

Restoration of Book
Paintings and Links

1981-82

VOL-5, NO-1-2,

Restaurator

A

2:285ml, N89

N81.5.1&2

92829

Restoration of Book Paintings and Inks

Restaurierung von Buchmalerei und Tinten

Restauration des peintures de livre
et des encres

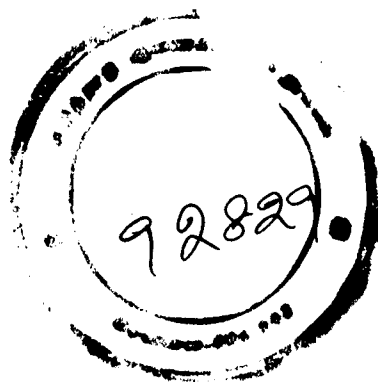
Symposium at the University of Bremen, 28–30 May 1979

ed. by GERHARD KNOLL

RESTAURATOR, Volume 5, Number 1–2, 1981–1982

MUNKSGAARD . COPENHAGEN 1982

A
 2 : 825 m1, 1169
 N81.5.1 & 2



Contents

GERHARD KNOLL:	
<i>Vorwort</i>	5
Preface	9
Introduction	13
HERMANN-JOSEPH BUSLEY:	
<i>Einführung in den »Tintentag«</i>	17
Discours d'ouverture.	
Opening Address.	
MARGARET HEY:	
<i>The Deacidification and Stabilsation of Irongall Inks</i>	24
La désacidification et la stabilisation des encres ferro-galliques.	
Die Entsäuerung und Stabilisierung von Eisengallustinten.	
FRANZ MAIRINGER:	
<i>Physikalische Methoden zur Sichtbarmachung verblasster oder getilgter Tinten</i> ...	45
Méthodes de la révélation physique des encres fanées ou effacées.	
Physical Methods of Making Faded or Obliterated Inks Visible.	
FRANÇOISE FLIEDER:	
<i>L'analyse et la révélation chimique des encres métallo-galliques</i>	57
Analyse und chemische Widersichtbarmachung von Metallgallustinten.	
Analysis of Metallogallate Inks and Chemical Methods of Increasing their Visibility.	
GILBERT OUY:	
<i>Obliterated Texts and Inscriptions in Mediaeval Manuscripts. Their Importance to the History of Thought</i>	64
Textes et inscriptions effacés dans les manuscrits médiévals. Leur intérêt pour l'histoire intellectuelle.	
Getilgte Texte und Inskriptionen des Mittelalters. Ihre Bedeutung für die Geistesgeschichte.	
GERHARD BANIK, FRANZ MAIRINGER & HERBERT STACHELBERGER:	
<i>Erscheinungen und Probleme des Kupferfrasses in der Buchmalerei</i>	71
Phénomènes et problèmes de destruction causés par les pigments cuivriques verts dans les manuscrits illuminés.	
Destruction Phenomena in Illuminated Manuscripts Caused by Green Copper Pigments.	

HEINZ ROOSEN-RUNGE:

- Zur Entstehung und Entwicklung von Farbschäden am Beispiel des Evangelistars Heinrichs III.* 94
 Origine et développement des dégâts survenant aux couleurs. Référence faite à l'évangélaire de l'empereur Heinrich III.
 Origin and Development of Damages to the Colours as Shown by the Example of the Evangelistary of Emperor Heinrich III.

NIKOLAUS WILLHAUK:

- Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei* 103
 Problèmes concernant les matières colorantes employées en enluminant les manuscrits et livres de la fin du Moyen Âge.
 Problems Regarding Paints Used in Illuminating Manuscripts and Books of the Late Middle Ages.

OTTO WÄCHTER:

- Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung* 135
 Diagnostic et traitement en restauration des parchemins et des miniatures.
 Diagnosis and Therapy in the Restoration of Parchments and Miniatures.

JOSEF RIEDERER:

- Pigmentuntersuchungen bei Buchmalereien* 151
 Analyse des pigments dans les miniatures.
 Pigment Analysis of Miniatures.

D. SCHNITGER & E. MUNDY:

- Elektronenradiographie, ein Hilfsmittel für die Analyse von Wasserzeichen und Miniaturmalereien* 156
 Radiographie électronique, comme outil pour l'analyse des filigranes et des miniatures.
 Electron Radiography as an Aid in Analysing Watermarks and Miniatures.

ERNST BARTELT:

- Praktische Erfahrung bei der Restaurierung von Miniaturen* 165
 Expériences pratiques avec la restauration des miniatures.
 Practical Experiences with the Restoration of Miniatures.

GERHARD KNOLL:

- Zum Stand der Restaurierung an der Universitätsbibliothek Bremen* 170
 La restauration à la Bibliothèque Universitaire de Brême. Histoire et l'état actuel.
 Restoration at Bremen University Library. Its Development and Present State.

Restaurierung von Buchmalerei und Tinten

Symposium in der Universität Bremen 28.–30. Mai 1979

Vorwort von GERHARD KNOLL

Die in der Universität Bremen abgehaltene und von der Stiftung Volkswagenwerk finanzierte Veranstaltung stand unter der Schirmherrschaft des Senators für Wissenschaft und Kunst, Horst-Werner Franke, der schon seit geraumer Zeit der Erhaltung von Kulturbesitz steigende Aufmerksamkeit widmet.

Die zu diesem Symposium versammelten Archivare, Bibliothekare, Chemiker, Physiker, Restauratoren und Kunsthistoriker aus dem In- und Ausland nahmen Bezug auf die Sankt Galler Konferenz für Handschriftenrestaurierung im Jahre 1899.

Konkreter Anlaß war jedoch die in der Kunsthalle Bremen im Oktober 1978 gezeigte Ausstellung der Universitätsbibliothek Bremen »Das Evangelistar Kaiser Heinrichs III. Ein Kunstwerk zerfällt«. Diese Ausstellung glich einem Alarmsignal hinsichtlich der Erhaltung und Aufbewahrung illustrierter Handschriften des Mittelalters.

Die St. Galler Konferenz hatte noch auf die Teilnahme von Naturwissenschaftlern verzichtet. Die in ihrer Folge gemachten Bemühungen wurden durch den Ersten Weltkrieg abrupt unterbrochen. Die Entwicklung insbesondere im Bereich der Naturwissenschaften blieb jedoch nicht stehen, so daß, wo um 1900 ein ganzes Papierblatt zum Experimentieren nötig war, heute ein stecknadelkopfgroßes Stück für physikalische oder chemische Analysen genügt. Es zeigte sich, daß im Bereich nichtdestruktiver Analysen auf Probenentnahme sogar verzichtet werden kann.

Einen nicht zu überschätzenden Fortschritt stellt die von der Kunstwissenschaft erarbeitete Nachbildung mittelalterlicher Farben und Bindemittel anhand der Originalquellen dar. Auch deren praktische Verwendung und die Beobachtung am Beispiel richtiger oder fehlerhafter Anwendung ermöglicht bereits eine visuelle Analyse von Schäden in mittelalterlichen Miniaturen. Eine genaue naturwissenschaftliche Analyse dieser verfügbaren Farbproben dürfte die Klärung der – außer den in Rezepten angegebenen Farbpigmenten – darin enthaltenen Stoffe erbringen und damit manche Unstimmigkeiten zwischen den Methoden moderner Farbenchemie und den Ergebnissen nachgefertigter mittelalterlicher Rezepturen und Malanweisungen ausräumen.

Die von Praktikern der Restaurierung und von Chemikern aufgeworfene

Frage, ob manche Restaurierungs- und Untersuchungsmethoden, verfallsfördernd sind, mußte anhand praktischer Beispiele positiv beantwortet werden. Namentlich im Bereich der Tinten (Handschriften und Handzeichnungen) liegen Probleme, die Archive und Bibliotheken gemeinsam haben. Es muß vor einer Behandlung stets gefragt werden, was will ich erhalten, den Text oder das Papier? Die Antwort wird meistens lauten: den Text. Die unzähligen Varianten der durch über 1.000 Jahre nach Hausrezepten hergestellten verschiedenartigen Tinten und Tuschen, die unterschiedlichen Produkte der Papierhersteller und deren immense Variationsquote, die durch Aufbringen einer x-beliebigen Tinte auf ein x-beliebiges Papier entsteht, haben zu Untersuchungsproblemen geführt, die zwar mit dem heutigen Stand der Technologie leistbar, jedoch aufgrund des Massenproblems nicht durchführbar sind. Hier muß tatsächlich der Wert des einzelnen zu restaurierenden Stückes entscheiden.

Aufgrund dieser gegenüber St. Gallen zwar durchsichtiger gewordenen Problematik kam man zu der einhelligen Meinung, noch mehr als bisher die Möglichkeiten naturwissenschaftlicher Analyse zu nutzen, bevor an den Objekten manipuliert wird.

Die hier nicht veröffentlichte Dokumentation über die Restaurierung von Bachs Matthäuspassion zeigte sehr nachdrücklich und hintersinnig an der Stelle »Und Jesus schrie abermals laut und verschied«, wie der Zerfall eines zu restaurierenden Objekts durch unsachgemäße Behandlung erheblich beschleunigt werden kann. In dem zitierten Falle kann niemand verantwortlich gemacht werden, da zu diesem Zeitpunkt (in den Zwanziger Jahren) niemand über unsere heutigen Kenntnisse verfügte. Dieses Beispiel zeigt jedoch, wie sinnvoll es ist, bei ungenügender Sicherheit über die Auswirkung einer Restaurierung davon abzusehen.

Wie von einem Naturwissenschaftler die Möglichkeit der Restaurierung von Tinten gesehen wird, mag eine Äußerung von A. D. Baynes Cope in seiner Antwort auf die Einladung zum Symposium belegen:

»No work on the treatment of manuscripts or on their scientific examination (except, very rarely, in authenticity examination) is now undertaken in this laboratory and we sternly forbid any restoration of inks«.

Ergebnisse der durch das Symposium initiierten Zusammenarbeit der verschiedenen Disziplinen sollen im Kommentarband zum Faksimile des Evangelistars Kaiser Heinrichs III. einen Niederschlag am praktischen Beispiel finden.

Die Teilnehmer des Symposiums einigten sich darauf, die Beschlüsse der St. Galler Konferenz von 1899 zu übernehmen. Es erscheint doch wichtig, sich den genauen Wortlaut hier noch einmal in Erinnerung zu rufen:

»1. Die Konferenz spricht den Wunsch aus, daß eine Liste derjenigen ältesten und wichtigsten Handschriften hergestellt werde, die allem Anschein nach sicherem Verderben entgegengehen.

2. Die Konferenz spricht den Wunsch aus, daß von den in diese Liste aufgenommenen Handschriften photographische Aufnahmen zum Zwecke der Feststellung des gegenwärtigen Zustandes veranstaltet werden.

3. Die Konferenz ernennt ein ständiges Komitee mit dem Auftrag, sich mit den Regierungen, den Bibliotheken und mit Chemikern ins Einvernehmen zu setzen, die einschlägigen Konservierungsverfahren zu studieren und die geeignet erscheinenden zur Anwendung zu empfehlen.

4. Die Konferenz empfiehlt, in Anbetracht, daß die Zerstörung der Handschriften nur langsam vor sich geht, bis zur Vorlage bestimmter Ergebnisse durch das Komitee, jedenfalls bis zum Herbst 1899, nur solche Mittel anzuwenden, die im individuellen Falle die größte verhältnismäßige Sicherheit gewähren und zukünftig bekannt werdenden besseren Verfahren nicht vorgreifen«.

Der Schirmherr des Symposiums soll gebeten werden, diese Beschlüsse in den entsprechenden Gremien vorzutragen.

Erweiterungen und Modifikationen haben sich allerdings in den 80 Jahren seit 1899 ergeben, die unbedingt in die Diskussion eingebracht werden müßten wie zum Beispiel bei der

- Erstellung der Liste beschädigter Manuskripte (hier kann die Erkenntnis des Symposiums, daß es offenbar malschulenspezifische Schäden gibt, fruchtbar gemacht werden)
- Erstellung einer Fotodokumentation über die zeitliche Entwicklung der Schäden, wie sie Prof. Roosen-Runge (Würzburg) am Beispiel des Evangelistars Heinrichs III. vorgeführt hat
- Kooperation unter den beteiligten Disziplinen unter Nutzbarmachung der vorhandenen technischen Möglichkeiten im Bereich praktischer und theoretischer Probleme der Restaurierung
- und die Bemühung um überregionale Förderung der Erforschung bisher noch ungelöster Probleme durch die politisch Verantwortlichen und die Forschungsförderungseinrichtungen.

Es bestand Einigkeit, daß der Weg von der nunmehr vorzunehmenden Diagnose der Schäden bis zu ihrer Therapie zwar noch dornenreich und langwierig, aber nicht ungangbar ist. Das Evangelistar Kaiser Heinrichs III. wird allen kritischen Stimmen zum Trotz nicht eher wieder zusammengebunden, bevor nicht der Zerfall durch eine naturwissenschaftlich bis ins letzte Detail abgesicherte Therapie aufgehalten werden kann. Bis dahin gilt es, soviel wie mög-

Restaurierung von Buchmalerei und Tinten

lich zu tun, um den Zerfall von Kunstwerken durch unsachgemäße Benutzung und Lagerung sowie durch Ausstellungsspektakel zu bremsen. Wenn hier Fortschritte erzielt werden, dann hat bereits der Alarmruf: »Ein Kunstwerk zerfällt« seine Schuldigkeit getan.

Dr. Gerhard Knoll
Universität Bremen
Bibliothek
Postfach 33 01 60
Bibliotheksstrasse
D-2800 Bremen 33
Bundesrepublik Deutschland

Restoration of Book Paintings and Inks

Symposium at the University of Bremen, 28 – 30 May 1979

Preface by GERHARD KNOLL

This Symposium, held at the University of Bremen and financed by the Volkswagen Motor Works Foundation, was arranged under the patronage of the Senator of Science and Art, Horst-Werne Franke, who has for so many years, and to an ever increasing extent, concentrated his attention on the conservation of objects of cultural significance.

The archivists, librarians, chemists, physicists, restorers and art historians from at home and abroad who had gathered for this Symposium referred to the St. Gallen Conference on the Restoration of Manuscripts, held in the year 1899.

The actual occasion was, however, the Bremen University Library's exhibition of »The Evangelistary of Emperor Heinrich III. A Work of Art in Decay«, held in the Kunsthalle Bremen in October 1978. This exhibition was like an alarm signal calling attention to the maintenance and preservation of illustrated manuscripts from the Middle Ages.

The St. Gallen Conference still lacked the participation of scientists. The work, which was the result of this conference, was abruptly interrupted by the First World War. The development, notably within the natural sciences, did not come to a halt, however, and where a whole sheet of paper used to be required for experiments around 1900, a piece of paper the size of a pinhead is today sufficient for physical or chemical analyses. It turned out that within the field of non-destructive analyses, one could even manage without taking samples.

The reproduction of colours and binding agents from the Middle Ages on the basis of the original source, accomplished by art scientists, represents a progress which cannot be overestimated. Their practical application and the observance of examples of correct and incorrect use also make possible a visual analysis of damages to medieval miniatures.

An exact scientific analysis of these colour samples which are available ought to bring clarification with respect to the substances contained – in addition to the colour pigments indicated in the prescriptions – and thus put an end to many inconsistencies between the methods of modern colour chemistry and the results from the reproduced medieval prescriptions and painting instructions.

On the basis of practical examples, the question posed by restorers and

chemists as to whether many restoration and examination methods contribute to the decay must be answered in the affirmative. Especially with regard to inks (manuscripts and hand drawings) there are problems which are common to archives and libraries. Before any treatment, the same question will always be asked: What do I want to conserve, the written text or the paper? The answer is usually: The written text. The innumerable variants of different inks made according to prescriptions for more than one thousand years, the diversified products from the paper mills, and the immense number of possible variations when you apply any one of the many kinds of ink to any one of the different types of paper, have resulted in examination problems which are possible to solve with today's modern technology, but which cannot be carried into practice on account of the masses of material. Here, the value of each individual item to be repaired must actually be the decisive factor.

Because of this complexity of problems, which has, however, become more lucid in comparison with St. Gallen, there was unanimous agreement to make even better use of the possibilities of scientific analyses now, before the items become the object of manipulation.

The documentation of the restoration of Bach's St. Matthew Passion, which is not published here, showed most significantly (and considering the context not without irony [»And Jesus again cried out loudly and departed«]) how the decay of an object needing restoration may accelerate when said object is treated unprofessionally.

In the mentioned case no one can be held responsible, because at that time (in the twenties) no one had today's know-how at his disposal. This example does show, however, what good sense it makes to abstain from a restoration, if you are not too sure about the effects of it.

How a scientist regards the possibility of restoring inks may perhaps be illustrated by the words of A. D. Baynes Cope, replying to the invitation to the Symposium:

»No work on the treatment of manuscripts or on their scientific examination (except, very rarely, in authenticity examination) is now undertaken in this laboratory and we sternly forbid any restauration of inks«.

The results of the co-operation among the different disciplines, which was started at the Symposium, should find their practical expression in the volume of comments to the facsimile edition of the *Evangelistary of Emperor Heinrich III*.¹

1. *Das Evangelistar Kaiser Heinrichs III. (Ms. b. 21 der Universitätsbibliothek Bremen)* hrsg. von Gerhard Knoll. Wiesbaden: Dr. Ludwig Reichert Verlag 1981.

The participants of the Symposium agreed to adopt the decisions made at the St. Gallen Conference in 1899. It would therefore seem important to call attention once more to the exact wording:

»1. The Conference expresses the wish that a list be made of all the oldest and most significant manuscripts which to all appearances are faced with destruction.

2. The Conference expresses the wish that photocopies be made of the manuscripts contained in this list, with a view to establishing their present condition.

3. The Conference appoints a permanent committee whose duty it shall be to take up contact with governments, libraries and chemists, to study the relevant preservation methods, and to recommend the use of those which appear to be suitable.

4. In view of the fact that the destruction of the manuscripts is a very slow process, the Conference recommends that until definite results are presented through the Committee, at least until the autumn of 1899, only such remedies should be used which will offer the greatest relative safety in each individual case, and which will not forestall better methods which will become known in the future«.

The protector of the Symposium should be asked to lay the above decisions before the concerned committees.

Naturally there have been extensions and modifications in the course of the 80 years since 1899, which have to be included in the discussion, for instance with respect to:

- the preparation of the list of damaged manuscripts (the knowledge acquired by the Symposium to the effect that there are evidently examples of damage attributable to the specific schools of painters may be put to good use here)
- the preparation of photo documentation of the development of the damages as time progresses, as demonstrated by professor Roosen-Runge (Würzburg) through the example of the *Evangelistary of Emperor Heinrich III*.
- the co-operation between the participating disciplines in making use of the available technical facilities in connection with the practical and theoretical restoration problems
- and unremitting efforts to receive international support for research into problems still unsolved, by those carrying political responsibility and by the research promotion institutions.

Everyone agreed that the path from diagnosis of the damages, which now has to be made, to therapy, is thorny and toilsome, but not impassable. Despite all critical voices, the *Evangelistary of Emperor Heinrich III* will not be bound

again, until the decay can be brought to a stop with the aid of a scientific therapy which is safe right down to the smallest detail. Until then, we must do all we can to stop the decay of works of art as the result of unprofessional use and storage, as well as through disturbances at exhibitions. If progress can be made in this respect, the alarm signal »A Work of Art in Decay« has done its duty.

Dr. Gerhard Knoll
Universität Bremen
Bibliothek
Postfach 33 01 60
Bibliotheksstrasse
D-2800 Bremen 33
Bundesrepublik Deutschland

Restauration des peintures de livre et des encres

Symposium tenu à l'université de Brême du 28 au 30 mai 1979

Avant-Propos par GERHARD KNOLL

Cette manifestation financée par la Fondation des Usines Automobiles Volkswagen a eu lieu à l'université de Brême sous le patronnage du sénateur des affaires scientifiques et artistiques, M. Horst-Werner Franke, qui depuis des années et de façon sans cesse accrue, concentre toute son attention sur la conservation du patrimoine culturel.

Les archivistes, les bibliothécaires, les chimistes, les physiciens, les restaurateurs et les historiens d'art, qui se sont réunis à l'occasion de ce symposium international se rapportèrent à la conférence de St. Gallen portant sur la restauration de manuscrits et qui eut lieu en 1899.

L'occasion concrète invoquée fut toutefois la présentation par la bibliothèque de l'université de Brême de »L'Evangélaire de l'Empereur Henri III, Œuvre d'Art en Pêril« à Kunsthalle Bremen en octobre 1978. Cette exposition s'avéra être un signal d'alarme destiné à retenir l'attention sur les problèmes d'entretien et de conservation des manuscrits illustrés du Moyen Âge.

La conférence de St. Gallen avait renoncé à la contribution des scientifiques. Les travaux issus de cette conférence furent interrompus soudainement par la Première Guerre Mondiale. Le développement s'accrut toutefois spécialement dans le domaine des sciences naturelles, car alors qu'il fallait une feuille entière de papier pour effectuer des essais au début du siècle, un morceau de papier de la taille d'une tête d'épingle suffit de nos jours à effectuer des analyses physico-chimiques. En fait, dans le domaine des analyses non destructives on a pu même renoncer à la prise d'échantillon.

La reproduction des couleurs et des agents liants datant du Moyen Âge, sur la base de sources originelles, effectuée par des scientifiques du domaine artistique, représente un progrès qui ne saurait être surestimé. L'application pratique et l'observation d'exemples d'utilisation correcte et incorrecte rendent aussi possible une analyse à l'oeil nu des dégâts subis par les miniatures de l'époque médiévale.

Une analyse scientifique exacte de ces échantillons disponibles de couleurs devrait apporter des éclaircissements sur la teneur en diverses substances, en plus des pigments colorés indiqués dans les formules, et mettre fin aux dés-

accords existant entre les méthodes modernes d'analyse chimique des colorants et les résultats des formules médiévales et des instructions concernant les peintures.

Sur la base d'exemples d'ordre pratique, les questions posées par les restaurateurs et les chimistes relatives à la contribution éventuelle de nombreuses méthodes de restauration et d'examen au délabrement des oeuvres devront être traitées par l'affirmative. Spécialement dans le domaine des encres (manuscrits et dessins effectués à la main), il existe des problèmes communs aux archives et aux bibliothèques. Avant tout traitement, on doit toujours poser la question suivante: que faut-il conserver? – le texte ou la papier? La réponse habituelle est: le texte. Les variations innombrables d'encres diverses préparées selon des formules s'étendant à plus d'un millénaire, le diversité des produits provenant des papeteries et le nombre illimité de variations possibles intervenant lors de l'application des nombreux types d'encre sur n'importe quel papier ont conduit à des problèmes d'investigation et d'examen pouvant être résolus à l'aide de la technologie moderne, mais impossibles à appliquer en pratique du fait de la multitude des matières. En fait, la valeur de chaque objet devant être réparé doit représenter le facteur décisif.

Du fait de cet ensemble complexe de problèmes plus aisés à discerner qu'à l'époque de la conférence de St. Gallen, l'unanimité s'est faite sur une utilisation intensifiée des possibilités offertes par les méthodes d'analyses scientifiques avant que les écritures ne fassent l'objet de manipulations diverses.

La documentation inédite concernant la restauration de la Passion de St. Mathieu de Bach illustre de façon indéniable et pas mal à propos, dans le passage dénommé »Et Jésus se récria à haute voix et s'enfuit«, l'accélération du processus de détérioration d'un objet nécessitant une restauration lorsque l'objet mentionné a été traité d'une façon peu experte.

Dans le cas mentionné, aucune personne ne peut être tenue pour responsable, car à cette époque – pendant les années 20 – aucun restaurateur ne disposait du savoir-faire actuel. L'exemple cité prouve nettement l'attitude logique consistant à éviter de procéder à une restauration dans les cas où l'effet obtenu n'est pas certain.

L'approche de la possibilité de restauration des encres par un scientifique pourrait éventuellement être illustré par la remarque de A. D. Baynes Cope dans sa lettre de réponse à l'invitation au symposium:

»Aucun travail de traitement ou d'examen scientifique de manuscrits (à l'exception de cas très rares d'examen d'authenticité) n'est entrepris à l'heure actuelle dans ce laboratoire et nous interdisons rigoureusement toute restauration d'encres«.

Les résultats de la coopération interdisciplinaire établie lors du symposium

devraient trouver leur forme pratique dans le volume de commentaires joints à la version facsimilé de l'Evangélaire de l'Empereur Heinrich III.¹

Les participants au symposium ont convenus d'adopter les décisions prises à la conférence de St. Gallen en 1899. Il semble donc important d'attirer à nouveau l'attention sur le libellé exact:

»1. La conférence formule le souhait de l'établissement d'une liste de l'ensemble des manuscrits les plus anciens et les plus importants qui selon toute apparence souffrent le plus de détérioration.

2. La conférence formule le souhait de la prise de photographies des manuscrits contenus dans cette liste en vue de les comparer avec leur état actuel.

3. La conférence nomme un comité permanent qui aura le devoir d'établir des contacts avec les gouvernements, les bibliothèques et les chimistes afin d'étudier les méthodes adéquates de conservation et de recommander l'utilisation des méthodes qui sembleraient valables.

4. Compte tenu du fait que la destruction des manuscrits est un processus très lent, la conférence recommande d'attendre que des résultats définitifs aient été présentés par l'intermédiaire du comité et ce au moins jusqu'à l'automne 1899 et de n'utiliser que des remèdes offrant la sécurité relative maximale dans chaque cas précis sans anticiper l'apparition de méthodes meilleures à l'avenir«.

Le protecteur du symposium est prié de présenter les décisions susmentionnées aux comités concernés.

Un certain nombre d'extensions et de modifications sont naturellement apparues durant les 80 années écoulées depuis la conférence qui doivent être mentionnées dans la discussion comme par exemple:

- préparation de la liste des manuscrits endommagés (la connaissance acquise par le symposium de l'existence d'exemples évidents de dégâts attribuables à certaines écoles spécifiques de peintres devrait servir d'exemple valable)
- préparation d'une documentation photographique du développement des dégâts en fonction du temps, comme l'a fait le professeur Roosen-Runge (Würzburg) en s'appuyant sur l'exemple de l'Evangélaire de l'Empereur Heinrich III
- coopération interdisciplinaire permettant d'utiliser les possibilités techniques disponibles dans le cadre des problèmes pratiques et théoriques de restauration
- efforts incessants d'organisation d'une promotion supranationale de la recherche pour les problèmes non résolus à ce jour, par l'intermédiaire de

1. Das Evangelistar Kaiser Heinrichs III. (Ms. b. 21 der Universitätsbibliothek Bremen) hrsg. von Gerhard Knoll, Wiesbaden: Dr. Ludwig Reichert Verlag 1981.

personnes ayant une responsabilité politique et par l'entremise des instituts de promotion de la recherche.

L'unanimité fut totale sur le fait que l'écart existant entre les diagnostics des dégâts actuels et la thérapie appliquée représente une question épineuse et pénible, mais cet écart n'est pas infranchissable. En dépit des remarques critiques émises, le volume de l'Evangélaire de l'Empereur Heinrich III ne sera pas relié à nouveau avant que le délabrement ait été arrêté à l'aide d'un traitement scientifique fiable jusque dans le moindre détail. En attendant, l'impossible doit être fait pour interrompre le processus de détérioration des oeuvres d'art du fait d'une utilisation et d'un stockage non professionnels ou du fait de perturbations intervenant lors des expositions. Si des progrès peuvent être accomplis dans ce sens, le signal d'alarme »Oeuvre d'Art en Péril« aura accompli sa mission.

Dr. Gerhard Knoll
Universität Bremen
Bibliothek
Postfach 33 01 60
Bibliotheksstrasse
D-2800 Bremen 33
Bundesrepublik Deutschland

Einführung in den »Tintentag«

Referat Bremen 28. Mai 1979

von HERMANN-JOSEPH BUSLEY

Zunächst möchte ich mit einem Dank beginnen: Das Symposium ist von Bibliothekaren und Restauratoren von Bibliotheken initiiert worden. Ich empfinde es daher als ein Zeichen großzügiger Kollegialität und als sichtbaren Ausdruck zur Kooperation, wenn die Bibliotheken auch an die Archive gedacht haben. Ich darf mich daher im Namen aller eingeladenen Archivare herzlich dafür bedanken, daß wir an diesem Symposium als gleichberechtigte Gesprächspartner teilnehmen können. Dieser Dank gilt zunächst dem Veranstalter, der Universitätsbibliothek Bremen, dann aber auch dem Finanzier – der VW-Stiftung. Ihnen beiden habe ich es auch zu verdanken, daß die Mitglieder des 10-köpfigen Restaurierungsausschusses des Internationalen Archivrates eingeladen werden konnten; 7 von diesen 10 Mitgliedern nehmen an diesem Symposium teil: Aus Indien, Senegal, USA, Rumänien, Großbritannien, Frankreich und – in meiner Person – aus der Bundesrepublik Deutschland. Ich darf Ihnen versichern, daß auch der Internationale Archivrat (Sitz Paris) und über ihn die UNESCO lebhaftes Interesse an diesem Symposium bekundet haben.

Schließlich darf ich persönlich für die Auszeichnung danken, diesen Tintentag moderieren und damit eröffnen zu dürfen. Ich sehe darin auch eine Anerkennung für meine Bemühungen von vor 6 Jahren: 1973 organisierte ich die Archivtechnische Woche (ATW) des Bayerischen Hauptstaatsarchivs München. Zwei Kernprobleme beschäftigten uns damals:

1. die Restaurierung beschädigter *Papiere*; wir veranstalteten eine Art internationales Symposium über das Anfasern von Papier.
2. »Untersuchungen an Tinten« – wie es die damaligen und heutigen Hauptreferenten, Günter Brannahl und Malte Gramse, bescheiden formulierten.

Die Ergebnisse der ATW von 1973 sind in Band 70 (1974) der »Archivalischen Zeitschrift« publiziert worden (Seite 61–102). Wir dürfen daher gespannt sein, mit welchen neuen Überlegungen und Zwischenergebnissen die beiden Referenten heute aufwarten werden.

Bevor wir diesen Schritt in die Gegenwart tun, möchte ich Ihre Aufmerksamkeit jedoch zunächst zurücklenken auf ältere Bemühungen, insbesondere auf die »Internationale Konferenz zur Erhaltung und Ausbesserung alter

Handschriften«; diese Konferenz tagte vom 30. September bis 1. Oktober 1898 in St. Gallen. Unser eigenes Symposium hier in Bremen versteht sich nämlich in gewisser Weise als die Fortsetzung der St. Gallener Konferenz – so jedenfalls kann man es dem Einladungsschreiben und Ankündigungen in Fachzeitschriften entnehmen.

Die treibende Kraft der St. Gallener Konferenz war der Präfekt der Vatikanischen Bibliothek (Rom), Pater Franz Ehrle S. J. Sein Anliegen hatte er erstmals 1898 in den verschiedensten europäischen Fachzeitschriften unter dem Titel »Über die Erhaltung und Ausbesserung alter Handschriften« formuliert. Vergleicht man diesen als aufrüttelnden Aufruf zu verstehenden Beitrag Ehrles vom Frühjahr 1898 mit dem Protokoll und dem Konferenzbericht der dann noch für den Herbst 1898 nach St. Gallen einberufenen Konferenz, dann wird die herausragende Figur Ehrles in den Gesprächen von St. Gallen deutlich.

Drei Problemkreise hatte Ehrle abgesteckt:

1. Die mit chemischen Reagenzien schon behandelten bzw. verdorbenen Handschriften, insbesondere der Palimpseste. Als Reagenzien hebt Ehrle die Galläpfelgerbsäure und die sog. Gioberti-Tinktur hervor.
2. Die durch Tintenfraß geschädigten Handschriften. In diesem Zusammenhang formulierte Ehrle den programmatischen Satz, der auch Leitmotiv unseres »Tintentages« sein könnte: Zwei Dinge wären für die Tintenforschung wichtig zu wissen: a) die chemische Zusammensetzung der Tinte, b) welcher der chemischen Stoffe der eigentlich schuldige ist.
3. Die Restaurierung von Papier-Handschriften.

Probleme zu erkennen und sie sogar richtig zu formulieren, ist nicht gleichbedeutend damit, sie auch schon lösen zu können. Dessen war sich P. Ehrle durchaus bewußt, daher seine Anregung zu einer internationalen Konferenz. Wenn ich richtig sehe, bemühte sich die Konferenz von St. Gallen weniger um die Analyse der Schäden als um ihre Behebung. Dies ist umso erstaunlicher, als Ehrle ja in Punkt 2 seines Problemkataloges auf die Analyse abgestellt hatte; erst einer sachgerechten Analyse – hier der Tintenanalyse als solcher und der Identifizierung ihrer die Schäden auslösenden Stoffe – könne die Behandlung, also die Restaurierung folgen. Aus dieser – wie mir scheint – Verengung des Blickwinkels ergaben sich dann wohl von selbst die konkreten Forderungen oder zumindest Erörterungen von St. Gallen:

Otto Posse aus Dresden schlug ein Imprägnierungsbad in Zapon vor;

Edward W. B. Nicholson aus Oxford beurteilte (gegen Ehrle) die Verwendung von Transparentpapieren optimistisch;

Karl Zangemeister aus Heidelberg hielt Goldschlägerfell für geeignet;

Franz Ehrle selbst setzte sich mit einem ungeheuren Engagement für die Bearbeitung mit Gelatine ein; ihre Anwendung basierte auf angeblich guten Erfahrungen in den Restaurierungswerkstätten der Vaticana.

Auch noch 10 Jahre nach St. Gallen sah sich Ehrle durch ein Gutachten des Kgl. Materialprüfungsamtes in Berlin darin bestätigt und bestärkt. Er war der Überzeugung, daß ein Gelatine-Firnis zumindest die Schäden aufhalten, wenn schon nicht beseitigen könne.

Aber, so fragt man sich, welche Schäden? Die Schäden der Tinte oder Schäden des Tintenträgers? Die soeben genannten Vorschläge von St. Gallen zielten zuvörderst auf die Festigung, Haltbarmachung und Konservierung des Tintenträgers, also des Pergaments und des Papiers.

Der Behebung der Tintenschäden als solcher galten folgende Vorschläge: Neutralisierung der freien Säuren durch Amoniakdämpfe (Zangemeister/Heidelberg) – ein Verfahren, das bis in die Gegenwart hinein empfohlen und angewandt wird (vgl. den Katalog »Buchrestaurierung« der Bayerischen Staatsbibliothek, 1972, S. 66: Tintenfraß = Zerstörung des Schriftträgers durch freie Schwefelsäure, der sich aus der alten Eisengallustinte abspaltet; S.33: Neutralisierung durch Amoniakdämpfe (1t.mdl. Mitteilung von Herrn Dr. Bansa aus dem Jahre 1974 wird wegen der Schädlichkeit des Amoniak neuerdings Hydrogen-Carbonat angewandt),

Aus-wässern der freien Säuren (De Vries, Leiden; auch diese Methode wird von der Bayer. Staatsbibliothek, a.a.O. S.32 »unter fließendem Wasser« empfohlen).

Nicholson: Mit Ablauf der Zeit verlieren die Zersetzungsfaktoren ihre Kraft. Ehrle hatte sich ursprünglich gegen beide Verfahren (Neutralisieren und Auswaschen) ausgesprochen, besonders deutlich gegen die Neutralisierung; er meinte – wohl zu recht –, zunächst müsse man den Chemismus der Tinte kennen. Dennoch hat er für sich selbst aus den Gesprächen von St. Gallen den Schluß gezogen und die Prioritäten im wesentlichen so verteilt:

- Neutralisieren,
- Auswaschen,
- Verfahren mit Gelatine(–Formol), Zapon, Kollodium u.ä.

Jedoch: wenn ich recht sehe, hat Ehrle 1909 wiederum das Gelatine-Verfahren bevorzugt.

Bevor wir von der St. Gallener Konferenz Abschied nehmen, sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß man damals die moderne Photographie mit in die Diskussion eingebracht hat – allerdings mehr im Sinne unserer heutigen dokumentarischen Sicherungsverfilmung: die Dokumente sollten vor und nach der

Restaurierung photographisch festgehalten werden. Vielleicht führen von hier aus Wege zur späteren Palimpsest-Photographie, von der möglicherweise Herr Prof. Mairinger in seinem heutigen Vortrag auch berichten wird.

Will man nach dem Gesagten eine gewisse Zwischenbilanz ziehen, so würde ich meinen: Die Konferenz von St. Gallen hat mit oder ohne Absicht folgendes ins Bewußtsein gehoben:

- man darf nicht nur die Tinte allein,
- man darf ebenso wenig den Tintenträger allein, also Pergament oder Papier untersuchen,
- man muß dagegen die Wechselwirkung zwischen Tinte und Tintenträger, d.h. die wechselseitigen Schäden in Untersuchungen über Tintenschäden, -fraß einbeziehen.

Diese Beobachtung scheint mir auch für die Folgezeit, also nach St. Gallen zuzutreffen. Die Untersuchungen haben sich nach der Jahrhundertwende auf der einen Seite immer stärker der modernen statt wie bisher der alten Tinte zugewandt (vgl. de Pas-Flieder); auf der anderen Seite traten Untersuchungen am Pergament gegenüber solchen am Papier zurück. Dies hat ganz sicherlich damit zu tun, daß das in St. Gallen eingesetzte »ständige Komitee« neben Bibliothakern auch sog. Techniker, also Chemiker und Restauratoren zu Rate zog; unter diesen waren auch solche aus der freien Wirtschaft und aus modernen naturwissenschaftlichen Labors. So ist es auch nicht von ungefähr, wenn Untersuchungen im ersten Drittel unseres Jahrhunderts zu dem Ergebnis kamen, daß nicht nur alte Tinten, sondern auch moderne Tinten das Papier angreifen und dessen Festigungseigenschaften, v.a. hinsichtlich Dehnung und Falz Widerstand vermindern.

Oder ein anderes Ergebnis, wonach Hadernpapiere am stärksten von der Tinte angegriffen werden, weniger stark die Zellstoffpapiere, am geringsten die holzhaltigen Papiere. Nach diesem Ergebnis könnte bzw. müßte man eine doppelte Gleichung aufstellen: je besser das Papier, desto gefährdeter ist es durch schädliche Einwirkungen der Tinte und umgekehrt.

Dieses soeben in nuce vorgestellte Untersuchungsergebnis, das im Institut für Zellstoff- und Papiertechnik der TH Darmstadt zu Beginn der Dreißiger Jahre von W. Brecht und E. Liebert erarbeitet worden ist, hat noch zu einem anderen überraschenden Ergebnis geführt. Denn in die Untersuchungen wurden 7 Eisengallus-, 5 Farbstoff- und 2 Blauholztinten einbezogen. Ergebnis: Die Eisengallustinten greifen das Papier ausnahmslos an, die Farbtinten überhaupt nicht, die Blauholztinten 1:1.

Bleibt die Frage: Welche Stoffe oder welcher Stoff in der Tinte wirkt zerstörerisch? Sind es die Eisensalze, ist es die Gerbsäure, die Gallussäure, die Schwefelsäure? Ich bin mir bewußt, daß hinter jeder dieser möglichen Ant-

worten Theorien, wenn nicht gar ganze Schulen stehen. In dieses Dunkel etwas mehr Licht hineinzubringen, sollte auch Sinn dieses Bremer Symposiums sein. Eine einzige, für alle Tinten gültige Antwort wird es nicht geben und kann es auch nicht geben.

Denn: *die* Tinte gibt es nicht. Es gibt nur Tinten, also die Mehrzahl. Auf dieser Erkenntnis baute auch schon der warnende Ruf Ehrles auf, daß man zunächst den Chemismus der Tinten kennen müsse, daß es demnach auch nicht *die* Restaurierungsmethode für den Tintenfraß geben könne. Aber auch hier darf ich noch einmal wiederholen: Von dem Erkennen des Problems bis zu seiner Lösung ist noch ein weiter Weg. Nun haben sich schon die Teilnehmer von St. Gallen Gedanken darüber gemacht, wie sie unter den tintenfraßgeschädigten Handschriften solche auswählen könnten, die als Versuchsobjekte dienen könnten – selbst auf die Gefahr hin, daß die Versuche scheiterten und Handschriften oder zumindest Einzelblätter unwiederbringlich vernichtet werden.

