarbeiten und die Schutzverglasung werden unter Leitung des Herrn Dombaumeister Erwin

Gramse im wesentlichen von Handwerkern der Domwerkstätten durchgeführt. Für die zeitaufwendige Sicherung der Schwarzlotmalerei einschließlich deren Dokumentation steht zur Zeit nur ein Restaurator, Herr Dipl.-Chemiker Jacob von der Restaurierungswerkstatt des VEB Denkmalpflege Erfurt, zur Verfügung.

In der DDR sind zur mittelalterlichen Glasmalerei erschienen:

E. Drachenberg; K-J. Maercker, Chr.

Richter:

Mittelalterliche Glasmalerei in der DDR  
Berlin 1979 (39,80 Mark)

E. Drachenberg:

Die mittelalterliche Glasmalerei im Erfurter Dom. Berlin 1980

= CVMA DDR Bd. 1,2 Text mit 20 Farbtafeln und 24 Schwarzweiß-Abbildungen (280,- Mark) Der Abbildungsband erscheint 1981

Weiterhin wird auf einen Aufsatz zur polnischen Glasmalerei aufmerksam gemacht:

J. Frycz: Sredniowieczne Witraze Warsztatow Torunskich (Mittelalterliche Glasmalerei - Werkstätten in Thorn). In: Acta Muresitatis Nicolai Copernici Zabytkownastwo i Konserwatorstwo VI. Nauki Humanistyczne - Spoleczne - zeszyt 77 (1977), 89 - 118.

## 5. study on the corrosion & colour of potassium glass- church of s.s. giovanni & paolo, venice

by S. Hreglich, B. Profilo,  
M. Verità

Articolo originale pubblicato sul  
vol. IX N. 2 (1979) p. 53-62  
della "Rivista della Stazione  
sperimentale del Vetro" Venezia.

### Introduction

About a year ago, work designed to consolidate the structure of the 15th and 16th-century window of the Church of S.S. Giovanni e Paolo in Venice was started.

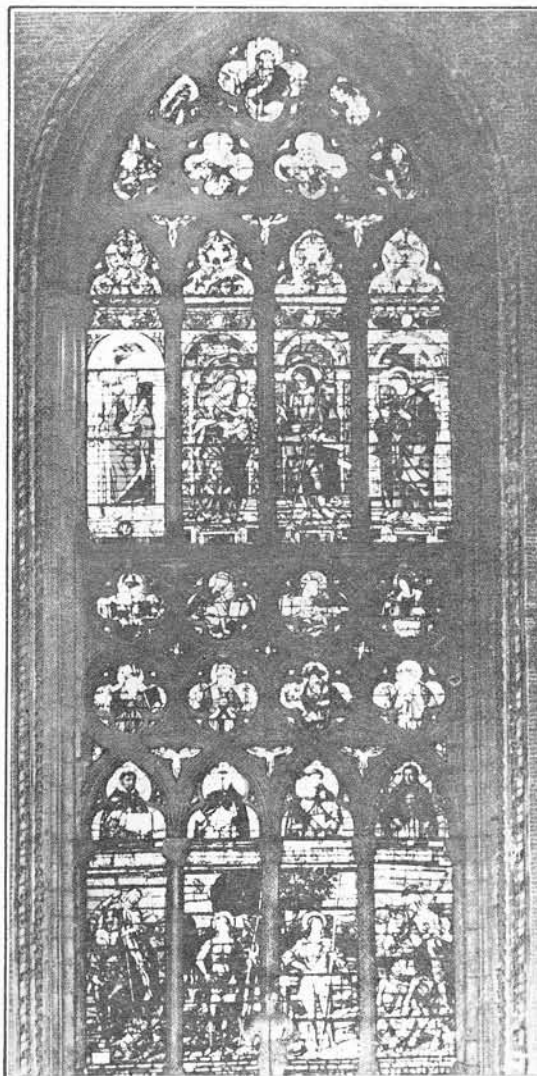
In the course of the preliminary investigations it was found that the condition of the stained window was such as to require immediate restoration; the co-operation of the Stazione Sperimentale del Vetro was therefore also requested, with a view to answering some basic queries before beginning the restoration work itself. More specifically, what was involved was a) the possibility of distinguishing between some glasses of uncertain origin, between original pieces and pieces which were replaced in subsequent restoration work; b) establish the condition of the original grisaille, distinguishing it from possible repaintings and define the nature of the dark layer which was coming off the windows. (Grisaille is a dark vitreous material based on iron oxide and low melting glass (silica, alkali and lead) which was used for shading, upward strokes, etc. (1); c) establish the causes of corrosion on some of the windows, especially on ruby red glasses.

The present article is meant to merely show the results of the research

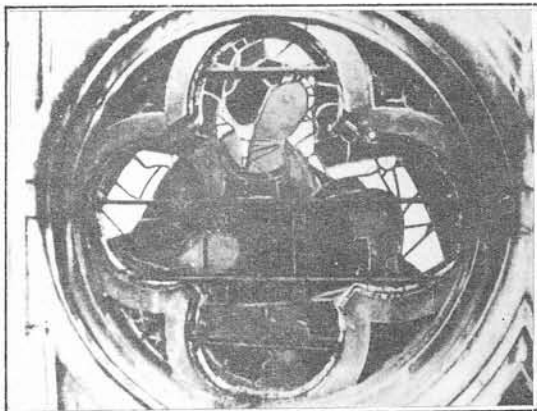
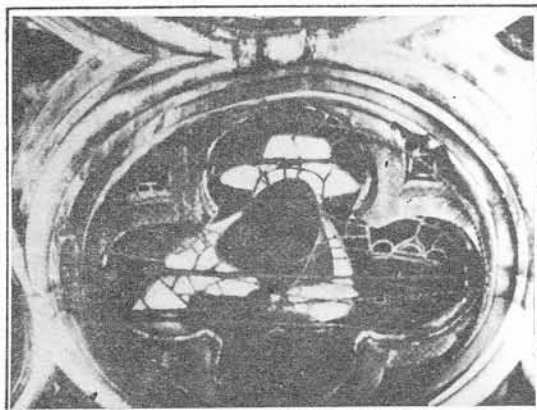
on the corrosion of the glass and to deal with the tests carried out on the red windows with a view to having information on the technique used to obtain this shade. The results may, in fact, make a valid contribution to a solution to these two problems which, although tackled by several parties latterly (2) (3) (4) (6) (7), are still not completely explained.

### Composition of the Glass Panes

Corrosion appears almost exclusively on the red panes; it has been calculated that the corroded panes constitute about 3,7 % of the total surface of the windows. This 3,7 % can be divided as follows: 3,2 % pieces of original red panes; 0,4 % pieces of original green or blue panes; 0,1 % non-original panes from successive restoration operations (cf. pictures 2 and 3).



Picture 1: 15th and 16th-century window of the church of S.S. Giovanni e Paolo in Venice, before restoration.



Figures 2 and 3: Details of windows: the corroded areas which show up in white can be seen.

As can be seen from the pictures, the corroded glass panes are easy to distinguish from the others, because their outside is covered with an opaque white patina which completely prevents the light from coming through.

Some corroded parts were taken as samples, so as to establish their chemical composition. More specifically, the following were tested: a piece of red glass (sample 1) of which both the composition of the support glass and the composition of the coloured layer were studied (sample 2); a piece of corroded green glass (sample 3) and, lastly, an uncorroded pane which was certainly original (sample 4).

The results of the test carried out with the help of an electronic microprobe are shown in table 1. The electronic microprobe technique was chosen to establish the composition

of the glass, because it enables researchers to operate with tiny quantities of glass without being a destructive technique (5). As standards we used glasses tested in the chemical laboratory of the "Stazione sperimentale del Vetro" which are very similar in composition to the glasses being studied.

Table 1

| Oxide                          | sample 1 | sample 2 | sample 3 | sample 4 |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 62.0     | 61.5     | 67.0     | 64.0     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.30     | 0.30     | 0.30     | 19.85    |
| K <sub>2</sub> O               | 20.25    | 20.5     | 19.00    | 3.05     |
| CaO                            | 8.90     | 8.10     | 8.00     | 7.60     |
| MgO                            | 3.25     | 3.05     | 2.80     | 3.45     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.45     | 1.52     | 1.10     | 0.85     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.30     | 0.38     | 0.20     | 0.30     |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.45     | 0.50     | 0.40     | 0.10     |
| SO <sub>3</sub>                | 0.55     | 0.45     | 0.60     | 0.30     |
| Cl <sub>2</sub>                | —        | —        | —        | 0.25     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.65     | 0.65     | 0.50     | 0.15     |
| PbO                            | 1.00     | 2.00     | —        | —        |
| CuO                            | 0.30     | 0.75     | —        | —        |
| BaO                            | 0.40     | 0.40     | —        | —        |

Sample 1: corroded glass (colourless supporting layer)

Sample 2: corroded red glass (red layer)

Sample 3: corroded green glass

Sample 4: original unchanged glass

The composition is expressed in % of the weight of the oxides.

When comparing data in table 1, we find that the corroded panes differ from the unaffected glass, mainly regarding the type of alkaline flux which is potassium in the case of the corroded panes and sodium in the other cases.

Some spontaneous questions arise at this point:

- Why is it that, in the same period and for the same manufacture of the same panes, glass with different chemical compositions was used?
- Why are only potassium panes subject to corrosion, and not sodium panes?

The former question may be answered by pointing out the mediaeval technique of producing glass (14); in those days, the flux used consisted exclusively of plant ash. Whereas the ashes obtained from seaside plants used in Venice were based on sodium

carbonate and contained traces of chlorine, the continental plant ashes used in Germany and France were rich in potassium carbonate and contained traces of phosphorus. It may therefore be said that uncorroded glass, containing sodium and traces of chlorine is of Venetian origin, whereas the corroded panes containing potassium and traces of phosphorus were of continental origin.

In view of the flourishing trade relations between Venice and Germany at the time, it is likely that the potassium panes are of German origin.

