

12

Restauratorenblätter

Band 8



REINIGUNG VERFÄRBTER GLASUROBERFLÄCHEN

Bei Ausgrabungen treten auch solche Keramikscherben zu Tage, auf welchen die glasierten Oberflächen fleckige, zum Teil zusammenhängende, dunkelbraune Verfärbungen aufweisen, wodurch aber der ursprüngliche Glanz der Glasuren nicht im geringsten beeinflusst wird. Dem Aussehen nach ist es möglich, die Verfärbung mit einem Fehlbrand zu erklären; diese Vermutung wird dadurch bekräftigt, daß die dunkelbraune Farbe der Glasuren durch Behandlung mit einfachen Lösungsmitteln, Laugen und Säuren, unverändert bleibt. Diese eigentümliche Verfärbung konnten wir bei einigen Bruchstücken eines italienischen Majolikatellers aus dem XV. Jahrhundert (ergraben in der Festung Buda) und eines glasierten Kruges aus dem XVI.—XVII. Jahrhundert (ergraben in der Festung Visegrad) beobachten (3).

Vor kurzem kamen aber an den selben Fundstellen weitere zusammengehörige Bruchstücke zu Tage, von welchen einige braungefärbte, die anderen ungefärbte, — sichtbar in ursprünglichem Zustand gebliebene Oberflächen hatten. Dieser Erfahrung nach kann die Braunfärbung der Glasuren nicht mit dem Brand in Zusammenhang stehen. Man konnte beobachten, daß die dunkelbraun gefärbten Scherbenstücke immer in von organischen Substanzen stark verunreinigten Bodenschichten lagen, manchesmal sogar in Stallmist zu finden waren. Die ungefärbten Bruchstücke waren dagegen immer in verhältnismäßig reinen, gelbfarbigen Lehmschichten auffindbar.

Der Majolikateller wurde aus rotbrennendem Ton gefertigt, besitzt eine weiße Deckglasur und darauf eine buntfarbige Bemalung. Den qualitativen chemischen Analysen nach ist die Oberfläche des Tellers mit einer Blei-Alkali Glasur bedeckt, welche überall eine glänzende Oberfläche zeigt. Bei den mikroskopischen Untersuchungen, die an, zur Glasuroberfläche senkrecht hergestellten Schnitten, im Auflicht durchgeführt wurden, ist aber mit Sicherheit zu erkennen, daß die Glasur aus zwei Schichten besteht: Unter einer oberen, durchsichtigen Glasur liegt eine weiße Deckglasur. Zwischen den beiden Glasurschichten sind die Spuren der buntfarbigen Malerei gut erkennbar. Auf der Oberfläche der durchsichtigen Glasur liegt eine dünne Korrosionsschicht. Diese ist bei den verfärbten Stellen besonders gut sichtbar; hier ist deutlich zu erkennen, daß die Verfärbung der Oberfläche aus kleinen braunen Flecken besteht. Die Bildung der einzelnen braunen Farbinseln beginnt immer neben den durch den Gebrauch entstandenen Rissen der Glasuroberfläche, welche nicht selten kreuz und quer verlaufen. Ein Beweis dafür, daß die beschädigten Stellen der Glasur für die Korrosionseinwirkungen besonders geeignet sind (12). Die Glasur selbst haftet auf dem Scherbenmaterial fest, es sind keine Haarrisse oder Abspaltungen wahrnehmbar.