Soweit ich sehe ist die Forschung heute ein gutes Stück weiter, zumindest vom methodischen Ansatz her. Hier ist zunächst auf die induktive Methode hinzuweisen; sie geht von den uns erhaltenen Tintenrezepten des Mittelalters aus. Dem Kunsthistoriker Professor Heinz Roosen-Runge verdanken wir die neuerliche Erschließung des Tintenrezepts des Theophilus – wobei schon hier darauf aufmerksam gemacht werden soll, daß Roosen-Runge in seinem zweibändigen Werk »Farbgebung und Technik frühmittelalterlicher Buchmalerei« (1967) dieselbe Methode auf mittelalterliche Farbrezepte angewandt hat. Auch Professor Otto Wächter hat in seinem materialreichen Werk »Restaurierung und Erhaltung von Büchern, Archivalien und Graphiken« (1975) eine Reihe von Tintenrezepten bekannt gemacht. Der Wert solcher Rezepturen liegt darin, daß sie keine reine Theorie bleiben, sondern sowohl von den Verfassern wie von manchem Restaurator zur Herstellung alter Tinten in unserer Gegenwart angewandt worden sind. Auf der ATW 1973 in München sind wir mit solchen nachgemachten Tinten konfrontiert worden.

Diese Archivtechnische Woche führte uns – und damit komme ich auf die zweite Methode zur Erkennung von Tinten- und Papier-/Pergamentschäden zu sprechen – am Einzelbeispiel die analytische Methode vor Augen, nämlich die Analyse je individueller Tinten unmittelbar auf dem Tintenträger mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde.

Ich darf mit diesen beiden Beispielen, die gleichzeitig Hinführung auf Themen unsres Symposiums sein wollen, schließen. Sie wollen nicht von dem Faktum ablenken, daß die Konferenz von St. Gallen auf der einen Seite einen nicht gering zu veranschlagenden Auftakt darstellte; sie hob einer Fachwelt von Bibliothekaren und – wie sich bald auf Archivtagen zeigen sollte – auch von

Archivaren die Verantwortung ins Bewußtsein, daß in unsern Magazinen schwerkranke Patienten ruhen, krank durch Schäden von Farbe und Tinte, krank am Pergament und Papier. Die Diagnose dieser Erkrankungen konnte um die Jahrhundertwende und in den Jahrzehnten danach nur relativ global gestellt werden. Die heutige, moderne Forschung, insbesondere Physik und Chemie geben uns aber anders als vor 1–2 Menschenaltern Erkenntnisse an die Hand, die es zur Rettung wertvollster Kulturdenkmäler einzusetzen gilt. Der Weg ist sicherlich noch weit, aber wir müssen ihn gehen. Die Diagnose muß/ kann auch gerade unter Einsatz moderner technischer Hilfsmittel genauer, exakter, differenzierter werden. Erst wenn eine genaue Diagnose im Einzelfall vorliegt, kann auch die Therapie für den Einzelfall beginnen und gelingen. Solange die Ungewißheit über die wirklichen Ursachen der Tintenshäden zu groß ist, ist es sicherlich besser, nichts zu tun – und es ehrt z.B. das Britische Museum, wenn es aus dieser Erkenntnis heraus keine Restaurierung von Tintenshäden erlaubt. Aber: Wie lange können wir noch warten? Wissen wir doch aus vielen Parallelen, daß die modernen Umwelteinflüsse Verfallsprozesse beschleunigen und dadurch Entwicklungen von Jahrhunderten sich gleichsam auf wenige Jahre zusammendrängen. Wenn schon Metalle oder Steine den Umweltgefahren nicht mehr standhalten, um wieviel weniger Papier oder Pergament.

Mit diesem Ausblick möchte ich den Referenten des heutigen Tages das Wort erteilen. Es war die feste Absicht der Veranstalter, den »Tintentag« nicht nur dem Schriftgut zu widmen, sondern die Untersuchungen auf Handzeichnungen auszudehnen. Mit diesem Thema hätte der heutige Tag beginnen sollen. Leider mußte Herr Professor Gold, Chefrestaurator der Albertina Wien, absagen. Ebenso hat Mr. Baynes-Cope abgesagt – und zwar aus typisch englischer Bescheidenheit: Er könne zum Thema Tinten nichts beitragen, weil – wie oben schon gesagt – im Britischen Museum keine Tintenshäden restauriert werden dürfen. Darüber wird nun Herr Günter Brannahl sprechen, der – seinerseits aus Bescheidenheit – eigentlich nur Koreferent zu Herrn Baynes-Cope hätte sein wollen. Ich schlage vor, daß wir im Anschluß an Herrn Brannahl Herrn Dr. Gramse noch vor der Mittagspause mit seinem Referat »Probleme der Analyse von Tintenfraß« zu Wort kommen lassen. Nach der Mittagspause sollte dann Frau Margaret Hey ihr Referat über »The deacidification and stabilisation of iron-gall manuscript inks« vortragen. Diese drei Referate scheinen mir eine thematische Einheit zu bilden. Daher schlage ich vor, daß wir nach dem Referat von Frau Hey eine erste Diskussionsrunde eröffnen, um danach die wohl ihrerseits aufeinander bezogenen Referate von Herrn Professor Mairinger und Monsieur Gilbert Ouy zu hören und möglichst auch schon zu diskutieren.

Litteratur (in Auswahl)

1. Bansa, Helmut: *Was leisten wir uns eigentlich?* Philobiblon 23 (1979): 206–218.
2. Brannahl, Günter und Malte Gramse: *Untersuchungen an Tinten*. Archivalische Zeitschrift 70 (1974): 79–98.
3. Brannahl, Günter: *Untersuchungen an Tinten II*. Mitteilungen der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Archiv-Bibliotheks- und Graphikrestauratoren (IADA) 5 (1975): 1–10.
4. Brannahl, Günter: *Restaurierung einer tintenfraßgeschädigten Federzeichnung des Jan von de Velde (1593–1641)*. Maltechnik-Restaurator 83 (1977): 37–40.
5. Brannahl, Günter: *Können wir uns das leisten?* Philobiblon 23 (1979): 26–43.
6. *Buchrestaurierung. Methoden und Ergebnisse* (Bayerische Staatsbibliothek München, Ausstellungskatalog 12), 1972.
7. Busley, Hermann-Joseph: *Archivtechnische Woche München 1973*. Archivalische Zeitschrift 70 (1974): 61–67, (S.67 bis 102 Abdruck der Einzelvorträge).
8. Ehrle, Franz: *Über die Erhaltung und Ausbesserung alter Handschriften*. Centralblatt für Bibliothekswesen 15 (1898): 17–33.
9. Ehrle, Franz: *Die internationale Konferenz in St. Gallen am 30. September und 1. Oktober 1898 zur Beratung über die Erhaltung und Ausbesserung alter Handschriften*. Centralblatt für Bibliothekswesen 16 (1899): 27–44; Protoll der Konferenz *ebda.* S.45–51.
10. Ehrle, Franz: *In Sachen der internationalen Konferenz von St. Gallen (1898)*. Zentralblatt für Bibliothekswesen 26 (1909): 245–263.
11. Knoll, Gerhard: *Das Evangelistar Kaiser Heinrichs III. Folgen einer Ausstellung*, Philobiblon 23 (1979): 14–25.
12. Mairinger, Franz und Travers B. Newton: *Die Anwendung der UV-Reflektographie in der Papierrestaurierung*. Maltechnik-Restaurator 82 (1976): 33–39.
13. de Pas, Monique und Françoise Flieder: *History and prospects for analysis of black manuscript ink*. Conservation and restoration of pictorial art, ed. by N. Brommel. London 1976. Beitr. 26, 193–201.
14. Posse, Otto: *Handschriftenkonservierung – nach der St. Gallener Konferenz 1898 sowie der Dresdener Konferenz deutscher Archivare 1899*, Dresden 1899 (Nachdruck in: Restaurator, Suppl.I, Kopenhagen 1969).
15. Roosen-Runge, Heinz: *Farbgebung und Technik frühmittelalterlicher Buchmalerei*. Studien zu den Traktaten »Mappae Clavicula« und »Heraclius«, 1967, 2 Bände.
16. Roosen-Runge, Heinz: *Die Tinte des Theophilus*. Festschrift Luitpold Dussler, 1972, 87–112.
17. Roosen-Runge, Heinz: *Die Farbe in der mittelalterlichen Buchmalerei*. Wolfenbütteler Forschungen 1 (1977): 139–165.
18. Wächter, Otto: *Die Restaurierung und Konservierung von Miniaturen*, Tagungsbericht 3. Internationaler Graphischer Restauratorentag Kopenhagen 1975 (1977), 47–88.
19. Wächter, Otto: *Restaurierung und Erhaltung von Büchern*. Archivalien und Graphiken. 1975.

Dr. Hermann-Joseph Busley, Ltd. Archivdirektor
Bayerisches Hauptstaatsarchiv Abt. II
Schönfeldstraße 5
D-8000 München 22
Bundesrepublik Deutschland

The Deacidification and Stabilisation of Irongall Inks

by MARGARET HEY

INTRODUCTION

I should like to begin by briefly discussing the development of inks, and the circumstantial evidence which can be used to help us decide what we are dealing with when it comes to restoration practice. This is essential before undertaking any chemical intervention.

The earliest inks were carbon particles mixed with oil, glue or gum. The advantage of these inks is total colour fastness, but when gum or glue was used as the medium there is the disadvantage of extreme vulnerability to moisture, especially liquid water. Aqueous treatments would therefore be excluded during restoration. Another disadvantage is that these inks adhere very badly to skins, frequently flaking off. They can also deliberately be removed from skins through abrasion or the use of moisture. It is thought by Reed¹ that this property led to the development of irongall inks. Jewish laws forbade the use of previously-written skins for holy texts. Therefore it was necessary to find an ink which could not easily be removed from skin. How discovery of the reaction between iron salts and tannins came about is unknown. Reed considers that addition of iron salts to carbon inks led to a reaction with the tannins in the skins and thus formation of an ink bound onto the skin manuscript. Barrow² suggested that this same addition of iron salts led to the subsequent formation of insoluble iron oxides, an incrustation not easily removed from the skin. Both suggestions are technically valid. We do not know when this change in ink occurred but about 300 B. C. Philon of Byzantium described³ use of the chemical reaction between iron salts and tannins in connection with invisible inks, so that it must pre-date this period.

Some seven centuries later we come to the problem of palimpsests which I do not want to discuss in detail as it is being covered by another speaker⁴. However, revelation of an earlier text through treatment with one of the chemicals discussed at St. Gallen⁵ is only possible because the first ink had contained iron, essential for the reaction to occur. It would seem, therefore, that iron-containing inks were fairly common by the 4th century, A. D. As the second scribe obviously thought that he had removed all the earlier text before writing, could this indicate primarily a carbon ink with some added iron salts?

Then there is the problem of ink damage to skins, of which we have evidence

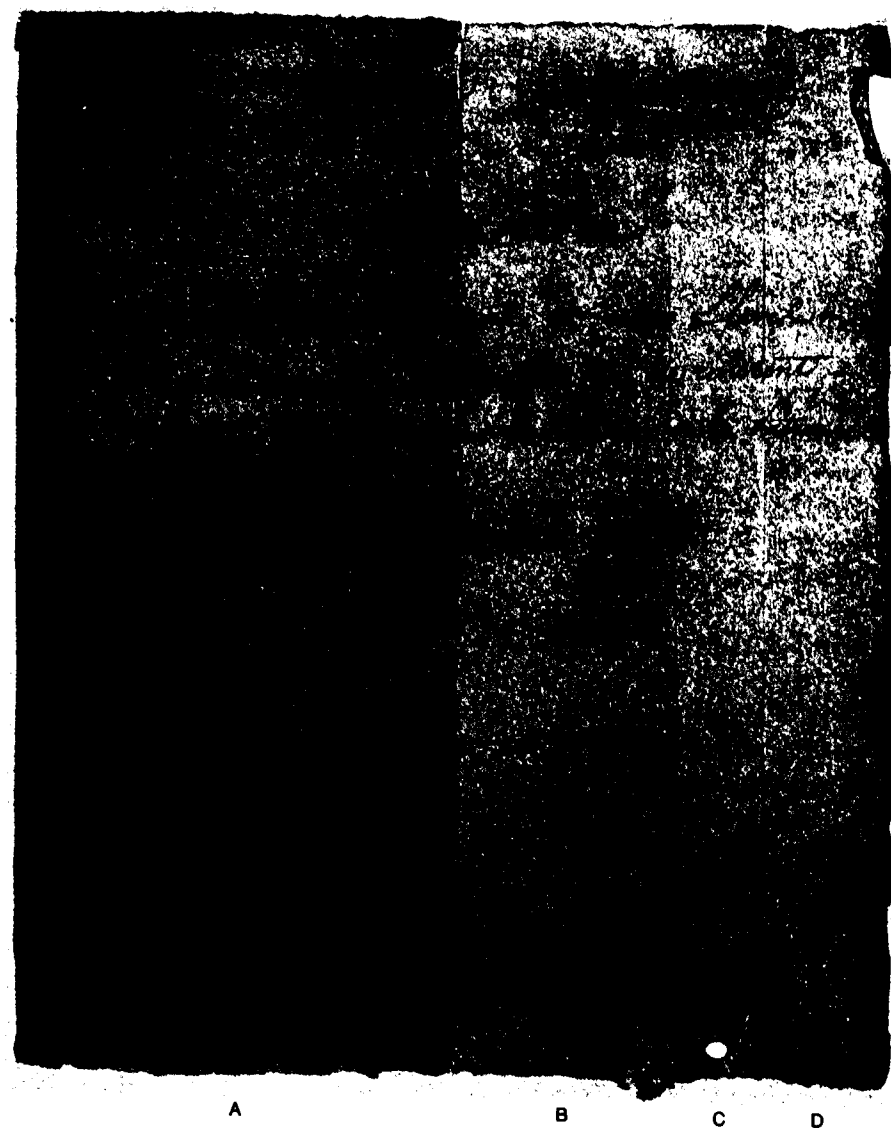
from the 5th century onwards. I need only cite the Justinian Pandects, Mar-challianus and Alexandrinus Manuscripts from among many known to you. This damage indicates ink acidity, almost certainly again linked with the presence of iron salts. In the 8th century paper was coming into use in the Arab world. It is assumed that the ink initially used was carbon black mixed with glue or gum, following the oriental practice. But Jewish texts on paper from the 10th-11th centuries, show ink damage showing that iron salts were probably present as well, even if ferrogallate ink itself was not being used. Ibn Badis gave⁶ three ink recipes for carbon, irongall, and carbon with added ferrous sulphate, so that by the 11th century choice was certainly available. That different inks could have been present in the same scriptorium is illustrated by the Book of Kells (Irish, 8th century). Brown, obviously irongall, ink can be found used on the same leaves as very black, flaking ink⁷. Other manuscripts may also have been written with different inks. If so, it would be much appreciated if details could be brought to my attention.

In practice it would appear therefore that we could be dealing with at least three different ink mixtures:

- | | |
|--|---|
| 1. carbon particles in gum or glue | water-vulnerable but not damaging to the substrate. |
| 2. carbon particles in gum or glue plus added iron salts | a combination of water-vulnerability and damage to the substrate. |
| 3. irongall ink | water-resistant but frequent damage to the substrate. |

A pooling of experiences in different collections could help us to decide rather better when the different inks were mainly used. As a broad generalisation, I would say that Oriental manuscript and Western drawings are water-vulnerable, suggesting a gum or glue based ink, while Western manuscript, as found in archive material and book annotations, used a water-resistant, ferrogallate ink. The term 'irongall' or 'ferrogallate' is generally used to describe these inks. It is not strictly correct – the more precise term 'iron gallotannate' or 'ferrogallotannate' should be used as the natural products (galls, bark of trees, etc.) employed can contain both gallic and tannic acids which will react with the ironsalts. As Barrow² showed, the relative proportions of gallic and tannic acids can influence the colour of the ink produced.

It is now necessary to consider what would chemically be present in inks 2



Photograph 1. 18th Century French manuscript, treated with 4% borax solution, and showing the subsequent loss of ink intensity.
A: untreated area; B, C and D all treated by immersion in the borax solution. Areas C and D were then aged at 90°C, 50% RH. Area D was then washed in distilled water, when the ink trace decreased further in intensity, suggesting that the borax solution had made the ink soluble.

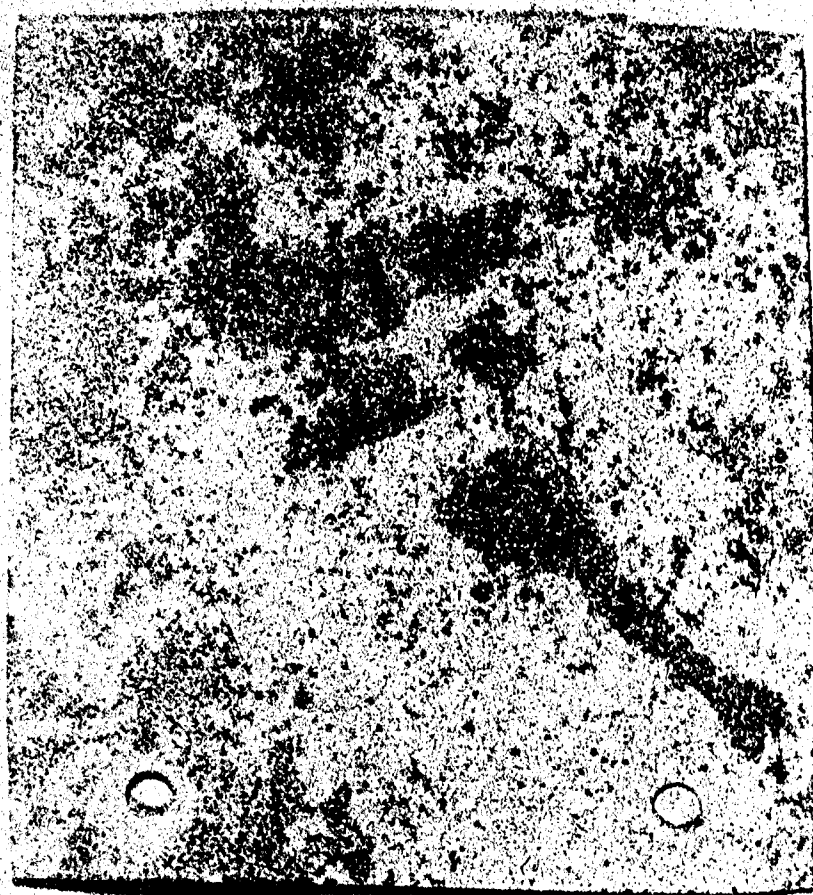
and 3. Ferrous sulphate (copperas; green vitriol) was the most commonly employed metal salt. It will react with gallotannic acids to produce iron-gallotannates *plus* sulphuric acid. Any excess ferrous sulphate present breaks down into ferric oxides, again *plus* sulphuric acid. This same reaction would take place if ferrous sulphate were added to a carbon/gum ink. Excess gallotannic acids could also be present, remaining as such, or being destroyed as described by Flieder⁸. This present paper discusses the consequences for the paper of the presence of sulphuric acid and ferric oxides. It does *not* consider the effect on iron gallotannate itself of treatment with alkaline compounds. That must be investigated separately but since no ink can have been produced across the centuries which did not contain sulphuric acid and at least some ferric oxides (since quality control of the starting materials and precise measurements were not possible) it seemed preferable to begin with their effects on paper degradation.

RESTORATION INTERVENTION

There is much preoccupation among restorers concerning the wisdom of positive intervention. Generally this can be attributed to fears that treatment of any kind could lessen the intensity of the image and so make the script more difficult to decipher or, in the case of drawings, lessen the impact of the design. These fears have been specifically linked with the following:

- a) physical loss of the image surface particles. This could certainly happen – but reader handling is also responsible for such losses.
- b) physical dissolution of the ink through aqueous treatment, leading to feathering/weakening of the image intensity.
Physical loss of the water-softened image through pressing the wet manuscript. Pressing should not be carried out on any manuscript material which is wet or even damp.
- c) change in the actual colour of the ink image to a more yellow-brown tone which indirectly could lessen the image intensity. It is thought that this change could result from the alkalinity conferred on the paper by treatment.

Another idea current among restorers is that there is no need nowadays to treat iron-gall materials because the damaging effect of the ink will have stopped of its own accord. Originally put forward by Nicholson^{5a} this is a grave mistake. Barrow gave⁹ the example of a 1735 manuscript off-setting onto an 1800 repair. Even if apparently quiescent, ink damage can all too easily be reactivated.



Photograph 2. Conversion of magnesium carbonate 'gritting' into dark 'foxing' stains after ageing at 90°C, 50% RH.

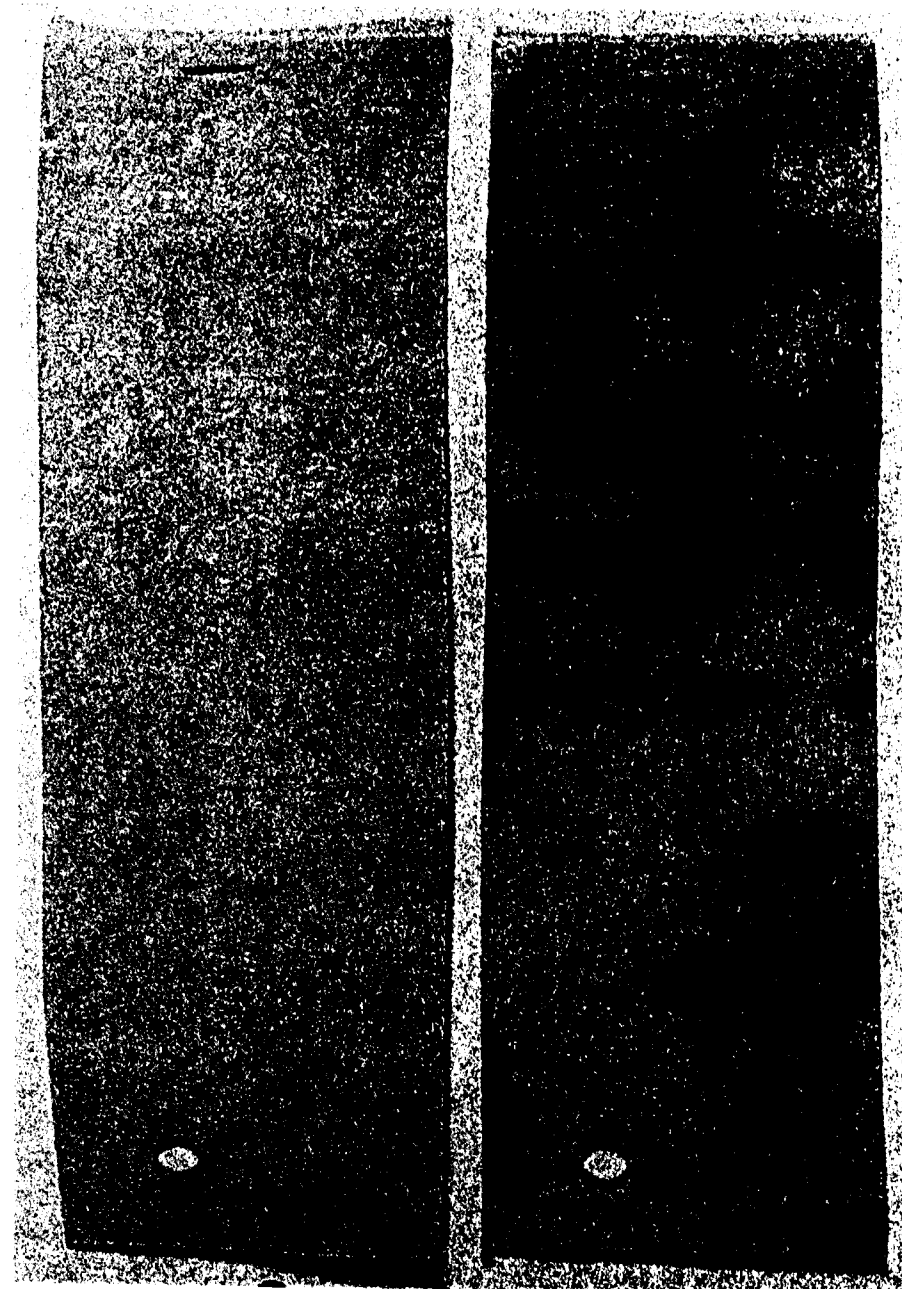
Manuscript leaves dating from 1620 in the Bodleian collection which were repaired in 1897 are now in a worse condition than untreated leaves¹⁰. The repair adhesive appears to have reactivated the ink. Brannahl has shown extensive examples of similar problems with Bach manuscripts¹¹. Gear reports¹² the same effect on manuscripts laminated without prior deacidification. Very importantly though, once deacidification had been accepted as obligatory for all material being laminated, the same problem has *not* subsequently been encountered. These examples, from different countries/workshops, on materials of vastly different origin and age, would appear to furnish incontrovertible

evidence that damage from ink cannot be taken as ended even centuries later. On the other hand, the experience from the National Archives, and even the superior results obtained by Ibscher¹¹ when he washed manuscripts before repair (it is not thought that any positive deacidification treatment was employed) do seem to indicate that active intervention can be beneficial.

It is believed that the first discussion of manuscript deacidification took place at the St. Gallen meeting when it was felt that it would be useful to investigate the 'possibility of finding a mode of neutralising acid in ink without destroying the blackness of the latter'. A year later Posse mentioned^{5b} that acidity was being neutralised with ammonia before manuscripts were impregnated with cellulose nitrate (Zapon). It is not known whether other documents were also being deacidified in this way. Subsequently it is uncertain what, if anything, was being done along these lines although Minogue suggested¹³ that distilled water would remove some of the acidity (as indeed it would). This is presumably the treatment given by Ibscher. It is thought that the next initiative came from Barrow. He described¹⁴ tests on manuscript inks carried out using his calcium hydroxide/calcium bicarbonate procedure. Although initial acidity was removed, no indication was obtained of residual alkalinity on the inked areas. Such slight colour changes as he observed on old manuscripts (after soaking for 24 hours – far too long a period) were said to disappear over a period of months. Flieder mentioned¹⁵ that work had been done on the deacidification of manuscript inks but with only temporary improvements. No other details are given and as no sources of the information are cited it is to be assumed that the work was carried out in her own centre. As is described further on, if the working technique of deacidification is not adequate and if insufficient magnesium or calcium carbonate is deposited then acidity will return.

This was also noticed some years ago after treatment of ink manuscript with barium hydroxide dissolved in methanol¹⁶. Santucci *et al*¹⁷ also investigated non-aqueous methods for the treatment of manuscript. Primarily directed towards an evaluation of any effects upon the paper substrate, some tests were as well carried out on old manuscript and artificially-inked papers. Unfortunately the more extensive series of tests employed only dry ageing conditions and, as Santucci himself observed, the results obtained were erratic. The limited tests using humid ageing conditions (80°C, 65% RH) gave extraction pH values below 7 after only 3 days' ageing. No initial values were given so that the extent of the drop cannot be judged.

Brannahl described¹⁸ his work using magnesium bicarbonate solutions. He obtained an alkaline reserve of 0.3% and an extremely heavy crystalline deposit on the manuscript which is clearly visible in his photographs. This is the usual



A: treated side
B: untreated side
Photograph 3. Development of dark areas where methylmagnesium carbonate solution, applied to one side only, did not penetrate through the sample.

magnesium carbonate 'gritting'¹⁹. Brannahl felt that this particular change in the appearance of the inked areas was an important factor for consideration before deacidifying manuscripts although he did not then suggest that deacidification should not be carried out. Subsequently Brannahl has raised²⁰ the question of the possible dissolution by the magnesium bicarbonate solution of iron compounds in the ink trace, so decreasing its intensity.

The deacidification techniques that were investigated were 4% borax solution²¹, half-saturated calcium hydroxide solution, and magnesium bicarbonate solution. The non-aqueous method used was methylmagnesium carbonate^{22,23} dissolved in Freon plus methanol. Before discussing the actual results obtained from the chemical testing, a few practical restoration points need to be mentioned. However satisfactory chemically a compound may be, it is an essential preliminary that it can be used during restoration with no risk to the paper's image or visual appearance.

Borax: The solution is cheap and easily prepared, but it is a derivative of sodium and not therefore favoured for use on paper¹⁹. Apart from the chemical consequences for the paper which are described in the next section, there is the supreme disadvantage of its effect on the script. The ink is considerably lightened in intensity and changed to a yellow-brown colour (see Photograph 1). Although Flieder also recommends⁸ the use of ink-reviving methods, these are not generally acceptable, given the disastrous consequences of their use in the past⁴.

Calcium hydroxide solution: Cheap and very easily prepared¹⁹ so that it can be used liberally. There is however, a certain amount of concern over whether the high pH of the solution (c.pH 10–11) may affect the ferrogallate compounds. Examples of actual colour changes brought about by treatment have not been easy to obtain.

Magnesium bicarbonate solution: Is tedious to prepare in spite of recent improvements²⁴. The possibility that it might actually dissolve away some of the iron compounds in the ink trace needs further investigation. The problem of gritting is aesthetically displeasing but the formation of yellow-brown 'foxing' marks on ageing is a matter for grave concern (see Photograph 2).

Methylmagnesium carbonate: Can be prepared but is more easily bought, especially for small workshops. It has poor penetration into the paper²⁵. Used properly, this presents no problem. If unevenly applied, the untreated paper will continue to degrade and give rise to serious problems subsequently (see Photograph 3).

Barium hydroxide solution was not included in the testing programme. The problem of recurrent acidity¹⁶ could be due not only to cellulose acidity, as mentioned by Baynes-Cope (op.cit.) but also to insufficient treatment which failed to stop the iron oxidation of the cellulose.

TESTING

The standard test method for the accelerated ageing of paper (TAPPI method 453) specifies 3 days at 105°C. which has been related to around 25 years' storage under standard conditions of 23°C, 50% RH. There has been much dissatisfaction with this standard from the very beginning, since it stipulates ageing under completely dry conditions, whereas all natural ageing takes place in the presence of moisture. Then the relationship between the results obtained and the behaviour of paper in libraries and archives is derived by invoking Arrhenius' law. But when only one ageing period is employed, as in the TAPPI standard, then it is mathematically unsound to do this. Therefore over the past thirty years the majority of workers in this field have extended the oven ageing period to provide multiple withdrawal points, and also whenever possible have used humid ageing conditions as well as the standard dry ones. A new standard is, in fact, being formulated by the International Standards Organisation²⁶ which is based on work carried out at the National Bureau of Standards, Washington, D.C.²⁷. It will employ a lower temperature than in the TAPPI standard, use moist ageing conditions, and stipulate multiple withdrawal points.

In this interim period I have chosen to employ the same temperature (90°C) for both dry and humid ageing. This makes it very easy to be sure that any differences in sample behaviour can be directly related to the presence or absence of moisture. Not only is information of this nature extremely useful chemically, it can also be helpful in underlining the possible consequences of changes in environmental storage conditions. Finally a word about the length of ageing time. I have employed 21 or 28 days. This could be described as excessively long. We do not yet know how long artificial ageing should last but it should be remembered that any testing carried out must be applicable for the entire range of conditions to be found in libraries and archives. These can vary from very low humidities during winter in centrally-heated buildings to near 100% RH under tropical conditions, with a correspondingly wide variation in temperatures. I prefer therefore to use severe testing conditions and so determine the maximum change which any proposed treatment might have on the paper's behaviour.

As has been explained earlier, sulphuric acid is produced during ink preparation. Unless neutralised this will damage the manuscript (whether skin or paper). If acidity, originating from the ink mixture as used, was the only cause of manuscript damage, then careful deacidification would neutralise it and the problem would have been safely resolved once and for all. But as has been mentioned earlier, straightforward deacidification has apparently failed to prevent recurrence of acidity. It was therefore suspected that the iron oxides also present might play an important part, as had been suggested in 1899^{5b}; in 1919²⁸ and again in 1932²⁹. Throughout the testing programme evidence was sought therefore for the occurrence of any reaction over and above that of straightforward acid hydrolysis of the cellulose.

Considering the actual investigative techniques employed, I did not use physical testing because it is already very well known that ink damage on skin or paper produces severe physical deterioration leading to loss of the support. This damage is the result of chemical reactions. If it were to be possible to slow down, or even stop, these chemical reactions then physical weakening of the support would also be slowed down or stopped. But in order to do this the nature of the chemical reactions has first to be determined. Therefore I used cellulose pulp containing different concentrations of iron oxides as a model for the situation existing in the written areas once soluble acidity has been removed by washing. The behaviour of the surrounding, non-inked, paper can be judged from the behaviour of the samples containing 16 ppm iron. It is very difficult to obtain any paper containing less iron than this.

The chemical properties investigated were brightness, extraction pH values, reserve of acidity or alkalinity, viscosity, and carboxyl group content. Brightness may seem a curious measurement to follow in connection with the deacidification of iron gall inks. It is, however, an extremely sensitive indicator of chemical change. If a sample changes colour then you may be sure that some kind of chemical reaction is taking place as well. The intention throughout was to *stabilise* the paper or reduce to a minimum the changes occurring after treatment. Therefore on the diagrams I have emphasised changes in properties only. This makes it easier to compare the results from different treatments. The Tables of data give more details.

CONCLUSIONS

Considering the acidic and iron oxide components of iron gall ink mixtures, it is clearly evident that deacidification with either calcium or magnesium compounds can only be beneficial. Whenever possible the paper manuscript should be well-washed and then aqueously deacidified. When washing is not possible,

cont. on p. 42

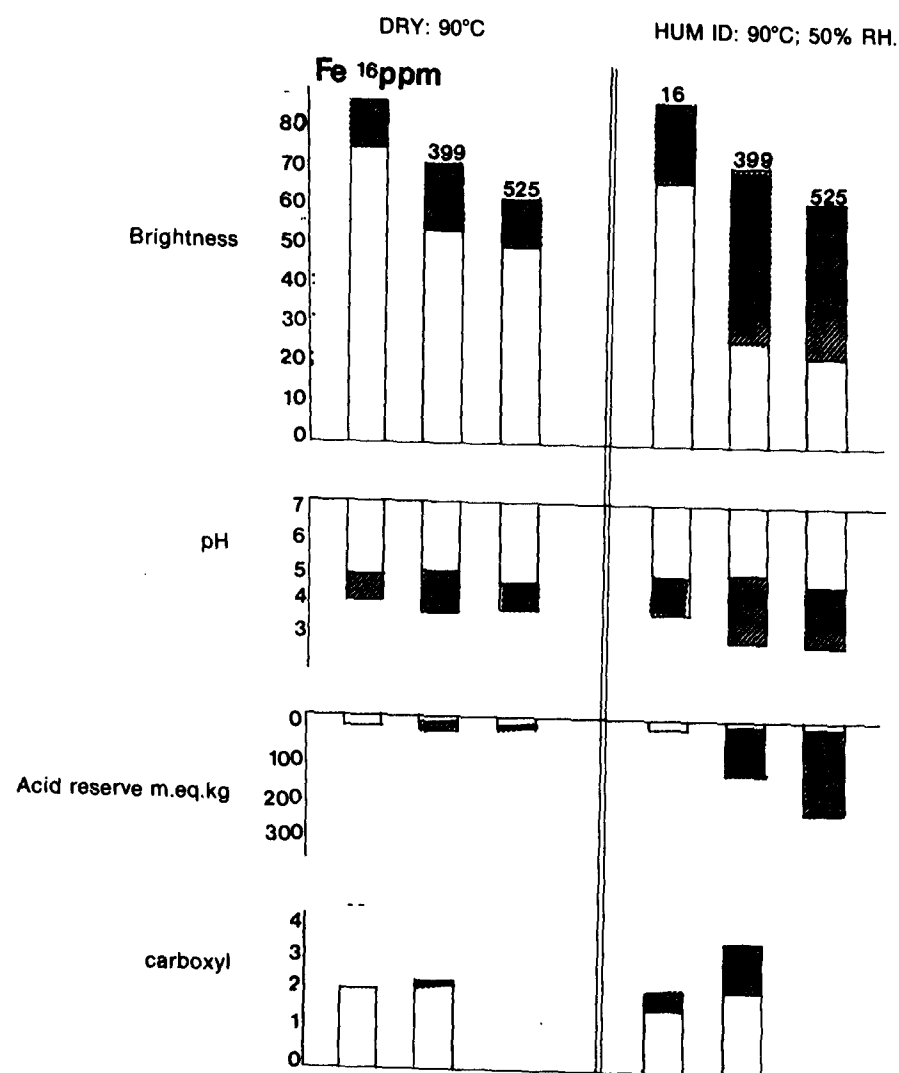


Figure 1.

Figure 1 and Table 1: *Effect of iron oxides alone on cellulose*

Three different iron concentrations were employed. First of all it is necessary to draw attention to the fundamental differences between dry and moist ageing conditions – far more severe degradation occurs in the presence of moisture. Since the temperature employed – 90°C – was the same in both cases, water is obviously playing a major part in the chemical reactions taking place. Use of

Table 1: Effect of accelerated ageing at 90°C, under dry conditions and at 50% RH., on samples of kraft pulp containing varying amounts of iron

Time of ageing, days	0	Dry ageing, 90°C					Ageing at 90°C, 50% RH.			
		7	14	21	28	7	14	21	28	
<i>Brightness</i>										
16 ppm Iron	87	81	—	78	75	73	—	68	67	
399 ppm Iron	71	66	62	56	54	60	49	37	27	
525 ppm Iron	62	57	54	52	50	56	47	35	23	
<i>Extraction pH values</i>										
16 ppm Iron	5.1	5.0	—	4.4	4.5	4.3	—	4.2	4.2	
399 ppm Iron	5.2	4.8	4.4	4.4	4.2	3.9	3.7	3.6	3.5	
525 ppm Iron	5.0	4.7	4.3	4.3	4.3	3.9	3.6	3.5	3.4	
<i>Acidity, m. equivalents/kg pulp</i>										
16 ppm Iron	23	13	—	10	21	21	—	13	25	
399 ppm Iron	14	13	20	17	35	54	74	87	130	
525 ppm Iron	18	10	27	23	23	77	120	140	231	
<i>Carboxyl group content/kg pulp</i>										
16 ppm Iron	2.3	2.3	—	2.1	2.0	1.8	—	1.7	1.6	
325 ppm Iron		2.1	2.1	2.1	2.2	1.9	2.4	2.8	3.3	

dry ageing conditions only was obviously the reason why Gramse³⁰ failed to notice the same deterioration. Before ageing the pulp had been thoroughly washed with distilled water to ensure that no soluble acidity was present (notice very low initial values). The increase in both soluble (pH) and cellulose (carboxyl) acidity shows very clearly that the reaction occurring between iron oxides and cellulose is producing acid. Unless counter-acted in some way, this acidity will be available to destroy the substrate.

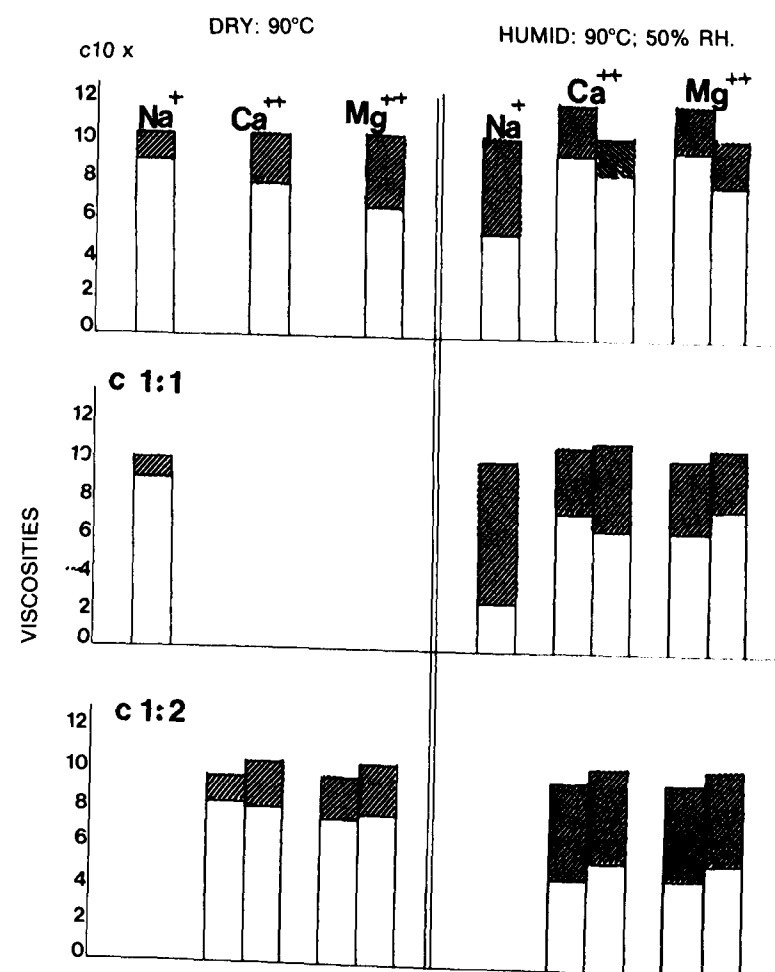


Figure 2

Figure 2 and Table 2: *Effect of different treatments*
 Here I am contrasting the behaviour of untreated iron-containing cellulose with the same pulp after treatment with, respectively, 4% borax solution; calcium hydroxide solution; and magnesium bicarbonate solution. In order to be absolutely fair, all three treatments were used at the same concentrations, as measured by the alkaline reserve deposited. Maximum change occurred after

Table 2: Effect of accelerated ageing at 90°C, under dry conditions and at 50% RH., on samples of iron-containing kraft pulp subjected to different alkaline treatments.