In order to explain the fact that, in Venice itself, imported panes should be used, we may assume that the Venetian glass production, at the time, was more concentrated on more expensive art products (glasses, vases, etc.) and that it could therefore happen that less valued panes of specific colours might be bought elsewhere.

#### Corrosion of the Panes

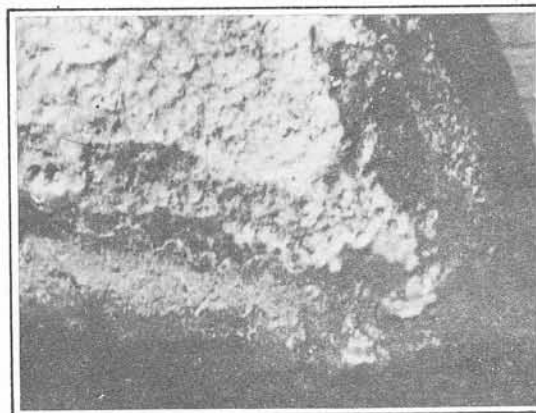
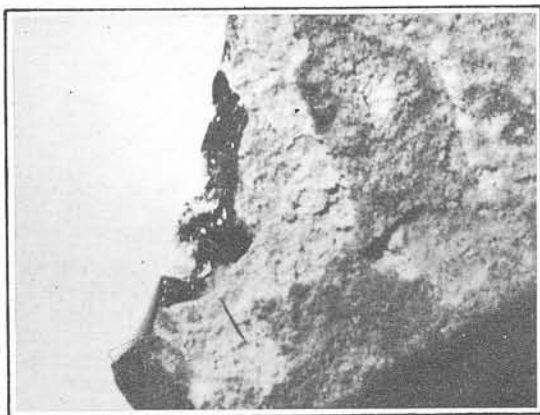
The phenomenon of corrosion of old windows has been studied for some time (2) (3) (4) (6), but the mechanism of the phenomenon and its relation to the composition of the panes has not been fully explained so far.

As far as the composition of the panes showing some corrosion after contact with air is concerned, the causes reside in either the low content of silica or the presence of potassium as a flux. In order to explain the greater corrodibility of potassium panes compared with sodium panes, the latest studies have shown that the most important stage in the mechanism of corrosion in glass is the migration of alkalis (9) (10).

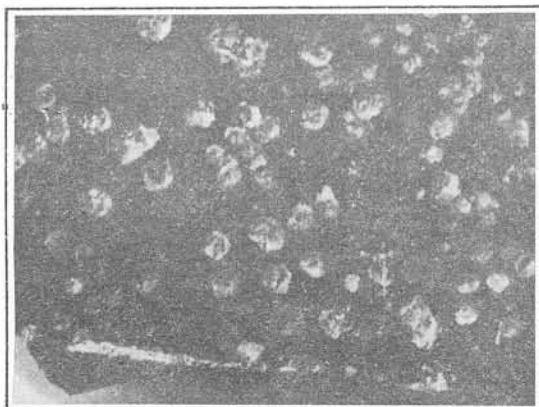
Potassium, with its more encumbering ion which is, however, less linked to the reticule than the sodium ion, can migrate more easily and can therefore be extracted from the glass more easily (11). As far as the exact mechanism of corrosion is concerned, the sequence of chemical reactions responsible for this phenomenon has not been fully explained yet. More specifically, it is not yet known whether the first stage of the alteration, due to atmospheric agents, i.e. the diffusion of alkaline ions towards the surface of the glass (9) (10) is exclusively due to the action of water (8) (12) (13) or whether there is also some action by  $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$ , which are present in the atmosphere<sup>(2)</sup> as primary agents of corrosion.

As has been stated before, on the windows of S.S. Giovanni e Paolo only potassium glass panes show corrosion and while, outside, the surface of the glass is completely covered by crystalline incrustations, (cf. pictures 4, 5), the inside only shows small holes of diameters ranging from 0,1 to 3,0 mm, with a crystalline deposit inside, (cf. picture 6).

The diffractometric test has shown that the outer incrustations and the crystalline powder found in the holes inside have the same composition and therefore consist almost exclusively of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gypsum) and traces of  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (syngenite). The latter probably forms as a first product of glass alteration (Ca and K originating from glass, and  $\text{SO}_2$  originating from the atmosphere), but since it is unstable to air, it tends to decompose, turning into gypsum and a potassium product which is soluble in water and can be easily separated.

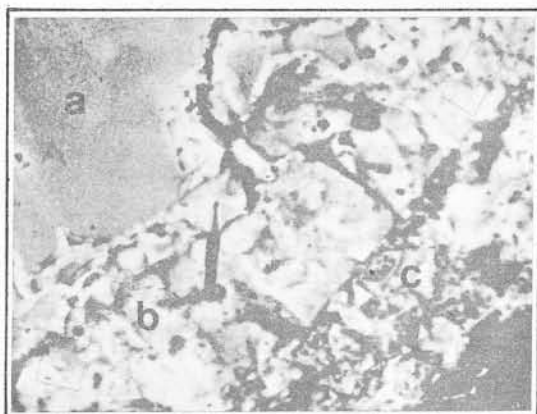


Pictures 4 and 5: Specific aspects of the outer surface of corroded panes in the windows of S.S. Giovanni e Paolo. It can be seen that the pane is completely covered with a crystalline layer.



Picture 6: Detail of the inner surface of a ruby-red glass pane. Corrosion shows as a series of small craters containing a crystalline deposit.

As far as external corrosion is concerned, a series of photographs were taken of a section of the glass with the help of an electronic microprobe, so as to be able to study the glass/gypsum interface. We can see (picture 7), how the crystalline layer (c) is followed by a layer of affected

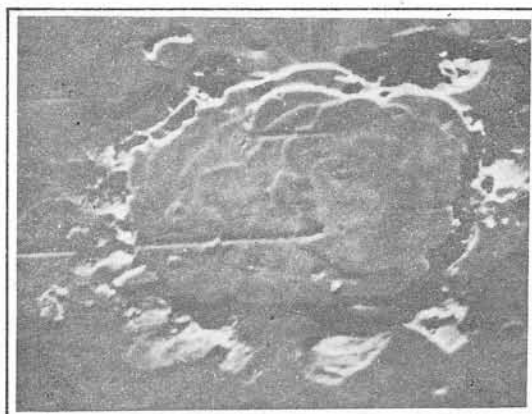


Picture 7: Section of a corroded potassium glass pane (400 magnifications)  
A) Unaffected glass  
B) affected glass: the channels correspond to the dark furrows of area B  
C) crystalline layer.

ted glass (b) and lastly the unchanged glass (d). X-ray photographs of the same surface of picture 7 enable us to study more specifically the layer of affected glass. We can see how "channels" form in it, along which the water contained in the atmosphere is probably diffused; in addition, we can see glass areas which contain less Ca and K than unaffected glass (cf. pictures 8 - 9 - 10 - 11); lastly, sulphur is absent from both the channels and from the affected glass.

As far as the holes are concerned, the electronic microscope has shown three different stages which correspond to progressing corrosion.

Stage one: it shows rough surfaces (light lines) which, as time goes on, cause the glass to rise and eventually to come off or disintegrate (cf. Picture 12). These rough surfaces probably correspond to the channels seen in the section which ought to enable the humidity of the atmosphere to make inroads into the glass, thus causing the corrosion phenomenon to progress.



Picture 12: First stage of the corrosion of the inner surface of a glass pane (enlarged 800 times); we can see how rough surfaces form (light lines), causing a progressive peeling of scales of glass.

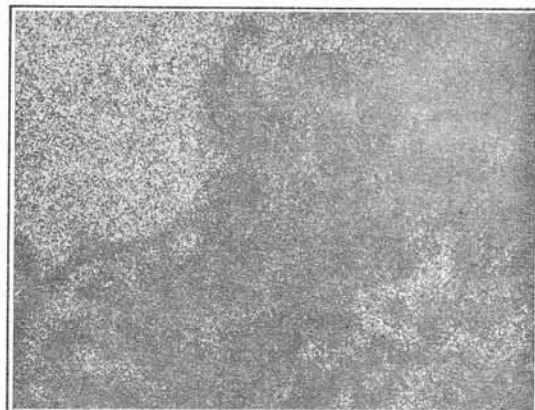


Picture 8: X-ray picture Si

Picture 9: X-ray picture S

Stage two: the attacked piece of glass is already partly disintegrated (cf. picture 13) and the X-ray photograph (cf. pictures 14 - 15- 16 - 17) shows how, near the glass, there is a crystalline phase enriched with Ca, K and S (gypsum and syngenite). In addition, the rough parts are more pronounced than at stage one and they are enriched with Ca and K, and not with S and Si.

Stage three: The glass located within the area of alteration has disintegrated completely, leaving only the crystalline phase of gypsum and syngenite (cf. picture 18).

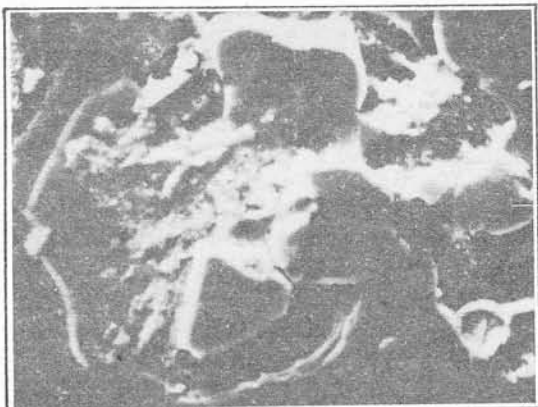


Pictures 10 and 11: X-ray pictures of Ca and K of the same surface as picture 7. They show how the crystalline layer contains S, Ca and K; the affected glass contains Si, Ca and a little K; the unaffected glass contains Si, Ca and K.