Der Krug wurde ebenfalls aus rotbrennendem Ton auf der Drehscheibe geformt. Die Oberfläche des Gefäßes ist außen und innen mit einer weißen Engobeschicht völlig bedeckt. Auf diesem Untergrund wurde die Verzierung mit dem Malhorn aufgetragen. Die Glasur ist den qualitativen chemischen Untersuchungen nach eine durchsichtige, farblose Bleiglasur, welche jetzt nur mehr einen schwachen Fettglanz aufweist; es gibt Teile wo die Bleiglasur, und teils sogar die darunter liegende Engobemalerei, durch die Korrosionseinwirkung völlig zerstört sind. Bei den mikroskopischen Untersuchungen im Auflicht ist erkennbar, daß die Glasur auf der weißen Engobe in einer besonders dünnen Schichte liegt. Diese enthält zahlreiche Einlagerungen, darunter die für Rohglasuren charakteristischen unaufgeschlossenen Quarzkörner. Die Oberfläche der Bleiglasur ist durch Korrosionseinwirkungen teils rau geworden. Die braune Verfärbung der Glasuroberfläche bildet eine mehr oder minder zusammenhängende Schicht, die anders als am Majolikateller nicht aus einzelnen Flecken besteht und auch dunkel, beinahe schwarz wirkt.

Wenn die Verfärbung beider Glasuren als ein Belag der Glasuroberfläche betrachtet wird, dann ist es zweifellos, daß in der Entstehung der Braunfärbung die Korrosionsvorgänge eine kaum zu übersehende Einwirkung hatten (4). Die Bruchstücke, die aber jetzt voneinander abweichende

Univ. Prof. Georg Duma, Naturwissenschaftler; Hochschule für angewandte Kunst, arch. Institute der Akademie der Wissenschaften, Budapest; Gastvorlesungen an der Akademie d. bild. Künste, Wien

Glasoberflächen aufweisen, obwohl sie zum selben Gegenstand gehören, lagen wie bekannt in Bodenschichten, die verschiedene Mengen von organischen Anteilen enthielten. Dieser Umstand zeigt eindeutig, daß in dem Verfärbungsvorgang – neben den üblichen korrosiven Einwirkungen – auch die organischen Komponenten der Böden eine wichtige Rolle spielen mußten.

Die Widerstandsfestigkeit der Gläser und Glasuren gegenüber den chemischen Einwirkungen wurde seit der Jahrhundertwende weitgehend untersucht. Die neuesten Forschungen zielen jedoch auf die Annahme, daß die Widerstandsfestigkeit der Gläser und Glasuren eher durch ihre Gefügestruktur, als durch ihre chemische Zusammensetzung bestimmt wird; sie ist vorrangig von den Bindungskräften zwischen den einzelnen Komponenten der Glasstruktur abhängig: Die größten Bindungskräfte haben jene Ionen, die das Netzwerk der Struktur bilden, wie: Al und Si (Si–106 kcal; Al–100 kcal); wesentlich schwächer sind die Ionen der Alkalien (K–15 kcal; Na–24 kcal) oder z. B. das Bleiion (Pb–48 kcal) gebunden. Dieser Umstand kommt in der Löslichkeit – bzw. in der Widerstandsfähigkeit – der Gläser und Glasuren gegenüber den chemischen Einwirkungen zur Geltung (2).

Da die Gläser und die Glasuren die selbe Raumstruktur haben, sind auch ihre adsorptiven und korrosiven Eigenschaften gleich. Durch die lösende Einwirkung des Wassers lockert sich die Oberfläche der Glasuren auf (11). Es bildet sich – gleich den Gläsern – auf der Glasuroberfläche eine SiO_2 Gelschicht, welche für die weitere Wasseraufnahme bzw. Adsorption von verschiedenen Ionen oder Ionengruppen besonders geeignet ist (9, 8). Die adsorptiven Eigenschaften der Gläser und Glasuren sind im eigentlichen Sinne die Eigenheiten dieser Gelschichten.