Time of ageing, days	Dry ageing, 90°C					Ageing at 90°C, 50% RH.			
	0	7	14	21	28	7	14	21	28
<i>Brightness</i>									
525 ppm Iron	62	57	54	52	50	56	47	35	23
525 ppm Iron/borax	59	59	57	58	56	46	41	33	19
525 ppm Iron/calcium carbonate	56	55	53	53	54	53	52	51	50
525 ppm Iron/magnesium carbonate	60	57	55	56	56	55	53	50	47
<i>Extraction pH values</i>									
525 ppm Iron	5.0	4.7	4.3	4.3	4.3	3.9	3.6	3.5	3.4
525 ppm Iron/borax	8.8	8.8	8.8	8.8	8.9	9.1	9.0	8.4	5.4
525 ppm Iron/calcium carbonate	9.1	9.0	8.8	8.6	8.9	9.1	8.8	8.5	8.6
525 ppm Iron/magnesium carbonate	10.0	10.0	9.9	10.0	10.1	9.9	9.8	10.0	9.6
<i>Reserve, m. equivalents/kg pulp</i>									
525 ppm Iron	18*	10*	27*	23*	23*	77*	120*	140*	231*
525 ppm Iron/Borax	238	264	272	184	(356)	207	74	44	80*
525 ppm Iron/calcium carbonate	248	194	187	194	181	181	174	154	201
525 ppm Iron/magnesium carbonate	283	167	197	154	242	164	120	181	151

* indicates an acid reserve

the borax treatment (shown by the loss in brightness, and most spectacularly, by the conversion of an alkaline sample into an acidic one). The calcium and magnesium treatments resulted in much smaller changes. It is also interesting to note that for these two the differences between dry and moist ageing were much less pronounced. I think this is important.

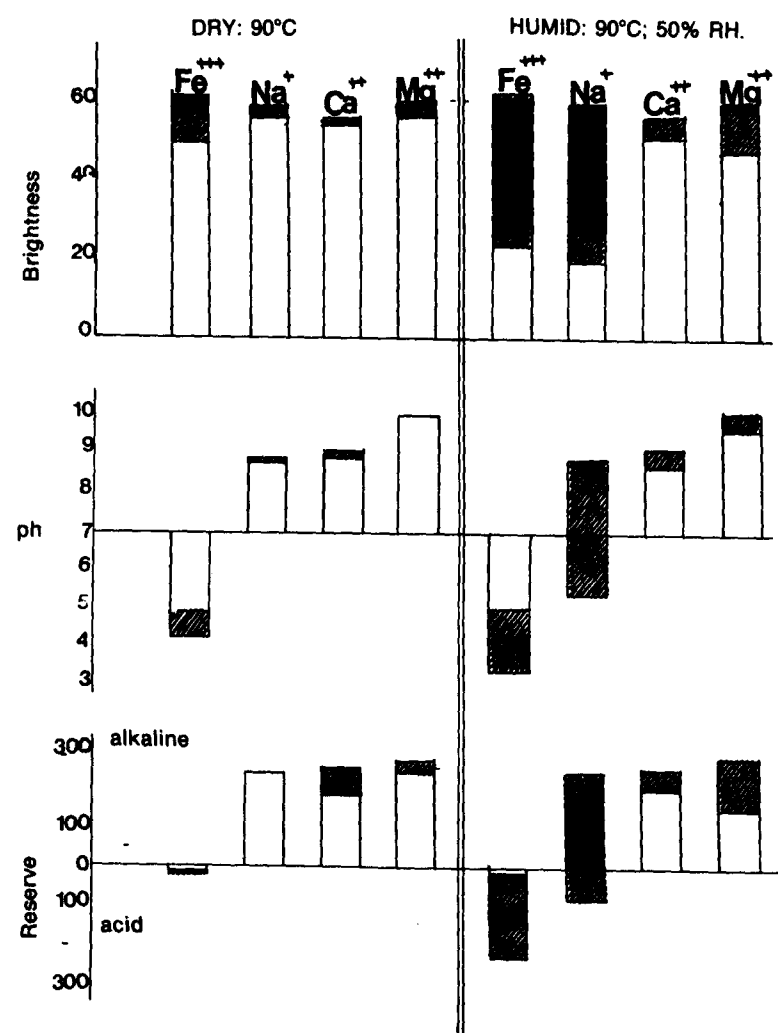


Figure 3

Figure 3 and Table 3: *Effect of concentration*

It was suspected that a concentration effect might be important – that is, the efficiency with which the degradative iron reaction could be stopped might be related to the quantity of alkaline compound added. This proved to be so – the higher the ratio of added calcium or magnesium carbonate to the iron present, the greater the protection conferred on the cellulose, as can be seen in the

Table 3: Effect of accelerated ageing at 90°C, under dry conditions and at 50% RH., on samples of iron-containing kraft pulp, with different ratios of iron to added alkaline compound.

N.B. All measurements are sample viscosities, in centipoises

Time of ageing, days	0	Dry ageing, 90°C				ageing at 90°C, 50% RH.			RH.
		7	14	21	28	7	14	21	28
<i>A. More than ten times as much alkalinity as iron</i>									
Iron/borax	10.1	—	—	9.1	8.8	8.6	—	7.6	5.3
Iron/calcium carbonate	11.8					11.9	10.8	10.8	9.4
Iron/calcium carbonate	10.1	9.5	—	7.9	7.7	9.8	—	8.7	8.2
Iron/magnesium carbonate	11.8					10.5	9.4	9.1	9.5
Iron/magnesium carbonate	10.1	8.1	—	6.7	6.5	9.8	—	8.5	8.0
<i>B. Equal parts, added alkalinity and iron</i>									
Iron/borax	9.6	9.5	9.6	9.4	8.5	7.2	4.6	2.8	2.3
Iron/calcium carbonate	10.4					10.1	9.6	9.0	7.0
Iron/calcium carbonate	10.6					10.5	8.8	7.5	6.2
Iron/magnesium carbonate	9.9					9.8	8.1	7.3	6.2
Iron/magnesium carbonate	10.4					(10.9)	9.3	8.3	7.4
<i>C. Half as much added alkalinity as iron</i>									
Iron/calcium carbonate	9.6	9.4	9.3	8.7	8.2	8.6	7.2	5.7	4.5
Iron/calcium carbonate	10.3	10.3	9.2	8.5	7.9	9.2	8.4	6.8	5.6
Iron/magnesium carbonate	9.6	9.5	9.0	8.1	7.4	8.2	7.4	5.8	4.5
Iron/magnesium carbonate	10.3	9.6	9.6	7.8	7.6	8.9	8.2	7.0	5.6

diagrams. I think it becomes possible to explain now the findings by Baynes-Cope and Flieder that deacidification did not prevent the recurrence of acidity. The deacidification treatments given may not have been adequate. The implications of these findings for restoration is that treatment should be as thorough as possible – which leads into the final group of tests.

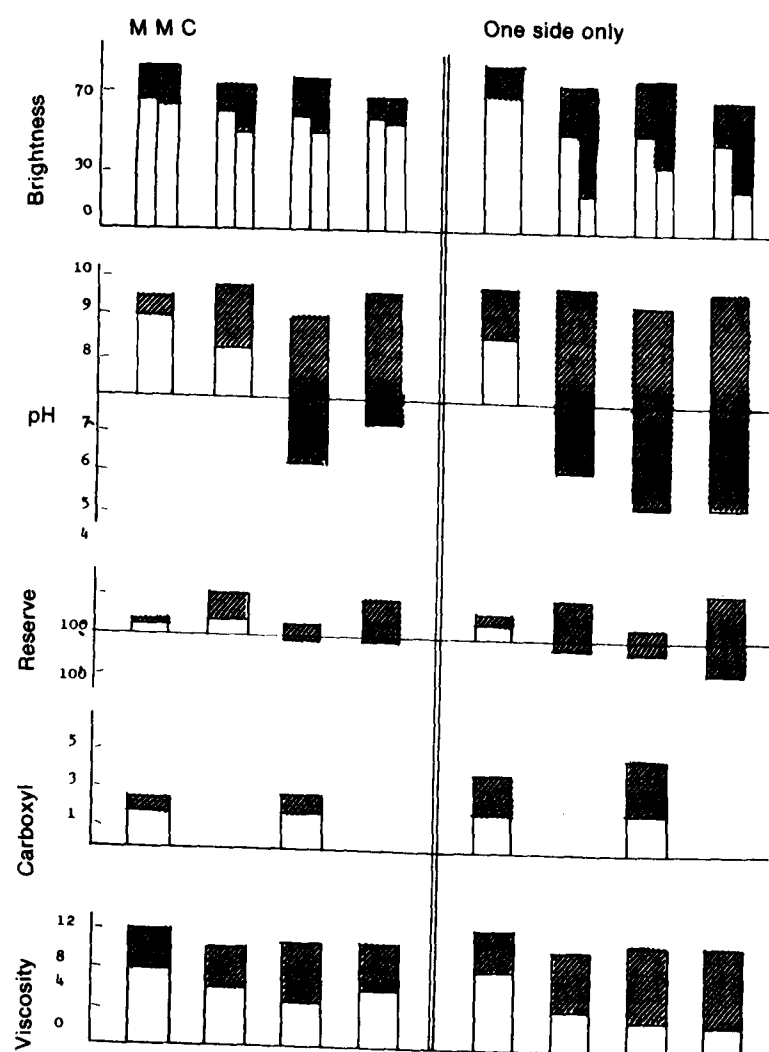


Figure 4

Figure 4 and Table 4: *Effect of the distribution of methylmagnesium carbonate*

I mentioned earlier the visual problems that are likely to be encountered if methylmagnesium carbonate is applied unevenly to the paper. A corresponding alteration in chemical properties was found when the protection was given to only one side of the sample – as is frequently recommended in restoration practice. In the case of manuscripts, any untreated iron-containing area will continue to produce acidity through the reaction with the cellulose. This acidity

Table 4: Effect of accelerated ageing at 90°C, 50% RH. on samples of iron-containing kraft pulp treated with methylmagnesium carbonate. Samples 1–4 were treated on both sides; samples 5–8 were treated on one side only.

Time of ageing, in days	0	7	14	21	28	0	7	14	21	28
	Samples treated on both sides					Samples treated on one side only				
Brightness										
1	84	74	72	67	66	5	84	74	73	–
2	73	69	65	65	60	6	73	69	66	65
3	77	69	68	61	57	7	77	69	66	61
4	66	65	63	58	56	8	66	64	62	58
		61	60	54	53			59	46	29
Extraction pH values										
1	9.5	9.5	9.3	9.0	9.0	5	9.9	9.5	–	8.6
2		9.8	9.8	9.6	8.2	6	9.9	9.8	7.3	5.2
3		9.0	8.5	6.8	5.3	7	9.5	8.6	6.8	4.4
4		9.7	9.7	8.9	6.4	8	9.9	9.6	6.3	4.4
Reserve, m. equivalents/kg pulp										
1		27	27	20	17	5	54	33	–	29
2		100	74	60	33	6	94	80	33	30*
3		30	23	3*	10*	7	27	27	3*	37*
4		90	90	50	10*	8	120	77	3*	86*
Carboxyl group content/kg pulp										
2		2.1	2.2	2.4	2.6	6	1.9	2.0	–	4.0
4		1.7	2.0	2.3	2.8	8	1.7	2.2	3.6	4.9
Viscosities in centipoises										
1		11.8	10.2	9.3	7.8	7.9	5	11.8	10.2	9.5
2		9.9	9.8	9.0	7.4	5.9	6	9.9	8.9	7.1
3		10.4	9.7	7.9	6.4	4.5	7	10.4	8.9	7.2
4		10.4	10.2	8.9	6.9	6.1	8	10.4	9.8	7.5

will then move to consume protective carbonates in the vicinity. Once started this reaction between iron oxides and the cellulose cannot be stopped except by another restoration intervention of deacidification. It must not be allowed to start so any treatment given must thoroughly protect *both* sides of the paper.

cont. from p. 33

as with many drawings and sketches, the non-aqueous treatment should be given preferably by immersion³¹ to ensure complete protection of the paper.

Deacidification, either aqueous or non-aqueous, is absolutely essential when the paper is to be repaired, whether by traditional methods or by lamination. Sufficient evidence already exists in the collections to show the damage which may result when iron-gall script is covered without first having deacidified it.

There will, however, be many manuscripts for which restoration treatment is not possible. In these cases the insertion of an alkaline tissue paper³² between the manuscript leaves is strongly recommended when there are signs of ink damage or off-setting from one leaf to another. This will prevent acid migration during storage. In reply to the criticism that adverse results could be expected from the presence of this alkaline tissue between the leaves, it should be remembered that the majority of early papers and also many early parchments and vellums are alkaline themselves with calcium carbonate, from their methods of preparation. Adverse effects from the juxtaposition of manuscript ink and alkaline substrate over some 7–8 centuries have not yet been reported. It is necessary to point out, however, that interleaving tissue prepared with sodium salts of fungicides has already caused damage. This is undoubtedly due to the presence of sodium carbonate in the interleaving tissue.

Whenever possible storage conditions for manuscripts or ink drawings should be as dry as possible. Locally drier conditions can be arranged through insertion of small bags of silica gel into storage boxes³³. Finally, light-exposure of non-deacidified iron-gall ink on paper should be kept down to the absolute minimum. Acidic cellulose degrades very rapidly in light³⁴ and this could lead to further loss of paper along the ink trace.

ACKNOWLEDGEMENTS

The literature survey was begun, and all the practical work carried out, while the writer was Visiting Chemist in the Preservation Office, Research and Testing Laboratory, Library of Congress, Washington, D.C., USA.

REFERENCES

1. Reed, R.: *Ancient skins, parchments and leathers*. Seminar Press, London, 1972.
2. Barrow, W. J.: *Black writing ink of the colonial period*. *American Archivist*, 11 (1948): 291–307.
3. De Pas, M.: *La composition des encres noires*. In *Les techniques du laboratoire dans l'étude des manuscrits*. Colloques Internationaux du CNRS, Paris, no. 548, (1974): 119–132.

4. Ouy, G.: *Textes et inscriptions effacés dans les manuscrits médiévaux: leur importance pour l'histoire intellectuelle*. Symposium, Restaurierung von Buchmalerei und Tinten, University of Bremen, 1979. Preprints.
- 5a. Nicholson, E.: *Report to Bodley's Librarian on the 1898 St. Gallen Conference*.
- 5b. Posse, O.: *Handschriften-Konservierung. Nach der St. Galler Konferenz 1898 sowie der Dresdener Konferenz, 1899*. *Restaurator*, Supplement no. 1, 1969.
6. Translated by M. Levey, *Mediaeval Arabic book-making*. Trans. American Philosophical Society 52 (1962) Pt. 4: 1–79.
7. Drawn to my attention by W. O'Sullivan, Keeper of Manuscripts, Trinity College Library, Dublin.
8. Fliedner, F. and Talbot, R.: *L'analyse et la révélation chimique des encres métallo-galliques*. Symposium, Restaurierung von Buchmalerei und Tinten. University of Bremen, 1979. Preprints.
9. Barrow, W. J.: *Migration of impurities in paper*. *Archivum*, 3 (1953): 105–8.
10. Observations made by J. Segal, Conservation Dept., Bodleian Library, Oxford and drawn to my attention in September 1978.
11. Brannahl, G.: *Restaurierung von Tintenscheiden*. Symposium, Restaurierung von Buchmalerei und Tinten, University of Bremen, 1979. Preprints.
12. J. Gear: private communication, May 1979.
13. Minogue, A. E.: *The repair and preservation of records*. Bulletin, National Archives, Washington, D.C. No. 5, 1943.
14. Barrow, W. J.: *Manuscripts and documents; their deterioration and restoration*. University of Virginia Press, Virginia, U.S.A. 1955.
15. Fliedner, F. in *Conservation and restoration of pictorial art*. Butterworths, 1976. p. 193.
16. Baynes-Cope, A. D.: *The non-aqueous deacidification of documents*. *Restaurator*, 1 (1969): 2–9.
17. Santucci, L., Ventura, G. and Zappala-Plossi, M. G.: *An evaluation of some non-aqueous deacidification methods for paper documents*. Archives and Libraries, Belgium. Special Number 12 (1974): 131–154.
18. Brannahl, G.: *Untersuchungen an Tinten II*. Mitteilungen der IADA, 5 (1975): 1–10.
19. Hey, Margaret: *The washing and aqueous deacidification of paper*. *The Paper Conservator* 4 (1979): 66.
20. G. Brannahl, private communication, May 1979.
21. Fliedner, F.: *La désacidification des papiers*. Bulletin, Institut Royal du Patrimoine Artistique, Brussels, 15 (1975): 151–169.
22. Wei T'O solution no. 2, from Wei T'O Associates Inc., 224 Early Street, P. O. Box 352, Park Forest, Illinois 60466, U.S.A.
23. Kelly, G. B. Jnr., Tang, L. C. and Krasnow, M. K.: *Methylmagnesium carbonate – an improved nonaqueous deacidification agent*. In *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value*. Advances in Chemistry Series no 164 (1977): 62.
24. Wilson, W. K., McKiel, M. C., Gear, J. L., MacClaren, R. H.: *Preparation of solutions of magnesium bicarbonate for deacidification*. *American Archivist* 41 (1978): 67–70.
25. Kelly, G. B. and Fowler, S.: *Penetration and placement of alkaline compounds in solution-deacidified paper*. *Journal, American Institute for Conservation* 17 (1978): 33–43.
26. Private communication from W. K. Wilson.
27. Graminski, E. L., Parks, E. J., Toth, E. E.: *The effects of temperature and moisture on the accelerated aging of paper*. National Bureau of Standards Interim Report, 78–1443. (Summary: *Restaurator*, 2 (1978): 175–178).
28. Haerting, K.: *Eisen-oxyd-Zellulose*. *Kolloid-Zeitschrift* 25 (1919): 74–79. Cited by Brannahl and Gramse: *Untersuchungen an Tinten*, *Archivalische Zeitschrift*, 70 (1974): 79–98.

The Deacidification and Stabilisation of Iron-gall Inks

29. Waters, C. E.: *Inks*. National Bureau of Standards Circular, C-400. 1932.
30. Gramse, M.: *Probleme der Analyse von Tintenfrass*. Symposium, Restaurierung von Buchmalerei und Tinten, University of Bremen, 1979. Preprints.
31. Smith, R.: *Paper deacidification*. Art Dealer and Framer, August, October, November, December, 1976 (or from Wei T'O Associates – see ref. 22).
32. Process Materials acid-free tissue paper, A-5129, containing over 18% calcium carbonate (smooth finish). Available from: Classen Papertronics KG, Landsbergerstrasse 80, 4307 Kettwig, W. Germany, or other agents of Process Materials Inc. This is the only such tissue presently known to me but there may be others commercially available.
33. Stolow, N.: *Fundamental case design for humidity-sensitive museum collections*. Museum News. Technical Supplement no. 11, 1965.
34. Launer, H. F. and Wilson, W. K.: *Photochemical stability of papers*. Journal of Research, National Bureau of Standards 30 (1943): 55–74.

Margaret Hey, Chemist
48 Eaton Terrace
London S.W. 1
England

Physikalische Methoden zur Sichtbarmachung verblaßter oder getilgter Tinten

von FRANZ MAIRINGER

Wie bereits in dem Beitrag von G. Ouy ausführlich dargelegt wurde, besteht in verschiedenen historischen Disziplinen häufig der Wunsch, Manuskripte, deren Lesbarkeit durch beabsichtigte oder zufällige Operationen gelitten hat, leichter entzifferbar zu machen. Der Erfolg solcher Bemühungen hängt, wenn man vom Tilgungsgrad absieht, primär vom verwendeten Schreibstoff ab. Als Schreibflüssigkeiten kommen Tinten und Tuschen in Frage. Als Tinten werden bekanntlich schwarze oder farbige wässrige Lösungen bzw. Suspensionen bezeichnet. Tuschen sind dagegen Schreibflüssigkeiten, die einen größeren Anteil an Bindemittel für das feindisperse Farbmittel enthalten. Im Hinblick auf die überlieferten historischen Rezepturen kann man bei den schwarzen Schreibflüssigkeiten mehrere charakteristische Gruppen unterscheiden: (Siehe auch den Beitrag von F. Flieder)

1. Gerbstoff – Metall Tinten
2. Rußhaltige Tinten bzw. Tuschen
3. Mischungen der beiden.

Die in illuminierten Manuskripten verwendeten farbigen Tinten und Tuschen können etwa in folgende Typen aufgegliedert werden:

1. Metall-Tinten (Silber, Gold)
2. Pigmenthaltige mehr oder minder deckende Tinten bzw. Tuschen (Sepia, Azurit, Zinnober usw.)
3. Farbstoff bzw. Farblack enthaltende Tinten (Rotholz, Blauholz, Purpur)
4. Mischungen aus Typ 2 und 3

Eine Verringerung der Lesbarkeit solcher Texte kann durch recht unterschiedliche Prozesse eintreten. Dazu zählt einmal die Einwirkung chemischer Agentien. Die üblichen Bleichmittel oder unsachgemäße Wässerung während Restaurierungen gehören genauso dazu, wie die Einwirkung von Licht, Luftsauerstoff oder anderen chemisch aktiven Gasen. Weiters können mechanische Operationen, wie Abrieb durch häufige Benutzung oder die Anwendung von Schabmessern und Abrasiva (z.B. Bimsstein) eine Tilgung her-

Physikalische Methoden zur Sichtbarmachung verblaßter oder getilgter Tinten

beiführen. Dies kann auch durch Überstreichen mit deckenden Farbaufstrichen erzielt werden.

Die Methoden zur Verbesserung oder Wiederherstellung der Lesbarkeit müssen daher mit Bedacht gewählt werden, Universalrezepte gibt es meist nicht. Zwei Gruppen solcher Methoden bieten sich an:

1. CHEMISCHE METHODEN. Über diese berichtet F. Flieder in Ihrem Beitrag sehr ausführlich. Ausschlaggebend für ihre Verwendung sollte eine zumindest annähernde Analyse des Schreibstoffs sein, da ja erst dann die geeignete chemische Reaktion gewählt werden kann. Man sollte jedoch bedenken, daß auch zufällige Verunreinigungen des Schriftträgers (z.B. mit Eisen oder Kupfer) gefärbte Reaktionsprodukte liefern können und dadurch ein gegenteiliger Effekt eintreten kann. Viele Tinten enthalten lösliche Anteile, sodaß bei wässriger oder auch alkoholischer Applikation der Mittel ein Auslaufen auch bisher ungeschädigter Stellen zu befürchten sein kann. Weiter werden selbst in der Gasphase Chemikalien in den Papierfilz eingebracht deren Langzeitwirkung nur schwer abzuschätzen ist.

2. PHYSIKALISCHE METHODEN. Grundlage dieser Verfahren ist die unterschiedliche Remission bzw. Absorption unsichtbarer Strahlung von Schreibstoff und Schriftträger. Auch hier bestimmt die chemische Zusammensetzung der Schreibflüssigkeit maßgeblich den Erfolg einer bestimmten Methode. Zur Sichtbarmachung der Absorptionsverhältnisse des Objekts können photographische oder elektronische Techniken herangezogen werden. Gliedert man nach der Wellenlänge der verwendeten Strahlung, so lassen sich folgende Methoden unterscheiden:

- a. Infrarot in Remission und Transmission. Registrierung durch photographische elektronische Methoden
- b. Infrarot-Fluoreszenz, die durch sichtbares Licht erzeugt werden kann.
- c. Kontraststeigerung im sichtbaren Bereich durch Verwendung monochromatischen Lichts (Na-Dampf) oder photographischer Spezialverfahren.
- d. Digitale Bildanalyse photographischer Aufnahmen
- e. Sichtbare Fluoreszenz, die mittels Einstrahlung von UV erzeugt wird.
- f. UV-Photographie bzw. UV-Reflektographie (Vom Objekt reflektiertes UV)
- g. Weiche polychromatische bzw. monochromatische (gefilterte) Röntgenstrahlung (5–10 kV Anodenspannung)
- h. Auslösung von Photoelektronen aus dem Schreibstoff durch harte Röntgenstrahlung
- i. Neutronenaktivierung

Zu a.: Infrarotverfahren haben sich besonders bei Rußtinten bzw. gemischten

Tinten gut bewährt, da durch die starke Absorption des Kohlenstoffs im nahen Infrarot ein guter Kontrast zu erzielen ist, dies selbst in Fällen, wo andere Methoden völlig versagten. Auch Überstreichungen, sofern sich Schreibstoff und Farbauftrag chemisch unterscheiden, können zum Verschwinden gebracht werden. Da Papier und Pergament im IR durchscheinend werden, können überklebte Stellen in Transmission (Durchstrahlung) lesbar gemacht werden. Gute Resultate lassen sich auch bei der Sichtbarmachung von Unterzeichnungen und Anweisungen an den Miniator bei illuminierten Handschriften erreichen.

IR läßt sich photographisch durch geeignet sensibilisierte Emulsionen registrieren, die heute nur mehr von Kodak als IR High Speed Film lieferbar sind, wenn man von den Produkten aus der DDR absieht. Wellenlängen bis 950 nm lassen sich erfassen. Die Aufnahmen müssen auf »Verdacht« hin gemacht werden. Auch ein Farbfilm mit einer auf Infrarot sensibilisierten Schicht (Falschfarbenfilm), der Ektachrome Aero Infrared Type 8443 von Kodak ist im Handel und läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen zur Identifikation von Tinten verwenden¹. Die praktische Durchführung dieser Techniken ist bereits mehrfach beschrieben worden².

Elektronisch kann Infrarot mittels geeigneter Photoemissionsbildwandler sichtbar gemacht werden³. Da der optisch verwertbare Teil solcher Photokathoden nur etwa 25 mm Durchmesser hat, lassen sich nur kleine Ausschnitte des Objekts in befriedigender Schärfe wiedergeben. Die spektrale Empfindlichkeit reicht bis etwa 1000 nm. Wesentlich bessere Ergebnisse lassen sich mit Vidikons⁴, wie sie in Fernsehkameras verwendet werden, erreichen. Vielfach besitzen bereits normale Aufnahmeröhren für den sichtbaren Bereich eine ausreichende Empfindlichkeit im nahen Infrarot, sodaß oft schon die üblichen Überwachungskameras bei Verwendung eines IR-Filters gute Ergebnisse liefern (z.B. mit Silizium-Multidioden-Vidikons)² (S.41). Auch spezielle Infrarot-Vidikons sind am Markt (z.B. Hamamatsu Typ N 214), deren spektrale Empfindlichkeit bis 2100 nm reicht. Solche Röhren wurden von uns zur Sichtbarmachung von Unterzeichnungen in einer illuminierten armenischen Handschrift des 14. Jhdt. eingesetzt, wobei auch stark deckende Farbschichten aus Azurit und Malachit durchdrungen werden konnten. Der Kontrast ist allerdings bei dieser Methode häufig nicht allzu hoch, da Papier in diesem Wellenlängenbereich offenbar weniger reflektiert und dadurch »grauer« erscheint.

Zu b.: Mittels grünem Licht kann bei bestimmten Stoffen – ähnlich der Einstrahlung von UV – eine unsichtbare nur photographisch registrierbare Infrarotfluoreszenz ausgelöst werden, deren Intensität meist sehr klein ist. Die Technik ist entsprechend schwierig auszuführen und wurde in Anwendung auf

Kunstwerke von Bridgeman und Gibson erstmals beschrieben⁵ und kann dort nachgelesen werden.

Zu c.: Die photographischen Filterverfahren und die Verwendung von monochromatischem Licht⁶ sind im allgemeinen ausreichend bekannt und sollen daher hier nicht weiters besprochen werden. Dies gilt auch für Streiflichtaufnahmen.

Zu d.: Photographische Aufnahmen lassen sich auch durch die Methoden der digitalen Bildverarbeitung, wie sie z.B. in der Weltraumforschung erprobt wurden, wesentlich verbessern, besonders Fleckenbildungen, die oft sehr stören, können weitgehend ausgeschaltet werden. Im Beitrag G. Ouy wird hierfür ein Beispiel geboten. Voraussetzung ist ein entsprechender Computer.

Zu e.: Die Erzeugung sichtbarer Fluoreszenzerscheinungen durch Bestrahlen des Objekts mit langwelligem UV (um 360 nm) ist eine dem Restaurator und Paläographen lang bekannte und geübte Technik. Die vom Objekt gleichfalls reflektierte UV-Strahlung wird durch ein geeignetes Filter vom Film ferngehalten. In bestimmten Fällen, z.B. bei vielen Palimpsesten, werden ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. Ein Vorteil ist auch die leichte Anwendbarkeit dieses Verfahrens⁷.

Zu f.: Die Registrierung des von beschriebenen Papier- und Pergamentoberflächen reflektierte UV liefert bei Eisengallus- und Metalltinten, sowie bei Metallstiften und pigmentierten Tuschen oft überraschende Ergebnisse. Die Technik ist sehr einfach und wurde bereits beschrieben⁸. Die Registrierung kann photographisch oder elektronisch erfolgen. Da alle Photo-Emulsionen im UV empfindlich sind, kann jeder Film verwendet werden. Man muß nur Sorge tragen, daß der sichtbare Lichtanteil durch ein Sperrfilter ausgeschaltet wird, das für UV jedoch durchlässig sein muß. Häufig genügt es im abgedunkelten Raum zu arbeiten. Diese Methode liefert selbst bei fast vollständiger Tilgung von Eisengallustinten durch mechanische oder chemische Mittel noch gute Resultate. So konnte ein getilgtes Lied in der Innsbrucker Oswald von Wolkenstein-Handschrift B zum Teil wieder lesbar gemacht werden⁹, nachdem alle anderen üblichen Verfahren keine deutbaren Ergebnisse erbrachten.

Auch stark oxidierte und verblaßte Silber- und »Blei«-Stift Zeichnungen wurden verstärkt wiedergegeben.

Für die elektronische Registrierung kann man die UV-Empfindlichkeit einiger TV-Kameraröhren (Vidikons) nutzbringend verwerten und somit eine sofortige Sichtbarmachung des Schriftbilds am Monitor erreichen, während man die Photoaufnahmen, ähnlich wie bei der Infrarotphotographie auf »Verdacht« hin machen muß. Dafür können auch hier TV-Überwachungskameras eingesetzt werden. Da mit diesem Verfahren auch andere mit dem freien Auge kaum oder nicht erkennbare Oberflächenzustände sichtbar werden, eignet es sich

auch zur Erkennung von Wasserzeichen, Bleichungen, mechanischen Tilgungen, sowie Pilz- und Bakterienbefall. Näheres ist⁸ zu entnehmen.

Zu g.: Auch sehr weiche Röntgenstrahlung, wie sie bei Anodenspannungen zwischen 5 und 10 kV entsteht, kann gelegentlich gute Resultate liefern, da Eisenatome diese Strahlung stark absorbieren. Günstig ist auch die Verwendung monochromatischer Strahlung des Kupfers (Cu-K α mit $\lambda = 1.5\text{\AA}$), wie durch Vorschalten eines Nickelfilters in ausreichender Reinheit erzeugt werden kann. Als experimentelle Schwierigkeit tritt allerdings dabei die verhältnismäßig starke Absorption solch langwelliger Strahlung durch die Luft auf. Daher ist man zu kleinen Abständen zwischen Röhre und Film (Aufnahmeabstand) gezwungen, was zur Folge hat, daß nur kleine Ausschnitte des Objekts erfaßt werden. Gute Ergebnisse sind außer bei Eisengallustinten auch bei Pigmentierungen mit Azurit, Minium und Metallen zu erwarten, also bei Materialien die Atome einer höheren Ordnungszahl enthalten. Wir konnten mit Hilfe dieser Methode eine Marginalie in einer Bible moralisée die mit azurit- bzw. miniumhaltiger Tusche ausgeführt war, in ihrer Lesbarkeit verbessern. Die monochromatische Strahlung sollte dabei so gewählt werden, daß die Wellenlänge in die Nähe der Absorptionkante des Schreibstoffes zu liegen kommt, da dann besonders hohe Massenabsorptionskoeffizienten zu erwarten sind.

Zu h.: Bestrahlt man Atome mit kurzwelliger Röntgenstrahlung (etwa 90 kV sind erforderlich) so werden aus deren inneren Schalen Elektronen in Freiheit gesetzt, die ihrerseits photographisch wirksam sind. Über diese Methode wird im Beitrag D. Schnitgers berichtet. Bridgeman beschreibt die Anwendung dieser Methode in der Philatelie¹⁰.

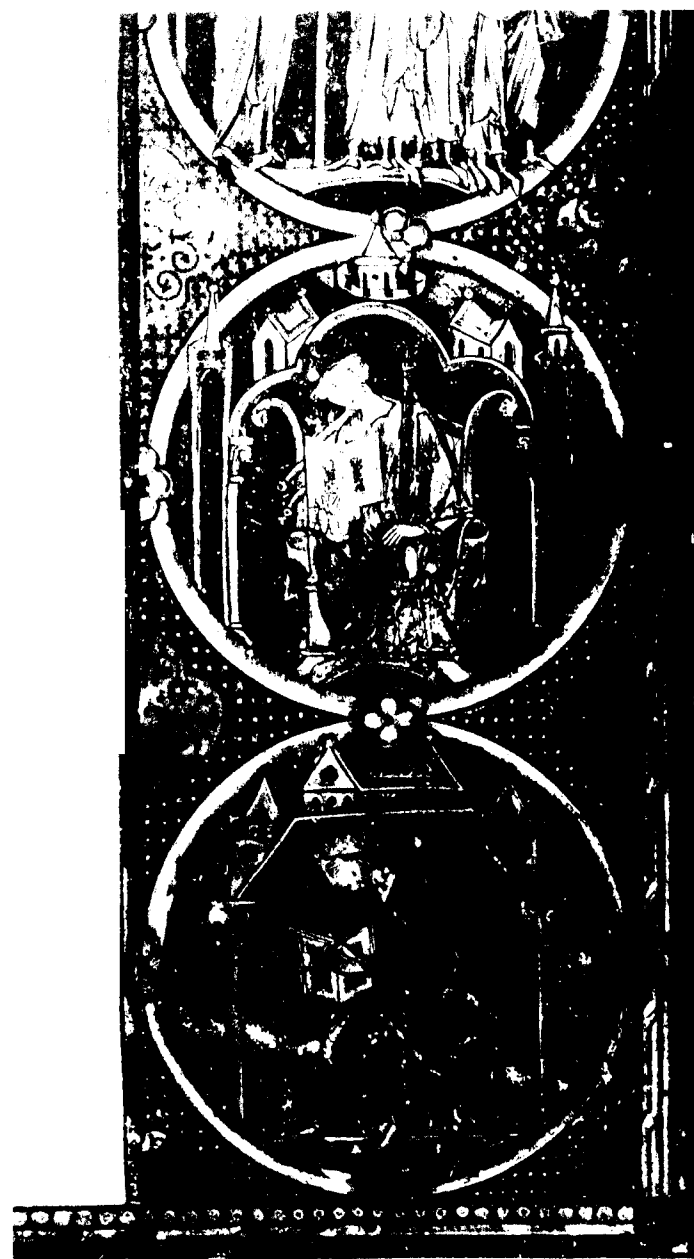
Zu i.: Viele Atomkerne lassen sich durch Bestrahlung mit Neutronen künstlich radioaktiv machen, dies wird in einem Reaktor durchgeführt. Anschließend läßt sich durch autoradiographische Methoden ein Bild gewinnen. Da jedoch Papier und Pergament Neutronen stark absorbieren, läßt sich die Gefahr einer Schädigung des Schriftträgers nicht ganz ausschließen, sodaß man von dieser Methode nur in Ausnahmefällen oder wenn die erforderliche Dosis gering ist, Gebrauch machen wird.

Abschließend sei noch an Hand einiger Dokumentationsaufnahmen die Wirksamkeit der Methoden demonstriert. Auf Blatt 246 einer französischen Bible moralisée (um 1250) aus dem Besitz der Handschriftensammlung der Österreichischen Nationalbibliothek (Codex 1179)¹¹ befindet sich eine kaum mehr lesbare Marginalie (Abb.1). Der lateinische Text könnte sich auf den im nebenstehenden Medaillon abgebildeten Scriptor, bzw. Miniator beziehen und umfaßt 20 Zeilen. Je ein Zeilenpaar ist abwechselnd mit blauer bzw. roter Tusche ausgeführt. Als Pigment dienten Azurit bzw. Zinnober mit etwas Minium. Es wurde versucht die Lesbarkeit dieser Textstelle durch Anfertigung einer



Abb. 2: Infrarotaufnahme. (Kodak High Speed IR, Wratten 87)

4*



...et omnes virtutes predicare et docere
...in nomine domini qui facit omnia in secula



Infrarot-, UV-Fluoreszenz-, reflektierten UV- und einer Röntgenaufnahme zu verbessern. Die Infrarotaufnahme zeigt nur die rot ausgeführten Zeilen einigermaßen deutlich. Die Buchstaben werden heller als die Umgebung wiedergegeben, der Zuwachs an Lesbarkeit ist gering (Abb.2).

Die UV-Fluoreszenzaufnahme bringt in den roten Zeilen, die mit gutem Kontrast wiedergegeben werden, keine neuen Informationen. Die bei normalen Licht kaum erkennbare erste blaue Zeilengruppe wird schwach (hell) sichtbar. Die mit Blei ausgeführten Linierungsstriche werden gut erkennbar (Abb.3). Die Aufnahme im reflektierten UV (Abb.4) hingegen bringt sowohl im blauen als auch im roten Teil neue Details, die auch auswertbar sind. Bestimmte Teile, wie z.B. in den Zeilen 7 und 19 bleiben allerdings auch hier verloren.

Die mit sehr weicher Strahlung angefertigte Röntgenaufnahme wird hier im Positiv reproduziert. Dadurch erscheinen die stark absorbierenden Stellen dunkel. Die Ausbeute an Lesbarkeit ist nicht übermäßig groß, jedoch werden einige bei der Normalaufnahme (Abb.1) nicht sichtbare Details erkennbar (Abb.5). Die mit Blei ausgeführte Linierung zeichnet sich auch hier ab. Die Aufnahmedaten sind den Bildunterschriften zu entnehmen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier aufgeführten physikalischen Methoden, wenn man die Einwirkungszeiten der Strahlung in vernünftigen Grenzen hält, keine wie immer gearteten Schädigungen der wertvollen Objekte zu befürchten sind. Die dabei erhaltenen photographischen Dokumente, die ohne großen Aufwand in beliebiger Zahl reproduziert werden können, liefern wertvolle Grundlagen für die wissenschaftliche Bearbeitung des jeweiligen Textes. Dadurch kann die Belastung des Originals durch häufige Handhabung stark reduziert werden. Die Auswahl der besten physikalischen Methode ist immer vom Objekt her bestimmt und ihr Erfolg ist meist nicht voraussagbar. Man könnte aber bei wissenschaftlich interessanten und wertvollen Objekten daran denken, die Methoden, ähnlich wie bei einer klinischen Untersuchung, routinemäßig anzuwenden um alle Daten verfügbar zu haben.

LITERATUR

1. Olin, Ch. H., and Carter, Th. G.: *Infra-red color photography of painting materials*. IIC American Group, Technical Papers from 1968-70 New York 1970 S.83 ff.
2. Mairinger, F., Halbgebauer, P. und Hutter, H.: *Untersuchung von Kunstwerken mit sichtbaren und unsichtbaren Strahlen*. Wien: Ak.d.Bild.K., 1977.
3. Heiber, W.: *The use of an IR-image converter for the examination of paintings*. Stud.Cons. 11, (1966): 145-49.
4. Van Asperen De Boer, J.R.J.: *Infrared reflectography*, Diss. Univ. Amsterdam 1970.
5. Bridgeman, C. F. and Gibson, H. L.: *Infrared luminescence in photographic examination of paintings*. Stud. Cons. 8, (1963): 77-83.