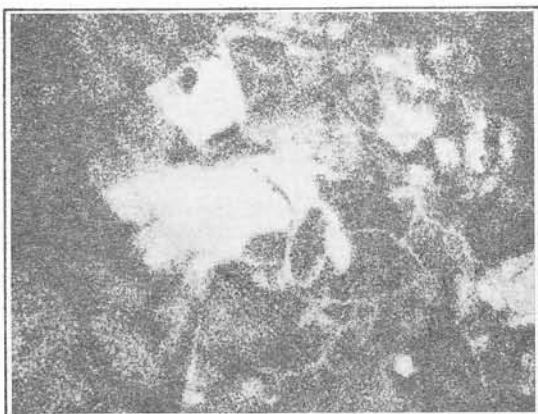
The study of the evolution of the changes taking place in the glass therefore enables us to show how the attack on the glass is due to infiltrations of the humidity of the air which causes the alkaline and earthy alkaline ions to migrate towards the surface of the glass. These phenomena are encouraged by the presence of microscopic "channel" cracks in the glass layer.

The absence of sulphur in the "channels" tested, either in a section or at the surface, proves that the corrosion mechanism proposed by Ray (8), in which corrosion results, at an initial stage, from water which extracts

the alkaline and earthy-alkaline ions from the glass is the most likely.  $\text{SO}_2$  therefore only acts at a subsequent stage, forming insoluble salts which remain deposited on the surface, without, for that reason, being the primary cause of corrosion in potassium glass.



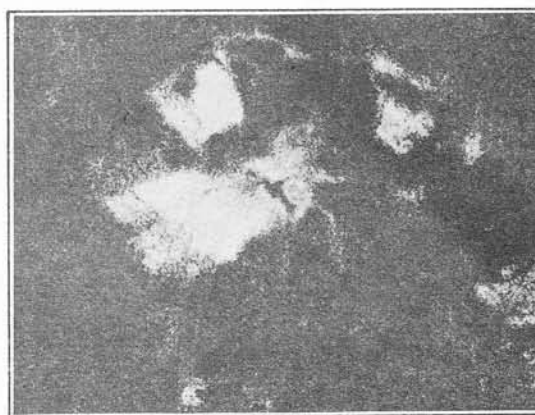
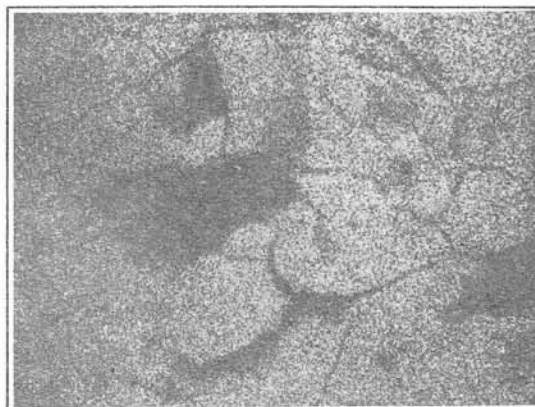
Picture 13: Stage two of the internal corrosion of glass (800 magn.).



Picture 14: X-ray picture Ca



Picture 15: X-ray picture K



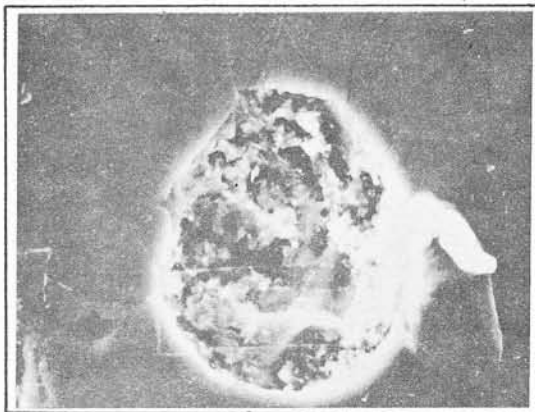
Pictures 16 and 17: X-ray pictures showing Si and S on the same surface as picture 13; it shows how, near the glass, (Si, Ca and K) there is a crystalline layer (S, Ca, K) and the "light-coloured" rough lines in picture 13 are enriched with Ca and K.

#### Ruby-Red Colouring

Another interesting aspect of the potassium glass panes of the windows of S.S. Giovanni e Paolo is that they are mostly ruby red in colour. With the help of an electronic microprobe we have tried to establish with what technique this colouring has been achieved, to enable us to compare it with the results obtained in a similar study on the ruby red panes of the windows of French mediaeval cathedrals (7).

From pictures taken with the polarizing microscope (cf. picture 19) we have seen that the glass consists of three layers: a supporting layer about  $2600 \mu$  thick, a red layer  $120 \mu$  thick and, lastly, a third layer of protective transparent glass about  $65 \mu$  thick. When testing the same section with an electronic microscope, we did not manage to show a difference

or contrast between the coloured area and the transparent area of the picture; this is due to the basically similar composition of the various layers of glass. We then carried out scanning with a microsound along the axe which is perpendicular to the stratification of the glass, in order to determine the variation in concentration for all elements present. The results are shown in table 2 as weight variation in percent for the composition of the supporting glass versus the distance from the surface expressed in microns; we have already reported the composition of the supporting glass and of the red layer in table 1 (sample 1; sample 2).

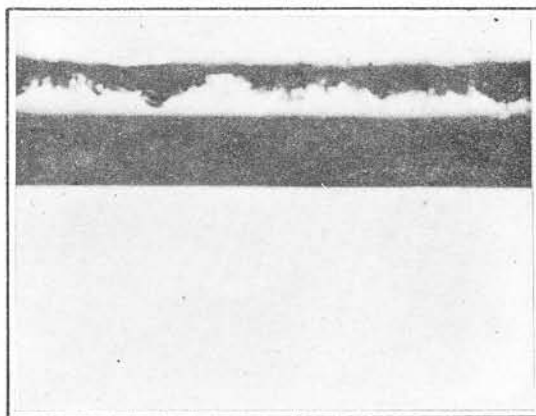


Picture 18: Stage three of the corrosion of the inner surface of glass (800 magn.); inside the crater there is now only the crystalline phase to be seen.

A study of table 2 will show how the colouring was obtained by using copper and carrying out the melting process in reducing conditions; this technique was already known in the Middle Ages. We can see, in addition, how the higher copper content is matched by a higher content in lead in the red layer and - to a lesser extent - by a higher content in manganese, iron and aluminium. As in the case of the ruby red glass windows of French cathedrals of the 15th and 16th centuries (7), the production technique is three-layered, i.e. the coloured glass layer was covered with a double transparent layer, one of them thicker, for support, and the other thinner, for protection. It should, lastly, be pointed out how the composition of the transparent glass and of the coloured glass is basically the same and how the copper has been diffused into the surrounding glass and is found, in relatively high concentration, even

in those glass areas which do not appear coloured.

Table 2 shows the percentage rate variations in weight of all elements (Na, P and Ba do not vary appreciably) present in the red glass layer in relation to the composition of the supporting glass. The chemical composition of the supporting glass (1) and of the red layer (2) is shown in table 1.



Picture 19: Polarizing microscope picture of the section of a ruby-red glass pane: the coloured layer B of a thickness of about 120  $\mu$  is covered with a layer of protective transparent glass (A) (about 65  $\mu$ ) and the transparent support glass (C) (about 2600  $\mu$  thick).

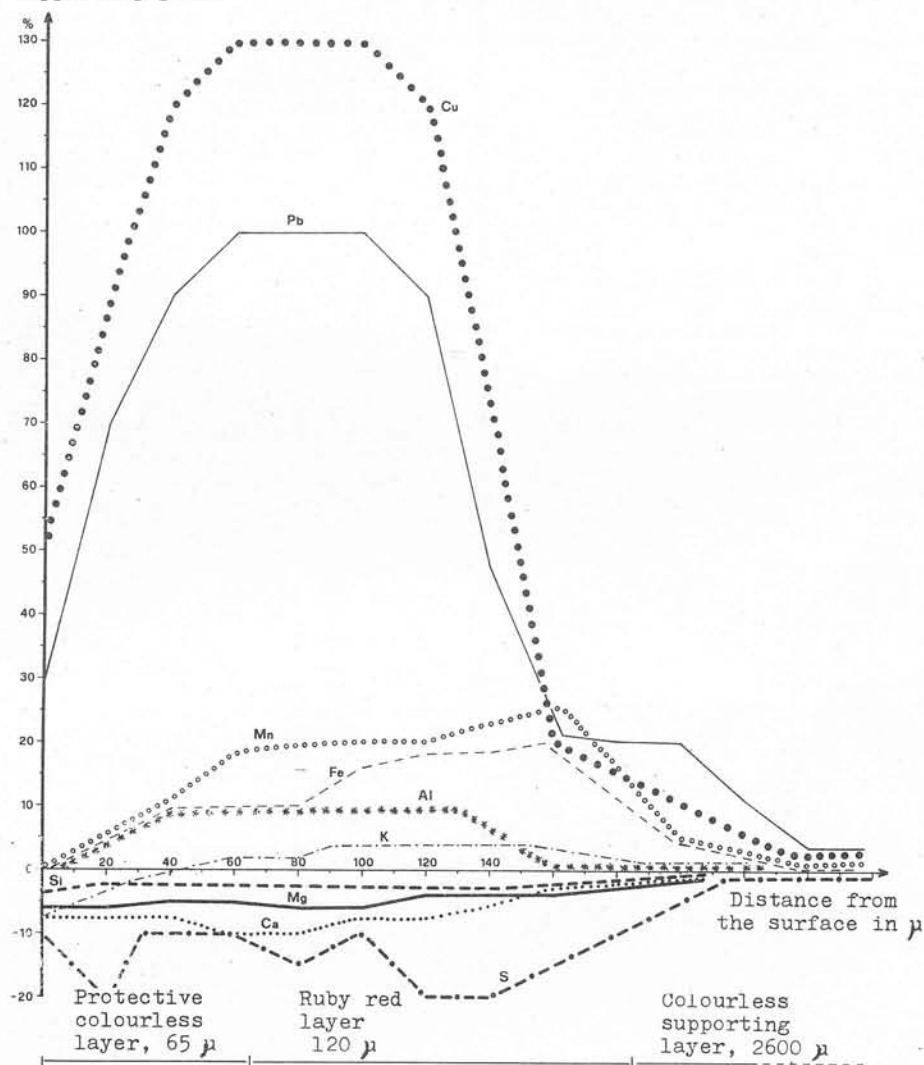
#### Conclusions

The use of the microprobe has made it possible to clarify the process of corrosion of old church windows, showing that the first stage of the phenomenon is mainly due to water which, coming into contact with the glass, through a process of ion exchange extracts the alkaline and earthy-alkaline ions. In addition, it has enabled us to show the technique of producing ruby red glass by submerging the transparent layer of glass in the red glass and then blowing it in such a way that the coloured layer forms a thin surface layer which could then be covered with a light protective glass layer.