Die Ionenadsorption der Gläser ist schon lange bekannt und wurde eingehend untersucht. Es wurde beobachtet, daß die ein- und zweiwertigen Ionen in die Glasuroberfläche eindringen können, stabile Verbindungen aber nur mit den zweiwertigen zustande kommen können. Die Oberflächenabsorption ist oft mit Ionenaustausch verbunden, d. h. es werden die leichtlöslichen Alkaliionen der Oberfläche, mit anderen Ionen ausgetauscht (6). Unter den adsorbierenden dringen in die Glasuroberfläche ein, wodurch in der Gelschicht Eisenhydrosilikate entstehen können; ebenso bildet sich – durch Wasserverlust und Oxydation – ein, aus Eisenoxid und Manganoxid bestehender, auf der Glasuroberfläche stark haftender Belag. Es wird vermutet, daß in diesem Falle auch die Eisen- und Manganbakterien eine wichtige Rolle spielen, da diese sich mit eisenhaltigen Humusstoffen ernähren. Durch ihre Tätigkeit wird aus den verschiedenen organischen Eisenverbindungen Eisenoxid gebildet. Ähnlicherweise wirken die Manganbakterien, wodurch Manganoxide entstehen können.

Auch organische Verbindungen können an den Glasoberflächen fest gebunden werden; sogar makromolekulare Stoffe können durch Adsorption an der Glasoberfläche gebunden werden.

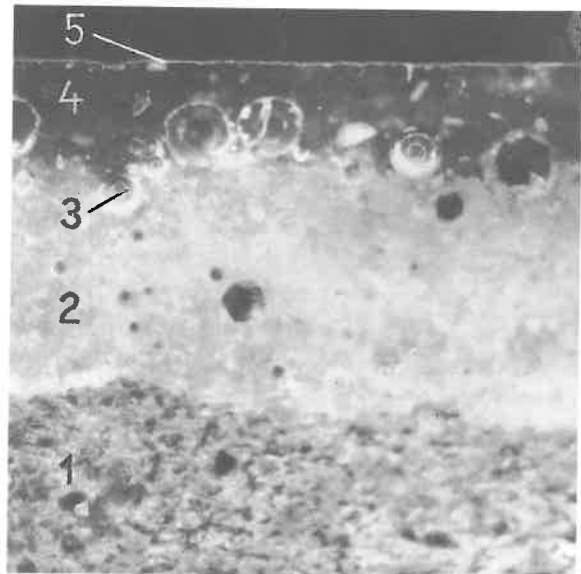
Zweifellos haben an der Entstehung der Adsorptionsschicht – auf den glasierten Oberflächen der untersuchten keramischen Scherben –, auch die organischen Verbindungen der Böden teilgenommen. Die gemeinsame Eigenschaft der Beläge, welche in den Böden durch Zersetzung organischer Verbindungen entstanden sind ist, daß sie auf den glasierten Oberflächen oder Gläsern stark haften. Deshalb lassen sich in unserem Falle die braungefärbten Beläge von den Glasuroberflächen weder mit Säuren noch mit Laugen entfernen.

Nach theoretischen Überlegungen – unter Berücksichtigung der Eigenschaften der Korrosionsschichten und der Glasuren – haben wir aber mit Recht vermutet, daß die auf den Glasuroberflächen liegenden Beläge durch stark oxydierend wirkende Lösungen entfernbar sind. Für die Entfernung der Verfärbung ist aber selbst Wasserstoffsperoxyd, trotz seiner stark oxydierenden Wirkung, nicht entsprechend. Diese Wirkung wird durch die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wesentlich größer. Die Aktivität des dabei entstehenden Sauerstoffs ist wesentlich größer als jene der dissoziierten Ionen in der Lösung.