6. Delbourgo, S. R.: *Lumière de sodium et ses applications au laboratoire du Musée du Louvre*. Bull. Lab.Mus. Louvre 2, (1957): 41.
7. Danckwortt, P. W.: *Lumineszenzanalyse im filtrierten ultraviolettem Licht*. Leipzig 1949.
8. Mairinger, F. und Newton, T. B.: *Die Anwendung der UV-Reflektographie in der Papierrestaurierung*. Maltechnik 82 (1), (1976): 33–39.
9. Moser, H.: *Unbekanntes über eine bekannte Handschrift*. Der Schlern 51 (1977): 488–495.
10. Bridgeman, Ch. F.: *The use of radiation in philately and in examination of paintings*. In: Etter, L. E.: *The science of ionizing radiation*, 1965, S.655.
11. Der Handschriftenabteilung der Österreichischen Nationalbibliothek sei an dieser Stelle für die Publikationserlaubnis gedankt.

Professor Dr. Franz Mairinger
Institut für Farbenlehre und Farbenchemie der Akademie der Bildenden Künste
Schillerplatz 3
A-1010 Wien
Österreich

L'Analyse et la Révélation chimique des Encres métallo-galliques

par FRANÇOISE FLIEDER

INTRODUCTION

La nature des matériaux entrant dans la composition des encres manuscrites est un facteur très important tant pour guider les restaurateurs dans leurs travaux que pour orienter historiens pour la datation et la localisation d'un manuscrit.

Il existe deux catégories d'encres noires manuscrites: *les encres au carbone* et *les encres métallo-galliques*, mais il a été constaté des interférences entre ces deux classes, ce qui a conduit à créer une rubrique: *des encres mixtes*.

Si les encres au carbone sont pratiquement indélébiles, les encres métallo-galliques se détériorent soit en corrodant leur support par un excès d'acidité, soit en pâlisant. C'est ce second phénomène dont il sera question ici.

Cependant, avant de passer en revue les procédés de révélation, il nous a paru important de parler des techniques de fabrication de ces encres ainsi que de la mise au point des méthodes d'analyses des différents composants.

LA COMPOSITION DES ENCRES MÉTALLO-GALLIQUES

Ces encres sont le résultat d'une combinaison de sels métalliques (sulfate de fer ou de cuivre), de substances tannantes, d'un liant (gomme arabique ou miel), d'un solvant (essentiellement de l'eau, quelquefois vin ou vinaigre) et d'adjuvants divers.

Lorsque l'on fait réagir un sel métallique sur une substance tannante, il se forme un complexe métallo-gallique soluble et coloré. Cette coloration brune en présence d'oxygène devient progressivement noir intense.

Les substances tannantes utilisées sont extraites de végétaux très divers. En effet, les textes anciens citent l'utilisation de substances extraites à partir de très nombreux composés entre autres on retrouve citées des noix de galle, Sumac, Tara, Divi-divi, Myrobolans, Valonnées, Algarobilles.

A une certaine époque, on a ajouté aux substances tannantes des extraits de campêche. Vers la moitié du XIX^e siècle, on a utilisé une quantité non négligeable d'acides minéraux, tels que HCl, SO₄H₂ pour retarder l'oxydation du tannate ferreux. De ce fait, le brunissement de l'encre devenait plus intense une

fois celle-ci étalée sur le papier. Cette adjonction d'acides expliquerait le nombre élevé des manuscrits de cette époque entièrement rongés par l'encre, ceux de Victor Hugo par exemple.

Cette encre pouvait être utilisée immédiatement après sa fabrication, ou, au contraire, après l'avoir fait séjourner plusieurs mois dans une cave, afin que des microorganismes se développent à la surface du liquide. L'encre était alors filtrée avant son emploi.

L'ANALYSE CHIMIQUE DES ENCRES MÉTALLO-GALLIQUES

Les substances tannantes employées et précédemment citées ont une composition chimique qui peut varier d'un produit à l'autre. L'identification de ces différents composants nous renseigne sur la nature du tannin utilisé.

Ces tannins se divisent en deux grandes catégories: *les tannins hydrolysables* et *les tannins condensés*, la distinction entre ces deux groupes étant leur action vis-à-vis des agents d'hydrolyse et en particulier des acides.

Les tannins hydrolysables ont une structure de polyester; au contact d'un acide ou d'un enzyme, ils s'hydrolysent en donnant naissance à du glucose et des acides carboxyphénoliques.

Les tannins condensés contiennent uniquement des groupes phénoliques liés directement les uns aux autres par le carbone. Ils ne s'hydrolysent pas et, sous l'effet d'un acide dilué, ils se polymérisent et donnent naissance à un produit rouge insoluble et amorphe appelé phlobaphène.

Les tannins hydrolysables entrent plus fréquemment dans la fabrication des encres ferro-galliques que les tannins condensés, c'est par eux que nous avons commencé notre étude. Les tannins condensés feront l'objet de travaux ultérieurs.

LES TANNINS HYDROLYSABLES

Selon la nature des acides polyphénoliques libérés par hydrolyse on distingue:

- les gallotannins qui libèrent de l'acide gallique;
- les ellagitannins qui libèrent toujours de l'acide ellagique en plus des autres acides phénoliques.

Les gallotannins

Ce sont de loin les plus utilisés pour la fabrication des encres. Leur structure chimique est très complexe et il existe de très nombreux isomères.

Dans la majorité des cas, on utilisait des noix de galles.

Les noix de galles sont produites par la piqûre d'un insecte (*cynips quercus folii*) sur les feuilles de diverses espèces de chêne afin d'y déposer ses oeufs fécondés. Sous l'afflux de la sève, il se forme autour des oeufs un bourrelet à trame cellulosique. Les oeufs éclosent et les insectes, au moment de leur formation, perforent l'excroissance et s'en échappent. Les noix de galles sans ouverture sont celles cueillies avant l'évolution complète des insectes. Ces dernières sont les plus recherchées, car plus riches en acide tannique.

Il y a de nombreuses sortes de noix de galle. Parmi elles, deux sortes sont très fréquemment citées:

Les galles d'Alep, appelées également «noix de galles de Turquie» sont produites par la piqûre du *Cynips tinctoria* sur des bourgeons du *Quercus infectoria*. C'est la tanière de la femelle (partie extrême de l'abdomen) qui perce les bourgeons et dépose son oeuf. La piqûre provoque la formation de la galle, celle-ci entoure l'oeuf qui devient larve, puis adulte; à ce stade, il sort de la galle en forant un trou.

Chimiquement, c'est vraisemblablement un gallol-D-glucose. Par hydrolyse, on obtient de l'acide mono-, di- et tri-gallique, des traces de pyrogallol et d'acide ellagique.

Les galles de Chine sont produites par l'*Aphis chinensis* sur les feuilles du *Rhus semialata*. Il s'agit d'un puceron qui pique la feuille avec son rostre (pièce buccale); il dépose de la salive; ce sont les constituants de la salive qui forment la galle.

Chimiquement – c'est probablement, comme la galle d'Alep, un galloyl-D-glucose. Par hydrolyse, on obtient donc du glucose, de l'acide mono-, di- et tri-gallique ainsi que du pyrogallol en plus grande quantité que dans les galles précédentes, pas d'acide ellagique.

Les noix de galles ne sont pas les seules matières premières utilisées pour la fabrication des encres: il y a également:

Sumac sont les feuilles du *Rhus coriaria*. Leur structure chimique est sans doute identique à celle des galles de Chine.

Tara sont les gousses du *Caesalpinia spinosa*. Chimiquement il s'agit d'un galloyl quinique. Par hydrolyse, on obtient un mélange de glucose, d'acide mono-, di-, tri-gallique et d'acide quinique.

Les ellagitannins

On distingue:

Divi-divi sont les gousses du *Caesalpinia coriaria*. Chimiquement, il est constitué comme le Myrobolan et le Québracho, de corilagin et d'acide chébulagique. Par hydrolyse, on obtient du glucose, de l'acide ellagique, gallique et chébulique.

Myrobolan sont des fruits non mûrs de divers *Terminalia chebula*. Leur composition chimique est très proche de celle du *Divi-divi* mais ils contiennent en plus de l'acide chébulinique.

Algarobilles sont les gousses du *Caesalpinia brevifolia*. Elles sont constituées par un mélange de Brevilagin I et II et de glucose. Par hydrolyse, on obtient du glucose, des acides ellagique, gallique et brevifolin carboxylique.

Valonnées sont les cupules du chêne *Valonea quercus*. L'hydrolyse donne du glucose, de grandes quantités d'acide ellagique, gallique et de l'acide valonéïque dilactone.

Nous voyons donc que les produits libérés par hydrolyse varient suivant la nature du tannin, les principaux constituants étant cependant des sucres (principalement du glucose) et des acides polyphénolcarboxyliques. La présence de l'un ou de l'autre de ces sucres et acides dans l'hydrolysats peut nous orienter sur la nature du tannin.

Pour étudier ces différents composés, nous avons fait appel à deux techniques: la chromatographie en phase vapeur et la spectrographie infra-rouge. Nous avons travaillé tout d'abord sur les produits purs, puis sur les hydrolysats des différents tannins que nous venons de mentionner et enfin sur des encres anciennes.

Pour l'examen en chromatographie en phase vapeur, les substances une fois hydrolysées (hydrolyse acide) ont été silylées afin de pouvoir les vaporiser.

Pour l'examen infra-rouge, les produits hydrolysés sont directement analysés en les broyant avec du KBr.

Il s'est avéré que la composition chimique de toutes ces substances est assez voisine. S'il est assez aisé de différencier des gallotannins des ellagitannins, à l'intérieur de ces deux grandes classes, les différences sont assez minimes et il est souvent très difficile, malgré l'utilisation de techniques aussi sophistiquées telle que la spectrographie de masse, de les déceler sur un échantillonnage aussi restreint que celui que l'on prélève sur un manuscrit.

LA DÉTÉRIORATION DES ENCREs

Nul n'ignore les ravages causés par certaines encres métallo-galliques et les problèmes que cela pose continuellement aux conservateurs, archivistes et restaurateurs. Comme nous l'avons déjà mentionné au début de cet exposé, nous nous préoccupons aujourd'hui uniquement du problème inhérent au pâlissement des encres métallo-galliques. Ce phénomène est souvent dû à une transformation des acides carboxyphénoliques, les produits de décomposition de ces acides ne pouvant pas se complexer avec les traces d'oxyde métallique restant sur le support.

De nombreux facteurs sont à l'origine de ce pâlissement:

- les facteurs externes: effets de l'environnement (oxygène, humidité, lumière, pollution);
- les facteurs internes: nature, qualité, proportions des constituants, nature des supports, nature de l'instrument qui conditionne un dépôt plus ou moins important d'encre sur le support.

Nous parlerons ici des travaux que nous avons menés à propos de la régénération de ces encres pâlies.

Deux techniques sont mises à la disposition du conservateur: d'une part, *les méthodes optiques*, offrant une révélation temporaire; d'autre part, *les méthodes chimiques*, auxquelles nous nous sommes plus particulièrement intéressées.

Ce problème a, depuis longtemps, éveillé la curiosité, puisqu'on semble s'en préoccuper dès le XVI^e siècle. Nous avons ainsi été amenées à expérimenter les nombreuses recettes mises au point jusqu'à nos jours, tout en restreignant leur application aux écrits sur papier. Dans un premier temps nous avons éliminé les méthodes qui pouvaient entraîner, soit une coloration inacceptable des caractères (méthode à l'acide salicylique, méthode au ferrocyanure de potassium); soit une coloration ou même une dégradation du support (méthode au nitrate d'argent).

Trois techniques ont été retenues.

Régénération à l'acide gallique:

0,8 g. d'acide gallique sont dissous dans 100 ml d'une solution alcoolique diluée (80 ml d'alcool éthylique à 95° + 10 ml d'eau distillée). Les échantillons trempés pendant 5 minutes dans cette solution sont ensuite séchés, rincés 28 heures dans de l'alcool éthylique, puis trempés 40 minutes dans une solution alcoolique à 2% de bicarbonate de calcium.

Régénération à la 8-hydroxyquinoléine:

Les échantillons sont plongés pendant 5 minutes dans une solution alcoolique à 1% de 8-hydroxyquinoléine et à 6% d'acide acétique, puis séchés et rincés 20 heures dans de l'alcool.

Régénération au sulfure d'ammonium:

On baigne le document successivement 5 minutes dans de l'eau claire, puis 15 minutes dans une solution de sulfure d'ammonium à 2%. On rince dans de l'eau additionnée de 3 ml d'ammoniaque concentré/l (10-15 minutes). Le manuscrit est alors plongé 5 minutes dans une solution saturée d'acétate basique de plomb et 30 minutes dans une solution d'acide acétique à 1%. On rince 20 minutes à l'eau claire.

Toutes ces techniques se sont avérées efficaces et inoffensives pour les supports. Néanmoins, nos expériences nous ont amenés à prodiguer quelques conseils à leur sujet.

1. En ce qui concerne l'application pratique, les méthodes à la 8-hydroxyquinoléine et à l'acide gallique sont des méthodes simples à appliquer.

Cependant, nous n'insisterons jamais assez sur l'importance d'un bon rinçage. Celui-ci est en effet destiné à éliminer au maximum les particules de 8 hydroxyquinoléine ou d'acide gallique que le papier a absorbé au cours de l'opération de régénération.

En outre, le rinçage s'effectuant dans de l'alcool éthylique, il est recommandé d'avoir à sa disposition un appareillage de distillation. Celui-ci permettra à la fois de renouveler le plus fréquemment possible l'alcool de rinçage et, par la même occasion, de réduire le coût de l'opération.

Pour la méthode au *sulfure d'ammonium*, nous conseillons de passer le document dans deux bains différents de solution ammoniacale. En effet, un rinçage insuffisant risque d'entraîner lors du trempage dans le bain suivant (à savoir le bain d'acétate basique de plomb), une coloration brune de l'ensemble du document.

D'autre part, nous tenons à signaler que cette méthode qui nous donne d'excellents résultats, présente le gros inconvénient d'être d'une application fort difficile. Les produits utilisés étant nauséabonds, il est indispensable que le manipulateur dispose d'endroits spacieux, extrêmement bien ventilés.

Par ailleurs, cette technique nécessitant de nombreux bains de nature différente, ce traitement est extrêmement long et délicat. S'il est utilisable avec grand succès pour des documents précieux et isolés, il est hors de question de l'utiliser lorsqu'il s'agira de traiter des livres entiers ou des liasses d'archives.

2. En ce qui concerne l'efficacité de la régénération, pour les trois méthodes, l'intensité de la régénération sera variable en fonction de la nature du document, et de la quantité de traces métalliques restant à l'emplacement du tracé.

Nous conseillerons, pour la méthode à l'acide gallique, d'adopter la technique indiquée, mais exclusivement en solution alcoolique. Nous avons, en effet, constaté que la quantité d'eau mentionnée, si faible soit elle, améliorait l'intensité de la révélation, mais pouvait également entraîner sur certains documents une très faible coloration bleutée du support. Cependant, dans le cas où la régénération est insuffisante et où le support a conservé sa teinte d'origine, on pourra éventuellement ajouter une certaine quantité d'eau à la solution alcoolique tout en respectant les limites indiquées.

3. En ce qui concerne le comportement des documents traités, des papiers de plusieurs qualités ont été traités suivant les trois méthodes. Leurs constantes mécaniques,

chimiques et optiques ont été mesurées avant et après vieillissement artificiel.

Deux sortes de vieillissement artificiel ont été retenues: 72 h. à 105°, exposition 96 h. sous une lampe xénon à 25° et 60% d'humidité relative.

Pour les deux techniques, aucune modification notable des constantes mécaniques et chimiques n'a été relevée. Par contre, en ce qui concerne l'analyse des constantes optiques des supports, une étude poursuivie pendant 11 mois nous a permis de constater une certaine évolution de leur coloration.

Si nous observons les courbes obtenues, nous remarquons que les échantillons traités au sulfure d'ammonium présentent une remarquable stabilité.

Les échantillons traités à la 8-hydroxyquinoléine semblent se comporter de manière tout-à-fait satisfaisante.

Quant aux échantillons traités à l'acide gallique, nous observons une évolution plus rapide de la coloration du support.

Parmi les trois méthodes conseillées, celles à l'acide gallique présente des résultats assez variables. La méthode au sulfure d'ammonium de M. Santucci semble la plus remarquable à tout point de vue, excepté les difficultés que peut poser son utilisation.

CONCLUSION

Les détériorations des encres manuscrites étant intimement liées à la nature de ses constituants, il est nécessaire, avant toute restauration, de procéder à une analyse chimique aussi complète que possible.

Cette analyse doit nous renseigner sur les proportions d'acide gallique restant sur le manuscrit. C'est alors que l'on choisira la méthode de régénération la plus appropriée.

Notons cependant que, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, nous avons observé que certaines encres qui ne contenaient que des traces d'acide gallique avaient néanmoins gardé une coloration assez foncée. Nous essayons actuellement d'approfondir ce phénomène très surprenant.

Françoise Flieder
Directeur de recherche au C.N.R.S.
Centre de Recherche sur la Conservation des
Documents Graphiques
Muséum national d'Histoire naturelle
36, rue Geoffroy-St.-Hilaire
75005 Paris
France

Obliterated Texts and Inscriptions in Mediaeval Manuscripts

Their Importance to the History of Thought

by GILBERT OUY

The author of the following is not an expert in physics or chemistry and his knowledge of the techniques of restoring manuscripts is not the result of his own practical experience; it stems only from his supervision of their application over a period of about ten years, during which he was a curator of the Cabinet des Manuscrits at the Bibliothèque Nationale in Paris.

The author can only contribute to this symposium from the point of view of a researcher into the history of mediaeval thought, and it is only as a beneficiary of the research of experts in restoration that he wishes to ask questions and point out a number of fields in which help is needed.

The more or less complete disappearance of writing done in ink or, less frequently, in pencil by mediaeval hands can be either the result of a deliberate act or of an accident. It may affect a large number of pages or merely a few lines, or indeed a few words. The obliterated section may have remained blank or it may have been written over. According to the circumstances experts will resort to different measures which do not necessarily have anything to do with techniques of restoration.

By far the most frequent problem, and as far as the history of thought is concerned, as well as the most important, is that of relatively short inscriptions (generally marks showing ownership: *ex libris* or *ex dono*, signatures, coats of arms, identifying symbols, etc., – less frequently colophons or passages of a text) which have been obliterated or written over, sometimes blocked out, hidden or even cut out.

Nevertheless we must not forget the obliteration of entire texts, whether it was done deliberately (palimpsests) or accidentally.

I. ENTIRELY OBLITERATED TEXTS

1) Documents deliberately obliterated, then written over (Palimpsests)

Palimpsests can be divided into two distinct categories, each of which requires different treatment:

i) Palimpsests in the true sense (*codices rescripti*)

These are the best known but by far the rarest. The obliterated text is of intrinsic interest to the history of thought, palaeography, etc. This necessitates the taking of a photograph in which the text is legible, something which in itself is not very difficult. The real difficulty lies in eliminating from the photograph the later text and what can be seen through the page of the writing on the other side. Apart from such photographic processes, use could perhaps be made of such techniques of accentuating contrasts as *digital image processing*, which have already shown their value in the improvement of x-ray plates or satellite photographs.

Unfortunately many *codices rescripti* (sometimes as early as the 17th C., but especially in the last century) were subjected to various chemical baths or washes (gallic acid, potassium ferrocyanide, ammonium sulphide, etc.) which temporarily made it possible to read them, but which left stains or deposits which cannot be penetrated by ultra-violet rays. Are there techniques of restoration available today which can remove the effects of these unfortunate forms of chemical treatment without attacking the traces of ink which remain in the thickness of the parchment? This is the first question presented to the experts attending this symposium.

ii) Manuscripts copied onto used parchment

These are the most common. Materially there is nothing to distinguish these manuscripts from palimpsests in the strict sense of the word. The only difference lies in the nature of the obliterated text, which is of very little intrinsic interest, and the age of the documents. Whilst genuine palimpsests normally go back to the peak of the Middle Ages, the type of manuscript we are dealing with here is more likely to date from the 14th or 15th C. Apparently great administrative bodies (the Royal Chancery, the Audit Office) threw away documents which did not need to be kept in the archives; these parchments must have been bought by craftsmen, who bleached them (one sometimes comes across recipes for removing ink mixed up with recipes for inks, glues and paints) and rubbed them down before selling them to *stationarii* or direct to private customers.

Taking it for granted that – apart from the odd exception – the text of these documents (which are mostly accountable receipts) is of no great interest, there is normally no point in taking ultraviolet photographs of them. What is necessary, however, is to go through them under a Wood's lamp and note the names of places or people (which can sometimes provide some indication as to the origin of the manuscript) and especially dates, the most recent being the *terminus post quem* for the copying of the manuscript, a factor which in certain cases permits errors in dating to be corrected.

2) Documents Obliterated by Accident

These are of several kinds and I do not claim to give an exhaustive list here, having limited myself to two cases which are rarely dealt with in works or articles dedicated to manuscripts:

i) *Papers found in the boards of old bindings*

The boards of 15th, 16th or 17th C. bindings are often made up of numerous layers of paper covered with writing which can be fairly easily recovered by soaking them for a long time or exposing them to steam, then scraping them to remove the last traces of glue. Documents recovered in this way may be whole or fragments of literary texts (poems, plays, etc.) or documents of an extremely varied nature (private correspondence, pontifical petitions, drafts of documents, notebooks, etc.) which are generally of a type very rarely to be found in libraries and archives since they were destined to be destroyed once they had served their purpose. Hence they are often of considerable interest to the historian.

Generally, the text of these documents remains easy to read; the ink may, however, have faded badly. I once tried to remedy this by adding a little pyrogalllic acid to the water used for soaking the boards; the effect of this was certainly to make the ink much darker, but the paper itself took on a brownish colour, which caused me to abandon this process at once. The second question which I should like to ask the experts is this: is there a product available with which these documents thus recovered could be rendered legible without making them change colour?

ii) *Rough copies in pencil*

Very few mediaeval rough copies – least of all rough copies of first drafts – have survived. First, because wax tablets were very widely used; secondly, because these documents in any case hardly had any chance of being preserved. That is why a great deal of interest should be attached to notes hastily scribbled in pencil on blank pages or in the margins of manuscripts. (I have often come across them in the former Sorbonne collection now in the Bibliothèque Nationale). Unfortunately the black marks left by the pencil have frequently all but disappeared and there is hardly anything left except for slight indentations in the parchment. In such cases, no doubt, “*photographie à la lumière frissante*” would give the best results. But where the marks are not completely obliterated, considering the fact that Wood’s lamp is of little use in such cases, would it not be possible to find a form of chemical treatment which would make these inscriptions easier to read without staining the parchment or the risk of permanent damage? That would, of course, assume that we knew what kind of pencil was used. It seems that mediaeval pencil ‘leads’ were never made of graphite.

“Leads” made of silver were used for drawing (silverpoint) but not by copyists. As far as we know, pencils were generally made of lead or an alloy of lead. But fairly often inscriptions occur where the colour of the marks varies from black to ochre and vice versa. Was the lead made of a heterogeneous material or is this change in colour the result of oxidation?

II. OBLITERATED INSCRIPTIONS AND PASSAGES

From the point of view of the historian, the problem of reading short inscriptions which have been totally or partially obliterated is, as stated above, by far the most common and also the most important.

From the point of view of the technician, however, this problem is much more difficult to solve because the scraper or the pumice stone were used much more thoroughly on a few square centimetres of parchment than they could have been on dozens of pages. Hence it will often be necessary to have recourse to a number of different methods at once, none of which would be enough on its own.

1) *Various Types of Obliterated Inscription*

i) *Marks of ownership*

These are the most common; it is almost an exception for a manuscript to be without some kind of *ex libris*, *ex dono* or identifying mark which has been washed or scraped out, and there may be up to ten of them.

These details are obviously of considerable use to the history of thought and it is as a result of them that we learn of the existence of libraries for which no inventory has survived and the cultural role played by people who are completely unknown to us. For example, in the former collection of the Parisian abbey of St. Victor I found 73 manuscripts which belonged to a scholar of the first half of the 15th C. named Simon de Plumetot (only four were previously known). They also tell us where, when and in what circles particular works were available, and that an author presented original manuscripts of some of his works to such and such a college or such and such an abbey, etc.

ii) *Colophons*

Less frequently we have to deal with colophons which have been entirely or partly obliterated, blocked out or written over for various reasons, especially (as with some *ex dono*) for political reasons – they could have been considered compromising. This is the case, for example, with the colophon of a little manuscript, almost certainly an autograph, dated March 1405 (n. st.) of the first version of Gerson’s *Opus Tripartitum* (ms. B.N. Fr. 13258).

iii) *Passages scraped out and written over in autographs or originals.*

One of the characteristics of autograph or original manuscripts is that they often contain words, sentences or sometimes even whole paragraphs which have been scraped out and, most of the time, replaced by the author himself or a copyist in his service. There are some very old examples of this, such as a political work by Adalbéron de Laon, the manuscript of which I examined some years ago at the Bibliothèque Nationale (*Carmen ad Robertum regem*, ca. 1010; ms. B. N. lat. 14192). The explanation for the numerous modifications to the text, very probably in the author's own hand, of which the manuscript bears the traces, is no doubt to be found more in the desire to adapt the text to changing political circumstances than in literary considerations. Four centuries later the same kind of modifications are to be found in the political writings of the humanist Jean de Montreuil.

iv) *Instructions to the painters*

The examination of manuscript paintings against a light quite frequently reveals the presence of notes written in pencil or ink giving a detailed description of the scenes to be reproduced by the painter. This examination sometimes also reveals a first draft which may differ considerably from the final version.

2) *Appropriate Techniques for Dealing with the Various Cases*

i) *Inscriptions hidden by gluing down*

It is not uncommon for an *ex libris* or *ex dono* on the recto of the first end-paper to have been hidden by sticking it to the inside of the binding. It is essential that librarians and, especially, readers should know that in such a case unsticking the end-paper in its dry state involves the risk of destroying these details forever and that this work should only be done in the restorer's workshop.

ii) *Inscriptions hidden under a layer of paint*

This is the case with instructions to the painters, or, less frequently, colophons or details of ownership which have been blocked out with paint. Mere examination against a light is not sufficient and may also damage the document unless a cold light is used. Excellent results can generally be obtained by using infra-red photography.

iii) *Inscriptions which have been blocked out*

Except where the ink used to block out has faded a great deal (it then being possible to read the inscription with the aid of a coloured filter) these inscriptions pose a problem which is almost insoluble. Here again I should like to ask the experts if they know of any photographic or actinological techniques which would permit us to come to grips with this problem.

iv) *Inscriptions which have been cut out*

These may have left traces on the opposite page which are hardly visible in natural light, but which may become more or less legible under Wood's lamp with the help of an ordinary or magnifying mirror. Hence in the most favourable cases it is possible to take photographs in which the legibility of the inscriptions could be improved with the help of digital image-processing.

v) *Inscriptions which have been washed out*

Although these are often completely invisible in natural light, they can normally be fairly easily deciphered under Wood's lamp and good photographs can be made of them. It is also possible to make them reappear by moistening them slightly with white blotting paper soaked with distilled water, then exposing them to ammonium sulphide fumes for a few moments. This is the process recommended to me a good twenty years ago by M. Cogniard, at that time the director of the scientific laboratories of the Bank of France. Examination of an inscription treated in this way (ms. B. N. lat. 2827, f. 212v^o) long afterwards confirmed that it had left no stain or mark whatever visible either in natural light or under Wood's lamp; hence the process is completely without risk to the document, which is, of course, the essential point. On the other hand, I was surprised to discover that twenty years later the inscription – which in the first instance had become as clear as if it had never been obliterated – was once again invisible in natural light; it was still very easy to read under Wood's lamp (whereas it had hardly been legible before being treated), but it will probably become less and less so, and will one day revert to its state before treatment. Both M. Cogniard and myself thought that the action of ammonium sulphide on the traces of iron in the ink had led to the formation of iron sulphide, which is black (thus easier to see) and stable. So I have established that the effect of the reaction, although it is relatively long-lasting, is not irreversible. A further question I would like to ask the experts is this: are there other chemical compounds, the fumes of which are equally harmless to the documents, which would lead to the permanent restoration of obliterated inscriptions?

Subject, of course, to careful checks as to their harmlessness, this type of process has a number of advantages: it is simple, quick, cheap and can be combined with any other kind of treatment (ultra-violet photography, digital-image processing) when the obliterated inscription resists attempts to read it.

vi) *Inscriptions which have been scraped out*

As a matter of fact, it is among these that we find some of the most difficult cases. If thorough use of the scraper has been made on a small area of parchment, it may well have removed all trace of ink. If, in addition, the scraped section has been written on again, attempts to decipher the original can be

practically hopeless. In cases where the inscription appears to be of genuine importance to the history of thought (for example the colophon of Gerson's catechism, mentioned above) then the simultaneous use of all the techniques presently available must be considered. Under the direction of my friend Professor John Benton, the experts at the California Institute of Technology have undertaken to decipher the text scraped out of the colophon by means of digital image-processing.

Gilbert Ouy, Maitre de Recherche au Centre de C.N.R.A.
17, rue Edouard-Branly
F-946000 Choisy le Roi
France

Erscheinungen und Probleme des Kupferfrasses in der Buchmalerei

von GERHARD BANIK, FRANZ MAIRINGER und HERBERT
STACHELBERGER

1. EINLEITUNG: HISTORISCHE KUPFERHALTIGE GRÜNPIGMENTE

Die Palette des Malers wies bis zum Aufblühen der chemischen Industrie im 19. Jh. nur sehr wenige Grünpigmente entsprechender Farbreinheit und befriedigenden Färb- und Deckvermögens auf. Auf einwandfreie Beständigkeit und Echtheit konnte nicht immer Rücksicht genommen werden. So ist es erklärlich, daß neben sehr beständigen Erdpigmenten, grüne organische Farblacke und grüne kupferhaltige Pigmente, deren zweifelhafte Eigenschaften wohl bekannt waren, von den Malern sehr geschätzt wurden und bis ins 20. Jh. Verwendung fanden^{1,2}.

Vertreter dieser Pigmentgruppe waren z.T. schon in der Antike bekannt, wie Malachit (Berggrün, Chrysokoll) oder basischer und neutraler Grünspan^{3,4}. Erst in jüngster Zeit zeigten chemische Analysen, daß neben diesen wohlbekannten Farbmitteln basische Kupfersalze oft recht komplizierter Zusammensetzung und Struktur in der Tafel-, Buch-, Faß- und Wandmalerei dienten^{5,6,7}. Solche Verbindungen können auf natürliche Weise z.B. in Oxidationszonen von Kupferlagerstätten oder bei der Korrosion kupferhaltiger metallischer Werkstoffe entstehen, doch finden sich bereits in mittelalterlichen Maltraktaten Rezepte zu ihrer Herstellung. So empfiehlt Heraclius⁸ im 38. Kapitel, das die Überschrift: »Wie man eine grüne Farbe aus Salz bereitet« trägt: *»Ich nehme ein Stück Eichenholz von beliebiger Breite und Länge und höhle dasselbe wie einen Schrein aus; dann nehme ich Kupfer schneide es in Streifen . . . dann bestreiche ich die Kuperstreifen beiderseits mit Honig und streue allerorts über denselben Salz, . . . ehe ich das Holz bedecke, fülle ich warmen Essig oder Urin hinein, so daß es ein Drittel voll wird und bedecke sogleich . . .«* Ähnliche Anweisungen geben Theophilus⁹, der bereits vor der Verwendung dieses »Salzgrüns« in der Buchmalerei warnt: *»Viride salsum non valet in libro«*. (Cp. XXXIX); und Pierre de St. Audemar im Kapitel: *»De modo faciendi viridem de sale«*¹⁰. In allen diesen Rezepten wird metallisches Kupfer oder seine Legierungen (Bronze, später Messing) mit Kochsalz und (oder) Urin bei Gegenwart von Sauerstoff und einem Überschuß von Kohlendioxid in der Wärme (Misthaufen) zur Reaktion gebracht. Bei den dabei entstehenden Produkten wird es sich daher um relativ komplizierte Gemische basischer Salze

(Chloride, Karbonate, Azetate) handeln, wobei auch der Ammoniak als Reaktionspartner eine Rolle spielen könnte.

Auch in der Malliteratur des 17. Jh. finden sich Rezepturen für basische Kupfersalze. So empfiehlt das De Mayerne Ms.¹¹ (S.301): »Was das Verditer betrifft, so macht man es aus Kreide, die mit grünem Scheidewasser, welches bei der Separation von kupferhaltigen Metallen entsteht, getränkt ist. Es ist eine Farbe, die wie Grünspan vergeht. Sieh zu, ob anstatt der Kreide der Staub des gelöschten und gewaschenen Kalkes dienlich sein könnte«.

Hier entstehen durch Neutralisation des Säuregemisches (Salzsäure und Salpetersäure) basische Chloride und Nitrate des Kupfers. Auf solche alten Quellen dürften auch die überaus zahlreichen Rezepte für basische Kupfersalze in den Anleitungsbüchern für Farbenfabrikanten des frühen 19. Jh. zurückzuführen sein. So gibt Schmidt in seinem »Farbenlaboratorium« für die Darstellung von künstlichem »Berggrün« folgendes Rezept an¹² (S.243): »Es werden 400 Pfund feingemahlener Weinstein mit 300 Pfund Kupferasche und 80 Pfund Kochsalz genau gemischt; diese Mischung wird mit Weinessig zu einem Brei angemacht« . . .

Auch hier sind basische Chloride zu erwarten. Ähnliche Anweisungen sind für den »Sächsischen Grünspan« bei Mierzinski¹³ (S.694), der ein Gemisch aus basischem Sulfat und Chlorid darstellt oder für »Casselmansgrün«, ein basisches Sulfat und Azetat (S.695). Hier wird auch explicit eine dem Maler wohlbekannte und geschätzte Eigenschaft der Kupferpigmente erwähnt: frei von Metamerie zu sein, d.h. der Farbton ist von der Qualität der Lichtquelle praktisch unabhängig. Eine wichtige Eigenschaft, da ja sonst das Licht des Aufstellungsortes des Kunstwerks berücksichtigt werden muß, sollen sich die Farb- und Helligkeitswerte erhalten.

Die hier angeführten Beispiele lassen sich beliebig vermehren. Es wird eine der Aufgaben der hier begonnenen Untersuchung sein, solche Rezepte nachzuvollziehen und die dabei erhaltenen Produkte auf ihre chemischen Eigenschaften, Struktur und maltechnische Brauchbarkeit zu prüfen.

In den letzten Jahren konnten einige dieser basischen Kupfersalze komplizierter Zusammensetzung in Malfarben in den verschiedensten Techniken nachgewiesen werden. Basische Chloride wie Atakamit, Paratakamit und ein noch nicht näher röntgenographisch identifiziertes Chlorid wurden in den romanischen Wandmalereien der Bischofskapelle des Doms zu Gurk (Kärnten) verwendet. Ein basisches Sulfat, der grüne Brochantit, fand sich an polychromierten Skulpturen des Thomas Schwanthaler in St. Wolfgang, O.Ö.

Ein basisches Nitrat, den Gerhardtit, wies Van't Hul-Ehrnreich in illuminierten Handschriften nach⁶. Auch in dem von uns bearbeiteten Kostümbuch der Renaissance (cf. Punkt 6) konnten solche basischen Salze nachgewiesen werden.

Außerdem darf nicht übersehen werden, daß durch die in der Papierrestauration früher üblichen Bleichverfahren¹⁴ mit Chlorkalk oder auch neuerdings mit Chlordioxid kupferhaltige Pigmente wie Malachit oder Grünspan ohne allzu sichtbare Farbtonänderungen in basische Chloride übergeführt werden können, wie in gänzlich anderem Zusammenhang die Untersuchungen von L. Walter-Levy et al.¹⁵⁻¹⁹ und J. Gautier³⁷ zeigen.

Tabelle 1. Zusammenstellung der bisher in historischen Objekten nachgewiesenen Grünpigmente (nach 6)

Pigment	Formel	Objekt	Datierung
Grünspan neutral	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Polychrome Skulptur	15.-16. Jahrh.
Grünspan basisch	$2 \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Polychrome Skulptur	15.-17. Jahrh.
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$		
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Grünspan	nicht identifiziert	Polychrome Skulptur Gemälde Wandmalerei	11.-16. Jahrh.
Malachit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Polychrome Skulptur Buchmalerei Tafelmalerei	15.-16. Jahrh.
Schweinfurter Grün	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	Übermalungen an mittelalterlichen Polychromen Skulpturen	ab 1814
Scheelsches Grün			
Atacamit (orthorhombisch)	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Polychrome Skulptur	11. Jahrh.
Para-Atacamit (rhombisch)	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Wandmalerei Buchmalerei Sarkophage Tafelmalerei	
Botallakit (monoklin)	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ³⁹	Wandmalerei	14. Jhd.
Antlerit	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	Wandmalerei Polychrome Skulptur	14.-15. Jahrh.
Gerhardtit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Buchmalerei	15.-16. Jahrh.
Pseudomalachit	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	Buchmalerei	12.-16. Jahrh.
Chalconatronit	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Buchmalerei	12.-16. Jahrh.
Brochantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Polychrome Skulptur	16. Jahrh.
Calumetit	$\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tafelmalerei Wandmalerei	16. Jahrh.
Unidentifiziertes Kupfergrün		Buchmalerei	12. Jahrh.

Eine Zusammenstellung der bisher in historischen Objekten aufgefundenen grünen kupferhaltigen Pigmente ist in Tab. 1 zu finden. Die Ergebnisse stammen aus eigenen (nicht veröffentlichten) Untersuchungen, sowie der dort angegebenen Literatur.

2. FARBTONVERÄNDERUNGEN UND DESTRUKTIVES VERHALTEN VON KUPFERHALTIGEN PIGMENTEN

Wie bereits mehrfach erwähnt, galt die Verwendung von kupferhaltigen Pigmenten schon immer als handwerklich schwierig und problematisch. Farbtonveränderungen, die von kleinen Farbwertsverschiebungen bis zu Bräunungen oder gar Schwärzungen reichten, waren immer wieder zu beobachten. So heißt es im De Mayerne Ms.¹¹ (S.101): »Der Grünspan, (dessen man sich nur zum Lasieren bedient) ist allen anderen Farben derart feind, daß er sie alle verdirbt . . . Wer mit Grünspan arbeitet muß deshalb eigens Pinsel, Palette und Öl zum Reinigen derselben haben«.

Diese und ähnliche Beobachtungen erscheinen chemisch aus mehreren Gründen verständlich:

1. Das Kupfer zählt zu den Nebengruppenelementen. Bereits geringfügige Änderungen oder Verzerrungen der Koordinationssphäre in komplexen Verbindungen des Kupferions können Farbänderungen bewirken.
2. Kupfersalze sind als wirksame Sauerstoffüberträger bzw. Katalysatoren in der präparativen anorganischen und organischen Chemie und bei großtechnischen Verfahren in Verwendung, da ja das Kupfer in zwei Oxidationsstufen vorliegen kann. Umsetzungen von Kupferpigmenten (bei entsprechendem Löslichkeitsprodukt und Anwesenheit von Feuchtigkeit) mit den verschiedenen Bindemittelsystemen, die dann zu Bräunungen führen, sind durchaus zu erwarten.
3. Das schwarze Kupfersulfid hat, ähnlich wie das Bleisulfid, ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt und bildet sich daher schon bei sehr kleinen Sulfidionenkonzentrationen.
4. Basische Verbindungen des Kupfers sind häufig thermisch instabil und gehen unter Wasserabspaltung in das schwarze Kupferoxid über, wie Kühn an Hand eigener Versuche nachweisen konnte²⁰.

Zieht man diese Eigenschaften des Kupfers und seiner Verbindungen in Betracht, so erscheinen Farbtonverschiebungen in dieser Pigmentgruppe mit recht unterschiedlicher Genese nicht weiter verwunderlich.

2.1. Phänomenologie der Farbtonveränderungen in der Wandmalerei

Azurit und Malachit waren schon in römischer Zeit beliebte Pigmente in den verschiedenen Wandbildtechniken. Die Umwandlung des blauen Azurits in

den grünen Malachit ist vielfach zu beobachten und auch thermodynamisch verständlich²¹. Aber auch andere Umwandlungsmechanismen scheinen eine Rolle zu spielen. So konnte im Falle der bereits zitierten romanischen Wandmalerei⁵ in Gurk in den vergrünerten Blaupartien ein basisches Kupferchlorid nachgewiesen werden, das röntgenographisch im Typus dem Paratakamit ähnlich ist. Über die Herkunft der Chloridionen, die sich auch in der Putzschicht nachweisen lassen, konnte bisher keine Klarheit geschaffen werden.