We are very grateful to Mr. Luigi Zecchin, who, thanks to his co-operation and experience, has supplied us with the information we needed to set our test results within the historical context.

Weight variation, in percent,  
according to the composition of the  
supporting glass

Table 2



## Bibliography

- 1) Marchini, G.  
Le vetrate: tecnica e storia. Istituto Geografico De Agostini, Novara, 1977, pag. 184
- 2) Ferrazzini, J.C.  
Verres Réfract. 30 (1976) p. 26-29
- 3) Bettenbourg, J.M.  
Verres Réfract. 30 (1976) p. 36-41
- 4) Perez v Jorba, M., Tillocca, G., Michel, D., Dallas, J.P.  
Verres réfract. 29 (1975) p. 53-63
- 5) Hreglich, S., Geotti, B.F., Nicoletti, F., Polato, P., Verità, M.  
Riv. Staz. Sper. Vetro 8 (1978) p. 145-155
- 6) Collangues, R., Perez v Jorba, M., Tillocca, G., Dallas, J.P.  
Verres Réfract. 30 (1976) p. 43-54

- 7) Spitzer-Aronson, M.  
Verres Réfract. 30 (1976) p. 56-61
- 8) Ray, N.H.  
C.V. News Letter (1976) 20, p. 3-4
- 9) El Shamy, T.M., Douglas, R.W.  
Glass Technol. 19 (1972) p. 77-80
- 10) Das, C.R., Douglas, R.W.  
Phys. Chem. Glasses 8 (1967) p. 178-184
- 11) Scholze, H.  
Glas. Natur. Struktur und Eigenschaften. IIa Ediz., Springer Verlag, (New York, Berlin, London) p. 272-275
- 12) Newton, R.G.  
C.V. News Letter (1975) 15, p. 9-12
- 13) Cole, F.W.  
Glass Digest (1978) p. 58-60
- 14) Gasparetto, A.  
Il vetro di Murano dalle origini a oggi. Neri-Pozza Editore, Venezia (1958) p. 247-248

## 6. Zusammensetzung von Verwitterungsschichten auf buntglasscheiben der Kathedrale Canterbury

(English text on page 26)

### 1. Verwitterungsschichten auf mittelalterlichen Glasscheiben österreichischer Provenienz.

Im Verlaufe von Restaurierungsarbeiten an mittelalterlichen Glasfenstern in Oesterreich wurden in den vergangenen Jahren, neben Analysen der Gläser selbst, in einigen Fällen auch die Zusammensetzung der sich auf diesen befindenden Verwitterungskrusten untersucht. Solche Patinaanalysen wurden anfänglich nur qualitativ durchgeführt, wobei immer beträchtliche Mengen Kalziumsulfat (Gips) gefunden wurden. Die untersuchten Gläser stammten aus Heiligenkreuz (NÖ), Lilienfeld (NÖ), St. Martin (OÖ). ( $3,05\% \text{ K}_2\text{O}$ ,  $0,05\% \text{ Na}_2\text{O}$ ,  $\approx 30\% \text{ SO}_2$ ), Lechkirche (Graz) ( $29,4\% \text{ SO}_2$ ), Leoben (Waasenkirche), St. Michael ob Leoben (Walpurgisfenster).

Um die Höhe des Sulfatgehaltes in den Verwitterungsschichten festzustellen wurden im weiteren Verlauf unserer Arbeiten quantitative Analysen durchgeführt betreffend Glasscheiben der Kirchen in Stassengel (Steiermark), Judenburg (Steiermark), St. Michael (Wien l.), Maria am Gestade (Wien l.), St. Erhard (Steiermark), Friesach (Kärnten). Die Ergebnisse der quantitativen Analysen finden sich in der beigegeführten Tabelle. Diese Untersuchungen ergaben bei den der freien Bewitterung ausgesetzten Scheiben immer das Vorhandensein einer stark Gips-hältigen Patina. Die  $\text{SO}_2$ -Gehalte betragen im Durchschnitt 27,28%. Dieser hohe Sulfatgehalt in der Patina kann nicht im Zuge der Verwitterung, aus den Gläsern herrühren. In den Gläsern finden sich nur geringe Mengen Sulfat aus den Herstellungsprozessen. Er ist vielmehr das Ergebnis eines Korrosionsablaufes, bei dem neben der Korrosionsanfälligkeit der mittelalterlichen Gläser selbst, durch den hohen Kalium- und niedrigen Silikat- und Aluminiumgehalt, das Wasser, die Feuchtigkeit und besonders auch der Schwefeldioxidgehalt der Luft eine wesentliche Rolle spielt.

Dass der Umweltfaktor neben dem Mikroklima für die Art der Verwitterung eines Glases von eminenter Bedeutung ist, darauf weist die abweichende Zusammensetzung der Patina auf Glasfenstern der Kirche St. Michael in Wien l., hin. Durch besondere baugeschichtliche Umstände waren Masswerkteile eines

Fensters im Südchor seit der Barockzeit zugemauert und blieben bis zu ihrer Entdeckung im Jahre 1973 vor jeglichen Umwelteinflüssen geschützt. In diesem speziellen Raumklima begannen sich wohl auch die Gläser oberflächlich zu zersetzen, aber offensichtlich nach ganz anderen Abläufen, als an freier Atmosphäre. In der gebildeten glasharten, mit dem Glase eng vernetzten, dunkelbraunen Patina waren Sulfate nur in geringen Spuren nachweisbar. Sie stammten wahrscheinlich aus dem Glase selbst. Im Gegensatz dazu war der Silikatgehalt mehr als doppelt so hoch, wie in frei bewitterten Gläsern. (siehe Tabelle).

### 2. Verwitterungskrusten auf Gläsern der Kathedrale Canterbury.

Herr Dozent Dr. Ernst Bacher brachte im Juni dieses Jahres eine Patinaprobe aus Canterbury West window, B 19 für Untersuchungen mit. Verständlicherweise besitzen wir grösstes Interesse an solchen Untersuchungen, da diese Glasverwitterungskrusten aus einer anderen Klimazone zum Unterschied von Oesterreich stammen und ferner der oberflächlich sichtbare Verwitterungsablauf auf englischen Gläsern öfters anders als in unseren Regionen zu Tage tritt. Sodann bieten solche Untersuchungen ganz allgemein die Möglichkeit eines Vergleiches mit unserem Probenmaterial bzw. mit anderen Arbeiten über Verwitterungsprodukte, z.B. jene die W. Geilmann durchführte.

#### Das Probenmaterial.

Die abgekratzten Verwitterungskrusten von einem Masswerkfeld im Westfenster (B19) weisen eine hellbraune bis weissliche Farbe auf, sind teils pulvrig, teils blättrig, schuppig.

#### Die Untersuchungsmethoden.

Die Probe wurde spektralanalytisch sowie mittels qualitativer und quantitativer nasschemischer Methoden auf die chemische Zusammensetzung untersucht. Um die in der Verwitterungskruste vorliegenden mineralischen Bestandteile zu erfassen wurde ein Teil der Probe röntgenfeinstrukturanalytisch untersucht.

#### Das Untersuchungsergebnis.

##### a.) Spektralanalyse: Halbquantitative Auswertung.

Haupt- bis Nebenmengen: K, Ca, Si  
Nebenmengen bis Spuren: Al, Na, Zn  
Spuren 1. Ordnung: Fe, Mn, Mg  
Spuren 2. Ordnung: Pb, Cu  
Spuren 3. Ordnung: Ag

b.) Qualitative Nassanalyse: Bestimmung der in der Patina vorhandenen Anionen. In Hauptmenge ist Sulfat nachweisbar sowie im Rückstand der salzsauren Lösung Silikat. In Spuren Chlorid, Karbonat.

c.) Quantitative Nassanalyse: Angabe in Masseprozenten.

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 27,30% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,10%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |        |
| CaO                            | 11,80% |
| MgO                            | 1,11%  |
| MnO                            | +      |
| K <sub>2</sub> O               | 12,08% |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,69%  |
| SO <sub>3</sub>                | 28,15% |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | (+)    |
| H <sub>2</sub> O (105°C)       | 6,20%  |
| H <sub>2</sub> O               | 10,83% |
| (Glühverlust)                  |        |

d.) Röntgenfeinstrukturanalyse: Wie aus beigelegtem Röntgenogramm ersichtlich ist liegen die Sulfate in der Verwitterungskruste als Syngenit (ein Doppelsalz der Zusammensetzung  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ) und Gips ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) vor. Andere in Form kristalliner Salze vorliegende Bestandteile fallen aufgrund ihrer geringen Menge unter die Nachweisgrenze der röntgenographischen Methode oder entziehen sich einer Bestimmung aufgrund ihrer nicht kristallinen Struktur ( $SiO_2 \cdot H_2O$ ).

3. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse, Beurteilung.