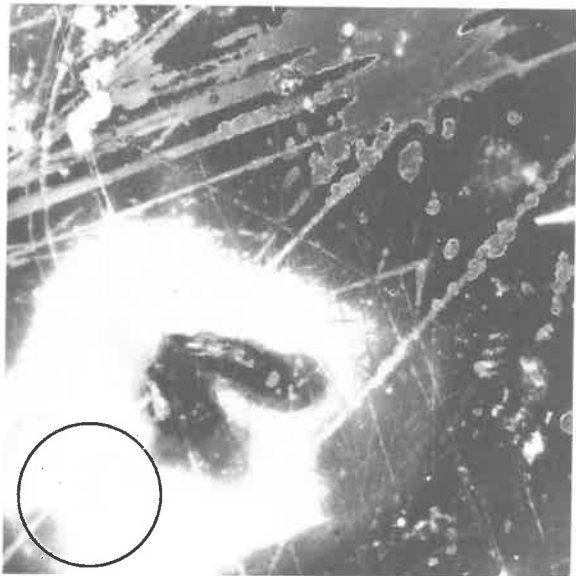
Die Hydroxilionen /OH/ beschleunigen die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, unabhängig zu welchen Kationen sie gehören. Dementsprechend kann ein oxydierend wirkendes Lösungsmittel, auch das Wasserstoffperoxyd mit Ammoniumhydroxidgehalt sein. Dieses wird zum Zerstören einiger Farbstoffe in der Industrie allgemein verwendet und hat sich auch in einigen Fällen zur Reinigung glasierter Keramik bzw. von Gläsern bewährt.



1



2



3



4

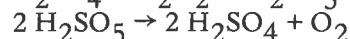
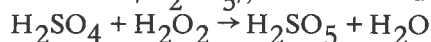
Abb. 1. Die zusammengesetzten Teile des Kruges, mit verfärbten und unverändert gebliebenen Glasuroberflächen.

Abb. 2. Schnitt senkrecht durch die Glasuroberfläche: 1. Grundstoff, 2. weiße Deckglasur, 3. Spuren der Bemalung, 4. obere durchsichtige Glasur, 5. dünne Korrosionsschicht auf der Glasuroberfläche.

Abb. 3. Vergrößerung der korrodierten und verfärbten Glasuroberfläche des Majolikatellers.

Abb. 4. Die Glasuroberfläche des Kruges nach teilweiser Entfernung des oberflächlichen Korrosionsbelages.

Auch die Lösung von Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure ist zumeist gut geeignet. Das Wasserstoffperoxyd bildet mit der Schwefelsäure vorübergehend ein instabiles Produkt, die „Carosäure“ /H₂SO₅/, aus welcher durch Sauerstoffabgabe wieder Schwefelsäure entstehen kann.

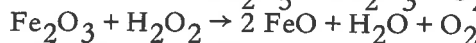
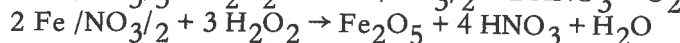
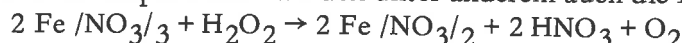


Da aber durch die Schwefelsäure die Glasuren in beträchtlichem Maße angegriffen werden, haben wir statt dieser Wasserstoffperoxyd-Salpetersäure-Lösungen in verschiedenen Konzentrationen verwendet (1). In diesem Falle wurde die lösende Einwirkung gegenüber den Glasuren wesentlich kleiner, doch die oxydierende Wirkung günstiger.

Die Wasserstoffionen /H/ behindern die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, und so wirken sie stabilisierend auf die Lösungen. Deshalb sind auch die Wasserstoffperoxyd-Salpetersäure-Lösungen praktisch 2–3 Tage lang haltbar.

Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird von den – als Katalysator wirkenden – verschiedenen organischen und anorganischen Stoffen weitgehend beschleunigt. Mit Ausnahme von Zinn /Sn/ üben alle Metalloxide und Salze eine katalytische Wirkung aus. Sie bilden mit dem Wasserstoffperoxyd weniger beständige Peroxyde. Durch Umwandlung von Metallperoxyden zu Oxiden mit niedriger Oxydationsstufe, wird ebenfalls Sauerstoff frei (5).

Durch die Salpetersäure werden unter anderem auch die Eisenverbindungen gelöst:



Mit den Wasserstoffperoxyd-Salpetersäure-Lösungen waren die braun gefärbten Beläge der Glasuren leicht entfernbar: wässrige Lösung von Salpetersäure (10 %) und Wasserstoffperoxyd (33 %) im Mischungsverhältnis 1:1; von den verwendeten Stoffen hatte die Salpetersäure 63 % HNO₃, das handelsübliche Wasserstoffperoxyd Lösung 33 % H₂O₂ Gehalt.