Der Azurit neigt auch zu Schwärzungen, die wahrscheinlich auf die Bildung von schwarzem Kupferoxid oder Kupfersulfid zurückzuführen sind. Vielfach sind sie nur auf die Oberfläche beschränkt, die tiefer liegenden Schichten erscheinen nach Freilegung unverändert blau.

2.2 Farbtonänderungen in der Tafelmalerei

Von den Kupferpigmenten, die in der Tafelmalerei eine Rolle spielen, wurde neben dem Azurit, der Grünspan am häufigsten verwendet. Er diente sowohl für Lasuren, als auch in Ausmischung mit Bleiweiß oder Bleizinngelb für deckende Aufstriche. Schon das Anlegen einer solchen Grünlasur war zweifellos schwierig, da ein solcher Auftrag, wenn basischer Grünspan verwendet wird, zunächst hellblau erscheint, der erwünschte grüne Farbton entwickelt sich erst nach einigen Wochen²⁰. Grünspan wurde jedoch auch wegen seiner sikkativierenden Wirkung auf trocknende Öle anderen Malfarben in geringen Mengen zugesetzt.

Das De Mayerne Ms.¹¹ (S.13) stellt fest: »(Roter) lack trocknet niemals von selbst, man muß Grünspan hinzufügen«. Chemische Analysen von Rotlasuren beweisen, daß diese Vorgangsweise öfters befolgt wurde. Bräunungen waren dabei nicht auszuschließen.

Vielfach wurde Grünspan mit Saftgrün, einem chlorophyllhaltigen Farblack aus unreifen Kreuzbeeren versetzt, um ein satteres Grün zu erzielen. Boltz von Ruffach²² berichtet in seinem Illuminierbuch von 1549 im Kapitel »Spangrün zu machen«: »Wiltu es dann schön satt grüner haben, so ryb damit wenig von gutem Saftgrün nit zeuil, so ist es lustig grün«.

Dagegen scheinen die in der älteren Malliteratur²⁴ ausgesprochenen Warnungen bezüglich der Mischung des Grünspans mit bleihaltigen Pigmenten, wie Bleiweiß oder Bleizinngelb mit Recht nicht beachtet worden zu sein. Zahlreiche mikroskopische Untersuchungen an Querschliffen gut erhaltener deckender Grünpartien zeigen immer wieder das Vorliegen dieser Pigmente.

Daß es bei den oben erwähnten Vorgangsweisen zu Bräunungen und Schwärzungen kam, ist auch hier weiter nicht verwunderlich. Auch die immer wieder gemachte Beobachtung, daß Grünpartien unter Rahmenleisten immer

besser erhalten sind, als Flächen, die dem Licht und dem Luftsauerstoff voll ausgesetzt sind, ist verständlich. Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen solcher Grünveränderungen gestalten sich sehr schwierig und haben bisher noch keine schlüssigen Ergebnisse erbracht^{23,25}.

2.3. Das Kupfergrünproblem in der Buchmalerei

Grüne Pigmente in wässrigen Bindemittelsystemen waren in der okzidentalen und orientalischen Buchmalerei, sowie bei der Kolorierung gezeichneter Landkarten und im gesamten Bereich der manuellen Graphik unentbehrlich. Auch hier wird neben den vielen Farblacken pflanzlicher Herkunft, der Grünspan in all seinen verschiedenen Erscheinungsform und Ausmischungen wegen seines angenehmen Farbtons viel verwendet. Waren es aber in der Tafelmalerei ausschließlich Verfärbungen, die bei seiner Verwendung auftraten, so kommt es in der Buchmalerei und Graphik zusätzlich zur Zerstörung der Bildträger Papier und Pergament.

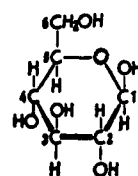
Die Destruktion des Bildträgers verläuft dabei in mehreren Stufen. In der ersten Phase schlägt das Pigment auf der Rückseite des Trägers grün durch, in der Folge werden dann Papier und Pergament zunächst lokal unter dem Farbauftrag intensiv gebräunt. In einer weiteren Stufe verbreitet sich das Phänomen diffus über weite Teile des Blattes und schließlich tritt, wohl durch die nun einsetzende starke Versprödung, Perforation ein. In der Fachliteratur gibt es bezüglich dieser Erscheinung wohl Vermutungen und Theorien, aber keine konkreten Untersuchungsergebnisse. Wehlte²⁶ weist auf die schlechte Verträglichkeit des Grünspans mit anderen Farbmitteln hin, Flieder²⁷ nimmt bei Pergament eine chemische Reaktion zwischen Grünspan und den Faserproteinen an, Kühn²⁸ vermutet, daß Kupferazetat langsam Essigsäure abspaltet und diese die Zerstörung an Papier und Pergament verursacht. Interessant erscheinen auch in diesem Zusammenhang die Beobachtungen der Papierhersteller bezüglich der degradierenden Wirkung gewisser Metallionen auf Papier, die noch zu diskutieren sein wird. In vorliegender Arbeit sollen jedoch nur Zerstörungen an Zellulose, dem Grundstoff des Papiers betrachtet werden, das Pergament bleibt ausgeklammert.

Um den Mechanismus solcher Abbaureaktionen besser verstehen zu können, sollen zuerst die Eigenschaften und der chemische Aufbau der Zellulose besprochen werden.

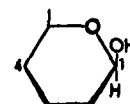
3. EIGENSCHAFTEN DER ZELLULOSE

3.1. Aufbau des Zellulosemoleküls

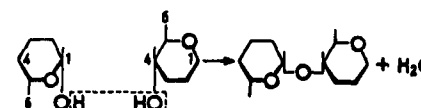
Bis zum Ende des 18. Jh. ist der Faserstoff des Papiers praktisch ausschließlich die Flachsfasern, daneben findet sich gelegentlich der Hanf (alte Seile) als Rohstoff. Beide Fasern sind aus Cellulose aufgebaut. Sie bildet den wesentlichen Teil des Gewebes höherer Pflanzen und gehört chemisch zu den Polysacchariden. Ihre Bruttoformel ist $(C_6H_{10}O_5)_n$, wobei n die Zahl der Bausteine angibt und als Polymerisationsgrad bezeichnet wird. Je nach Herkunft kann er zwischen 800 und 15.000 liegen. Cellulose ist also ein Makromolekül, dessen monomerer Baustein überwiegend die β -D-Glukose ist. (Formelbild 1) oder in abgekürzter Form (Formelbild 2).



Formelbild 1

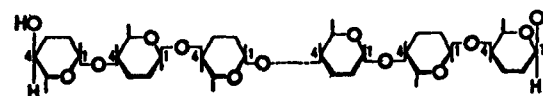


Formelbild 2



Formelbild 3

Die Glukosebausteine vereinigen sich unter Wasseraustritt zu Ketten (Formelbild 3) in denen bis zu 15.000 monomere Einheiten verknüpft sind. Die einzelnen Ringe sind über sogenannte β -glucosidische Bindungen in der 1,4 Stellung verknüpft, wobei die Ringebenen jeweils um 180° gegeneinander verdreht sind. Formelbild 4 zeigt schematisch eine solche Cellulosekette.



Formelbild 4

Diese Ketten können etwa 0,01 mm lang werden, sind aber wegen ihres geringen Durchmesseres von ungefähr 5,1 Å trotzdem im Lichtmikroskop unsichtbar.

Der chemische Aufbau des Zellulosemoleküls ruft starke Nebenvalenzkräfte zwischen den einzelnen Ketten hervor. Sie lagern sich daher in geordneter Weise parallel zueinander, es entstehen kristalline Gebilde. Diese treten dann zu größeren Verbänden zusammen, die als Elementarfibrillen oder Mikrofi-

brillen bezeichnet werden, welche dann in weiterer Folge auf eine noch nicht ganz geklärte Weise die Faser aufbauen.

Röntgenbeugungsuntersuchungen an nativer Cellulose zeigten eine überwiegend kristalline und hochorientierte Struktur. Wären jedoch die Fasern vollständig kristallin gebaut, so würde Cellulose ein spröder, steifer Stoff sein und keine biegsame, elastische Faser. Die Biegsamkeit wird durch ungeordnete, amorphe Bereiche in den Randzonen und Zwischenräumen der Kristallite gewährleistet. Sie sind auch für die Elastizität und Quellbarkeit der Fasern verantwortlich. Diese günstigen Eigenschaften der nativen Faser sind außerdem wesentlich durch den morphologischen Aufbau der pflanzlichen Zellwand bedingt, die eine mehrschichtige Struktur besitzt. Die Innenwand weist parallel zur Zellachse gerichtete Kristallite auf, die einen hochkristallinen Charakter ergeben und für die Zugfestigkeit maßgeblich sind. Quer zur Zellachse verlaufende Fasern sind dann für die Druckfestigkeit verantwortlich. Nach außen hin nimmt dann der Ordnungsgrad ab, es entstehen amorphe Bereiche, die für die Biegsamkeit sorgen. In den Zwischenräumen findet dann beim Holz die Einlagerung von Lignin und Hemicellulosen statt.

3.2. Chemische Reaktionen der Cellulose

Der Angriff von Reagentien erfolgt primär in den amorphen Bereichen der Faser, daher ist für die chemische Reaktionsbereitschaft das Verhältnis von amorph zu kristallin maßgeblich. Erst bei Anwendung aggressiverer Agentien, wie konzentrierte Säuren oder Laugen, werden die festen gegenseitigen Bindungen in den kristallinen Bereichen gelockert.

Betrachtet man das Cellulosemolekül bezüglich seiner Reaktionsmöglichkeiten, so sind einerseits pro Glukosebaustein eine primäre und zwei sekundäre Hydroxylgruppen vorhanden, andererseits bieten die glukosidischen Bindungen zwischen den Bausteinen Angriffsmöglichkeiten, so daß zwei verschiedene Gruppen von Reaktionen in Frage kommen:

- a. die eines mehrwertigen (heterocyclischen) Alkohols
- b. charakteristische Polysaccharidumsetzungen, die zum Kettenabbau und damit zur Degradation der Cellulose führen.

Vielfach treten bei Umsetzungen der Cellulose beide Reaktionsmöglichkeiten gekoppelt auf, trotzdem sollen sie getrennt besprochen werden.

3.2.1. Umsetzungen an den alkoholischen Gruppen der Cellulose

- a. Esterbildung mit Säuren unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser, so z.B. entsteht mit Essigsäure Acetylcellulose.

- b. Ätherbildung, zu der die Umsetzung zu Methylcellulose oder Benzylcellulose zu zählen ist.
- c. Oxidation der primären OH-Gruppen zu Aldehyd-(-CHO) und in der Folge zu Säuregruppen (-COOH).
- d. Bildung von Additionsverbindungen mit Alkalien, Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln.

Spezielles Interesse verdient die letzte Gruppe, da die Wasseraufnahme des Cellulosemoleküls von großer praktischer Bedeutung ist. Bei der großen Zahl der hydrophilen OH-Gruppen müßte eigentlich die Cellulose wasserlöslich sein, jedoch sind die Nebenvalenzkräfte zwischen den Ketten stärker als die Bindungskräfte zu den Wassermolekülen. Das Innere der Kristallite ist daher hydrophob. Nur im amorphen Anteil bleibt ein Teil der OH-Gruppen frei und kann somit Wassermoleküle durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken binden, der kristalline Anteil wird bei Gegenwart von Wasser nicht verändert. Dieses so gebundene Wasser wird als *Konstitutionswasser* bezeichnet. Die aus der Kette herausragenden OH-Gruppen der Kohlehydrate binden das *Sorptionswasser*. In den Hohlräumen zwischen den Cellulosekristalliten wird schließlich das *Kapillarwasser* eingelagert. Selbstverständlich bestehen zwischen diesen Bindungsmechanismen fließende Übergänge. Erhitzt man Cellulose auf 105°C, so wird nach einiger Zeit das gesamte Kapillar- und Sorptionswasser ausgetrieben, aber auch ein Teil des Konstitutionswassers entweicht und damit ändert sich die Struktur der Faser, es tritt eine »Verhornung« ein, d.h. die Wiederquellung der Faser ist verlangsamt. Dies deutet auf eine zunehmende Kristallisation der amorphen Bereiche und damit auf eine Verringerung des sorptionsaktiven Anteils hin. In geringerem Ausmaß kann dies bereits bei milder Trocknung eintreten. Bei Verwendung anderer polarer Lösungsmittel zeigen sich ähnliche Erscheinungen. So werden z.B. Alkohol und Azeton nach ihrer Einwirkung nur sehr langsam wieder abgegeben. Diese Erscheinung wird als Lösungsmittelinklusion bezeichnet²⁹. Bei der Durchführung und Auswertung von Offenalterungstesten an Papieren sollten diese Erscheinungen berücksichtigt werden.

3.2.2. Charakteristische Polysaccharidumsetzungen der Cellulose

3.2.2.1. Die Hydrolysereaktion im sauren Medium

Bei Säureeinwirkung auf Cellulose ist die Konzentration und die Einwirkungsdauer von ausschlaggebender Bedeutung für die entstehenden Endprodukte. Bei kurzer Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure erfolgt eine schlagartige Quellung der Faser, die auch die kristallinen Bereiche erfaßt, dann tritt eine rasche Veresterung der primären Hy-

Erscheinungen und Probleme des Kupferfrasses in der Buchmalerei

droxylgruppen ein. Bei längerer Einwirkung kommt es schließlich zum Kettenabbau, dessen letzte Stufe die Glukose ist.

Schwache Säuren wirken hingegen langsam und unregelmäßig abbauend auf die Cellulose ein unter Sprengung der glukosidischen Bindung. Maßgeblich ist die Größe des kristallinen Anteils im Ausgangsmaterial, da auch hier der Angriff an den amorphen Teilen der Faser einsetzt. Daher sind bei längerer Einwirkungsdauer ungeschädigte (kristalline) Partien neben stark geschädigten vorhanden. Solche durch Säurehydrolyse erhaltenen Produkte werden auch als Hydrocellulosen bezeichnet. Sie wirken häufig reduzierend, da bei der Reaktion auch Aldehydgruppen entstehen. Reaktionen mit reduzierbaren Pigmenten, wie bestimmten Farblacken und damit verbundene Farbtonänderungen sind durchaus möglich.

Auch die schlechte Beständigkeit säurehaltiger Papiere ist daher durchaus verständlich.

3.2.2.2. Hydrolysereaktionen im alkalischen Medium

In wässrigen alkalischen Lösungen, wie z.B. Natronlauge, erfolgt der Angriff ebenfalls zuerst an den amorphen Faserbezirken. Dabei tritt zuerst eine Salzbildung ein. Bei längerer Einwirkung werden dann die kristallinen Bereiche aufgesprengt und schließlich zerstört. Als besonders wirksam erweist sich 12-22 %ige Natronlauge. Die dabei auftretenden Reaktionsfolgen sind außerordentlich komplex und noch keineswegs vollständig aufgeklärt, obwohl sie bei der sogenannten Mercerisierung der Baumwolle eine technisch sehr wichtige Rolle spielen. Sicherlich wird hier durch den teilweisen Abbau der Kristallite der amorphe Faserbezirk vergrößert, was bei richtiger Reaktionsführung Zugfestigkeit, Glanz und Färbbarkeit der Faser verbessert.

3.2.2.3. Oxydationsreaktionen der Cellulose

Oxydationsreaktionen verlaufen durch den besonderen Aufbau der Cellulose heterogen und setzen gleichfalls am amorphen Teil an. Die meisten Oxidationsmittel wirken, wie bereits erwähnt, auf die primären Hydroxylgruppen ein. Je nach Konzentration, Einwirkungsdauer und Temperatur kommt dann ein Kettenabbau durch Sprengung der glukosidischen Bindung hinzu. Die Zahl der möglichen Reaktionsprodukte ist sehr groß.

Überaus interessant ist die Beobachtung, daß Metallionen in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit eine Degradation der Cellulose katalytisch beschleunigen können³⁰⁻³³. Besonders die Übergangsmetalle wie Co, Cu, Fe, Zn u.a. erweisen sich als sehr wirksam. Sie werden wahrscheinlich durch Che-



Abb. 1: Kostümbuch Blatt 31.

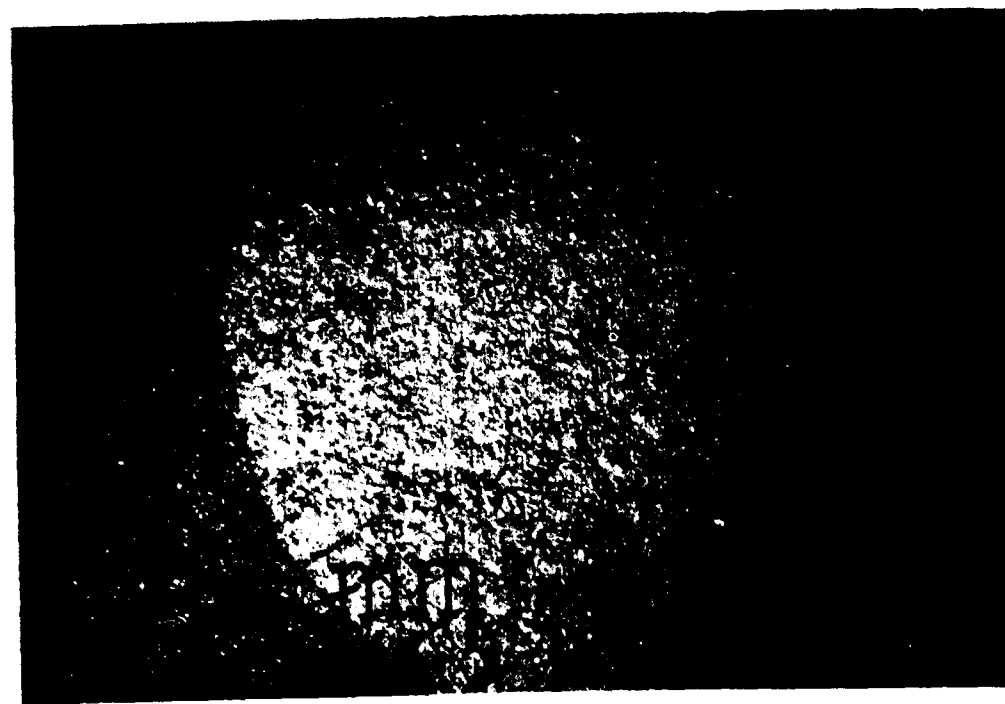


Abb. 2: Ausschnitt aus Blatt 31, grüner Polster im Thronsessel.

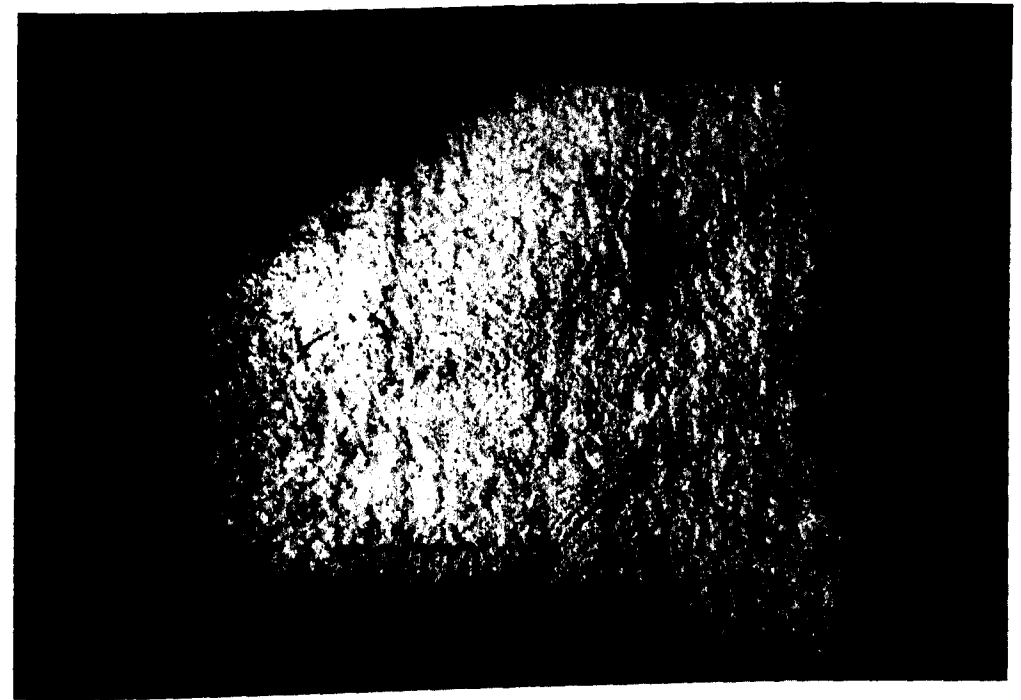
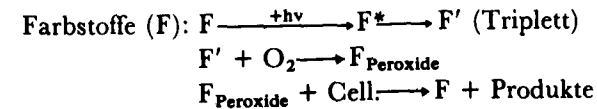
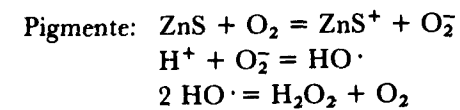


Abb. 3: Ausschnitt aus Blatt 31, Rückseite von Abb. 2.



Abb. 4: Lasereinschuß.

latbindung an der Faser festgehalten. Über die tatsächlichen Reaktionsmechanismen sind bisher nur Vermutungen angestellt worden. So untersuchte Eger-ton die Wirkung einiger in der Papierindustrie häufig verwendeter Pigmente, wie Titandioxid, Zinksulfid und Zinkoxid auf Cellulosefasern und stellte an Luft und in Gegenwart von Feuchtigkeit Abbaureaktionen fest. Zinksulfid bewirkte sogar in trockener Luft Degradation der Cellulose. Auch organische Farbstoffe vermögen bei Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff solche Reaktionsfolgen zu katalysieren. Der Autor³⁰ schlägt folgende Reaktionsmechanismen vor:



In beiden Fällen wird somit die Entstehung von starken Oxydationsmitteln postuliert, die in der Cellulose ein ideales Substrat finden. Ähnliche Reaktionsfolgen sind auch bei den anderen Metallionen zu erwarten.

Auch wenn der Mechanismus dieser katalytischen Degradation der Cellulose infolge seiner Kompliziertheit noch ungeklärt ist, können folgende Feststellungen getroffen werden:

Übergangsmetalle haben auch in geringen Konzentrationen eine deutliche Wirkung beim Abbau der Cellulose. Im Hinblick auf die vorliegende Arbeit ist die Wirkung des Kupferions besonders interessant. Sie wurde in der Literatur schon mehrfach behandelt^{31,32}. Es scheint, daß bei Anwesenheit von geringen Mengen Alkalien die Wirkung des Kupfers außerordentlich verstärkt wird. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß Kupfer besonders in der Form des Azetats von der Cellulose aus wässrigen Lösungen sorbiert wird. So wurde festgestellt, daß aus einer Kupferazetatlösung etwa die doppelte Menge Kupferionen gegenüber einer Kupfersulfatlösung aufgenommen wurde³⁴. Die Aufnahmebereitschaft der Cellulose ist außerdem von der Zahl der Carboxylgruppen, die durch die Oxydation der primären OH-Gruppen in der Cellulose entstehen, abhängig.

Sicherlich sind die destruktiven Eigenschaften der Kupferpigmente auf Papier nicht nur auf derartige Mechanismen zurückzuführen, zumal es ja auch kupferhaltige Pigmente gibt, die Papier nicht oder nur in geringem Ausmaß schädigen, wobei allerdings das Löslichkeitsprodukt eine wichtige Rolle spielen

könnte. Aber auch andere Pigmente, ja sogar organische Farblacke zeigen ähnliche Wirkung.

Interessant erscheint auch die Beobachtung, daß Magnesiumionen die katalytische Wirkung von Übergangsmetallen beim oxidativen Abbau der Cellulose inhibieren³⁵. Die Wirkungsweise ist allerdings zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch unklar. Von einigen Autoren wird die Meinung vertreten, daß Magnesium Peroxidionen komplex bindet, andere glauben, daß die katalytisch wirkenden Metalle durch Magnesiumverbindungen inaktiviert werden. Schließlich wurde auch die Adsorption dieser Metallionen an entstehendes Magnesiumhydroxid in Erwägung gezogen³⁶.

4. UNTERSUCHUNGEN AN EINEM KOSTÜMBUCH DER RENAISSANCE

Anlaß, sich mit den destruktiven Wirkungen von Kupferpigmenten auf Papier chemisch auseinanderzusetzen, bot die Restaurierung eines Bandes der Kostümkunde der Renaissance aus der Theatersammlung der Österreichischen Nationalbibliothek mit dem Titel:

Bruyn, Abraham de: Imperii ac sacerdotii ornatus

Diversarum item gentium peculiaris vestitus.

Adiunxit commentarios Caesarum, Pontificum ac Sacerdotum

Hadrianus Damman, Coloniae 1578 (mit handcolorierten Stichen)

ÖNB, Theatersammlung 622.191-C Rara.

Bestimmte Teile der handkolorierten Partien wiesen bereits schwere Schäden auf. Interessant ist, daß bei diesem Objekt verschiedene Stadien der Destruktion gleichzeitig vorhanden sind und somit der Schadensverlauf gut beobachtet werden kann. Visuell ließen sich bereits sechs verschiedene Grünpigmente unterscheiden, deren destruktive Wirkung auf den Papierträger höchst unterschiedlich war, ja in manchen Fällen schien der grüne Farbauftrag sogar eine von der Rückseite beobachtbare Schutzwirkung auf das Papier auszuüben, da der Papierfilz an diesen Stellen heller als die übrige Umgebung erschien (Abb. 1–3).

Da dieses Objekt nach Angabe der Nationalbibliothek nie einer konservatorischen Behandlung unterzogen worden ist – nur die durchgebrochenen Teile sind hinterklebt – bot es sich für eine eingehende Untersuchung des Phänomens des »Kupferfraßes« an. Folgende Vorgangsweise erschien geeignet:

1. Eine vollständige photographische Dokumentation aller Blätter (Vorder- und Rückseiten), verbunden mit einer optischen Differenzierung der Grünpartien unter Einbeziehung des Schadensausmaßes.

2. Der nächste Schritt beinhaltet die chemische bzw. strukturelle Identifizierung der verwendeten Grünpigmente und eine allfällige präparative Darstellung derselben (nach historischen Rezepten).
3. So weit möglich, soll dann eine Analyse der Bindemittel erfolgen.
4. Aus diesen Ergebnissen kann dann eine Zuordnung der Malfarben zu den Schadenstypen vorgenommen werden.
5. Die Schädigungen an den Papierfasern werden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht und eine Systematik der Schädigungen erstellt.
6. Durch Einwirkung einer wässrigen Aufschlämmung von den verwendeten Pigmenten auf einen Papierfaserbrei unter wechselnden Versuchsbedingungen soll eine Simulierung der Faserschäden erreicht werden. Die Fasern werden dann im Rasterelektronenmikroskop untersucht.
7. Eine Beurteilung der Wirksamkeit restauratorischer Maßnahmen wird den Abschluß der Arbeit bilden.

Bisher wurden Punkt 1, 2 und 5 des Arbeitsprogrammes in Angriff genommen. Über die bisher vorliegenden Ergebnisse wird im Folgenden berichtet.

5. EXPERIMENTELLES

Um die Palette sämtlicher Grünpigmente im Kostümbuch chemisch zu erfassen, wurden nach der gründlichen photographischen Dokumentation der einzelnen Blätter – das Buch war bereits zwecks Restaurierung zerlegt worden – zwei Wege der Probeentnahme eingeschlagen. Einerseits wurden nach genauer mikroskopischer Untersuchung an geschädigten und ungeschädigten Stellen sehr kleine Proben entnommen. Von den Entnahmestellen wurden Makroaufnahmen gefertigt. Dazu diente das Wild Photomakroskop M 400. Die Pigmentteilchen konnten nach Trennung vom Papierfilz mittels Laseremissionsspektroskopie, Röntgendiffraktometrie und im Rasterelektronenmikroskop zum Teil auch unter Heranziehung der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse untersucht werden. Andererseits wurden gesamte Blätter unter das Lasermikroskop gebracht und an geeignet erscheinenden Stellen durch einen Laserschuß, wie im Folgenden beschrieben wird, eine Emissionsaufnahme gemacht. Auch unbemalte Stellen des Papierträgers wurden mit denselben Methoden zu Vergleichszwecken analysiert.

Tabelle 2: Zusammenstellung der Ergebnisse der Laseremissionsspektroskopie

No.	Pg.	Farbe der Probe	Schädigungsgrad	Hauptmenge	Nebennmenge	>Spuren	Spuren
2	87	Papierstandard	0	Ca, Si	Al, Fe	Cu, Mg	Pb, Ni
1	87	dunkelgrün	stark, Ausbrüche	Ca, Si	Al, Fe, Cu	Ti, Mg	Co, Ag, Pb, As, Zn
3	87	dunkelblau	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al	Ni, Fe, Ti	Ni, Ag, Pb, Ti
4	87	dunkelgrün	stark, Ausbrüche	Ca, Si, Cu	Al	Mg, Fe	Zn, Co
5	31	hellgrün ablasiert	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al	Ti, Fe, Pb, Ni	Co, Pb
6	31	hellgrün	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al, Zn	Ti, Fe, Ni	Ti, Ag, Ni
7	31	grün	Papierverbräunung ²	Ca, Si, Cu	Mg, Al	Fe, Pb	Sn, Ni, Ti
8	59	hellgrün	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al	Fe, Pb	Ni, Ti
9	59	rot	Papierverbräunung ³	Ca, Si	Al	Mg, Fe, Cu	Fe, Pb, Ab, Sn
10	59	dunkelgrün	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al, Zn	Ni	Pb, Zn, Ag, Ni
11	59	dunkelgrün	stark, Ausbrüche	Ca, Si, Cu	Mg, Al	Ti, Fe	Ni, Sn, Zn, Ti
12	59	gelbgrün ablasiert	Papierverbräunung ⁴	Ca, Si, Cu	Mg, Al	Pb, Fe	Ti, Sn, Ag
13	59	grün	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al, Zn	Pb, Fe, Ni	Ti, Sn, Ag
14	59	grün	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al, Zn	Fe, Pb, Ni	Ti, Sn, Ag
16	31	blaugrün	0	Ca, Si, Cu, Mg	Al, Fe	Ni, Co	Ag, As, Pb, Zn, Ti
17	31	grau Braun	Papierverbräunung ²	Ca, Si	Cu, Al, Fe	Mg	Pb, Zn
18	31	grün ablasiert	0	Ca	Mg, Fe, Cu, Si	Al	Pb, Ni, Zn, Ti
19	31	dunkelgrün	Papierverbräunung ²	Ca, Si, Cu	Al, Zn, Ni	Mg, Fe	Pb, Ti
20	77	hellgrün	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al	Ni, Fe, Ti	Sn, Pb, Zn
22	77	grasgrün	0	Ca, Si, Cu	Mg, Al	Pb, Fe	Ti, Ag, Sn, Ni
24	77	hellgrün	Papierverbräunung ³	Ca, Si, Cu	Al, Zn	Mg, Ti, Ni	Pb, Fe, Sn
25	77	hellgrün	Papierverbräunung ²	Ca, Si, Cu	Al, Zn	Mg, Ti, Ni	Pb, Fe, Sn

1 schwach

2 mittel

3 stark

4 nur unter der Lasur verbräunt

5.1. Laseremissionsspektroskopie

Die Untersuchungen wurden mit dem Laser- Mikrospektralanalysator LMA 10 und dem nachgeschalteten 2 m-Plangitterspektrographen (beide: Fa. Jenoptik, Jena, DDR) durchgeführt. Herrn Dr. P. Dolezel darf an dieser Stelle für diese Untersuchungen gedankt werden. Die zu untersuchenden Blätter im Format 35×27 cm wurden auf den Objektisch gelegt und an den vorher festgelegten Punkten durch einen Laserimpuls das Probematerial verdampft, das entstehende Plasma durch eine getriggerte Funkenentladung angeregt und im Gitterspektrographen auf der Kodak-Spektralplatte 103-0 registriert. Die Auswertung der Platten erfolgte wie üblich mittels Spektrenprojektor. Die Laserenergie wurde so gewählt, daß der Durchmesser der Einschüsse immer unter 20 µm lag. Sie sind somit mit freiem Auge kaum erkennbar, so daß die Methode als praktisch zerstörungsfrei gelten kann (Abb.4).

Auch vom unbemalten Papierfilz wurden jeweils Vergleichsaufnahmen hergestellt. Die Analysenresultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Da die Ergebnisse Durchschnittsanalysen entsprechen, es können ja ausgemischte Malfarben vorliegen, kann eine Identifizierung der Pigmente erst nach Vorliegen der anderen Untersuchungsergebnisse und nach mikroskopischen Beobachtungen vorgenommen werden.

5.2. Röntgendiffraktometrie

Die röntgenographischen Untersuchungen werden zur Ermittlung der Struktur der Pigmente herangezogen. Besonders wichtig sind diese Methoden bei der genaueren Identifizierung der basischen Kupfersalze, die auch im Kostümbuch Verwendung fanden. Allerdings gestaltet sich die Durchführung sehr schwierig, da die untersuchten Proben röntgenamorph sind oder z.T. sehr schlecht streuen und überdies häufig Gemische mehrerer verschiedener Pigmente vorliegen.

Ein Tempern der Proben bei 110°C erbrachte wesentliche Verbesserungen da dabei eine Rekristallisation der Pigmentteilchen erfolgt. Allerdings sind bei dieser Vorgangsweise, speziell bei basischen Salzen, chemische Veränderungen nicht auszuschließen.

Die Aufnahmen wurden, im Hinblick auf die geringen Probemengen und die vorhandenen apparativen Möglichkeiten, nach dem Debye-Scherrer-Verfahren hergestellt.

5.3. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Die Untersuchungen erfolgten mittels eines Transmissions-Rasterelektronenmikroskops JEM 100C/ASID-4D (Jeol, Tokyo, Japan). mit angeschlossenem

energiedispersivem Röntgenmikroanalysesystem EDX-290 (Link Systems Ltd., England). Als Beschleunigungsspannung wurde für alle Proben 40 kV verwendet. Der Kippwinkel betrug einheitlich 35°.

Diese Analysenmethode war besonders für Elemente, die durch die Laseremissionsspektroskopie nicht erfassbar sind, wie z.B. Schwefel oder Chlor, äußerst wertvoll. Sie gestatten eine qualitative und nach Messungen an Standards, auch eine quantitative Analyse der kompliziert zusammengesetzten basischen Kupfersalze. Bei der Probennahme für diese Methode mußte in Hinblick auf Wert und Empfindlichkeit des Objekts äußerst vorsichtig vorgegangen werden. Nur bei den sehr stark geschädigten Blättern konnten an den bereits perforierten Stellen kleine Papierstücke entnommen werden. An den weniger geschädigten Partien wurde versucht, durch Strappieren mittels eines durchsichtigen Klebebandes sowohl einige Fasern des Vlieses als auch einzelne Pigmentpartikel zu gewinnen, wobei immer darauf geachtet wurde, keine sichtbaren Beschädigungen zu verursachen.

Für die Rasterelektronenmikroskopie ohne Röntgenanalyse wurden die Proben mit Klebestift auf Messingobjektträgern aufgeklebt und durch Kathodenzerstäubung mit einer 120 Å dicken Schicht aus Au-Pd (40/60) belegt. Für die Röntgenanalyse wurden die Proben auf graphitbeschichteten Objektträgern aufgeklebt und thermisch mit einer 300 Å dicken Kohleschicht bedampft. Mit den Rückseiten der Blätter, die auch Ausblühungen zeigten, wurde ebenso verfahren.

Einige Ergebnisse der Röntgenmikroanalyse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie schon erwähnt, stellen die mit der Laseremissionsspektroskopie erzielten Ergebnisse Durchschnittsanalysen dar, da die Methode keine genauen Aufschlüsse über die einzelnen Pigmentkörner zuläßt, mikroskopische Untersuchungen zeigten, daß in vielen Fällen Farbmischungen vorliegen. Trotzdem scheint an den Ergebnissen interessant zu sein, daß sich ein Zusammenhang zwischen Schadensausmaß und dem Magnesiumgehalt der Proben feststellen läßt. Es ist jedenfalls auffällig, daß bei ungeschädigten Proben der Magnesiumgehalt höher ist als bei geschädigten Proben. Dies erscheint insofern interessant, als ja bereits angeführt wurde, daß die Anwesenheit von Magnesium den katalytischen Einfluß von Schwermetallverbindungen bei der Degradation der Cellulose inhibiert. Auf Grund der noch zu geringen Anzahl der untersuchten Proben können allerdings noch keine endgültigen Schlüsse gezogen werden.

Tabelle 3: Zusammenstellung der Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse

Probe No	Probenbeschreibung	Präparation	Summe der Impulse gemessen über eine Zeit von 100 Sekunden									
			Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu		
1. Pg.87	grün, stark geschädigt	1	76	103	2609	563	473		279	16769		
2. Pg.87	grün, stark geschädigt	1	154	114	3456	564	729	809	114	16096		
3. Pg.87	grün, stark geschädigt	1	65	132	6272	256	321	9796	206	5587		
4. Pg.87	grün, stark geschädigt	1	26	0	1142	1992	303	398	382	44120		
5. Pg.87	grün, stark geschädigt	1	12	74	1413	397	175	183	139	21498		
6. Pg.87	Fasern unter Farbschicht	1	996	7863	1181	0	409	338	220	2627		
6. Pg.87	wie oben, neuer Messpunkt	1	85	182	494	145	702	960	333	2441		
7. Pg.87	Papier, unbemalt	1	308	228	695	199	487	628	62	488		
11/1. Pg.31	grün, gute Erhaltung, transparenter Kristall	2	0	406	492	148	0	51851	2010	4809		
11/2. Pg.31	wie 11/1 grüner Kristall	2	0	0	251	83	0	1845	937	70768		
11/2. Pg.31	wie 11/2 neuer Messpunkt	2	0	15	419	171	0	1347	854	76089		
11/3. Pg.31	wie 11/1 brauner Kristall	2	3969	8211	609	0	9910	3063	3084	6481		
11. Pg.31	Rückseite von 11/1, Fasern	2	136	258	94	0	40	0	296	420		
11. Pg.31	wie oben neuer Messpunkt	2	161	218	430	0	13	427	271	606		

Probenpräparation: 1 komplette Probenstücke auf Objektträger montiert;
2 Klebeband mit daran haftenden Objektteilen am Objektträger montiert.



Abb. 7: Rissbildung in der Faser durch Elektronenbeschuß (Vergrößerung 1800 x).



Abb. 8: Ungeschädigte Papierfasern (Vergr. 480 x).



Abb. 9: Ungeschädigte Papierfasern (Vergr. 1800 x).



Abb. 10: Stark geschädigte Papierfaser (Vergr. 1200 x).

Auch die röntgenographischen Untersuchungen erbrachten bereits wertvolle Aufschlüsse. Die Temperaturbehandlung einer amorphen Probe führte zu einer Rekristallisation des Materials und damit zu interpretierbaren Beugungsdiagrammen. In diesem Fall handelte es sich um ein Gemisch von mindestens drei Komponenten. Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse war es möglich, Kupfer und Schwefel als Hauptbestandteile zu ermitteln. Zwei der Komponenten konnten dann als neutraler Grünspan $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Langit $\text{Cu}_4[\text{SO}_4(\text{OH})_6]\text{H}_2\text{O}^{38}$ identifiziert werden, über weitere Bestandteile herrscht noch keine Klarheit.

Es ist selbstverständlich, daß eine Temperaturbehandlung bei 110°C bei den



Abb. 11: Kristalline Ablagerungen auf der Rückseite der Papierproben (Vergr. 1800 x).



Abb. 12: Kristalline Ablagerungen auf der Rückseite der Papierproben (Vergr. 1800 x).

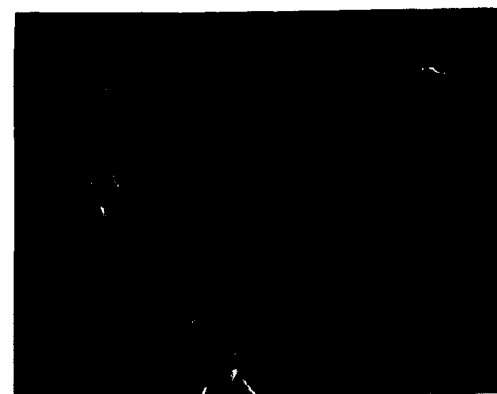


Abb. 13: Kristalline Ablagerungen auf der Rückseite der Papierproben (Vergr. 9000 x).