Ein Vergleich der Zusammensetzung der Verwitterungsprodukte der Glasfenster von Canterbury mit jenen von Gläsern österreichischer Provenienz zeigt ihre auffallend grosse Ähnlichkeit (siehe Tabelle). Hier wie dort dominieren Sulfate in den Verwitterungskrusten in nahezu völliger quantitativer Übereinstimmung: der SO<sub>3</sub>-Gehalt der Patina aus Canterbury beträgt 28,15%, der durchschnittliche SO<sub>3</sub>-Gehalt in Verwitterungsschichten österreichischer Gläser 27,3%. In analoger Weise gilt dies auch für den SiO<sub>2</sub>-Gehalt (Canterbury: 27,30%, Durchschnitt der österreichischen Gläser: 28,23%), für Na<sub>2</sub>O (Canterbury: 0,69%, Durchschnitt der österreichischen Gläser: 0,56%), für den MgO-Gehalt und annähernd auch für den CaO-Gehalt.

Eine Ausnahme davon bildet nur der K<sub>2</sub>O-Gehalt. In der Verwitterungskruste der Gläser von Canterbury ist er etwa 5 mal so hoch (12,08% K<sub>2</sub>O) als durchschnittlich in Patinas österreichischer Scheiben (2,55%). Die Verwitterungskrusten in Canterbury sind somit wesentlich Kalireicher. Hierin liegt auch der Grund für die Bildung grösserer Mengen Syngenits neben Gips in diesen, während in den röntgenographisch untersuchten österreichischen Glaspatinas nur Gips nachweisbar war (siehe Röntgenogramm von Verwitterungskrusten von Buntglasscheiben der Kirche Maria am Gestade in Wien). Die Nachweisgrenze des Syngenits liegt in Glaspatinas bei ca. 6%. (W. Geilmann).

Aus den Untersuchungen lässt sich ableiten, dass beim Korrosionsgeschehen auf den Gläsern der Kathedrale in Canterbury ebenso der SO<sub>3</sub>-Gehalt der Atmosphäre eine entscheidende Rolle gespielt hat wie in Oesterreich. Die Anwesenheit von Syngenit lässt jedoch auf das Vorliegen einer besonderen mikroklimatischen Situation in Canterbury schliessen, wie Geilmann das bei einigen deutschen Domen festgestellt hat. Syngenit ist nur in einem eng begrenzten Konzentrationsbereich gegen Wasser beständig und wird durch viel Wasser (Regen) in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O gespalten. Grössere Wassermengen, z.B. bei starker Exponiertheit der Glascheiben gegen Niederschlagswasser, fördern eine solche Spaltung: das leicht wasserlösliche K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird fortgeschwemmt, der schwerere wasserlösliche Gips bleibt zurück. Bei den österreichischen Scheiben scheint durch entsprechende Lage im Bauwerk eine derartige Auslaugung an ursprünglich wahrscheinlich auch vorhandenen Syngenit unter die Nachweisbarkeit eingetreten zu sein, während dies bei den Fenstern in Canterbury nicht der Fall war. Es wird jedoch in Zukunft noch einer grösseren Zahl von Untersuchungen vorbehalten bleiben diese Interpretation zu untermauern.

Literatur: W. Geilmann (Galstechnische Berichte 1960, Jg. 33)  
L. Springer, Laborhandbuch für die Glasindustrie, Halle 1950  
E. Bacher, Ein mittelalterlicher Glasmalerei-Fund in der Wiener Michaeler Kirche, ÖZKD XVIII/1974, Heft 4.

Composition of Weathering Crusts on Stained-glass Windows of Canterbury Cathedral/England (a comparative interpretation)

1. Weathering crusts on medieval stained-glass windows of Austrian origin.

In the course of restoration work on medieval stained-glass windows in Austria during the past years, in addition to analyses of the glass as such, in some cases the composition of the weathering crusts thereon was also studied. In the beginning, these patina analyses were made from the qualitative point of view only, with findings of considerable amounts of calcium sulphate (gypsum). The glasses under consideration came from Heiligenkreuz (Lower Austria), Lilienfeld (Lower Austria), St. Martin (Upper Austria) (3,05%  $K_2O$ , 0,05%  $Na_2O \approx 30\%SO_2$ ), Lechkirche (Graz) (29,4%  $SO_2$ ), Leoben (Waasenkirche), St. Michael above Leoben (Walpurgis window).

In the further course of our work, quantitative analyses were performed to determine the sulphate contents of the weathering crusts on stained-glass windows of the churches at Stassengel (Styria), Judenburg (Styria), St. Michael's (Vienna I), Maria am Gestade (Vienna I), St. Erhard's (Styria), Friesach (Carinthia). For the findings of the quantitative analyses, see the enclosed chart. It was found that on the glasses exposed to open weathering, there was always a patina with a high gypsum content. On the average, the  $SO_2$ -percentage amounts to 27,28%. This high sulphate content of the patina cannot derive from the glass in the course of weathering; the glasses contain only minor amounts of sulphate due to the manufacturing processes. Rather, it is the result of a corrosion process whereby - in addition to the susceptibility of the medieval glasses as such, due to their high potassium and sodium silicate and aluminium contents - rain water, air humidity and particularly the sulphurous anhydride contained in the air play a major role.

| STAINED-GLASS: CHART OF CHEM. COMPOSITION OF WEATHERING CRUSTS BY PER CENT OF WEIGHT |                                                |                                           |                                      |                       |                                            |                                           |                                           |                                                |                               |                               |                               |                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Compo-<br>nents                                                                      | Canterbury<br>Cathedral<br>West Window<br>B 19 | Strassengel<br>South X/4c<br>yellow glass | Strassengel<br>South V<br>Blue glass | Judenburg<br>North II | St. Michael's<br>Vienna I<br>South choir   | Ma. Gestade<br>Vienna I<br>Test section 1 | Ma. Gestade<br>Vienna I<br>Test section 2 | St. Erhard<br>Styria, North II<br>and South II | Friesach<br>North II<br>No. 1 | Friesach<br>North II<br>No. 2 | Friesach<br>North II<br>No. 3 | Friesach<br>North II<br>No. 5 |
| $SiO_2$                                                                              | 27,30                                          | 31,65                                     | 34,52                                | 32,30                 | 64,90                                      | 23,51                                     | 28,55                                     | 30,82                                          | 30,0                          | 24,0                          | 27,6                          | 19,4                          |
| $Fe_2O_3$ /<br>$Al_2O_3$                                                             | 1,10                                           | 4,29                                      | 3,63                                 | 4,17                  | $Fe_2O_3 =$<br>4,82<br>$Al_2O_3 =$<br>6,10 | +                                         | +                                         | 4,16                                           | 4,5                           | 3,4                           | 3,1                           | 3,2                           |
| CaO                                                                                  | 11,80                                          | 16,80                                     | 16,02                                | 16,50                 | 10,40                                      | 16,85                                     | 16,67                                     | 19,41                                          | 16,2                          | 19,3                          | 17,9                          | 20,2                          |
| MgO                                                                                  | 1,11                                           | 1,44                                      | 1,05                                 | 1,45                  | 3,63                                       | 0,52                                      | 0,58                                      | 0,62                                           | $\approx 1$                   | $\approx 1$                   | $\approx 1$                   | $\approx 1$                   |
| MnO                                                                                  | +                                              | +                                         | 0,26                                 | +                     | 0,69                                       | +                                         | +                                         | 0,14                                           | +                             | +                             | +                             | +                             |
| $K_2O$                                                                               | 12,08                                          | 3,24%                                     | 2,34                                 | 3,54                  | 3,31                                       | 2,91                                      | 1,25                                      | 0,97                                           | 2,4                           | 1,5                           | 2,0                           | 1,9                           |
| $Na_2O$                                                                              | 0,69                                           | 0,08%                                     | 0,19                                 | 0,15                  | 0,40                                       | 0,53                                      | 0,24                                      | 0,83                                           | 0,66                          | 0,71                          | 0,81                          | 1,4                           |
| $SO_2$                                                                               | 28,15                                          | 27,95%                                    | 26,05                                | 26,90                 | Spuren                                     | 32,41                                     | 26,28                                     | 21,91                                          | 26,15                         | 27,95                         | 26,19                         | 30,18                         |
| $P_2O_5$                                                                             | (+)                                            | +                                         | +                                    | +                     |                                            | +                                         | +                                         | +                                              | +                             | +                             | +                             | +                             |
| $H_2O$ (105°C)                                                                       | 6,20                                           | 14,0%                                     | 13,10                                | 14,3                  | 5,0                                        | 16,88                                     | 19,95                                     | 14,24                                          | ++                            | ++                            | 10,0                          | ++                            |
| $H_2O$                                                                               | 10,83                                          |                                           | 2,8                                  |                       |                                            |                                           |                                           | 6,08                                           | ++                            | ++                            | $\approx 12,0$                | ++                            |
| Ignition<br>Loss                                                                     |                                                |                                           |                                      |                       | Pb:0,65<br>Cu:0,07<br>Ti:0,1               |                                           |                                           |                                                |                               |                               |                               |                               |

The fact that the environment, in addition to the microclimate, is of paramount importance for the type of weathering found on a glass is proven by the diverse compositions of the patinas on the glasses of St. Michael's church in Vienna 1. Due to particular circumstances of the building history, parts of the tracery of a window in the south choir had been walled up since baroque times and were thus protected from all environmental influences until they were discovered in 1973. In this special, closes-in climate, the glasses did decompose superficially, but obviously the process differed from one in an open atmosphere. Only faint traces of sulphates could be detected in the dark-brown, hard-as-glass patina which was strongly linked to the glass. They probably originated from the glass itself. The silicate content, however, was more than twice the amount found on glasses exposed to the open weather (see chart).

## 2. Weathering Crusts on Glasses of Canterbury Cathedral

Professor Dr. Ernst Bacher brought a patina sample from Canterbury (west window, B 19) for testing in June of this year. Obviously, we are most interested in such tests since these weathering crusts come from a different climatic zone, unlike Austria, and also because the superficially apparent weathering process on English glasses often manifests itself differently from our regions. Furthermore, such investigations provide the possibility of a comparison with our sample material, and/or with other work on weathering products, such as the one performed by W. Geilmann.