Auch wurde die zerstörende Wirkung dieser salpetersäurehaltigen Wasserstoffperoxyd-Lösungen, an den Glasuren mengenmäßig festgestellt, und zwar an einer stark säurelöslichen, bleihaltigen Töpferglasur (PbO.2 SiO₂). Diese wurde durch Schmelzen von 63,4 % Bleioxid und 36,6 % Quarzsand hergestellt. Nach Feinmahlen der Glasurfritte wurde die Oberfläche des Mahlgutes – mit Körnern: 1,5 > 0,5 mm – bestimmt. Die Bleilöslichkeit der feinkörnigen Glasurmasse wurde bei 18° C (Zimmertemperatur) mit verschiedenen Säurekonzentrationen und Behandlungszeiten festgestellt, und das gelöste Bleioxid in PbO mg/dm² Werten angegeben:

Tabelle I.

Tabelle II.

Konzentration der Lösung in HNO ₃ %	PbO mg/dm ² gelöst aus der Glasur	Zeit der Behandlung in Minuten	PbO mg/dm ² gelöst aus der Glasur
2	0,73	9	1,00
5	1,18	14	1,25
8	1,27	30	1,38
10	1,38	68	1,51
15	1,42	240	1,70
		1440	1,95

Bei den relativ kurzen Behandlungszeiten wurde der Wert gelöster Bleimengen von $0,3 \text{ PbO mg/dm}^2$ nie erreicht. Demzufolge könnten die Wasserstoffperoxydlösungen mit dem angegebenen Salpetersäuregehalt ohne Schädigung für Reinigung der Glasuren und Gläser verwendet werden.

Literatur:

- (1) Botwinkin, O. K. — Tanchilewitsch, A. M., 1928. Über die Abhängigkeit der Alkali- und Säurebeständigkeit des Glases von der Konzentration der H-Ionen. Zeitschrift für Anorganische Chemie. 168. S. 356—360.
- (2) Dietzel, A., 1942. Die Kationefeldstärken und ihre Beziehung zu Entglasungsvorgängen zur Verbindungsbildung und Schmelzpunkt von Silikaten. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. 48. S. 9—23.
- (3) Duma, G., 1965. Mazas keramiak felületi elvatozasanak vizsgalata. Archaeologiai Ertesítő. 92. S. 221—228.
- (4) Geilmann, W., 1956. Beiträge zur Kenntnis alter Gläser IV. Die Zersetzung der Gläser im Boden. Glastechnische Berichte. 29. S. 145—168.
- (5) Henk, H. J., 1941. Der Einfluß von Katalysatoren auf die Zersetzung von Peroxyd und Persalzlösungen. Fette und Seifen. 48. S. 508—509.
- (6) Hinz, W., 1957. Einige Versuche über Ionenaustausch an Glasoberflächen. Silikatechnik. 8. S. 136—139.
- (7) Kohlrusch, F., 1891. Über die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 24. S. 3560—3575.
- (8) Pfund, A. H., 1946. The Aging of Glass Surfaces. Journal of the Optical Society of America. 36. S. 95—99.
- (9) Schott, G. — Linck, O., 1924. Über die Hydratation natürlicher und künstlicher Gläser. Kolloid Zeitschrift. 34. S. 113—116.
- (10) Sun, K. H., 1947. Fundamentalcondition of Glass formation. Journal of the American Ceramic Society. 30. S. 277—281.
- (11) Titze, P., 1927. Zur Kenntnis der „Löslichkeit“ des Glases in Wasser. Sprechsaal. 60. S. 813—814.
- (12) Zschacke, F. H., 1934. Untersuchung des Flachglases hinsichtlich Herstellungsart und Nachbearbeitung durch Schleifen und Polieren. Glastechnische Berichte. 12. S. 227—233.