Abb. 14: Röntgenmikroanalyse, Ca-Verteilung, Kristalle wie in Abb. 6, 7.

vorliegenden, häufig Kristallwasser enthaltenden Kupferverbindungen zu einschneidenden Veränderungen führen kann. Es ist daher notwendig, durch eine thermoanalytische Untersuchung den Einfluß der Temperaturbehandlung zu klären, um daraufhin gegebenenfalls auf die ursprüngliche Verbindung zurückzuschließen zu können. Die Resultate müssen daher mit Vorsicht behandelt werden, es herrscht aber kein Zweifel, daß Grünspan und ein basisches Kupfersulfat in dieser Probe enthalten sind, wenn auch mit einer anderen Zusammensetzung.

In anderen Fällen weisen die bisher durchgeführten Untersuchungen auf das Vorliegen basischer Kupferchloride hin, die allerdings bisher noch nicht auf Grund der Röntgendiagramme eindeutig identifiziert werden konnten.

Bei den REM-Untersuchungen lassen die Ergebnisse (Tab. 3), obwohl aufgrund der Inhomogenität selbst sehr kleiner Pigmentteilchen eine Angabe von Mengenverhältnissen stark erschwert wird, folgende Feststellungen zu: Die Pigmente in den stark geschädigten Proben besitzen einen deutlichen Anteil an Chlor und Schwefel, was zur Vermutung Anlaß gibt, daß es sich dabei um basische Chloride bzw. Sulfate handeln könnte. In Probe 3 war außerdem auch Gips nachweisbar, wie sich aus dem Vergleich der Impulszahlverhältnisse mit einem Gipsstandard ergeben hat.

Erwähnenswert scheint auch, daß die Papierfasern auf der Rückseite stark geschädigter Partien einen wesentlich höheren Kupfergehalt aufweisen als Vergleichsproben aus ungeschädigten bzw. wenig geschädigten Partien. Es ist jedoch auch an unbemalten Stellen ein geringer Kupfergehalt nachweisbar. Größenordnungsmäßig ist dieser Kupfergehalt identisch mit jenem der ungeschädigten Partien. Die Untersuchung der Pigmentkörner von Probe 11, welche von einer augenscheinlich ungeschädigten Position entnommen worden war, hat die gleichzeitige Anwesenheit von Kupferkarbonat, Calciumkarbonat und Ocker wahrscheinlich gemacht (Malachit, Calzit) (Abb 5, 6).

Interessante Ergebnisse zeigte auch die Untersuchung von Papierfasern. Der Schädigungsgrad der Fasern dokumentiert sich im Rasterelektronenmikroskop in erster Linie durch eine recht starke Empfindlichkeit gegenüber dem Elektronenbeschuß. Derartige Fasern neigen bei sonst ungeschädigtem Aussehen zur Bildung zahlreicher Querrisse (Abb. 7). Ungeschädigte Fasern sind im Gegensatz dazu auch über längere Beobachtungszeiten gegenüber dem Elektronenstrahl stabil (Abb. 8, 9). Nur in sehr wenigen Fällen läßt sich eine wie in Abb. 10 gezeigte starke Schädigung von Fasern in Form einer zerklüfteten Oberfläche feststellen. Sehr charakteristisch für die geschädigten Partien dürfte das Auftreten kristalliner Ablagerungen sein, welche vorwiegend an der Rückseite der Papierproben gefunden werden können (Abb. 11, 12, 13). Bei diesen Ausscheidungen dürften es sich zum Teil um Calciumsulfat handeln, wie aus

der Kristallform und den Ergebnissen der Röntgenmikroanalyse geschlossen werden kann (Abb. 14).

7. ZUSAMMENFASSUNG

Beim derzeitigen Stand der Untersuchungen wäre es verfrüht, viele Erkenntnisse über die vielfältigen Ursachen des Kupferfraßes oder gar eine Lösung des Problems zu erwarten. Ein Studium der alten Farbrezepte und Malanweisungen kann die außerordentliche Komplexität der Problemstellung bereits aufzeigen. Die Rezepturen lassen zahlreiche, zum Teil komplizierte und instabile Kupferverbindungen erwarten. Das Verhalten dieser Pigmente gegenüber den beteiligten Komponenten – wie Bindemittel und Bildträger (Cellulose) ist bisher nicht untersucht und auch schwer abzuschätzen. Dies um so mehr, da doch die Einwirkungszeit von etwa 400 Jahren weit über den üblicherweise vom Chemiker betrachteten Zeiträumen für chemische Reaktionen liegt.

In der vorliegenden Arbeit wurde einführend versucht, die Problematik darzustellen sowie Vorschläge zur Erarbeitung der zur Problemlösung notwendigen naturwissenschaftlichen Erkenntnisse angeführt.

Bei den bisherigen chemischen Untersuchungen gelang die Identifizierung von zwei Pigmenten als Grünspan und basisches Kupfersulfat, allerdings erst nachdem das Probematerial durch eine Temperaturbehandlung rekristallisiert worden war. Die Temperaturbehandlung der Proben wirft allerdings weitere noch ungelöste Interpretationsprobleme auf. Die REM-Untersuchungen zeigten bei stark geschädigten Proben hohe Anteile von Chlor und Schwefel, was auf die Existenz basischer Kupferchloride bzw. Sulfate schließen läßt. Weiters scheint ein Einfluß von begleitenden Spurenelementen wie Magnesium auf die Degradation des Bildträgers zu bestehen.

Die Aufklärung der Ursachen des Kupferfraßes in der Buchmalerei wird noch zahlreiche Überlegungen sowie intensive und langwierige Forschungsarbeiten erfordern. Von besonderem Interesse wird dabei – wie schon angedeutet – die Reaktionsbereitschaft der Cellulose, also des Bildträgers, mit den als Malmitteln verwendeten Verbindungen sein.

DANKSAGUNG

Das Forschungsvorhaben: »Untersuchungen der destruktiven Wirkungen von grünen Kupferpigmenten auf Papier und Pergament, sowie Entwicklung geeigneter konservatorischer Maßnahmen« wird durch eine Subvention der Stiftung Volkswagenwerk

gefördert. Als Partnerinstitute fungieren die Österreichische Nationalbibliothek, Wien, und die Staatsbibliothek »Preußischer Kulturbesitz«, Berlin. Die Autoren danken der Stiftung Volkswagenwerk für die großzügige Unterstützung, durch die die vorliegende Arbeit ermöglicht wurde.

8. Literatur

1. Gentle, J. G.: *Lehrbuch der Farbenfabrikation*. Braunschweig 1906.
2. Plessow, G.: *Die Anstrichstoffe*. Berlin 1928.
3. Plinius: *Naturgeschichte*, übers. von J. D. Denso, Rostock 1764.
4. Augusti, S.: *I Colori Pompejani*, Pg. 101, Roma 1967.
5. Kerber, G., Koller, M., Mairinger, F.: *Studies of blue-green alteration in Austrian medieval wallpainting*. ICOM-Committee for Conservation 3rd Meeting, Madrid 1972.
6. Van't Hul-Ehrnreich, E. H., Hallebeek, P. B.: *A new kind of old green copper pigments found*. ICOM-Committee for Conservation 3rd Meeting, Madrid 1972.
7. Kühn, H.: *Farbe, Farbmittel, Pigmente und Bindemittel in der Malerei*. Reallexikon zur deutschen Kunstgeschichte, Vol. 7, (73. Lieferung) (1973): Pg 1-54.
8. Heraclius: *De coloribus et artibus Romanorum*, übers. von A. Ilg, Wien 1873.
9. Theophilus Presbyter: *Schedula Diversarium Artium*, übers. von A. Ilg, Wien 1873.
10. Pierre de St. Audemar, in: *Original Treatises on the Arts of Painting*, ed. M. P. Murrill, Vol 1, New York 1967, Pg. 116.
11. De Mayerne Manuskript, in E. Berger, *Quellen zur Maltechnik*, München 1901.
12. Schmidt, C. H.: *Vollständiges Farbenlaboratorium*, Weimar 1857.
13. Mierzinski, S.: *Handbuch der Farbenfabrikation*. Wien 1898.
14. Meder, J.: *Rezepte zur Papierkonservierung*, in Dipl. Arbeit, P. Helm. Akademie d. Bild. Künste, Wien 1979.
15. Walter-Lévi, L. et al., C. R. Acad. Sci., Paris, Séries C (1965): 6602.
16. Walter-Lévi, L. et al., *ibid* (1967): 1314.
17. Walter-Lévi, L. et al., *ibid* (1970): 740.
18. Walter-Lévi, L. et al., Bull. Soc. Chim. Franc. (1970): 2789.
19. Walter-Lévi, L. et al., *ibid* (1969): 2632.
20. Kühn, H., *Farbe und Lack* 70 (1964): 703.
21. Koplewicz, A., M. S. Thesis, New York University 1970.
22. Boltz v. Ruffach: *Illuminierbuch*, 1549, Herausg. C. I. Benzinger in: E. Berger Sammlung maltechnischer Schriften, Bd. 4, München 1913.
23. Groen, C. M.: *Towards identification of brown discolouration on green paint*. ICOM Committee for Conservation 4th Meeting, Venedig (1975).
24. Cennini: *Il libro dell'arte*, in: Thompson: *The Craftman's Handbook*. New York 1933.
25. Kockaert, L.: *Studies in Conservation*, 24 (1979): 69.
26. Wehlte, K.: *Werkstoffe und Techniken in der Malerei*. Ravensburg 1967.
27. Flieder, F.: *La conservation des documents graphiques*. Paris 1969.
28. Kühn, H.: *Die Erhaltung und Pflege von Kunstwerken*. München 1974.
29. Fuchs, O.: Z. f. Elektrochem., 60 (1956): 234.
30. Egerton, G. S.: Am. Dyestuff. Repr., 38 (1949): 608.
31. Michie, R. I. C. et al.: J. Textile Inst. Trans., 55 (1964): 129.
32. Bell, W. A.: Nature, 186, (1960): 963.

33. Bell, W. A.: *ibid*, 180, (1957): 1065.
34. Preston, R. D.: Nature, 190, (1961): 803
35. Wilson, W. K. et al.: *Report, National Archives and Records Service*. Washington 1978.
36. Gilbert, A. F., Pavlovova, E., Rapson, W. H.: Tappi, 56, (1973): 95.
37. Gautier, J.: C. R. Acad.Sci. Paris, Séries C, (1959): 3170.
38. Pierrot and Sainfield: Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 81, (1958): 257. Ref.: ASTM-Röntgenkartei No. 12-783.
39. Sharkey, J. B., Lewin, S. Z.: Am. Min. 56, (1971): 179.

Gerhard Banik
 Franz Mairinger
 Herbert Stachelberger
 Institut für Farbenlehre und Farbenchemie der Akademie der Bildende Künste
 Schillerplatz 3
 A-1010 Wien
 Österreich

Zur Entstehung und Entwicklung von Farbschäden am Beispiel des Evangelistars Heinrichs III., Ms.b 21 der Bremer Universitätsbibliothek

von HEINZ ROOSEN-RUNGE

Schäden, die sich an der malerischen Ausstattung mittelalterlicher illuminierter Handschriften beobachten lassen, können sehr verschiedene Ursachen haben. Sie können aus Eigentümlichkeiten der Werkstatt, aus der sie hervorgegangen sind oder aus solchen des Buchmalers herrühren und vielleicht schon sehr frühen Ursprungs und mit der Handschrift alt geworden sein. Sie können aber auch erst später unter besonderen Umständen eingetreten sein oder sich verstärkt haben, wenn Umweltbedingungen eine Aktivierung solcher alter, oftmals konstitutionell angelegter Gefährdungen bewirkten. Die letzteren haben sich zuweilen auch erst eingestellt, seit diese Werke mittelalterlicher Malerei Gegenstand weit verbreiteten Interesses geworden sind und sich ihre Benutzung in den Bibliotheken erheblich gegenüber der in älteren Zeiten steigerte. Aber auch das moderne Ausstellungswesen und manche Gewohnheiten der Reproduktionstechnik unserer jüngsten Vergangenheit haben hier mannigfache Gefährdungen gebracht.

Dass mittelalterliche Buchmalerei besonders empfindlich ist, liegt schon in der Tatsache begründet, dass der Bildträger Pergament viel biegsamer ist und sich stärker zusammenziehen oder ausdehnen kann als die Malschichten mit ihren Pigmenten und Bindemitteln. Dadurch kann sich durch Bewegen der Blätter beim Benutzen die ursprüngliche Verbindung der Malschichten mit dem Pergament verändern. Aber auch Bedingungen der Bindung können für die Erhaltung der Malschichten Bedeutung haben. Zu enge Bindung oder nicht genaues Wiedereineinanderfügen von Blättern bei Neubindung kann Gefährdungen mit sich bringen. Auch textile Einlagen können Gefahren bedeuten, wenn Farbpartikel an ihnen hängen bleiben. Auch kann natürliches und künstliches Licht für manche Farben schädigend sein, wie schliesslich auch die klimatischen Bedingungen, unter denen die Handschriften aufbewahrt werden, in diesem Zusammenhang ihre Bedeutung haben können.

Angesichts alles dessen ist in neuerer Zeit das Bewusstsein immer stärker geworden, solchen Gefährdungen entgegen zu wirken. Wenn auch Faksimile-

drucke ermöglichen, die Benutzungshäufigkeit der Originale herabzusetzen und dadurch eine Schonung zu erreichen, so kann doch andererseits der einseitige Druck des Faksimile die Anschauung des einmaligen Kunstwerks nicht ersetzen, die vollends für den Forscher immer unentbehrlich sein wird. Wenn es also darauf ankommt, den Bestand dieser Werke für Gegenwart und fernere Zukunft zu erhalten, so wird dafür naturwissenschaftliche Grundlagenforschung über Materialien dieser Malerei, die schon seit längerer Zeit betrieben wird, mit der Kenntnis der mittelalterlichen Malverfahren zu verbinden sein, die aus Untersuchungen der Texte mittelalterlicher Werkstattvorschriften und der dort beschriebenen Farbherstellungs- und Malverfahren gewonnen wurde. Wichtig wäre, den Grad von Gefährdung der Malereien in den alten Handschriften besser abzuschätzen als es bisher möglich war. Erst danach würden sich auf der Basis der Verbindung solcher Kenntnisse aus beiden Forschungsbereichen Überlegungen anschliessen dürfen, wie unter Umständen konservierende Massnahmen durchgeführt werden sollten, die nicht die Möglichkeit neuer Gefährdungen in sich bergen könnten, sondern die wirkliche Sicherheiten bieten würden. Ein Beitrag dazu könnte sein, solche Massnahmen an Modellen, die den alten gefährdeten Farbschichten nachgebaut sind, experimentell zu prüfen, ohne dass dabei die Originale angetastet zu werden brauchen. Daher wird in Fällen der Gefährdung von Malschichten eine Schadensdokumentation unter Berücksichtigung der alten Maltechnik am Anfang stehen müssen.

Eine solche wurde im vergangenen Jahr für das Evangelistar Heinrichs III., Ms.b 21 der Bremer Universitätsbibliothek, durch den Verfasser durchgeführt und in dem Vortrag des Symposiums, über den hier berichtet wird, dargelegt. Sie ist in: *»Von Farbe und Farben, Albert Knoepfli zum 70. Geburtstag«*, Zürich 1980 S.13 – 20 veröffentlicht. Die Ergebnisse jener Schadensdokumentation, die mit Mikroaufnahmen belegt wurde, werden hier nur zusammengefasst dargestellt, während die in dem Vortrag anschliessend vorgeschlagenen Überlegungen über weiterführende Forschungen zur Erhaltung gefährdeter Handschriften im Wortlaut wiedergegeben werden.

Die Untersuchungen der Miniaturen der Bremer Handschrift wurden mit einem über der Handschrift an einem Trägergestell angebrachten Stereomikroskop durchgeführt, das Beobachtung der Malschichten in Auf- und Durchlicht bei gebotenen Sicherheitsabstand ermöglicht, ohne dass die Seiten der Handschrift dabei berührt oder durch Erwärmung gefährdet werden oder dass Farbproben aus der Handschrift entnommen zu werden brauchen. Dabei dienten vom Verfasser nach den Vorschriften mittelalterlicher Werkstattbücher hergestellte Muster von Farbschichten als Vergleichsmaterial zur Bestimmung der Mikrostrukturen der Farben.

Die Handschrift, die 127 etwas beschnittene Blätter vom Format 19,3 × 14,6 cm in 16 Lagen enthält, gelangte 1646 mit der Bibliothek des Schweizers Melchior Goldast von Haiminsfeld in die Bibliothek des Bremer Staates. Goldast hatte sie wahrscheinlich um 1605 erworben. Vor Goldast muss sie einem M. Rabordus gehört haben, denn dieser Name ist auf fol.1 als spiegelbildlicher schlecht leserlicher Abklatsch, der bei einer Durchfeuchtung entstanden sein muss, zu lesen. Feuchtigkeitsspuren tragen auch die vordersten und hintersten Blätter, wobei sich diese Spuren ins Innere des Bandes allmählich verlieren. Die grüne Färbung des innersten Blattes der letzten Lage, fol. 125/126 rührt primär jedoch nicht von Feuchtigkeit her, sondern ist durch Auftrag eines grünen Pigments bedingt. Viele der Schäden der Handschrift sind alte, wie sich bereits in Photos des Rheinischen Bildarchivs in Köln, die nach Angabe des Archivs vor 1947 entstanden sind, feststellen lässt. Einige von diesen Aufnahmen sind vermutlich in A. Goldschmidts *Deutscher Buchmalerei Bd. 2* von 1928 T. 52 ff. wiedergegeben. Andere Schäden sind nach einer zweiten Photoserie dieses Archivs, die für die Essener Ausstellung »*Werdendes Abendland an Rhein und Ruhr*« in 1955 angefertigt wurde, in die Zeit vor diesem Jahr datierbar. Dadurch aber lassen sich auch diejenigen Schäden ausmachen, die in der Zeit danach entstanden sein müssen. Wie weit eine 1938 vorgenommene zu enge Neubindung oder auch die Auslagerung während des letzten Krieges für Schäden Bedeutung gehabt haben mögen, lässt sich nicht mehr feststellen.

Auf der Seite mit der Darstellung des von zwei Äbten geleiteten Königs Heinrich III. auf fol.3' lassen sich besonders viele Beobachtungen von Schäden machen. Am auffälligsten ist hier, wie der in zwei Schichten gemalte blaue Grund an vielen Stellen verdorben ist. Er ist mancherorts farbig verändert und zuweilen ist die obere Schicht in grossen unregelmässigen Flecken abgeplatzt oder liegt zuweilen sogar hohl über der unteren Schicht. Dies könnte dadurch verursacht sein, dass durch die Übereinanderlagerung der zwei dick übereinander aufgetragenen Farbschichten, wahrscheinlich Lazur (Ultramarin) und Bergblau (Azurit) Spannungen auftraten, die zu dem Abplatzen führten. Dies wäre möglicherweise eine Schädigung, die in der Arbeitsweise des Malers begründet wäre. Auch in dem Echternacher Codex Aureus des Germanischen Nationalmuseums in Nürnberg lässt sich beobachten, dass das Übereinanderlegen dicker Farblagen zum Abplatzen führte. Auf fol.9' dieser Handschrift sind im oberen Bogenfeld drei dicke Schichten übereinander gelegt. Auf eine Grünschrift aus Viride hispanicum (Spanischgrün) folgt eine Schicht aus Minium (Mennige) und darüber eine solche aus Lazur, und wie in der Bremer Handschrift haben die oberen Farbschichten über den unteren nicht allenthalben gehalten. Dass die Gefahr solchen Übereinanderlegens dicker Farbschichten schon im 11. Jahrhundert bekannt war, geht aus der Warnung des

Theophilustraktats (I, 32) hervor, wo es heisst, dass alle Farben beim Buchmalen zweimal aufzutragen seien, und zwar zuerst sehr dünn, dann dicker, für Buchstaben jedoch nur einmal: »omnes colores bis ponendi sunt in libro, imprimis tenuissime, deinde spissius, in literis uero semel«. Diese Schäden waren 1928 schon in Ansätzen vorhanden, haben aber erst nach 1955 den jetzigen Umfang angenommen; der Prozess ist offenbar noch nicht abgeschlossen.

Das übereinander von zwei Farbschichten hat auch an anderen Stellen nicht immer gut gehalten. So lässt sich in der Oberwand oberhalb des grossen Bogens zwischen den Fenstern beobachten, wie über der körnigen Unterschicht eine lackartige dunkelrotbräunliche Oberschicht, vermutlich aus der in Spätantike und Frühmittelalter oft verwendeten Rot-Farbe Folium, vielfach abgeplatzt ist, wobei sich vielleicht Feuchtigkeits- und Druckschwankungen auswirkten. Auch diese Schäden waren 1928 vielfach schon vorhanden, haben sich aber nach 1955 noch verstärkt.

Ähnlich ist auch über der Goldschicht in der Wand oberhalb des kleinen Bogens eine dunkelgrüne, lackartige Schicht zum Teil abgesprungen. Möglicherweise lag das an dem in der Schicht vielleicht enthaltenen Grün, einer der im Mittelalter verwendeten Succus-(Saftgrün)-Arten, eine Erscheinung, die in abgewandelter Form auch in anderen Echternacher Handschriften feststellbar ist. Hier hat sich seit 1928 keine Veränderung mehr ergeben.

Grün- und Folienschäden finden sich auch auf fol.3, dem Widmungsbild mit der Kaiserin Gisela. Diese waren 1928 schon vorhanden und haben sich seitdem nicht verändert. Auf fol.4 mit der Majestas Domini kommen Blauschäden vor, die nicht mit den schon beschriebenen identisch sind. Die untere Schicht des blauen Mantels Christi ist in Bergblau angelegt, während darüber eine dunkelblaue Modellierung, wahrscheinlich in sehr feinem, dünn aufgetragenem Indicum (Indigo) folgt. Hier sind vielfach Partien manchmal sogar durch zwei Schichten hindurch abgesprungen, und diese Schäden haben sich seit 1955 z.T. noch vergrössert. Derartige Schäden finden sich auch sonst noch auf dieser Blattseite. Vollends auf der Rückseite des Blattes sind weite Teile des blauen Untergewandes des Evangelisten Matthäus abgefallen. Dies lässt sich schon 1947 feststellen, während es auf dem Blatte Bleiweisschäden gibt, die in der Zeit danach bis 1955 entstanden sein müssen.

Sehr gelitten, mit Ausbrechungen, hat schliesslich auch das hellblaue Gewand aus Bergblau und Bleiweiss (Cerosa) des Evangelisten Lucas auf fol.5'. Besonders labil ist dabei ausserdem eine Modellierung in fahlem Gelb, wahrscheinlich Bleizinngelb, das sich stellenweise ins Dunkle verfärbt hat und ausgeplatzt ist, ja an einer Stelle sogar hohl liegt.

Auf fol.6 finden sich nur geringe Schadensstellen, die denen der vorangehenden Seiten entsprechen, während sich auf fol.9 mit der Verkündigung an Maria

Farbschäden am Beispiel des Evangelistars Heinrichs III.

die Empfindlichkeit dick aufgetragenen Foliums zeigt, das stellenweise glasartig gesprungen und abgefallen ist. Auf den folgenden Seiten der Handschrift finden sich wieder ähnliche Schäden. Dabei sind vor allem solche in den Hintergründen der Bildfelder zu beobachten, die aber, so weit sich das feststellen liess, schon vor 1947 vorhanden waren.

Am Ende der Handschrift ist fol.125, das Dedikationsbild, wieder stärker geschädigt; auf der Rückseite des Blattes sind, wie schon erwähnt, die in einem Succus ausgeführten grünen Rautenmuster unter der Einwirkung von Feuchtigkeit mehr oder weniger abgerieben oder abgeplatzt. Die Feuchtigkeit hat aber wahrscheinlich auch den Zusammenhang der Farbschichten des Dedikationsbildes mit dem Pergament ungünstig beeinflusst. Denn verschiedentlich finden sich hier Abbröckelungen ganzer übereinanderliegender Farbschichten oder das Abplatzen oberer Farbschichten. Das gilt von verschiedenen Stellen in den Säulen. So ist im oberen Teil der rechten Säule eine Lücke entstanden, wo wahrscheinlich mit einem Succus getränktes Viride hispanicum und darüber gesetzte Tupfen aus Cerosa und Cenobrium (Zinnober) abgegangen sind. Schon 1928 war hier in der Säule eine kleinere Fehlstelle vorhanden, aber erst nach 1955 hat sie den gegenwärtigen Umfang angenommen. Andererseits scheinen in der gleichen Säule entsprechende Schäden im unteren Teil, die sich schon 1928 abzeichneten, seit 1955 stabil geblieben zu sein. Dies gilt auch für eine Fehlstelle an der linken Säule ganz oben, während die grosse Lücke links unten sich erst nach 1955 zur jetzigen Ausdehnung entwickelt hat. Auch die Ausbrechung in dem dunkelblauen Thronpfosten mit Cerosa- und Miniumtupfen hat sich seitdem nach oben erweitert und in der Thronbasis ist Foliummodellierung weggebrochen, die 1955 schon fehlte. Hingegen ist oben über dem blauen Mauerstreifen, oberhalb von drei Fenstergruppen mehr Folium abgefallen als es schon für 1955 feststellbar ist. Die abgesprungenen Partien unterhalb der Fenster fehlten schon damals. Schliesslich sind auch an dem schwarzen Stab des sitzenden Abtes seit dieser Zeit, als sich hier schon Schäden zeigten, nochmals Partien verloren gegangen.

Die zwei Seiten zu Anfang der Handschrift, fol.1, und fol.2, mit über einer Foliumschicht in Pulvergold aufgemalten Löwenpaaren haben sich trotz der Feuchtigkeit, der auch sie einmal ausgesetzt gewesen sein müssen, verhältnismässig gut erhalten, vielleicht deswegen, weil hier keine Spannung gegen eine anders arbeitende Grundschicht im Folium eintreten konnte. Das Folium ist hier nur an Stellen, an denen es feucht wurde, etwas nachgedunkelt, ohne abzuspringen.

Nimmt man alle bemalten Seiten, die Schäden enthalten, zusammen, nämlich 28 Seiten, und stellt diese Zahl der des Gesamtbestandes von 63 bemalten

Seiten gegenüber, so ergibt sich ein Verhältnis von gut erhaltenen zu geschädigten Seiten von 35 zu 28, d.h. von 5 : 4, ohne die Textseiten mit vielen kleineren, meist gut erhaltenen Initialen mit einzubeziehen. Die meisten Schäden, darunter auch hier nicht erwähnte, waren schon vor 1947 vorhanden. Zu Anfang und am Schluss des Bandes aber sind auch Schäden zu erkennen, die erst in unserer Zeit entstanden sind oder die sich vergrössert haben und an denen weiterer Verfall droht.

Wie solche Gefährdungen aufgefangen und der Bestand der Malerei gesichert werden kann, muss Gegenstand weiterer Ueberlegungen sein, bevor Entschlüsse gefasst werden können, die in ihrer langfristigen Auswirkung verantwortet werden können.

Dazu wurde vom Vortragenden vorgeschlagen, dass Modelle der gefährdeten Farbschichten unter Verwendung der im Original beobachteten oder vermuteten Pigmente und Bindemittel hergestellt würden und dass an diesen Modellen Adhäsions- und Festigungsmittel, die von der Seite der chemischen Pigment- und Bindemittelforschung entwickelt werden könnten, auf ihre Verwendbarkeit getestet würden. Da ein solches Testen sich wegen des Risikos, dass die vorzuschlagenden Festigungsmittel sich als nicht voll brauchbar erweisen sollten, am Original verbietet, wären solche Prüfungen am Modell eine Möglichkeit, auf experimentellem Wege Sicherheiten über eine Therapie zu gewinnen, die sonst niemals erreichbar wären. Die Forschung steht hier methodisch an der Stelle, an welcher die Medizin und die mit ihr zusammenarbeitende Pharmakologie und die Pharmazeutik sich befanden, als Tierversuche als ein notwendiger Schritt zur Gewinnung einer verantwortbaren Medikation eingeführt wurden, ohne die hinreichende Sicherheit über die Verwendbarkeit von Medikamenten in der Therapie über die Erkenntnisse der Pathologie hinaus nicht zu gewinnen war.

Nachdem in der Erforschung der alten Buchmalereitechniken zunächst Erkenntnisse über den Aufbau von Farbschichten nach Art der in den mittelalterlichen Werkstattbüchern überlieferten Farbherstellungs- und Malvorschriften im Sinne der Anatomie gewonnen wurden und wir nun versuchen, uns der Bedeutung der in diesem Farbaufbau auftretenden Schäden im Sinne der Pathologie bewusst zu werden, wird eine für die Zukunft als dringende Forderung sich abzeichnende sichere Therapie, wie in der Medizin, wohl des experimentellen Tests nicht entbehren können. Und so, wie der Mediziner den Pharmakologen und Pharmazeuten bestimmte Aufgaben zur Medikation von bestimmten Krankheiten stellt, ohne deren Präzisierung nicht sinnvoll gearbeitet werden kann, so wird es für uns darauf ankommen, der chemischen Forschung, die vielfach schon Analysen von Pigmenten und Bindemitteln der Buchmalerei

Farbschäden am Beispiel des Evangelistars Heinrichs III.

unternommen hat, entsprechende Aufgaben zu stellen. Die dann gefundenen Antworten wird es sodann im Modell experimentell auszuwerten gelten. Dabei wird man sich immer auch einer Grundgegebenheit der Pharmakologie und Pharmazeutik bewusst bleiben müssen, dass es kaum ein Medikament gibt, welches nicht auch Nebenwirkungen hätte, dass es aber entscheidend ist, ein optimales Mass von Hauptwirkungen mit einem minimalen Mass von Nebenwirkungen zu verbinden.

Versucht man sich Rechenschaft zu geben, welche Forderungen an solche Festigungsmittel grundsätzlich zu stellen wären, so erscheint wichtig, dass sie erstens den koloristischen Wert der Farben, also ihren Buntwert, nicht ändern und sie auch nicht dunkler oder heller machen dürften. Als zweites wäre wesentlich, dass auch die Erscheinungsweise der Farbe nicht verändert würde, also dass etwa eine opak wirkende nun glänzend würde. Als drittes wäre nötig, dass sich dadurch eine Verbindung des Pergaments mit der oder den Farbschichten und den in diesen verwendeten alten Bindemitteln herstellen liesse. Das neue Mittel müsste sich so mit den verschiedenen Strukturen von Beidem verbinden, dass chemisch und physikalisch kein Abstosseffekt einträte. Da die Farbschichten mit ihren Bindemitteln jeweils verschieden strukturiert sind, wäre wohl ein Einheitsfestigungsmittel gar nicht angemessen. Es wären vielmehr gemäss der wechselnden Struktur der jeweiligen Malschichten und ihrer Bindemittel entsprechende Festigungsmittel zu entwickeln, – so wie in der Chirurgie auch verschiedene Operationstechniken für jede anatomische Situation angewendet werden oder bei Einführung von Hilfsmaterialien, welche Fremdkörper im natürlichen Organismus bedeuten, jeweils wechselnde Stoffe gefunden und verwendet werden, die absolut inert sein müssen. Es erscheint notwendig, dass ein solches Material an Bruch- oder Hohlstellen in möglichst flüssigem Zustand eingeführt werden könnte, um sich dann unter der Malschicht in dem Raum zwischen Pergament und Malschicht schnell zu verbreiten und sich dann zu verfestigen, ohne vollständig zu erstarren und zu erhärten. Denn geschähe dieses, so wäre eine Bruchgefahr der Malschicht mit Sicherheit die Folge, und damit wäre nur eine neue Schädigung hervorgerufen. Das Festigungsmittel wäre also so elastisch zu halten, dass es Spannungen, die in der Malschicht gegenüber dem Pergament auftreten könnten, auffangen und ausgleichen würde. Dabei wäre zu fordern, dass diese Wirkung eine dauernde bliebe. Auch hierfür wären ausser chemischen Strukturanalysen möglicherweise Modellversuche unter simulierenden Zeitraffungsbedingungen heranzuziehen. Auch wäre die Brauchbarkeit mittelalterlicher Bindemittel in solchen Zusammenhängen nochmals zu prüfen. In derartigen Versuchen wäre ferner zu klären, ob das Festigungsmittel die darüberliegende Farbschicht oder die Farb-

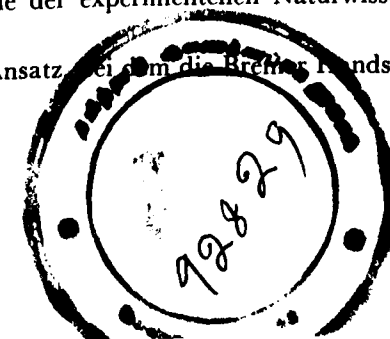
schichten nur von unten auffangend berühren oder ob und wie weit diese von unten her – aufsaugend – durchdrungen sein sollten, um eine ausreichende Sicherung der Malschicht zu erreichen. Ohne eine solche Klärung könnte die Verwendung eines derartigen Festigungsmittels ebenfalls gefährlich sein, weil hiervon die Homogenität der Farbschicht betroffen wäre.

Um solche Versuche durchführen zu können, wären in den Modellen die gleichen Pigmente und Bindemittel wie in den originalen gefährdeten Farbschichten zu verwenden. Die meisten Materialien, die zunächst in der Bremer Handschrift vorkommen, sind zur Verfügung. Unter den wichtigen Grundfarbstoffen aber ist einer schwer zu beschaffen, das Folium, das in mittelalterlicher Buchmalerei seit der Spätantike immer wieder verwendet worden ist. Hierfür wäre eine Foliumanpflanzung vorzunehmen, damit Folium in ausreichender Menge für Versuche bereitstünde. Da derartige Modellforschungen auch für andere gefährdete Handschriften vorzunehmen wären, müssten die Mengen auch für solche Untersuchungen genügen. In Anbetracht dessen, dass sich erwiesen hat, dass die mittelalterlichen Buchmalereifarben nur dann, wenn sie nach den mittelalterlichen Verfahren hergestellt wurden, im Nachvollzug der Malvorschriften verwendbar waren und dass nach modernen Prinzipien in vitro hergestellte andere Wirkungen hatten, wäre für das Folium die Anpflanzung unumgänglich.

Bei der Durchführung der Modellversuche wären daher Erfahrungen, welche bei der neu auszuführenden Rekonstruktion der vom frühen Mittelalter bis zum Ende des 15. Jahrhunderts reichenden alten Malvorschriften gemacht wurden, zu verbinden mit Ueberlegungen und Beiträgen, die bisher von Bibliotheksrestauratoren und Chemikern geleistet wurden. Ferner wären auch die Negativ-Vorschriften der alten Traktate, die Verbote über Unverträglichkeit von Farben untereinander und dieser mit bestimmten Bindemitteln, in den chemischen Analysen mit auszuwerten.

Es wäre denkbar, dass durch ein solches Ineinandergreifen von kunsthistorischer Quellenbearbeitung und chemisch-experimentellem Vorgehen nach und nach auf dem Wege von Grundlagenforschung Wege zu sicherer Therapie gefunden werden können, die zu verantworten wären. Dass dazu eine Kooperation verschiedener Institutionen nötig wäre und dass dabei die einzelnen besondere Aufgaben hätten, wäre wohl im Sinne der Arbeit unumgänglich, treten doch in der Sorge um die Erhaltung illuminierten Bücher des Mittelalters Forschungsbereiche zusammen, die ebenso sehr die Arbeit der historisch orientierten Kunstgeschichte wie der experimentellen Naturwissenschaft voraussetzt.

Dass ein solcher erster Ansatz, bei dem die Bremer Handschrift im Mittel-



A 101
2:885 m1, N69
N81.5.1 f2

punkt steht, auch für die Möglichkeit der Erhaltung anderer mittelalterlicher illuminierten Handschriften fruchtbar werden könnte, liegt auf der Hand. Doch das war nicht mehr im Bereich des Vortrags des Symposiums zu erörtern.

Professor, Dr. Heinz Roosen-Runge
Schillerstrasse 12
D-8707 Veitshöchheim bei Würzburg
Bundesrepublik Deutschland

Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei

von NIKOLAUS WILLHAUK

Im 11. und 12. Jahrhundert setzte unter anderem eine Erweiterung des traditionellen, in lateinischer Sprache geschriebenen Rezeptguts der Malerbücher dahingehend ein, daß man nun eine Reihe von neuen Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Pflanzenfarben entwickelte. Die Technik, aus Pflanzen Farbstoffe zu gewinnen, ist im Prinzip jedoch sehr alt und läßt sich bei einzelnen Farben sogar bis in die frühen Hochkulturen des orientalischen Raums zurückverfolgen¹. So ist z.B. der Indigo zum Blaufärben bereits im frühen Ägypten bekannt, während er erst im 15. Jahrhundert im nordeuropäischen Raum zu einem ernsthaften Konkurrenten des Färberwaides wird, der sich seit der karolingischen Zeit als wichtigstes Mittel der Blaufärberei nachweisen läßt². Älter als diese beiden Farbstoffe, die sich nur durch komplizierte technische Verfahren herstellen lassen und sich letztlich durch Oxydation des Indoxyls bilden, welches durch Gärungsprozesse in der Küpe aus dem Indikan des Pflanzenkrauts entsteht³, sind als Färbemittel z.B. die mittels einfacher Verfahren extrahierten Saftfarben aus Heidel-, Holunder- und Althichbeeren und aus blauen Blüten oder anderen pflanzlichen Materialien bekannt⁴. Solche Saftfarben der antiken und germanischen Färberei werden aber auch schon sehr früh als dünnflüssige, lasierende Farben in der Malerei verwendet. Sie lassen sich bereits in der karolingischen Buchmalerei belegen⁵. Als Malfarben werden sie jedoch meist mit einem Bindemittel versetzt, das überwiegend aus Eikläre oder pflanzlichem Gummi besteht. Wenn man diese teils sehr intensiven Farbstoffe mit Weißkörpern wie Kreide, Bleiweiß und gebrannten und feinst pulverisierten Eierschalen vermischt, erhielt man abgetönte Farben, welche in ihrer Materialwirkung den älteren Mineralfarben sehr ähnlich sind⁶. Eine aus den Samen des Krebskrautes gewonnene und dem Lackmus⁷ ähnliche Saftfarbe wird im 12. Jahrhundert bei Heraclius (III,52) Folium genannt.

Überhaupt scheint eine eigenartige Methode zur Konservierung der Foliumfarbe, deren Herstellung bereits im frühen Mittelalter durch exakte Rezepte beschrieben wird⁸ und die im Spätmittelalter unter anderem im Neapeler Codex, im Ms. aus Padua und im Straßburger Ms. aufgeführt wird⁹, Vorbild für die im späten Mittelalter gebräulichen Tüchleinfarben auch aus anderen

Pflanzensäften gewesen zu sein. Unter der altfranzösischen Bezeichnung *tournesol* («nach der Sonne gewendetes Kraut») oder *tournesol en drapeau* kamen grobe Leinwandlappen in den Handel, welche mit einem Farbstoff aus der in Südeuropa wachsenden *Crozophora tinctoria* Adr. Juss. (natürliche Familie der Euphorbiaceen) getränkt sind. Die Pflanze wächst im Mittelmeerraum, vorzugsweise in Südfrankreich. Den Farbstoff gewann man, indem man die Zweigspitzen abpflückte, zerkleinerte und auspreßte, wobei sich erst ein grüner, dann blau werdender Saft ergibt¹⁰, in welchen man Leinwandstücke eintauchte, die dann nun an der Luft, aber auch über Pferdemit oder mit Harn angefeuchtem Kalk getrocknet wurden. Die Farbe wurde zum Malen durch Wässern und Ausdrücken der Tücher denselben entzogen. Dieser Farbstoff ist im allgemeinen und in seinem chemischen Bau dem Lackmus sehr ähnlich und färbt sich wie dieser durch Säuren rot, wird jedoch bei längerer Einwirkung von Alkalien gelb. »Der Farbumschlag Rot-Blau beim Übergang von sauer nach alkalisch ist auf das 7-Hydroxy-phenoxazon-Skelett zurückzuführen«¹¹. Laut Eintragungen im »Hansischen Urkundenbuch« (III, S.419 Anm. 1-Vgl. Ploß, E, Diss. S. 213) läßt sich die Einfuhr von Tournesol aus Flandern nach Deutschland spätestens seit 1270 beweisen. Im »Trierer Malerbuch« (Cod. 610, fol. 27v) aus dem 15. Jahrhundert wird Tournesol als »toyrnyß« bezeichnet. Aus dem weiteren Rezepttext dieses Ms. geht hervor, daß die Farbe aus mit Tournesol gefärbten Tüchern ausgezogen wird. Tournesol wurde ins Deutsche als *tornisal* entlehnt¹². Valentin Boltz bezeichnet das Tournesol in seinem Illuminierbuch (S. 80) als »Legmosvs oder Turnüss« und gibt am Ende des Rezepts dessen fremdländische Bezeichnung preis. »Es kömpt uss Flandria, darumb wirt es von den Welschen genent Pers de Flandre«.