### Sample material

The weathering crusts scratched off a tracery pane in the west window (B 19) are of a light brown to whitish colour; they are partly powdery, partly flaky, scaly.

### The Testing Methods

The sample was analyzed spectrometrically, by means of qualitative and quantitative wet chemical methods regarding its chemical composition. In order to detect the mineral constituents of the weathering crust, part of the sample was analyzed by X-ray diffraction.

### The Test Results

#### a.) Spectrochemical Analysis:

##### Semiquantitative evaluation

Primary - secondary amounts: K, Ca, Si  
Secondary amounts - traces: Al, Na, Zn  
Traces, 1 st order: Fe, Mn, Mg  
Traces, 2 nd order: Pb, Cu  
Traces, 3 rd order: Ag

b.) Qualitative wet chemical analysis:  
Determination of the anions present in the patina. As a major part, sulphate is detectable as well as silicate in the residue of the hydrochloric acid solution. Traces of chloride, carbonate,

#### c.) Quantitative wet chemical analysis:

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                 | 27,30% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1,10%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |        |
| CaO                              | 11,80% |
| MgO                              | 1,11%  |
| MnO                              | +      |
| K <sub>2</sub> O                 | 12,08% |
| Na <sub>2</sub> O                | 0,69%  |
| SO <sub>3</sub>                  | 28,15% |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | (+)    |
| H <sub>2</sub> O (105°C)         | 6,20%  |
| H <sub>2</sub> O (ignition loss) | 10,83% |

d.) X-ray diffraction analysis: It is apparent from the enclosed X-ray diffraction diagram that the sulphates in the weathering crust are present in the shape of a syngenite (a double salt composed of K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) and gypsum (CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). Other constituents present in the form of crystalline salts are either below the limit of identification by X-ray diffraction methods due to their very small amounts or they elude detection because of their non-crystalline structure (SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O).

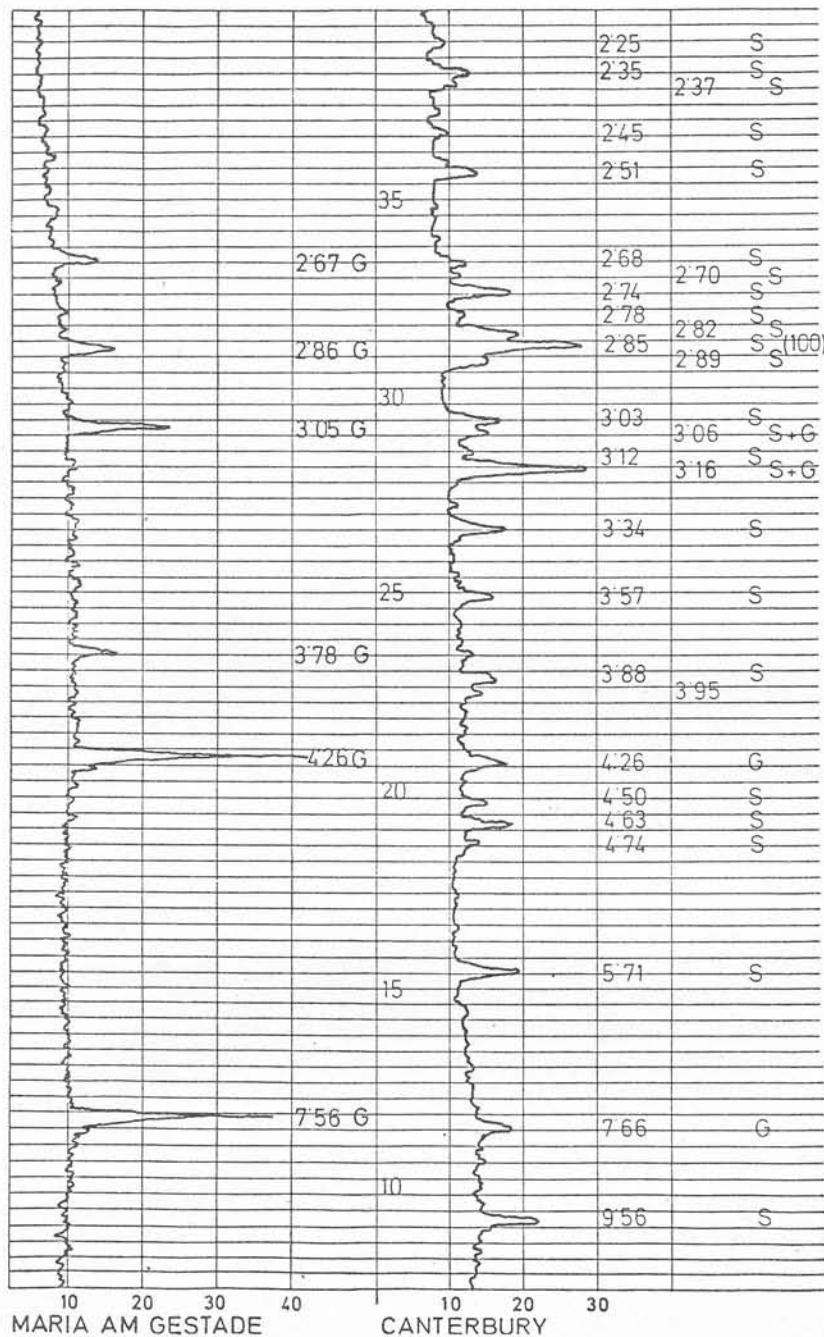
## 3. Summary of Test Results, Evaluation

A comparison of the weathering crust compounds of the Canterbury stained-glass windows with glasses of Austrian origin shows a strikingly similar make-up (see chart). Sulphates are dominant in the weathering crusts of either origin in quantities that practically match: The SO<sub>3</sub> content in the Canterbury patina is 28,15%, the average SO<sub>3</sub>-content of weathering crusts on Austrian glasses 27,3%. The same applies to the SiO<sub>2</sub>-content (Canterbury: 27,30%, average of Austrian glasses: 28,23%) to Na<sub>2</sub>O (Canterbury: 0,69%, average of Austrian glasses: 0,56%), to MgO and approximately to the CaO-content.

The only exception found is the K<sub>2</sub>O content. The weathering crusts on the Canterbury glasses contains about five times as much (12,08%) K<sub>2</sub>O as the average patina on Austrian glasses (2,55%). This shows that the Canterbury weathering crusts are considerably richer

Röntgendiffraktionsdiagramme von  
Korrosionsprodukten;  
links: Marina am Gestade, Testfeld 1  
rechts: Canterbury, Kathedrale, West-  
fenster, B 19, S= Syngenit, G= Gips

X-ray diffraction diagram of weathering  
crusts; left: Maria am Gestade, Test-  
window 1.  
right: Canterbury, Cathedral, West-  
Window, B 19. S= Syngenite, G= Gypsum



in Kalium. This is the reason why substantial amounts of syngenite in addition to gypsum are formed in them, whereas the X-ray diffraction analysis of the Austrian glass patinas proved only the presence of gypsum (see X-ray diffraction diagram of weathering crusts on stained-glass panes of the "Maria am Gestade"-church in Vienna). The limit of identification of syngenite in glass patinas is at about 6% (W.Geilmann).

From these findings it may be concluded that  $\text{SO}_2$  content of the atmosphere must have played as vital a role in the corrosion process on the Canterbury Cathedral windows as it did in Austria. The presence of syngenite, however, leads us to conclude that a special microclimatic situation must be prevailing at Canterbury, such as Geilmann has found it on some German cathedrals. Syngenite is water-resistant only within a very limited range of concentration and in the presence of large amounts of water (rain)

it is hydrolyzed to  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Lots of water, e.g. if the windows are exposed to rain and snow, are conducive to such hydrolyzation: The water-soluble  $\text{K}_2\text{SO}_4$  is washed out, the less water-soluble gypsum remains. This extraction seems to have taken place in Austria, reducing the originally contained syngenite to a level below the limit of identification, whereas it did not happen with the Canterbury windows. However, it will be up to a number of future investigations to corroborate this interpretation.

**Bibliography:** W.Geilmann (Glastechnische Berichte 1960, Jg. 33)  
L. Springer, Laborhandbuch für die Glasindustrie, Halle 1950  
E. Bacher, Ein mittelalterlicher Glas-malerei-Fund in der Wiener Michaeler-Kirche, ÖZKD XVIII/1974, No. 4

## 7. testfeld E in maria am gestade in wien-hydrophobierung korrodierter glasoberflächen

von E. Bacher

In einem Referat "Untersuchungen über die Wirkung von chemischen Oberflächenbehandlungen auf die Verwitterungsbeständigkeit von Gläsern" auf der Tagung der Projektgruppe Glas des Arbeitskreises "Archäometrie" im Juni 1979 in Berlin stellte Dr.G.Hierl vom Fraunhofer-Institut für Silikatforschung in Würzburg (Leitung Prof.Dr.Horst Scholze) zum Schutze korrosionsgefährdeter mittelalterlicher Glas-malerei verschiedene Hydrophobierungsmittel zur Diskussion. (Eine Veröffentlichung der auf dieser Tagung gehaltenen Vorträge wird vom Institut für Anorganische Chemie, Freie Universität Berlin, vorbereitet.)

Um die Wirksamkeit einer derartigen Oberflächenbehandlung zu testen und praktische Erfahrungen an korrodierten mittelalterlichen Glasgemälden in situ zu sammeln, wurde ein Testfeld in Maria am Gestade in Wien zur Verfügung gestellt.