Die Herstellung von Tüchleinfarben ähnelt in ihrem äußeren technischen Ablauf der des Tournesols sehr. Auch hier werden zunächst Farbstoffe pflanzlicher Herkunft kalt oder heiß vorwiegend aus Blütenblättern und Beeren, aber auch aus dem Kraut der Pflanzen extrahiert. Anschließend werden die Absude durch feine Tücher gefiltert und durch natürliche Verdunstung oder Einkochen etwas eingedickt, wobei ihnen noch purer Alaun oder Alaun und Salmiak zugesetzt werden, bevor man in diesen, nun sirupartigen Succus Leinenflecken eintaucht¹³. Die Zugabe dieser Salzingredienzien, vor allem aber die durchwegs, in allen mir bekannten Rezepten über Tüchleinfarben, geforderte Alaunzugabe, deutet darauf hin, daß dieser Verfahrensschritt aus der Färberei entlehnt wurde. Die überwiegende Verwendung des Alauns in der mittelalterlichen Färberei war die zu Beizen¹⁴. Unter Beizen in diesem Zusammenhang muß man diejenigen Substanzen verstehen, die in gelöstem Zustand auf der Faser von Stoffen haften. Diese Beizen besitzen dazu die Eigenart, mit löslichen Farbstoffen unlösliche Farbverbindungen s.g. Farblacke zu bilden. Werden

demnach Stoffasern mit einer Beize und zugleich mit einer Farblösung in Berührung gebracht, so bewirkt die Beize, daß der Farbstoff dauerhaft auf der Faser niedergeschlagen wird¹⁵. Manche Farben haften auch ohne Beize. Diese nennt der Färber substantive Farben, zu denen z.B. der Indigo gehört. Die Mehrzahl der Farbstoffe dagegen werden auf den Stoffasern mit Hilfe der Alaunbeizen fixiert, weshalb man sie in der Färbereisprache adjektive Farben nennt. Überdies bewirkt die Beize, namentlich die Alaunbeize bei ihrem Zusammentreffen mit den Farbstoffen, daß sich deren Farbtöne verändern, in der Regel erhöhen und verschönern. Vor allem konnte ich dies beim Zusetzen von Alaun zu den roten und rotvioletten Pflanzensäften aus Klatschmohn und Heidelbeeren beobachten.

Die Zubereitung der Tüchleinfarben unterscheidet sich von der Färberei der Textilien aber dahingehend, daß der hier zugesetzte Alaun so dosiert wird, daß die in Wasser gelösten pflanzlichen Farbstoffe meist nicht völlig zu Lackfarben niedergeschlagen werden, und damit letztlich ein Farbkonglomerat aus Lackfarben und einem Rest von nicht umgesetzten Saftfarben entsteht. Faser, Farbstoff und Alaun gehen somit nur teils eine echte Verbindung ein. Durch ein mehrmaliges Tränken der Tücher mit Farbmasse, wobei sich erst nach dem Antrocknen der jeweils zuvor aufgenommenen Farbsubstanz die Farbzufuhr wiederholt, wird die Farbe gleichsam mehrschichtig auf die Tücher aufgetragen. Dabei entsteht hier im Gegensatz zu den festhaftenden, äußerst dünnen Überzügen beim Färben eine selbstständige massenhafte Farbsubstanz, welche sich ohne einen Emulgator und nur durch Wasser den Tüchern nur schwer entziehen läßt, so daß ein beträchtlicher Teil der Farben als wirkliche Textilfärbung an den Fasern haften bleibt. Aus der ursprünglichen durchsichtigen Lasurfarbe der reinen Pflanzensäfte ist durch Einwirkung des Alauns eine Farbsubstanz entstanden, die sich ursprünglich nur lasierend, nun auch mehr deckend vermahlen läßt. Um die Farbe leichter von den Tüchlein lösen zu können, vielleicht auch um diesen Anteil der Lackfarbe zu reduzieren, bedienen sich die spätmittelalterlichen Farbpräparatoren bisweilen eines Kniffs, indem sie die Leinenflecken zuerst mit Pflanzenabsud ohne Alaun tranken und diesen aufdörren ließen, bevor sie dann die mit Alaun versetzte Farbe darüber konzentrierten¹⁶.

Die Tüchleinfarben kamen ab dem 14. Jahrhundert als Malerfarben in Gebrauch, in einer Zeit also, in der die Papierhandschriften immer stärker aufkamen¹⁷. Sie scheinen geradezu für jene entwickelt worden zu sein, da das Papier des Spätmittelalters ausschließlich aus Leinenhadern fabriziert wurde. In technischer Hinsicht könnte man das Aufsetzen der Tüchleinfarben auf das Leinenpapier somit als ein Färben definieren, da hier der gleiche stoffliche Umsetzungsprozeß wie beim Färben der Leinentextilien mit Beize und Saftfar-

ben abläuft. Im Gegensatz zu Wolle und Pergament, auf deren Fasern sich die reinen Pflanzenfarben in winzigen Partikeln ziemlich fest ansetzen, wobei, wie ich experimentell nachweisen konnte, das Zusetzen von etwas Salmiak diesen Prozeß begünstigt, kann der pflanzliche Farbstoff nach der mittelalterlichen Methode auf Leinen und Leinenpapieren dauerhaft nur mit Hilfe von Alaun niedergeschlagen werden. Dieser malenden Färberei ist sicherlich der allgemein gute Erhaltungszustand und die Frische der Pflanzenfarben in der Miniaturmalerei und den kolorierten Holzstichen der Papierhandschriften und Inkunabeln des Spätmittelalters teils zu verdanken.

Bei meinen Untersuchungen von spätmittelalterlichen Handschriften aus dem nordbayerischen Raum konnte ich bei den vermalten, mit anderen Farben nicht vermischten Pflanzenfarben kaum Schäden feststellen, die auf ein Loslösen der Farbschichten zurückzuführen wären. Wo dies jedoch der Fall war, zeigte die mikroskopische Untersuchung und eine Symptomübereinstimmung mit meinen adäquaten Farbpräparaten, daß in einer Übersättigung der Farben mit Bindemitteln und den daraus resultierenden negativen Wirkungen hauptsächlich die Ursache für die Instabilität der Farbschichten zu vermuten ist. Den berechtigten Einwänden, daß die im Mittelalter zur Miniaturmalerei verwendeten Pflanzenfarben ja nur zu einem Bruchteil aus Tüchleinfarben bestanden, da es zahlreiche Rezepte zur Herstellung von pflanzlichen Malerfarben gibt, die keinen Alaun verwenden und daß darüber hinaus die Pergamenthandschriften überwiegen, kann folgendes entgegengestellt werden:

Daß Pflanzenfarben rein oder mit Bindemitteln versetzt auf Pergament recht beständig haften, habe ich, wie bereits erwähnt, durch eigene Versuche nachgewiesen. Was die Vermalung von alaufreien Farben auf mittelalterlichem Papier betrifft, so muß man die in diesem Zusammenhang wichtigen Phasen der Papierherstellung berücksichtigen. Ihre Ausgangspunkte sind ausschließlich Leinenhadern, die zuerst nach Farben sortiert, dann kleingeschnitten und überwiegend in Aschenlauge ausgekocht werden. Danach werden sie auf mechanischem Wege – meist durch Mahlsteine – oder durch Macerieren (Faulen) vollständig zu einem Faserbrei zerkleinert und dieser, wenn weißes Papier hergestellt werden soll, vor allem durch Alaun und Kalk (Chlorkalk) gebleicht. Auch die Leimung der zu einer dünnen Schicht auf eine siebartig durchbrochene Form geschütteten Fasermasse geschieht unter Mitwirkung von Alaun und anderen Substanzen¹⁸. Ob nun ein im Papier rückständiger, chemisch nicht umgesetzter Alaunrest mit den reinen pflanzlichen Saftfarben wie bei der Textilfärberei reagiert, konnte ich durch meine Versuche letztlich nicht beweisen, da mir kein mittelalterliches Papier zur Verfügung stand. Auf modernem Leinenpapier, das ich mit einer ganz schwachen Alaunbeize tränkte und wieder trocknete, bildeten die mit Bindemitteln vermischten reinen Saftfarben struk-

tur- und farbtongleiche Farbschichten, wie die auf unpräpariertem Leinenpapier vermalten adäquaten Tüchleinfarben.

Die Vermutung, daß eine Reaktion zwischen Papier und den aufgemalten Farben abläuft, finde ich durch neue Untersuchungen von pflanzlichen Farben in Papierhandschriften und Inkunabeln erhärtet, da die Farben dort, soweit ich sie einwandfrei identifizieren konnte, in sämtlichen Merkmalen mit meinen gleichen Präparaten aus Tüchleinfarben identisch sind, und es unwahrscheinlich ist, daß all diese alten Farbsubstanzen Tüchleinfarben darstellen.

Die Mehrzahl der Rezepte über Tüchleinfarben fordert, man solle beim letzten Farbbad der Leinenlappen dem Pflanzenextrakt Gummi arabicum beimischen, das vorher in Wasser geweicht wurde¹⁹. Dies stellt eine sehr sinnvolle Maßnahme dar, weil die Substanz durch den vegetabilischen Leim zusätzlich verdickt wird und dadurch mehr Farbmasse von den Stoffflecken aufgenommen werden kann. Nach dem Trocknen bildet dieses Gemisch aus Bindemittel und Farbe eine homogene feste und nicht mehr klebrige Schicht, die Schutz gegen Staub und Mikroorganismen bietet. Vor allem die Tüchleinfarben aus Beerenabsuden bleiben ohne Beigabe von Gummi arabicum trotz der vorgenommenen Trocknungsprozesse über einen sehr langen Zeitraum leicht feucht und auf Grund ihres Zuckergehaltes klebend und bilden so – wie feuchte Vegetabilien allgemein – einen möglichen Nährboden für Mikroorganismen²⁰. Neben seiner konservierenden Wirkung hat das Gummi arabicum als ein der Farbmasse zugesellter Emulgator die primäre Aufgabe, die sich mittels Alaun aus dem Pflanzensuccus gebildeten und auf den Tüchern niedergeschlagenen nichtlöslichen Farblacke unter Mitwirkung des Wassers zu lösen und in dem nun wäßrigen Bindemittel zu dispergieren. Durch vermehrte Wasserzugabe läßt sich die nun wieder zu einer Saftfarbe zurückverwandelte Farbsubstanz ungemein stark verdünnen, so daß sich damit äußerst zarte, glasflußartige Lasuren erzielen lassen, die auch bei dreißigfacher Vergrößerung unter dem Mikroskop keine Farbpartikel oder Partikelverklumpungen erkennen lassen, wie sie im Gegensatz dazu bei den Farblacken der nichtgummierten Tüchleinfarben zu finden sind, wenn diese ohne Eikläre²¹ oder Gummibindemittel vermalt wurden. Das Ausziehen der Farben aus den Tüchlein wird im Rezept 54 des Straßburger Ms. sehr anschaulich beschrieben. Es heißt dort: »Wiltu aber ein ander violvarw machen, so nim violvarw Tüchlin varwe und leg des tüchlin als vil du wilt in ein muschal und güs enwenig gumi wassers oder clares²² darüber und netz es wol und lasse es enwenig weich werden und ring denn die varwe genot us, weder ze dick noch ze dünne und schrib oder mol oder florier²³ do mit«. Wird als Lösungsmittel Clarea verwendet, so entsteht durch ihre Vermengung mit dem in den präparierten Tüchlein enthaltenen Gummi arabicum ein hervorragendes Bindemittel, das dem des Bamberger

Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei

Malerbüchleins sehr ähnlich ist²⁴. Generell bestand in dieser Phase der Farberstellung die Gefahr, daß der weniger versierte Maler durch diese Lösungstechnik die Tüchleinfarben mit Bindemitteln übersättigte und so ungewollt den Keim für viel später auftretende Schäden in den Miniaturen legte.

In den Rezepten wird häufig betont, daß die zur Herstellung der Tüchleinfarben benötigten Pflanzen am frühen Vormittag zu sammeln sind²⁵. Bei solchen Zeitangaben mögen Relikte eines mystisch-magischen Naturverständnisses nachwirken, das sich unter anderem in alchemistischen Praktiken äußert, bei denen das geheimnisvolle Dämmerlicht der Morgen- und Abendstunden häufig eine mediale Rolle spielte. Ich glaube jedoch, man kann hinter dieser postulierten Erntezeit auch die Erfahrungen einer genauen Naturbeobachtung vermuten. So ist die massenhafte Ernte von kultivierten Pflanzen, deren Mähen mittels einer Sichel oder Sense in den Morgenstunden erfolgt, wenn die Pflanzen saftig und geschmeidig sind, wesentlich leichter als bei höherem Sonnenstand, wenn sich die Pflanzenstengel durch teilweise Verdunstung des Zellwassers verhärtet haben. Diese Erfahrung klingt bereits im Papyrus Graecus Holmiensis aus dem 2. Jahrhundert v. Chr. an, wo es heißt: »Schneide den Waid vor Tau und Tage und sammle das Kraut in Körbe²⁶«. Da die Pflanzen am Morgen saftiger sind, läßt sich aus ihnen auch mit dem höheren Wassergehalt ihr wasserlöslicher Farbstoff besser extrahieren. Dies geschieht durchwegs nach Anweisungen der Rezepte durch Zerstampfen oder Zerschneiden der Pflanzenteile in einem Steingefäß oder Mörser. Ein Zerreiben der pflanzlichen Substanzen reichert den Saft mit winzigen Zellulosepartikeln an, die durch Seihen nicht ausgefiltert werden können und so die Transparenz der Saftfarben beim Vermalen beeinträchtigen. Für das Sammeln der Pflanzen zur frühen Stunde, vor allem das der Krautteile und Blüten spricht auch ihr durch kontroverse Assimilationsvorgänge der Pflanzen bei Tag und Nacht bedingter Unterschied im pH-Wert. Dieses zeigte in meinen Versuchen bei Säften aus Pflanzen, die erst am späten Nachmittag gepflückt wurden und einer intensiven Sonneneinstrahlung ausgesetzt waren, eine deutliche Verschiebung zum saueren Bereich hin. Sie besaßen durchschnittlich die Werte pH 5, während die Extrakte der bei Sonnenaufgang gesammelten Pflanzen Werte um pH 7 bis pH 11 anzeigten. Ich vermute, daß die höheren sauren Werte auch für das Verbräunen des Saftes verantwortlich sind, das ich häufig bei der Herstellung der Kornblumenfarbe beobachten konnte und das nur dann eintrat, wenn die Blumen erst spät an Sonnentagen eingebracht wurden. Das Straßburger Ms. vermerkt in seinem Tournesol-Rezept zum späten Sammeln der Pflanzen nüchtern: »... nach dem mittigen tag sind si nüt gut...²⁷«

Die Vorschriften zur Aufbewahrung der mit Farbe getränkten und im Wind

schnell getrockneten Tücher sind zugleich aufschlußreich für die Aufbewahrung der Handschriften allgemein. Zum ersten wird immer betont, daß die Tücher erst nach dem völligen Trocknen gelagert werden dürfen. Dadurch wird ein Befall von Mikroorganismen weitgehend verhindert. Der Verwahrungsort soll stets trocken, aber luftig sein. Häufig empfiehlt man, die Tücher in Papier einzuschlagen und in hölzernen Truhen und Kästen aufzubewahren²⁸. Dies hat zwei Vorteile. Einmal schützen die Papiere die Pezetten zusätzlich vor Staubbefall, wobei sie aber durch ihre auflockernde Wirkung eine schwache Luftzirkulation zulassen und zum andern über sie zusammen mit dem Holz eine hygroskopische und temperaturregulierende Wirkung aus. Ein solch konstantes Mikroklima ist für eine natürliche Konservierung optimal. Die moderne Konservierung von Handschriften ist ebenfalls auf eine gleichbleibende Temperatur und Luftfeuchtigkeit bedacht, ist aber von einer Aufbewahrung der Bücher in Holzregalen abgekommen, weil mit ihnen eine erhöhte Brandgefahr, bessere Lebensbedingungen für Parasiten und die Möglichkeit einer Säureaufnahme aus dem Holz verbunden sind.

Die Technik, Pflanzenfarben auf Pezetten zu fixieren, um dadurch eine gute Konservierungsmöglichkeit für die Farbenlacke zu besitzen, wurde nach und nach im späten Mittelalter zugunsten neuer Konservierungsverfahren aufgegeben²⁹, bei welchen man die ausgezogenen Pflanzensäfte möglichst in ihrer flüssigen Zustandsform bewahrte, um beim Malen nicht erst die auf Leinentüchlein präzipitierte und getrocknete Farbe wieder lösen und verflüssigen zu müssen. Eine begrenzte Sterilität der organischen Farbsubstanzen erzielte man schon dadurch, daß man sie in geschlossenen Glasgefäßen aufbewahrte. Eine Verbesserung dieser Konservierung erreichte man aber, wenn man den Pflanzenfarbstoff erst mittels Alaun niederschlug und durch Eintrocknen in einen zähen Teig verwandelte. Ein raffiniertes Verfahren, das auf der Basis der Osmose arbeitete, um das Wasser zu verdunsten, bestand darin, daß man die Lackfarben in tierische Blasen füllte und diese in den Wind hängte³⁰. Diese Methode birgt mehrere Vorteile. Einmal läßt sich Farbe so in größerer Menge herstellen, ohne daß Einwirkungen von Atmosphärien oder Mikroorganismen stattfinden, welche, wie meine Versuche zeigten, zu Zersetzung des Farbstoffs führen können. Zum anderen dient die Blase selbst als konservierendes Behältnis, deren semipermeable Wand über eine längere Dauer nur soviel Flüssigkeit verdunsten läßt, daß die Farbmasse ständig eine geschmeidig Konsistenz besitzt. Voraussetzung ist allerdings, daß die Blase nicht in die pralle Sonne gehängt wird. Dieses Behältnis schützt die Farbe zusätzlich vor Beeinflussungen durch Staub und Sonnenlicht. Die nicht mehr auf Pezetten niedergeschlagenen flüssigen oder halbflüssigen Pflanzenfarben werden seit dem 14. Jahr-

Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei

hundert »durchliuhtec varwen³¹« (=durchstrahlend) oder »durchschinec varwen³²« (= durchsichtig) genannt.

Tüchleinfarbe aus Kornblumen³³, hergestellt nach dem Straßb. Ms., § 25 (Berger, S. 158–159).

Rezepttext:

Wellent ir schön fin tüchlin varwe machen, so nim in den ersten 8 tagen nach pfingsten 7 (hant) voll korn blumen, die an dem morgent gewonnen sint vor mitten tag und brich die blumen oben ab in ein rein geschirr und stosse die blumen oben ab in ein reinen mürsel gar wol bis das si werdent als ein müs, dar nach leg si in ein rein zwilch tuch und ring das safft dur das tuch gar wol in ein überlazurt kachlen und nim ein settit salis armoniaci und leg es in die varwe so zerget es zehant, darnach da nim ein schön wol geweschen tuch von einem alten sleiger oder von einem alten tischlachen und stos der tüchlin in die varwe als das tuch die varwe alle an sich zieche, als das die tücher weder ze nas noch ze dür werdent und süd die varwe untz das si überall habent emphanen und darnach sol man die tücher nebet enander henken in einen reinen garten an den wint und las si wol truken werden, do noch an dem andren mogent so soltu aber der blumen frisch gewinnen als vil als vor und solt si aber oben ab brechen und aber stossen ze müs als vor und durch das zwilch tuch ringen in die (schüssel?) und nim denn gumi arab. das gar luter si, das vor gewerchen si mit(?), und das gumi sol man zertriben mit einem finger under enander und müsich das zertriben gumi under die blumen und rur es mit dem holtz under enander und nim alumen glaciei ein settit klein zertriben ze bulver und leg das bulver in das vorgn. safft, und rur es wol under enander bis daz das alumen zergangen si, da noch so nim die vorgn. geverwten tücher und truk si zu dem andren mol in die varwe und las si in der varwe bis si die varwe genot an sich ziechent, und wol geverwt sin, dar noch so henk die tücher aber uff an den wint und lass si gar wol truken werden, dar noch so wind die tücher in ein schön papier und leg das gehalten in ein rein new schindelladen und setz es enbor in den lufft, das es nüt feuchte habe.

Das Rezept führte ich hinsichtlich seiner jahres- und tageszeitlichen Angaben wörtlich aus. Die Blüten wurden jedoch nicht insgesamt in ihren Blütenständen³⁴ verwertet, wie man dies aus dem Rezepttext entnehmen könnte, sondern ich verwendete aus der Korbblüte nur die einzelnen endständigen äußeren Blüten. Zerstampfte ich nämlich die vollständigen Korbblüten, so verbräunte der blaue Succus unmittelbar, vermutlich deshalb, weil ihm durch Kelchblätter, Blütenböden und den noch kurz ansitzenden Blütenteilen in zu hohem Maße Chlorophyll in einer nicht beständigen³⁵ Zusammensetzung zugeführt wurde. Die Farbe aus den aussortierten Blüten zersetzte sich aber ebenfalls bei höherem Flüssigkeitsstand in einem Gefäß schon nach wenigen Stunden, wenn ihr Wasser nur langsam verdunsten konnte³⁶. Schüttete ich die Farbe dagegen als ganz seichte Schicht auf einen flachen Porzellanteller und setzte sie einem kräftigen Windzug aus, so trocknete sie rasch ein und blieb stabil. Die Zufuhr von etwas destilliertem Wasser beim Zerquetschen der Blütenblätter erleichterte die Extraktion der Farbe und schadete ihr nicht. Dagegen bewirkt eine überhöhte Zugabe des geforderten Salmiaks, daß sich auf der vermahlenen Farbe aschenartige Flockenpartikel bildeten, die als Symptome eines chemischen Zer-

setzungsprozesses zu werten sind.

Farbton:

Je nach Dicke des Farbauftrags vom hellen wässrigen Blau bis zum lackigen tintigen Dunkelblau reichend.

Mikrobefunde im Auflicht:

Clarea,

a) Dünner Farbauftrag:

Der Farbton spielt vom hellen, beinahe farblosen Eisblau zum zarten Ultramarinblau. Das Bindemittel ist völlig durchgefärbt und überzieht in einer geschlossenen eisartigen und glänzenden transparenten Schicht das Pergament, wobei dessen Fasern umgelegt und festgeleimt werden. Sie erscheinen wie ein unter einer Eisschicht liegendes Netz von silbrigen Sprüngen.

Die Oberfläche der Farbschicht ist nicht glatt, sondern von weich ineinanderübergehenden Senken und buckligen Erhebungen gegliedert. Da sich die Farbe in den Pergamentsenken dicker ablagert, entstehen dunklere Fleckengebilde. Insgesamt ist die Bindemittel-Farbmasse von ungemein vielen, völlig transparenten Blasen von unterschiedlicher Größe durchsetzt. Diese sind hellgründig. An ihren Randzonen konzentriert sich die Farbe in dunkelblauen Kreisringen. Häufig gruppieren sich winzige Bläschen in dichter Drängung um größere Blasen und formen so einzelne oder locker verbundene Blasenester. An manchen Stellen der Farbschicht sieht man äußerst feine netzartige Sprünge.

b) Mitteldicker Farbauftrag:

Grundsätzlich wie bei a), das Bindemittel jedoch stärker eingefärbt und teils von dunkleren Partikeln weniger gelöster Reste der Lackfarbe durchsetzt. In den Pergamentvertäfelungen erscheint die Farbe wie sattblauer Buntglasfluß. Die Blasen treten nicht mehr in so starker Massierung auf und haben noch dunklere Randpartien. Es bilden sich scharfgezeichnete enge Sprünge, die teils netzartig miteinander verbunden sind und vom Pergament ausgehend die Oberfläche der Farbschicht nur teils erreichen.

c) Dicker Farbauftrag:

Oberfläche wie nachtblau eingefärbte, lackige und durch das Bindemittel verklumpte Sägespäne wirkend. Die unregelmäßig modellierte Masse zeigt an Stellen geringerer Farbkonzentrierung hellere, ins Ultramarinblau spielende Aufhellungen. Sie ist insgesamt nicht mehr so glasartig wie bei a) und b), sondern das Bindemittel wirkt wie ein mattglänzender hautartiger Überzug. Keine Blasen oder Sprungbildung.

Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei

Durchlicht:

a) Dünner Farbauftrag:

Die Farbschicht ist von einer hellen graublauen Tonierung und scheint gleichsam über dem Pergament zu schwimmen, dessen Struktur deutlich hervortritt. Die Blasenkolonien treten durch ihre hellen Gründe und die dunkelblauen Randzonen noch deutlicher als im Auflicht hervor und erinnern an Blasen auf einer Seifenlauge. Die feinen Rißbildungen sind nur äußerst schwer zu erkennen.

b) Mitteldicker Farbauftrag:

Farbton etwas intensiver blau als bei a) und von wolkiger Struktur. Die dickeren Farbzonen treten von hellen Blasen durchsetzt in schwarzblauer Tönung hervor. In den dünneren Partien erscheint die Pergamentstruktur heller, wie verschlungene Bänder, einer Marmorierung gleichend.

c) Dicker Farbauftrag:

Weitgehende Bestätigung der Auflichtbilder. Im Farbton allgemein gedämpfter und etwas angegraut. Die Reliefhöhen erscheinen weniger gegliedert und sind farblich homogener von einem samtartigen Schwarzblau. Die Reliefsenken zeigen sich als etwas hellere reliefartige Verästelungen stärker als im Auflicht gegliedert. Äußerst selten feinste Risse und schüsselartige Blasen.

Mikrobefunde im Auflicht:

Gummi.

Summarische Beschreibung:

Die Farbe läßt sich wegen der emulgierenden Wirkung des Gummis ungemein stark verdünnen, ohne daß Farbkörperchen erkennbar werden. Wenn eine zarte farbliche Textur erreicht wird, so liegt das daran, daß einzelne Pergamentfasern stärker eingefärbt werden, wobei aber die styroporartig durchscheinende Oberfläche des Pergaments bei dünnem Farbauftrag strukturbestimmend bleibt. An Partien, wo das Bindemittel stärker hervortritt, beobachtet man auch eine stärkere Konzentrierung des Farbstoffs, so daß die wie geschmolzenes Glas aussehenden Bindemittelverklumpungen schlierenartig eingefärbt sind. Auf glattstem und sehr feinporigem Pergament bleibt die Farbe bei dickerem Auftrag selbst strukturdominierend als lackartige, unregelmäßig gequollene und glänzende Masse mit deutlicher glasflußartiger Strichbildung, die in den herrlichsten Blaunuanen diffus leuchtet. Keine Sprung- oder Blasenbildung.

Durchlicht:

Summarische Beschreibung:

Der Farbton reicht vom sandfarbenen Hellgrau bis zu einem mittleren rauchigen Graublau bei dünnem Farbauftrag, wobei das deutlich durchstrahlende Pergament zeigt, daß einzelne Fasern dunkler gefärbt sind. Die Pergamentzellen des Reliefs haben an ihren Böden und Wänden mehr Farbe angereichert, so daß sie als nachtblaue, in sich farblich variierende Flecken erscheinen. In die Farbmasse, die glanzlos ist, sind kleine ungefärbte glasartige Klümpchen des Bindemittels eingelagert. Keine Sprünge oder Risse, vereinzelt aber kleinere, fest eingebundene Blasen.

Weitere Nennung und Rezepte der Farbe aus Kornblumen:

In der Mappae Clavicula A4 wird ein *Lazorium* genannt, das ein Farbstoff aus blauen Blütenblättern (*flores blave*) ist. Das Rezept nennt die Farbpflanze nicht, sie darf aber nach Ilg, Heraclius, S. 100, als Kornblume identifiziert werden. (Vgl. dazu: Roosen-Runge, H., Farbgebung u. Technik . . ., II, S. 51). In ähnlicher Weise läßt die Bezeichnung *Quianua*, ein Sammelbegriff für diverse blaue Farbstoffe in der Mappae Clavicula CXLVIII (Vgl: *Compositiones Lucensis*, B 4–7 und O 25–27), auf die Verwendung von Kornblumenblau schließen (siehe: Roosen-Runge, H., Farbgebung u. Technik . . ., II., S.87). – Jehan le Begue, (Alcherius) Nr. 314, ed. Merrifield, Vol. I, S.298: Hier wird die Farbe aus Kornblumen auf eine Bleiweißgrundschrift gemalt. Nr. 340 der gleichen Handschrift (Merrifield, Vol. I, S.313) lehrt die Gewinnung von Pflanzenfarben aus Kornblumen und anderen nicht bezeichneten Kräutern. Es verweist auch auf das Sammeln der Pflanzen bei Sonnenaufgang. – Le Begue, (S. Andemar de Coloribus faciendis), Nr. 171 (Merrifield, Vol.I, S.137) beschreibt die Herstellung einer dem Lazur ähnlichen Farbe aus blauen Blüten und ähnelt stark dem oben zitierten Lazorium-Rezept der Mappae Clavicula. Als eine nahezu 'Konkordanz-Vorschrift' taucht das Andemar-Rezept nochmals bei Le Begue (Heraclius II.), ed. Merrifield, Vol.I, S.184 auf. Auch hier wird auf dem Sammeln der Pflanzen am frühen Morgen bestanden. – Das Straßb.Ms § 35 (Berger, S.164) stellt die Erzeugung einer »blaw varw« aus getrockneten Kornblumen vor, wobei der Farbstoff durch Wein extrahiert und mit Alaun und Kampfer niedergeschlagen wird. – Das Msc.med. 12 (15. Jh.) aus der Staatl.Bibl. in Bamberg, fol. 183r bringt ein Färberezept, das Kornblumen verwendet: »Wiltu blow machin, nim kornblumen det morgens in dem tawe unnd stoz dat blow adder die bletter in eynem morser«. – Die Handschrift Royal 17AIII(14. Jh.) des Britischen Museums beschreibt auf fol. 171r die Herstellung einer Farbflotte aus heißem Wasser und »reinen Blumen« (wahrscheinlich Kornblumen; vgl. Ploß, E., Ein Buch von alten Farben, S.26). – Der Kodex Cgm, 824 (15. Jh.), Bayerische Staatsbibliothek, München, fol. 67r

bezeichnet bei der Herstellung einer blauen Farbe die Kornblume als Regenblume: »Oder nim plab regen plumen vnd czeüch daz auz vund stoz in einem mörßer vnd seich et durch ein tuech etc«. – Das gedruckte Augsburger »Kunstbuchlin« aus dem Jahre 1535 beschäftigt sich mit der Herstellung einer Reihe von Saftfarben aus verschiedenen Beeren und auch aus Kornblumen (S.22): »Auff diese weyse magst du auch farb machen von den blauen Kornblumen«. – Konkordanzrezepte zum Straßburger Rezept Nr. 25 sind folgende: Cgm 821 (Liber illuministarum) fol. 30r–31r, De blauio colore. – Amberger Malerbüchlein, Cod. 77, Nr. 26. – Der Cgm 821 nennt die Farbe aus Kornblumen nochmals auf fol. 32r.

Tüchleinfarbe aus Klatschmohn, hergestellt nach dem Straßb.Ms. § 26 (Berger, S.159).

Rezepttext:

Wiltu violvarw tüchlin machen, so nim aber in der selben zit rot korn blumen als vil du wilt und brich die bletter von den blumen und stosse sie gar wol und ring das safft dur ein rein linin tuch in ein überlazurt kachelin, und nim alume glaciei ein settit ist der blumen vil, ist ir aber lützel so nim dester minder und doch merke hie, werde der blumen ein quertelin, so gehort denn ein settit dar in alans, wer aber der blumen nüt also vil so lege nüt not dar an und ob das settit alans genot dar in keme, dar noch so tu die tücher in die varwe und verwe si über al, noch henke die tücher uff an den wint und las si wol truken werden, und nim der blumen als vil als vor und stosse die blumen und truke das safft aber dar us durch das tuch und stosse die tücher aber an daz safft, daz si aber wol gewerwt werden über al und zertrib aber in dem safft gummi arab. und henke denn die tücher an den wint und la si wol truken werdent und winde die tücher in pappier, dis heisset violvarw tüchlin.

Berger meint in seinem Kommentar zu diesem Rezept, es wäre schwer zu entscheiden, welche Blume unter der Bezeichnung »rot korn blumen« zu verstehen sei³⁷. Er verweist darauf, daß Klatschmohn, entgegen der im Rezept angestrebten »violvarw«, eine blaue Saftfarbe gäbe³⁸. Hier irrt Berger teils, denn meine zahlreichen Versuche mit Blütenblättern des Klatschmohns (Flores Rhoeados) beweisen, daß der aus ihnen extrahierte Saft wohl blau ist, aber im Gegensatz zum Succus aus blauen Kornblumen einen deutlichen violetten Beiklang besitzt. Man könnte den Farbton als ein sattes Blauviolett bezeichnen. Beim Vermalen auf Pergament verändert sich die Farbe, vor allem bei dünnem Auftrag, noch stärker zum Blauen hin, verliert aber ihren violetten Hauch nicht vollständig. Auch der Einwand Bergers, die Violettfarbe würde im Straßburger Ms. aus Indigo und Brasilholzfarbe (§ 53, S.166) oder aus Heidelbeersaft (§ 66, S.168) hergestellt, ist kein zwingendes Argument gegen eine Identifizierung der »rot korn blumen« mit dem Klatschmohn, denn das gleiche Ms. bezeichnet z.B. die Farbe aus Heidelbeeren in § 27 (S.159) als »brun blau«, in § 33 (S.163) als »blau«, in § 67 (S.168) wiederum als »violvar«. Die

Rezepte variieren zwar in der Verwendung ihrer Ingredienzen, zeigen aber auch deutlich die Wandelbarkeit in der Tönung einer Farbe, wenn diese verschiedenen Bedingungen ausgesetzt wird, was auch bei der Klatschmohnfarbe der Fall ist, wie aus den nachfolgenden Beschreibungen der Mikroanalysen ersichtlich wird. Überhaupt darf die mittelalterliche Farbterminologie im einzelnen nicht so spezifiziert aufgefaßt werden wie der Begriff »brunus« verdeutlicht, um den der mittelalterliche Maler die violetten, purpurnen und braunen Farbtöne gruppieren kann³⁹.

Ich stelle in dieser Arbeit nur die Tüchleinfarbe aus Klatschmohn (Papaver rhoeas)⁴⁰ vor, weil ich ihn als die im Rezept geforderte Pflanze erachte. Ich habe aber zur Kontrolle noch Farben aus anderen Mohngewächsen hergestellt, deren Charakteristika ich aber hier nur anreißen möchte. 1.) Der Saatmohn (Papaver clubium) ist insgesamt etwas kleiner als der Klatschmohn und hat länglich-keulenförmige Kapseln. Seine Blüten sind nicht ganz so saftreich, aber von gleichem Rot und liefern eine optisch und faktisch mit der der Papaver rhoeas identische Farbe. 2.) Der Sand-Mohn (Papaver argemone) ist noch kleiner (15–30 cm) und hat eine Blüte von violetter Rot. Man kann ihm nur wenig Farbe entziehen. Diese ist bei weitem nicht so satt, wie die der ersten Sorten und verbräunt zudem meist schon bei ihrem Auszug. 3.) der Bastard-Mohn (Papaver hybridum) wächst bei uns selten und hat orange-rote Blüten. Ihr geringer Farbsaft ist häufig instabil, ansonsten aber dem des Klatschmohns sehr ähnlich. Wegen seines seltenen Vorkommens und wegen seiner geringen Farbmenge ist es sehr zweifelhaft, daß er als Lieferant einer Malerfarbe gedient haben könnte. 4.) Der Schlaf-Mohn (Papaver somniferum) war bereits im Mittelalter eine kultivierte Pflanze, dessen Samen man als Lebensmittel verwertete und aus dessen Milchsaft, der durch Anritzen der unreifen Kapseln gewonnen wird, man Opium herstellt⁴¹. Seine Blüten sind weißviolett, rosarot oder auch rot. Selbst aus ausgesuchten roten Kronblättern konnte ich keine stabile und mit der des Klatschmohns übereinstimmende Farbe gewinnen. Sie ist tintiger als jene und läßt sich mit dem Bindemittel wegen ihrer fettähnlichen Reaktion nur äußerst schwer mischen.

Mikrobefunde im Auflicht:

Clarea

a) Dünner Farbauftrag:

Das Bindemittel ist von einem zarten wäßrigen Eisblau, das partiell zu einem milchigen Ultramarinblau tendiert, durchgefärbt, wobei keine Farbkörperchen erkennbar sind, da die Farbe völlig gelöst ist. Die primär vom Bindemittel geprägte Farbschicht wirkt glasflußartig und homogen geschlossen. Wird das Bindemittel stark reduziert, so erscheint die Farbmasse

Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei

etwas krümelig, wie verharschter, zu Eis übergehender Schnee und zeigt weniger Blasen und Sprünge. Eine stärker mit Bindemittel angereicherte Farbe besitzt ein weitmaschiges Netz von Sprüngen, die vom Grund ausgehen und durch ihre zum Pergament variierend schräggestellte Wanderung abwechselnd breiter oder enger werdend erscheinen. Sie verlaufen in ihrer Länge leicht gekrümmt und knicken dann in den Enden meist nahezu rechtwinklig ab. Die Farbschicht ist mit überwiegend geschlossenen Blasen durchsetzt, die oft aus ihr erhöht hervortreten und teils mit straffen, teils mit faltigen, aber völlig durchsichtigen Häutchen geschlossen sind. Vereinzelt sieht man diamantartige, völlig klare Alaunkristalle. In der glasigen Farbmasse sind unregelmäßige, fleckenartige Farbkonzentrierungen von dunkelblauer Tönung eingeschlossen.

b) Mitteldicker Farbauftrag

Der glasige Charakter der Farbe ist nahezu verschwunden. Das Bindemittel formt keine geschlossene Schicht, so daß das Pergamentrelief in seiner filzigen Struktur deutlicher mitprägend wird. In den Relieftiefen ist die Farbe von einem anthrazittonigen Hellblau. An den Höhen verdichtet sich die Farbe zu kurzen, streifig-rissigen Klumpen von schwarzblauer Tönung, die an reife Heidelbeeren erinnert und leicht glänzt. Ein leichter violetter Beiklang ist mit dem bloßen Auge deutlicher als unter dem Mikroskop erkennbar. Keinerlei Blasen oder Risse. Vereinzelt klare, bisweilen aber auch etwas angeblaute Alaunkristalle sichtbar.

c) Dicker Farbauftrag

Grundsätzlich wie bei b). Die Farbschicht ist ihrer Reliefstruktur jedoch krümelig-buckliger und narbiger. Keine Blasen und keine Sprung- oder Rißbildungen.

Durchlicht:

a) Dünner Farbauftrag

Es überwiegt ein hellgrau-beiger bis hell-anthrazitgrauer Farbton. Die Farbdecke wirkt nicht glasig. Ihre Fleckigkeit, durch wechselnde Dicke des Auftrags bedingt, tritt deutlicher als im Auslicht hervor. Ebenso wirken die Sprünge durch eine intensivere Lichtbrechung breiter und heller. Die Blasen sind durch den Kontrast zwischen ihren hellen Kratergründen und ihren dunkelblauen Randzonen deutlich sichtbar.

b) Mitteldicker Farbauftrag

Krümelige, gleichmäßig fleckige Oberfläche, die ihre dunkleren ins Schwarzblau spielenden Stellen an den Reliefhöhen zeigt. Die gesamte Fläche ist von kristallartig glänzenden Lichtern, die aus den Pergamentsenken

hervorbrechen, durchsiebt. Keine Sprungbildung und keinerlei Blasen erkennbar. Vereinzelt glasklare Alaunkristalle.

c) Dicker Farbauftrag

Grundsätzlich wie bei b), im Gesamteindruck jedoch nicht so flimmernd, da die Pergamentvertiefungen mehr Farbe speichern und so das durchtretende Licht stärker absorbiert wird. Die violette Tönung der Farbe wird deutlicher. Die filzigen, unregelmäßig ausgefranst dunkelblauen Partien der Reliefhöhen wirken zusammenhängender und geschlossener.