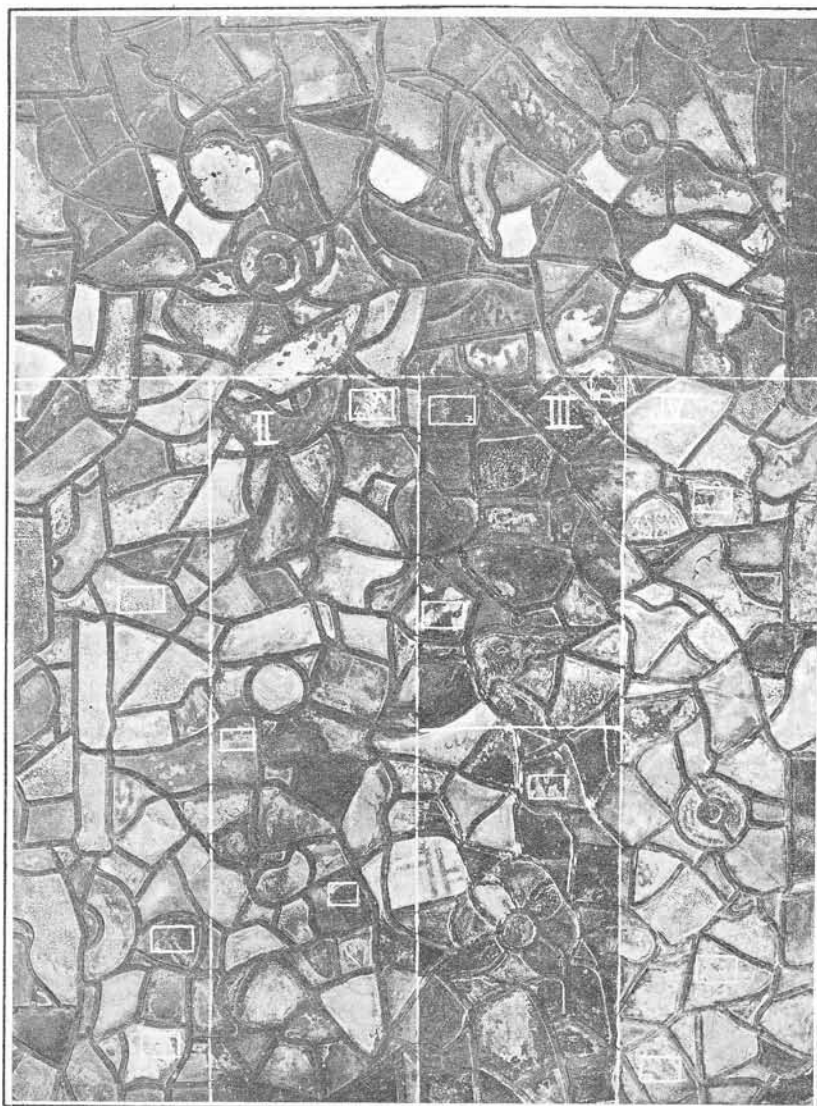
Dieses Testfeld E in Maria am Gestade (siehe Abb.) 1,05 x 0,75 m, bestehend aus willkürlich zusammengefügtten mittelalterlichen Gläsern des 14. und 15. Jahrhunderts, wurde folgendermaßen behandelt:

1. Reinigung der beiden unteren Drittel des Feldes, trocken mit Glasfaserpinsel und nur so weit, als sich die Verwitterungskrusten ohne Gewalt ablösen lassen. Das obere Drittel blieb unberührt.

2. Teilung der gereinigten Fläche in vier Streifen. Darauf wurden folgende Mittel aufgebracht:

I.  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$  (Butyldimethylchlorosilan)-0,6 % in Petroleumbenzin

II.  $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (Triphenylsilan)-1% in Petroleumbenzin



Maria am Gestade, Testfeld E, Oberflächenschutz durch Hydrophobierungsmittel.

III.  $\text{NH}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Si (OC}_2\text{H}_5)_3 / \text{ZnCl}_2$  (Propyltriäthoxyaminosilan) - 40% in Methanol

IV.  $\text{Zn (C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)_2$  - 1% in Toluol.

Der Auftrag erfolgte nach dem von Dr. Hierl beigegebenen Empfehlungen: "Lösung nur dünn und gleichmäßig mit feinporigem Schwämmchen, Lappen oder Wattebausch auf gereinigte und trockene Glasoberfläche aufgetragen und mit Lösungsmittel verdunsten lassen (Lösung IV wegen der Toxizität von Toluol unter dem Abzug). Auftragung zweimal wiederholen".

Für das Mittel III ( Anm. Dr. Hierl: "Die Lösung ist aus chemischen Gründen sehr konzentriert und liefert einen lackähnlichen glasklaren Überzug. Hier könnte durch gestufte Auftragung die Wirkung von Mehrfachbeschichtung studiert werden.") wurde der Versuchsstreifen einmal geteilt und verschieden dicht beschichtet.

Eine ausführliche Foto-Dokumentation mit Makro-Aufnahmen besonders kritischer Stellen wird eine anschauliche Kontrolle der Wirksamkeit der oben

angeführten Hydrophobierungsmittel gewährleisten.

Das Testfeld E wurde im Herbst 1979

wieder im Ostfenster von Maria am Gestade montiert, Wiederausbau und Laborkontrolle sind für 1984 vor-  
gesehen.

## 8. recent work in england

Two important pieces of work have recently been carried out in England, (a) concerning the frequency with which condensation occurs on externally-protected windows and (b) predicting the durability of a medieval glass from its chemical composition.

(a) Absence of condensation on protected windows. It has been widely believed that condensation will occur on the stained glass in an externally protected window during the winter. In fact, R.E. Lacy predicted that condensation would be expected to occur on the stained glass on 22% of all hours in December and January, 23% in February and 16% in November and March (see Abstract No. 86, pp. 46-47, of the Newton Bibliography, 1974). This is a lot of condensation, but condensation gauges installed at York Minster failed to detect any. The opinion was that the condensation gauges must have "failed", despite the occasional checks which were carried out on them, and hence much more instrumentation was installed, both at York Minster and at Canterbury Cathedral. Temperatures and humidities were measured in five windows having ventilated protective glazing, the measurements being made every half hour for many months.

No condensation was encountered at either site because the temperature of the stained glass did not fall below the dew point of the air, whether it was the air outside the cathedrals or the air inside the building. The stained glass was much warmer than had been predicted, often by as much as 6 degC, for two reasons. The first reason is known as the "town effect", the air inside a town being much warmer than the air at the nearest meteorological station, which is always in the open country. In York this difference in temperature was of the order of 1.0 to 1.5 degC, thus making the whole environment of the cathedral warmer than had been predicted.

The second reason concerned the heating effect of daylight (solar radiation). This is

most easily followed on a north-facing window at York Minster because direct sunlight did not fall on it, and hence the situation is not so complicated as it is on south-facing windows, which can receive much sunshine. If the air, used for ventilating the space between the stained glass and the external protective window, is taken from outside the building through a narrow slot close to the cill, its temperature is much higher than was expected. The increase in temperature of the air, compared with the air in the town, may be as much as 6 degC and it is rarely below 3 degC.

The reason for this increase in temperature is that the stonework of the cathedral is warmed by daylight, even on a north-facing window and even when the sky is overcast. The stonework acts as a gigantic "night storage heater" and it releases its heat to the slow flow of ventilation air, so that, in the middle of the night, the ventilation air is warmer than the "night air". This warm ventilation air makes the stained glass much warmer than had been predicted.

The results of this study will be given to the I.I.C. Congress "Conservation within Historic Buildings" to be held in Vienna in September 1980.

(b) Prediction of the durability of glass. In 1972 it was believed that Austrian medieval window glass formed its opaque crust as the result of some special climatic condition, but the work of Cox *et al* (see N.L. No. 29, Abs. No. 346, now published in *J.G.S.*, 1979, 21, 54-75) clearly showed that the type of weathering (pitting, light crusting, heavy crusting) is controlled by the chemical composition of the glass.

Recently, Roy Newton and Professor A. Paul, in India, have developed a useful mathematical method of predicting the durability of a glass, based on thermodynamic principles. This technique was discovered as recently as February 1980 and hence it is still being developed and tested. Nevertheless, it shows so much promise that preliminary publication has been prepared, in the form of a "Letter to the Editor" of *Glass Technology*; it is hoped that it will appear in the December 1980 issue.

## 9. book reviews

The County of Oxford, A Catalogue of Medieval Stained Glass, by Peter A. Newton with the assistance of Jill Kerr. *Corpus Vitrearum Medii Aevi*, Great Britain, Volume 1, published for the British Academy by Oxford University Press, 1979. 272 pages, 159 reproductions and restoration diagrams, 34 colour photographs.

For CVMA-people 25% reduction,  
Orders: Hagen Powell, The British Academy, Burlington house, Piccadilly, London, W1V 0NS.

The *Corpus Vitrearum Medii Aevi* series is published under the auspices of the Comité International d'Histoire de l'Art and the Union Académique Internationale.

This is the first of the county surveys to be published in the *Corpus Vitrearum Medii Aevi* series for Great Britain, and excludes glass in Oxford City which will be published in a second volume. It is a catalogue of all the medieval glass in the eighty-four parish churches where it has survived. Each entry includes a bibliography of published and manuscript sources, an introduction to the material and a detailed panel-by-panel analysis of the subject matter, an account of previous restorations and the present state of the glass, the colour, technique, style, design, iconography and date. Inscriptions are transcribed, and heraldry is described and attributed. Combined with the use of extensive antiquarian and documentary evidence, this provides for the first time a fascinating and authoritative insight into the patronage of medieval churches and the status and relationship of the donors of the glass. From these sources it has been possible to recover information about lost glass, which is placed in the context of the surviving glass. The Introduction contains a concise survey of the history of English medieval glass, explaining the fragmentary state of much that has survived in this country as well as the complex difficulties of examining the material. Previous publications, documentary and manuscript sources on the glass are noted with analysis of their usefulness, and attention is drawn to glass from the Continent, which has found its way into the County through collectors and donors. This Introduction is a general survey of the overall state of preservation of the glass, the stylistic relationships and developments in design, and the use of colours and techniques - all of which are grouped by period and placed in a national context.

## 10. abstracts

367. von IMHOFF, H.C. (1978) A basic bibliography of conservation. The literature on conservation and restoration of Art and Archaeology, Musée d'Art et d'Histoire, 227 Rue P. Alby, CH-1700 Fribourg, Switzerland.

This is a preliminary, but critical, bibliography which consists of 42 pages and covers about 145 authors; it forms a guide to a basic library for a Museum laboratory, and a reading list for students of conservation. It is expected that the finalised version will be presented to the next Triennial Meeting of ICOM in 1981. (Abstract prepared by Roy Newton)

368. NEWTON, R.G. (1980) "Recent views on ancient glasses", Glass Technol., 1980, 21, 173-183.

This is a review paper which discusses the developments in knowledge which have taken place during the last ten years regarding fifteen aspects of ancient glass. There is a discussion of the sources of alkali employed in the Dark Ages (i.e., natron or plant ash) and the effects of the introduction of beechwood ash at some time during that period. This beechwood ash had a profound effect on (a) the weathering of the glass (this is why medieval windows decay so badly), (b) on the colours of the glass (the ash contained enough iron and manganese to produce all the bluish-green, green, yellow, brown, pink and purple colours found in twelfth-century glass, but not the blue or red, which was produced by adding copper), and (c) on the development of the weathering layers which occur in the crust when this type of glass is buried in damp soil.

There is also a discussion of the various ways in which weathering can affect poorly-durable medieval glass, and the problem of the existence of a type of blue 12th-century glass which is extremely durable. There is a section on the effects which fired-on paint (grisaille) can have on the weathering of stained glass; why paint is usually more durable than the base glass but why it can sometimes accelerate the corrosion of the glass, for example if it is porous. The so-called "back-matching" corrosion is discussed, as is the production of ghost-images.

Mention is also made of the 7th-century stained glass found at Jarrow and now leaded into a panel which is on display at the Bede Museum in Jarrow.

369. TENNENT, Norman H. (1979) "Clear and pigmented epoxy resins for stained glass conservation: light ageing studies", Studies in Conservation, 1979, 24, 153-164.

Epoxy resins have tended to lose favour with conservators of stained glass windows because the earlier types tended to turn yellow. This paper describes some extensive tests carried out on six types of epoxy resin, the selection being restricted to those which would cure at room temperature. There is a full discussion of the reasons for yellowing, and how it might be avoided, and the tests show that Ablebond 342-1 (available from Ablestik Laboratories, 833 West 182nd Street, Gardena, California 90248, U.S.A.; U.K. Supplier Intersem Ltd., Haywood House, Pinner, Middlesex, HA5 5QA) performed particularly well, being less yellow after exposure to exacting laboratory tests than Araldite AY103/HY951 was before exposure to the tests. However, care has to be taken when mixing Ablebond 342-1 because a 25% excess or deficiency of hardener, from the manufacturer's recommended value, showed more yellowing than normal. In addition, the addition of a plasticiser can cause the resin to turn yellow (even though the plasticiser itself does not turn yellow in the test); for example, the addition of 20% dibutylphthalate causes enhanced yellowing. This is thus an important paper for conservators of stained glass windows and a further one has been promised which will be particularly concerned with Ablebond 342-1. (Abstract prepared by Roy Newton)

370. PEREZ-Y-JORBA, M., DALLAS, J.P., BAUER, C., BAHEZRE, C., and MARTIN, J.C. (1980), "Deterioration of stained glass by atmospheric corrosion and micro-organisms", Journ. Materials Science, 1980, 15, 1640-1647.

Mediaeval stained glasses are characterized by a high content of modifier ions responsible for their sensitivity towards atmospheric corrosion. Sulphur dioxide associated with moist air is the main agent responsible for alterations and products involved in the corrosion are mainly sulphates. Micro-organisms are other destructive agents of the glass surface. Some of them metabolize iron and manganese and their intervention in the displacement of such elements is considered. - Authors' abstract.

371. SELLNER, Christiane, OEL, Herbert J. and CAMARA, Boubacar. (1979), "Untersuchungen alter Gläser (Waldglas) auf Zusammenhang von Zusammensetzung, Farbe und Schmelztemperatur mit der Elektronenspektroskopie und der Elektronenspinresonanz (ESR)" (An investigation of the relationship between composition, colour and melting atmosphere, in ancient glasses (forest glasses) using electron spectroscopy and electron spin resonance (ESR)), Glastechn. Ber., 1979, 52, 255-264.

This is the full report about a fascinating study which has been mentioned briefly in the News Letters twice before (Abs. No. 298 in N.L. No. 26 and Abs. No. 338 in N.L. No. 28). The authors studied forest glasses which had been excavated from various 16th and 17th century glassworks (at Glasborn, Hilsborn and the Eder area) and found that the glasses from each site had markedly different colours although their compositions were rather similar.

It seemed that the different colours had been produced from similar glasses by different oxidation levels in the various furnaces and this suggestion was tested by preparing four "model glasses" which were then melted in furnaces where the oxidation conditions were quite different. The original mediaeval glasses and the new model glasses were then investigated spectroscopically and by electron spin resonance.

It was concluded that, using a model glass and changing the furnace atmosphere, it was possible to produce a range of colours, from pale blue through green and brown, to violet. Moreover, the actual forest glasses depend for their colour on the presence of both iron and manganese (which would be obtained from the beechwood ash which Theophilus recommends) but the colour obtained depended on the type of furnace used. For example, at Glasborn the glasses were not oxidised because the furnace had no chimney; the glasses were predominantly green and the scientific study shows that the glasses had been melted in a reducing atmosphere. At Hilsborn, however, excavation showed that the furnace had a chimney-like end; the glasses had been oxidised; and they were brown or violet-red in colour. - Abstract prepared by Roy Newton.

372. SULPHUR EMISSIONS AND THE ENVIRONMENT (1979), An international symposium held in London by the Society of Chemical Industry, 8-10th May 1979.

This symposium consisted of 67 papers by 91 authors and the preprints occupied a volume of 385 pages, so it is not easy to summarise the points which may be of interest to readers of the News Letters. As regards the sulphur dioxide in the atmosphere, it was concluded that 39% is made by man and 61% comes from natural sources (p. 19), but neither human mortality (p. 184) nor the weathering of mediaeval glass (p. 311) seems to be caused by sulphur dioxide. The sulphates present on weathered mediaeval glass certainly come from the sulphur dioxide in the atmosphere, but not as a direct result of attack on the glass; the sulphur dioxide merely attacks weathering products which had previously been formed by water and carbon dioxide.

Vegetation (p. 234) and stonework (p. 305) are damaged by polluted air, and rainwater is fairly acid (pH = 4.0 to 5.5, p. 77 and p. 257) but rainwash nevertheless seems to be important in reducing attack on stonework (p. 307).

As regards the reduction of air-pollution in the future, it is claimed that a daily mean of 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  is not acceptable (p. 382), although in the USA 1300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  seems to be permitted as a 3-hour average (p. 315), so the situation is rather confused! - commentary prepared by Roy Newton

373. Knappe, Karl-Adolf. "Überlegungen zur Geschichte der Glasmalerei". Kunstspiegel, 1.Jg./Heft 3, Nürnberg

374. Ramisch, Hans. "Spätmittelalterliche Rautenverbleibungen in Franken". Kunstspiegel, 1.Jg./Heft 3, Nürnberg

375. Wihr, Rolf. "Kunststoffe in der Museumstechnik. Zur Restaurierung und Nachbildung alter Gläser". Kunstspiegel, 1.Jg./Heft 3, Nürnberg

## 11. personalia

11. 1 Mr. Anthony Fitzclarence has been appointed as conservation officer

for the stained glass in the Burrell Collection. His immediate priorities will be the preparation of those panels which will be displayed in the public galleries in the new building to house the collection. It is expected that it will open in 1983.

## 12. instructions for authors

### 12. 1a Instructions for authors

The CV Newsletter is produced by photoreduction onto offset printing plates using the original typescript. The authors must therefore be particularly careful to follow these instructions completely.

- The contributions (in English, French or German) should be typed in single spacing, on one side only of good quality paper. The width of the text should be a column of 105 mm (4 1/8 inches) but wide tables can be accommodated across two columns, that is to say, a width of 220 mm (8 1/2 inches).
- Line drawings or photographs should be pasted in the text at the appropriate places with the captions below each illustration (if this is not possible, mark the place of the illustration in pencil).
- Pages should be numbered in pencil and the typescript should not be folded or creased in any way.
- Typewriters with small typefaces should not be used.
- Very black carbon ribbon should be used to provide good contrast when reproduced.
- The typescript should begin with a summary in English of not more than 200 words. Authors are encouraged to provide summaries in French and German also but if there is any difficulty in preparing an English summary, the author should contact the editor.

### 12. 1b Instructions pour les auteurs

Le CV Newsletter est réalisé directement à partir du manuscrit original de l'auteur par photoréduction sur plaque offset. Les auteurs sont donc priés de suivre attentivement les instructions qui suivent.

- Les textes -en anglais, français ou allemand - doivent être tapés à la machine avec un simple interligne, sur une seule face d'un papier de bonne qualité. Les textes se présenteront en colonne de 105 mm (4 1/8 inches) mais des tableaux pourront être présentés sur une largeur de 220 mm.
- Les dessins ou les photos seront collées à leur place dans le texte, avec la légende en dessous (si ce n'est pas possible, indiquer au crayon dans la marge la place de l'illustration).
- Les pages seront numérotées au crayon et le manuscrit ne devra en aucun cas être plié.
- Ne pas utiliser de machine à écrire à tout petits caractères.
- Prenez un ruban très noir pour obtenir un meilleur contraste à la reproduction.
- Le manuscrit devra commencer par un résumé en anglais de moins de 200 mots. Il est aussi suggéré aux auteurs de mettre un résumé en allemand et en français. En cas de difficulté pour préparer ces résumés, contacter le rédacteur.