Mikrobefunde im Auslicht:

Gummi:

Im Gegensatz zur Farbe aus blauen Kornblumen zeigt der Blütensuccus aus Klatschmohn die Tendenz, den Gummi zu kleinen Tröpfchen zusammenzuziehen. Eine leichte Erwärmung des Farbsaftes und des Bindemittels reduziert dies jedoch merklich.

a) Dünner Farbauftrag

Für die Struktur der Farbschicht sind primär das Bindemittel und das Pergament prägend. Die Farbdecke ist nicht so homogen und glasflußartig wie bei den Clareapräparaten, sondern zeigt eine hautartige Faltenbildung mit einem stumpfen, matten Glanz. In der Farbschicht bilden sich vereinzelt winzige faserige Zusammenlagerungen von Farbpartikeln und schwarzviolette, mit Farbstoff angereicherte Bindemittelklümpchen. Keine Sprungbildung. Ganz selten kleine, völlig geschlossene Blasen in der Farbmasse eingeschlossen.

b) Mitteldicker Farbauftrag

Krustige Oberflächenstruktur. In den Vertiefungen des Pergamentreliefs ist die Farbsubstanz violettstrichiger als an den Erhebungen, wo sich mehr Farbmaterie ansammelt, die in einem dunklen Pflaumenblau erscheint und ein marmeladeartiges Aussehen hat. Faserige Farbpartikel sind kaum zu erkennen. Ganz selten sieht man nach oben ausgestülpte Blasen, aber keine Sprungbildung. Die seltenen Alaunkristalle sind stärker angefärbt. Bisweilen gequollene nachtblaue bis schwarz gefärbte, matt glänzende Bindemittelklumpen. Die Violettstichigkeit der Farbe zeigt sich bei diesem mitteldickem Farbauftrag am deutlichsten.

c) Dicker Farbauftrag

Das Bindemittel ist in der Strukturprägung der Farbschicht sekundär geworden. Diese wirkt krümelig und schlackeartig und ist schwarzblau gefärbt und glänzt nur ganz matt. In die Farbmaterie eingesprengt lagern noch dunklere, aber stärker glänzende Bindemittelklümpchen. Farbpartikel, die

sich zu faserigen Gebilden zusammengelagert haben, sind kaum erkennbar. Keine Blasen oder Sprünge.

Durchlicht:

Summarische Beschreibung:

Bei dünnem Farbauftrag werden über dem sehr hellen Pergamentrelief braunviolette schneeflockenartige Farbgebilde sichtbar, die in unregelmäßiger Streuung nur teils locker miteinander verwoben sind. In ihnen zeigen sich winzige, fusselartige Farbpartikel. Mit zunehmender Dicke der Farbschicht spielt die violettstichige Blautönung der Faser immer stärker zu einem dunklen Pflaumenblau, aus dem bald stärker, bald schwächer rosa-violette Flecken aufblitzen. Selbst bei pastosem Farbauftrag behält die Farbschicht ihr fleckiges Aussehen bei und ist primär in ein samtiges Schwarzviolett getaucht. Die helleren Flecken lösen sich zu ihren Rändern zu in krümelige Farbfussel auf. Ganz vereinzelt kerbartige Sprünge, aber keine Blasen erkennbar.

Nennung in weiterer Rezeptliteratur:

Bereits im Lucca-Manuscript, Nr. 75, De Lazuri, wird eine blaue Pflanzenfarbe aus schwarzem Mohn gewonnen, der identisch mit dem Klatschmohn zu sehen ist. – In Heraclius I, Cap. II, das in dem Kompendium von Le Begue aufgeführt ist (ed. Merrifield, Vol. I, S.184), läßt sich die Klatschmohnfarbe mit großer Wahrscheinlichkeit wieder nachweisen. Nach diesem Rezept sollen aus verschiedenen Blumen, die in Getreidefeldern wachsen, unterschiedliche Farben hergestellt werden⁴². – Ähnlich lautet ein Rezept bei Alcherius (Le Begue), ed. Merrifield, Vol. I, S.312, Nr. 339⁴³. – Das Straßburger Ms. § 31 (Berger, S.161) könnte ebenfalls Klatschmohn meinen⁴⁴. – Cgm. 821 (Liber illuministarum), fol. 31y, Tüchleinfarbe: »Veyol varb aus korenpluemen«. Vergleicht man dieses Rezept mit dem Amberger Cod., 77 (fol. 222r): »Wil dw violvar tuchlein machen, so nim aber in der selben zeit rot chornplumen«, so darf man wegen der Konkordanz auch beim Cgm. 821 die »korenpluemen« als Klatschmohn auffassen.

Tüchleinfarbe aus Pfingstrosen, hergestellt nach dem Straßburger Ms., § 31 (Berger, S.161 u. 162).

Rezepttext:

Wellent ir violvarw tuchlin machen, das ouch gar nütz ist zu vil dingen, zu dem ersten sol man frü an dem morgen vor mitten tag gewinnen der grossen schönen roten blumen als vil man wil und sol man die bletter alle abe brechen, anders es verhende die varwe wenn man si alle abgebrichet so sol man si stossen in einen reinen stein oder in einen reinen mürsel und ringe den die varwe gar genot

us und durch ein zwilchin tuch und enphahent die varwe in ein überlazurt kachlen und nement aber als gros aluns als ein haselnus ze bulver zeriben uff einen stein und reret den alun in die varwe und rurent es wol under enander bis der alun in der varwe zergangen si und denn nement aber rein wol geweschen linin tücher und trenkent die wol in der varwe zu beiden siten und das si ouch die varwe alle gar in sich nement und ouch nüt trieffend, und henkent ouch den die tücher uff an den wind und lant si wol truken werden und trenkent die tücher zu dem andren mol aber in der varwe und lond si aber dar noch wol truken werden und nement schönen wol geverwten win wol uff ein mos und legent in den roten win ein lot luters gumis und das gumi lant einen halben tag ligen in den roten win zu weichen und zertribet das gumi gar wol under den roten win und netzent die geverwten tücher ze hindrest mit dem roten win und des wines sol nüt me sin. wand blos als vil das die tücher (nass werdent), underuff (tund) an den wint und lant si gar wol truken werden und tund si denn wol rein behalten in ein schindellad untz das man ir bedarf und so hast violvarw tuchlin var(w).

Das Rezept definiert nicht, aus welchen Blumen die Präparation der Farbe erfolgen soll. Da man häufig in ein und denselben mittelalterlichen Maltrakaten eine Duplikation von Konkordanzrezepten antrifft, ist es durchaus möglich, daß im Rezept 31 die Wiederholung des im technischen Ablauf größtenteils identischen Rezepts 26 des Straßburger Ms vorliegt, und die roten Blumen somit als Klatschmohn aufzufassen wären. Berger spekuliert auf Pfingstrosen (*Paeonia officinalis*) und beruft sich dabei auf Hochheimer⁴⁵. Ich habe mich dieser Auffassung angeschlossen, zumal die Pfingstrosen einen wirklich violetten Farbstoff liefern, wie ihn das Rezept auch herstellen will, wohingegen die Farbe aus Klatschmohn nur ein violettstichiges Blau ist. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß nicht etwa die Farbe des roten Weines, »womit die Pezetten in letzten Prozeß ihrer Garbaufnahme genetzt werden«, die Violett-färbung durch Mischung mit etwaigen blauen Blumenfarbstoffen wesentlich hervorruft, sondern die Pfingstrosen liefern von sich aus eine violette Farbe. Die roten und blauen Farbstoffe der Blumen und Früchte sind insgesamt strukturell nahe miteinander verwandt und man bezeichnet sie als Anthocyane. Chemisch gesehen sind es also Glykoside hydroxylierter 2-Phenyl-benzopyryliumsalze (Flavyliumsalze)⁴⁶. Ihre Konstitution wurde im einzelnen durch Willstätters Untersuchungen aufgeklärt. Dabei ergab sich das überraschende Resultat, daß die sehr verschiedenfarbigen Blumen und Früchte entstammenden Anthrocyanidine alle auf den gleichen Grundkörper zurückgehen und sich nur in der Zahl und Stellung der Hydroxylgruppen unterscheiden⁴⁷. Der Anthocyan-Gehalt der Blütenblätter oder Beeren ist jedoch bei den einzelnen Pflanzen sehr unterschiedlich und ist z.B. bei der Pfingstrose wesentlich höher als in den Schalen der roten oder blauen Beeren unserer kultivierten Weintrauben⁴⁸. Somit ist auch die farbliche Intensität des Blumenfarbstoffs größer als die des Beerenfarbstoffs und daher kann der Rotwein, wie dies meine Versuche auch zeigen, nicht ausschlaggebend für den Sättigungsgrad der Farbe verantwortlich sein.

Der Wein stimuliert, einmal direkt durch sein eigenes Rot und dann indirekt durch seine Säure, die das Violett des Pfingstrosensuccus eine Nuance mehr zum Rot hin verändert, das Kolorit der Tüchleinfarbe insgesamt zu einem etwas höheren Rotwert. Dieser ist jedoch nicht so stark, daß er den Farbton grundsätzlich verändert. Daher erübrigt sich auch eine separate Vorstellung der nicht mit Wein hergestellten Pflanzenfarbe. Die Mikrobefunde der entsprechenden Präparate beider Farbvarianten sind in ihren Strukturen völlig identisch.

Msc. theol. 225, fol. 201v, Nr. 10: Gummiwasser aus Gummi arabicum und Kirschgummi als Bindemittel.

Item wy man dy wasser sol machen, do mit man alle farb temperieren sall, daß sy feyn werden vnd glantz zw allen schreyben vnd floriren vnd als ez nach stet etc.

Item zw dem ersten so nym gummi arabicum ij lot, gummi cerasore i lot vnd zerschlag den gummi zw puluer vnd thu das puluer in eyn reyne schussel oder in eyn verglasten lasbecher vnd thu an das gummiwasser eynß dawmß breyt hoch vnd las das sten eyn nacht, byß das dy zwey gummi wol weich sindt worden in dem wasser vnd zureyb den gummi wol vnter ein ander in dem wasser mit eynem fynger, byß der gummi wol zergangen vnd gemischt sey vnter das wasser. Dar nach seych eß durch eyn weyß leynes düchlin vnd misch eyn wenig weiß essigk dar vnter vnd behalt das wasser in eyn glesen kutroff oder glesen kruck, byß man seyn bedarff. Dyß wasser verleust seyn kraft numer mer, wy lang eß stet. Eß dort aber wol, das eß dyck wirt als honigk: wan man eß brauchen wyl, so soll man nemen laütter wasser vnd sol das dar ein gyssen vnd soll eß aber vnter eyn ander rüren, so ist eß aber in rechter maß, vnd wan das wasser zu dyck wer, so wer eß zu starck zw farben, eß sol seyn in der dyck als öll, so ist eß recht vnd ist nit zw starck noch zw kranck etc.

Das Rezept beschreibt die Herstellung eines organischen Bindemittels aus den zunächst festen vegetabilischen Leimen⁴⁹, Gummi arabicum und Kirschgummi unter Verwendung von Wasser und bezeichnet es wegen seiner flüssigen Zustandsform als Wasser. Die Textpräambel hebt die Verwendbarkeit des Bindemittels zum Mischen (temperiren) aller Farben hervor, die dadurch fein werden und Glanz erhalten und sich sowohl zum Schreiben als auch zum »Florieren⁵⁰« eignen. Eine solche Generalisierung maltechnischer Anleitungen findet sich häufig in mittelalterlichen Werkstattsschriften, wobei diese aber manchmal in nachfolgenden Einzelrezepten durch die Präzisierung von Ausnahmen oder Verboten eingeschränkt werden⁵¹. Es lassen sich auch eine Reihe von Vorschriften belegen, welche ausdrücklich das Zusetzen eines Gummibindemittels für bestimmte Farben untersagen⁵².

Gummi arabicum (=Gummi Mimosae, Gumme Acaciae, franz. gomme arabique; engl. gum Arabic) ist der am Stamm ausgetretene und eingetrocknete Saft mehrerer Bäume aus den Gattungen Acacia (Mimosa L.). Als Mutterpflanzen des echten arabischen Gummis werden insbesondere Acacia Senegal Willd., Acacia arabica W., Acacia Seyal Del. und Acacia tortilis Hayne ge-

nannt, deren Heimat sich von Nubien längs des Oberlaufs des Blauen Nils nach Süden bis Äthiopien und östlich bis zum Roten Meer erstreckt. In Arabien selbst wird dieses Gummi nicht gesammelt. Es führt seinen Namen nur daher, weil sein Hauptexport über die arabischen Hafenstädte nach Ägypten ging, von wo es dann in den europäischen Handel kam. Das arabische Gummi besteht aus größeren oder kleineren, rundlichen Stücken, die teils farblos, teils gelblich oder selbst bräunlich glänzend, spröde, bröckelig und von körnig kleinschelligem Bruch sind. Beim Kauen kleben sie an den Zähnen und zeigen einen faden, schleimigen Geschmack. Nach Church, Eibner und Gettem and Strout stellt das Senegalgummi⁵³ die beste Sorte zur Verarbeitung als Malbindemittel dar und wird in erbsen- bis nußgroßen hellen bis bräunlichen Stücken gehandelt. Seine ausgelesenen, besonders reinen, nahezu farblosen Stücke heißen Gummi arab, erectum s. albissimum, während bei der gewöhnlichen Sorte fast glashelle, gelbliche und braunrötliche Stücke gemischt sind. Ich verwendete für meine Gummiwasser ein ausgesuchtes Senegalgummi, das bereits an der Luft hygroskopisch reagierte, sich weniger leicht zu einem elfenbeinfarbenen, mehligem Pulver zerreiben ließ und sich langsam in kaltem Wasser nahezu ohne Rückstände löste⁵⁴. Die Lösung ist klar und ganz zart honigfarben getönt. Eine Erwärmung des Wassers, die manchmal in mittelalterlichen Rezepten gefordert wird, beschleunigt lediglich die Löslichkeit des Gummis⁵⁵. Wird dieses Bindemittel während des Vermischens mit Farbe leicht angewärmt, so läßt sich vor allem bei unlöslichen Pigmenten eine innigere Mengung erzielen und die Farbmasse ist beim Auftragen mit dem Pinsel geschmeidiger.

Die zweite organische Substanz des Mischwassers, das Kirschgummi (Gummi cerasium, Gummi cerasore, Gummi cerasorum; franz. gomme du pays, engl. cherry gum), wird an den Stämmen und Ästen, manchmal auch an den Früchten unserer heimischen Kirschen-, Aprikosen- und Pflaumenbäume ausgeschwitz und erstarrt zu durchsichtigen, mit zunehmendem Alter dunkler werdenden, rötlichgelben bis rötlichbraunen Klumpen. Als Hauptbestandteil enthält es Cerasin, das Kalksalz der Metagummisäure⁵⁶. In Wasser quillt es im Unterschied zu Gummi arabicum wegen seiner geringeren Löslichkeit zu einer mehr oder minder flüssigen Gallerte auf und wird zur Filterung durch ein feines Leinentuch gepreßt, wie es auch in unserem Rezept, wegen der enthaltenen ungelösten Cerasium-Teile für das gesamte Mischbindemittel gefordert wird⁵⁷. Gequollener Kirschgummi ist kaum schleimig und wenig klebend und ist deshalb allein kein hervorragendes Bindemittel. Mit gelöstem Gummi arabicum vermischt es sich innigst. Dieses Mischwasser ist sehr beständig und zeigt selbst nach langer Aufbewahrung keine Tendenz zur Substanzentrennung. (»Dyß wasser verleust seyn kraft numermer, wy lang es stat«.) Da erstarrtes

Kirschgummi etwas härter ist als Gummi arabicum, aber eine geringere Sprödigkeit besitzt, überträgt es diese Eigenschaften anteilig auch auf das Mischbindemittel. Dies bewirkt nach seiner Aushärtung durch Trocknen dank der starken Klebekraft des Gummi arabicum eine sehr gute Bindung der Farbpigmente untereinander und eine ausgezeichnete Haftung der Farbe auf Pergament oder Papier, wobei eine durch den Kirschgummi bedingte geringere Sprödigkeit und eine damit verbundene erhöhte Elastizität ein Reißen der aufgetragenen Farbschichten mindert und deren Abplatzen weitgehend verhindert. Bei separater Verwendung beider Substanzen als Bindemittel konnte ich bei Kontrollpräparaten häufig eine stärkere Rißbildung und ein weit häufigeres Abplatzen der Farben beobachten⁵⁸.

Kirschgummi läßt sich in künstlerischer Verwendung sehr früh durch mittelalterliche Werkstattliteratur belegen. Bereits im Lucca-Manuskript des 9. Jahrhunderts, Nr. 57, ist es als Bestandteil einer komplizierten, farbigen Oelbeize genannt, die als transparentes Medium von goldgelber Farbe auf Goldblätter aufgetragen, diese noch goldiger erscheinen läßt. Dieses Rezept taucht vollinhaltlich in der Mappae Clavicula wieder auf (CCXLVI).

Rezept Nr. 62 (De lucide ad lucidas; Mapp. Clavicula CCXLVII), das die transparente Wirkung der Oelbeize auf gewöhnlichen Farben im Sinne einer Lasur lehrt, verwendet ebenfalls Kirschgummi. Bei Theophilus (Schedula diversarum Artium), Cap. XXVII wird Kirschgummi als Bindemittel für Farben der Tafelmalerei verwendet^{59a}.

Dem gelösten Mischbindemittel wird noch etwas weißer Essig hinzugefügt, der in verschiedenen Zusammenhängen in allen mittelalterlichen Maltraktaten genannt wird, aber vor allem zur Herstellung von Bleiweiß und Grünspan dient^{59b}, im Bamberger Malerbüchlein jedoch in den Rezepten Nr. 10 und Nr. 11 wahrscheinlich primär als Konservierungsmittel zur Verhinderung einer Gärung und Schimmelbildung herangezogen wird. Das fertige Bindemittel wird in einem »glesen kultroß⁶⁰« oder gläsernen Krug aufbewahrt und kann bei Eindickung durch Verdunstung mittels Zusetzen reinen Wassers wieder dünnflüssiger gemacht werden.

Weitere Rezeptliteratur zur Herstellung dieses Mischwassers:

In nahezu wörtlicher Übereinstimmung findet sich dieses Rezept in Straßb. Ms. § 50 und im Trierer Malerbuch, Cod. 610 (15. Jh.), Trier, Stadtbibliothek, fol. 12r wieder. Der Cod. 610 vermerkt noch, es handle sich um ein Mischwasser »nach lampertschen sietten«, und belegt damit seine Herkunft aus einer lombardischen Werkstatt. Sehr ähnlich ist das dritte »Temperaturwasser« aus dem Illuminierbuch des Valentin Boltz (S. 41). Dem Bindemittel wird kein Essig, aber etwas reiner Honig und ein wenig Rosenwasser⁶¹ (roszwasser) zugesetzt. »Die sechsste gattung« der Boltz'schen Mischwasser (S.42) verwendet

neben Gummi arabicum und Kirschgummi noch Bitumen⁶² und Myrrhe⁶³, die erste Gattung (S.39) besteht aus Gummi arabicum und Tragantgummi⁶⁴, die vierte (S.41) aus Gummi arabicum und Mandelbaumharz und enthält noch Rosenwasser. Auf S.124 führt Boltz dann noch ein Mischwasser auf, das mit dem Bamberger Mischbindemittel übereinstimmt, aber als Zusatzmittel noch dem Kandiszucker enthält. – Das Manuskript Ms. germ.fol. 249, 15. Jh., Bertin, (ed. Ploß, E., Diss. S. 163 ff), fol. 300v, Nr. 31 bringt ein Mischwasser aus Gummi arabicum, Mandelbaumharz (gummi amygdalorum), Honig und Essig. – Aus dem frühen Mittelalter sind Gummiwasser in folgenden Werkstattbüchern aufgeführt: Gummi wird bei Theophilus I, XXXII als Bindemittel für alle Farben in der Buchmalerei verwendet außer für Viride, Cerosa, Minium und Carmin. Cap. XXV beschreibt das Quellen von Kirsch- und Pflaumengummi in warmem Wasser. – Bei Heraclius III, Cap. XXVIII wird Gummiwasser als ein Bindemittel für Malerei genannt. Cap. XXX sieht eine Beimischung von Alaun zu Gummiwasser vor. – Weitere Gummiwasser-Rezepte finden sich bei: Le Begue Nr. 193 (aus Gummi Arabicum); Nr. 195 (aus Gummi arabicum + gummi moniaculum⁶⁵), beide ed. Merrifield 1849, Vol.I., S. 155 und 157. – Bologneser Ms. 165, Nr. 229, »A faciendum aquam gummatam«, (Gepulvertes Gummi arabicum wird in warmen Wasser aufgelöst), ed. Merrifield, Vol. II, S. 503. – Ms. 992 aus Padua (17. Jh.), Nr. 14, Gummiwasser aus: Gummi arabicum + Rosenwasser + Kandiszucker werden in klarem Quellwasser gemischt und erwärmt, ed. Merrifield, Vol. II., S. 659.

Mikrobefunde:

Auflicht und Durchlicht

Summarische Beschreibung:

Das Bamberger Bindemittel läßt sich mit den meisten Farben sehr innig vermischen ohne chemisch zu reagieren. Da es leicht alkalisch ist, ruft es anfänglich eine leichte Verfärbung bei pflanzlichen Farbstoffen hervor, die jedoch schnell wieder abgebaut wird. So verändern sich Indigo, Waidblau, Kornblumenblau, Veilchenblau und die blauvioletten Beerensäfte (Heidelbeeren, Altich, Holunder) in der ersten Phase des Ausmischens etwas zum Grünlichen, während die roten Saftfarben (Himbeeren, Kirschen, Klatschmohn) anfänglich einen stark violetten Stich zeigen und erst beim Vermalen auf Pergament zum Blau umschlagen. Die Struktur des auskristallisierten Bindemittels wird von der Art und der Menge der verwendeten Farben und von der Dicke seines Auftrags mitgeprägt, was in den Mikroanalysen der einzelnen Präparate sichtbar wird und worauf ich bei deren Beschreibungen hinweise. Die im Bindemittel auftretenden Blasen sind nicht nur durch materialimmanente Eigenschaften bedingt, sondern hängen auch von der Art des Vermalens ab. Wird das Bindemittel

nämlich mit dem Pinsel vor dem Vermischen mit den Farben stark durchgerührt oder ist die Pinselführung beim Farbauftrag unruhig und wühlend, so entsteht durch eine zusätzliche Luftbeimengung eine vermehrte Blasenbildung. Risse und Sprünge, primär durch die unterschiedlichen spezifischen Koeffizienten der Wasseraufnahme beim Ausmischen und des reziproken Schwunds beim Trocknen der Farb-Bindemittel-Substanzen und den dadurch auftretenden Materialspannungen bedingt, hängen auch von der Dauer der Trocknung ab. Bei schnellem Trocknen, das durch höhere Temperaturen oder Luftzug forciert werden kann, ist das Reißen und Springen der Farbe weit stärker als bei ihrem langsamen Trocknen. Krakelüren⁶⁶, netzförmige Sprunghildungen in den Farbschichten, die sich bis zu klaffenden Rissen erweitern können, treten hauptsächlich bei dickerem Farbauftrag auf und sind primär auf Spannungsdifferenzen zwischen dem Pergament und der Bindemittel-Farbschicht zurückzuführen. Bei mehrschichtigen, substantiell unterschiedlichen Farbüberlagerungen bewirkt das leicht flexible Mischbindemittel einen weitgehenden Spannungsausgleich zwischen den einzelnen Schichten, wenn die beteiligten Farben alle mit ihm in gleicher Sättigung ausgemischt wurden, und verhindert dadurch ein Abplatzen der Malschichten.

Msc. theol. 225, fol. 201v und 202r, Nr. 11. Bindemittel aus Eikläre, Gummi arabicum und Kirschgummi

Rezepttext:

Item eyen ander gut edel wasser:

So nym zwei eyeclear in ein schusselle vnd druck das auß mit cynem badtschwammen, also das es nit mer schem. Dar nach leg in das clar gummi cerasore als groß als ein pon vnd gummi arabicum auch als vil, das las (Bl. 202r) weichen als lang, byß es zw schiltzt. Dar nach zetreyh es mit cynem fynger vnter ein ander vnd nym ein halb eyerschalen vol weyß essigs vnd misch es vnter ein ander. Dyß wasser sol man behalten, als das vorreich, byß man seyn bedarff etc.

Das Rezept bezeichnet das Mischbindemittel, dessen Hauptbestandteil Eiklar (Eialbumin, Ovalalbumin, Albumen ex ovo) ist, als »edel gut wasser«. Obwohl im Gegensatz zur vorangegangenen Vorschrift Nr. 10 kein Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, da das Ovalalbumin im hohen Maße Wasser enthält⁶⁷ und damit flüssig ist, vermag sich das vegetabilische Gummi arabicum in ihm zu lösen. Das fertige Mischbindemittel stellt eine Art Emulsion dar, wobei erst mit Hilfe des Gummi arabicums, das an sich ein Emulgator⁶⁸ ist, das in Wasser weniger lösliche Kirschgummi ebenfalls eine gute Löslichkeit erfährt. Die Eiweiß-Pflanzenkeim-Emulsion bindet auch nach dem Trocknen nicht ab, sondern bleibt wasserlöslich. Diese Eigenschaft des Bindemittels ist für die sachgerechte Aufbewahrung von Miniaturmalereien der Codices von großer Bedeutung, da bereits eine höhere Luftfeuchtigkeit zur Erweichung der

Farben führen kann, wobei diese dann durch Ankleben an den Gegenblättern der Bildseiten abgesprengt werden können. Das Eiklar eignet sich nicht als Bindemittel für alle Farben. Durch Erfahrung aus eigenen Experimenten kann ich den Hinweis von Max Doerner⁶⁹ bestätigen, daß Pigmente, die Schwefel enthalten, beispielsweise Kadiumfarben, Auripigment oder Zinnober durch Eiweißbinder mehr oder minder starke Veränderungserscheinungen erfahren können, da es zu chemischen Reaktionen zwischen dem im Eiweiß enthaltenen Stickstoff und dem Schwefel kommen kann. Aus dem Rezept geht nicht hervor, von welcher Art Vogeleier das Eiklar bezogen wird, doch dürfte es mit hoher Wahrscheinlichkeit von denen des Haushuhns (*Gallus domesticus*) stammen, das wegen seiner großen Verbreitung und seiner größeren Legefreudigkeit vor allem anderen Hausgeflügel als Lieferant zu vermuten ist. Mit Hilfe eines Badeschwammes⁷⁰, der aus dicht untereinander verschlungenen biegsamen organischen Fasern besteht und der durch diese Struktur sein Aufsaugvermögen erhält, indem Flüssigkeiten durch Kapillarität oder nach seinem Auspressen durch Unterdruck in den feinen Zwischenräumen der Fasern aufsteigen, wird das in einer Schüssel aufbewahrte Eiklar aufgesogen. Durch Pressen des Schwammes mit der Hand wird das Eiweiß wieder ausgedrückt und dann erneut aufgesogen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis das Gel seine durch Oberflächenspannung bedingte rotartige und fadenziehende Schleimigkeit einbüßt und eine ölarartige Konsistenz annimmt. Durch diese Brechungsmethode verliert das Eiklar auch die störende Eigenschaft, daß es schäumt. Zwar werden feinste Luftbläschen in ihm eingeschlossen, doch steigen diese beim Ruhenlassen des Gels an die Oberfläche und lösen sich hier auf. Nach dem Lösen der beiden Gummiarten, einem langsamen Prozeß, den das Rezept in seiner plastischen Sprache als »Schmelzen« bezeichnet, werden die Substanzen durch Rühren mit einem Finger gut vermengt. Unter dieses Konglomerat wird dann zuletzt noch weißer Essig untergezogen. Dieses Zusetzen von Essig stellt eine auch im Mischwasser des Rezepts Nr. 10 angewandte präventive Schutzmaßnahme gegen Fäulnisprozesse dar und der Essig reduziert zusätzlich durch seine entspannende Wirkung die schmierige Eigenschaft des Bindemittels⁷¹. Die im Rezept angesetzte Menge Essig, sie soll eine halbe Eierschale voll betragen, erwies sich als viel zu hoch, wenn man davon ausgeht, daß der früher gebräuchliche Essig unserem heutigen Weinessig entspricht, der einen Säuregehalt von fünf bis sechs Prozent besitzt. Bei einem solch hohen Anteil von Essig, der nahezu ein Viertel der Volumenmasse des Bindemittels ausmacht⁷², gerinnt nämlich das Eiweiß, es koaguliert, ein Vorgang, den man sich in der Küche zunutze macht. Platzt nämlich ein Hühnerei nach dem Einlegen in das Kochwasser auf, so verhindert ein Essigzusatz von einigen Tropfen das Auslaufen des Eies. Bei meinen Versuchen mit Eikläre, wobei ich

Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei

immer mit der konstanten Menge von 60 Milliliter Eiklar experimentierte, erwies sich ein Essiganteil von rund 4 Tropfen als ideal, da das Bindemittel dadurch geschmeidiger wurde, aber noch keine erkennbaren Fällungsreaktionen zeigte. Bereits die doppelte Menge Essig führte zu einer zeitweisen leichten Schlierenbildung des Eiweißes, die sich aber wieder völlig abbaute. Dabei steht aber noch nicht fest, ob etwa der erhöhte Essigzusatz zu späteren Reaktionen beim Altern des Bindemittels führt.

In diesem Zusammenhang steht die Klärung der Frage noch offen, ob derartig hergestellte Bindemittel wegen ihrer Anfälligkeit gegen die in ihnen enthaltene Essigsäure durch Koadaption für die koloristische Veränderung oder für das Abplatzen von Farben in der Buchmalerei verantwortlich sind. Es könnte z.B. durch die stoffliche Kontamination essighaltiger Farben mit essighaltigen Eiweißbindemitteln zu einer solcher Konzentration des Essiganteils gekommen sein, daß Fällungsreaktionen des Eiweißes auftraten, wodurch die damit gebundenen Farben dann zwangsweise im Mitleidenschaft gezogen wurden. Die oft erst Jahrhunderte nach der Vermalung der Farben auftretenden chemischen Reaktionen lassen sich wahrscheinlich damit erklären, daß Eiweiß sehr rasch austrocknet, im Laufe der Zeit verhornt, wasserlöslich und luftundurchlässig wird und es so eine Art chemisch-neutrale Zustandsform erhält, die vielleicht erst durch veränderte Umweltbedingungen aufgehoben wurde. Dieses empfindliche chemische Gleichgewicht mag durch einen durch Luftverschmutzung zunehmenden Säuregehalt der Luft, durch erhöhte Luftfeuchtigkeit, Temperaturschwankungen oder vielleicht durch die Einwirkung elektrischen Lichts gestört worden sein. Es sind Fragen, bei deren Aufhellung ich mich zur Mitarbeit verpflichtet fühle, da ich bei meinen Untersuchung spätmittelalterlicher Buchmalerei im nordbayerischen Raum erschreckende Schäden an Miniaturen mancher Handschriften feststellte, deren Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit überwiegend in veränderten Bindemittelzuständen zu suchen sind. Solche Zerstörungen, die sich meist in einem schollenartigen Ablösen der Farbschichten zeigen, treten aber primär bei reinen Bleiweiß- und Grünspanfarben, dagegen bedeutend weniger bei deren Mischungen mit anderen Farben oder überhaupt bei anderen Farbstoffen auf, also speziell bei Farben, deren Darstellung mit Hilfe von Essig geschieht⁷³. Nun bedürfen aber im chemischen Sinne Salze der Schwermetalle einen Essiganteil, um Eiweiß zum Gerinnen zu bringen⁷⁴. Auf dieser Fähigkeit, Eiweiß zu koagulieren, beruht auch die Giftigkeit, z.B. von Bleiweiß, Grünspan und Auripigment⁷⁵. Beim Vermischen der Farben aus Bleiweiß oder Grünspan mit Eiklar als Bindemittel konnte ich jedoch keine chemischen Reaktionen beobachten, wenn das Eiweiß nur in geringem Maße Essig als Konservierungsmittel enthielt. Ob es jedoch in allen Schadenfällen das Eiweißbindemittel ist, das nach seiner natür-

lichen Alterung in der Buchmalerei, mit den Bleiweiß- und Grünspanfarben durch irgendwelche äußeren Einflüsse zu chemischen Veränderungsprozessen gezwungen wird, bedarf ebenfalls noch einer eingehenden Untersuchung.

Eiklar ist ein ausgezeichnetes Bindemittel, das einfach herzustellen ist und das vermöge seiner ausreichenden Klebekraft gewöhnlich die Farbkörnchen untereinander und an die Unterlage derart zu binden vermag, daß diese nicht leicht abwischbar sind. Dank seiner sich den Farbstoffen unterordnenden und unauffälligen Stofflichkeit und einer hohen Transparenz, läßt es die Eigenart der Pigmente voll zur Entfaltung kommen, wobei es nach seiner Trocknung und Verhornung eine sehr wirksame Schutzschicht gegen mechanische Einwirkungen und Einflüsse der Atmosphären darstellt. Zweifelsohne beruht der oft glänzende Erhaltungszustand mittelalterlicher Miniaturen auch auf diesem Verhornungsvorgang. Da aber reines Eiklar vor allem für die Pigmente mit stärkerer Korngröße eine oft zu schwache Klebekraft besitzt, werden ihm, wie im Bamberger Rezept, Gummisubstanzen beigemischt. Diese vermindern auch seine Sprödigkeit, die vor allem bei rasch ausgetrocknetem Eiweiß auftritt⁷⁶. Gleichzeitig wird in physikalischer Hinsicht durch das Gummi die Dichte des Bindemittels erhöht, wodurch die optische Qualität der Pigmente zunimmt, weil die Zwischenräume in der Pigmentlagerung durch das Mischbindemittel gefüllt werden, das eine geringere Brechungsdivergenz zu den Farbpigmenten als reines Eiweiß besitzt. Doch vermögen die Lichtstrahlen mehr in die Tiefe der Farbmasse vorzudringen und können so auch aus größerer Tiefe reflektiert werden. Daher erscheinen manche Farben auch etwas satter als in reinem Eiklar, bei welchem die Farben durch das weißere Oberflächenlicht, das sich auch durch Glanz äußert, überstrahlt werden. Dieser Glanz ist bei Mischbindemitteln etwas matter, weil sie ein System von mindestens zwei Stoffen von leicht differierender Lichtbrechung bilden, welche sich zwar in innigster Mischung, aber in kleinsten Partikelchen nebeneinander befinden⁷⁷.

Nennung des Eiklarbindemittels in weiterer Rezeptliteratur:

Die wichtigsten frühmittelalterlichen Quellen des Nordens für Eiklar als Bindemittel für die Miniaturmalerei finden sich in der *Mappae Clavicula*, bei Theophilus, Heraclius und im Anonymus Bernensis⁷⁸. Ihre Vorschriften werden teils nur mit geringen Abänderungen bis in Spätmittelalter mitgeschleppt. In der *Mappae Clavicula*, A 8, sind eine Reihe von Farben aufgezählt, die als Farbstoffe zum Buchmalen mit Eiklar vermischt werden, das als »glarea« bezeichnet wird. – Theophilus I, XXXII nennt »Clarea« zum Binden von Minium, Cerosa (Bleiweiß) und Carmin für die Buchmalerei. In I, XXXII verwendet er Eiklar als eine Art Firnis zum Abdecken von Farbschichten, die mit Folium⁷⁹ und Carmin gemalt wurden. – Der Heracliustraktat zieht ebenfalls

Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei

zum Vermalen von Folium bzw. Folium in III, L II Clarea heran. In Cap. XXVIII wird es generell als Bindemittel für alle Farben der Buchmalerei empfohlen. Die Art, Eierklar zur Tempera flüssig zu machen, indem man es durch nasse Leinen preßt, wird in Cap. XXXI beschrieben⁸⁰. – Im Anonymus Bernensis unterscheidet der Autor zwei Zubereitungsarten der Eikläre, nämlich durch Pressen durch nasse Leinentücher oder durch gründliches Schlagen mit Hilfe eines hölzernen Schneebesens, wobei das Eiweiß zu Eischnee geschlagen wird, aus dem es sich dann wieder beim Ruhenlassen an einem kühlen Ort als Flüssigkeit absetzt⁸¹. – Der Codex Ms. XII. E 27, (14. Jh.) aus der Biblioteca Nazionale in Neapel⁸² bringt ein ähnliches Verfahren in Rubr. XVI (De clara ovorum et quomodo praeparatur). Durch mehrfaches Aufsaugen und Ausdrücken des Eiklars mittels eines feuchten Schwammes wird das Bindemittel so flüssig wie Wasser gemacht. Seine Konservierung erfolgt durch roten Realgar, Kampfer und Nelken. – Das Bamberger Rezept entspricht einem Mischwasserrezept des Trierer Malerbuches fol. 12r (Cod. 610, Pop. 15. Jh.). Ebenso findet es sich als Konkordanzrezept im Straßburger Ms., Nr. 24, wo aber nur Gummi arabicum und kein Kirschgummi verwendet wird. Nr. 85 der gleichen Rezeptschrift stellt einen Firnis vor, dessen Herstellung genau nach den Anleitungen und unter Verwendung der gleichen Substanzen wie die des Mischwassers aus dem Msc. theol. 225 erfolgt und der durch das Rezept Nr. 86 bei Zugabe von Essig zu einem Bindemittel umfunktioniert wird, das dann identisch ist mit dem Bamberger Bindemittel. – Boltz, V., Illuminierbuch S. 42, »Die fünfte gattung genent Albumen«, Mischbindemittel: Eiklar, das mittels einer Federbreche geschlagen wurde, bekommt Gummi arabicum und Honig zugesetzt. Rosenwasser und Liliensaft dienen als Konservierungsstoffe. S. 46, »Wyss von einem Eyg zu behalten« wiederholt nahezu das Rezept von S. 42. Auf S. 48 »Wyss vom Eyg« beschreibt Boltz die Unverträglichkeit des Albumins als Bindemittel in Verbindung mit Gummi arabicum oder anderen Gummi und Essig. (»... es ist nit gern by Essich vnder den farben, da vil gummi arabici ist oder andere gummen, dann es zücht sich zu einem knoten...«).

LITERATUR:

Anonymus Bernensis (Quellenschriften für Kunstgeschichte Bd. VII, Wien 1871) – Merrifield 1849, Vol. I., S. 232 ff. – Eibner, S. 261 f, S. 270 f. – Berger, E., Quellen und Technik ..., S. 36, 48, 75, 124, 130. – Gettens and Stout, S. 18–20. – Hollemann-Richter, S. 314. – Roosen-Runge, Farbgebung u. Technik ..., Bd. II, S. 7 und 8; Bd. I, S. 49, 157, 169, 170, 172. (hier weitere Literaturhinweise).

ANMERKUNGEN:

1. Vgl. A. Lucas: *Ancient Egyptian Materials and Industries*. 2. ed. London 1934 S. 313.
2. Vgl. E. Ploß: *Ein Buch von alten Farben*. S. 23 fo.
3. Vgl. a.a.O.
4. Vgl. E. Ploß: *Studien ...* (Diss.). S. 16.
5. a.a.O., S. 86.
6. Heraclius III, 56: »Item misce folium cum albo.«
7. Lackmus ist ein Flechtenfarbstoff. Alle Farbflechten enthalten farblose Verbindungen, meist Flechtensäuren (Lekanorsäure, Rocellsäure, Evern-, Usninsäure etc.), die durch Alkalien oder Fermente in Orcin und Kohlensäure gespalten werden. Das Orcin seinerseits liefert bei der Einwirkung von Ammoniak und Wasser Orcein, den hauptsächlichsten Flechtenfarbstoff. Die verschiedenen Modifikationen des Orceins zeigen eine blau-violette oder violett-rote Farbe. (Vgl. Holleman-Richter, Seite 567). Die wichtigsten Orseille-Flechten sind die echte Lackmus-Flechte, Rocella Tinctoria DC. Rocc. Fuciformis DC., Lecanora tartarea Ach, L. Parella ach., Variolaria Orcina.
8. Theophilus I, XXXIII. Eine nahezu wörtliche Wiederholung eines Teils dieses Rezepttextes findet sich bei Petrus de S. Audemaro, ed. Merrifield, Vol. I., S. 133, Nr. 166. – Le Beque, ed. Merrifield, Vol. I., S. 26. Literatur zu Folium: Hendrie, S. 59 – Merrifield I, S. CLXXXVIII bis CXCI. – Ilg, Heraclius S. 144. – Thompson, Materials, S. 141–144. – Gettens and Stout, S. 162 – Waetzold Th. S. 152. – Hegi, Illustrierte Flora in Mitteleuropa, Bd. V, 1. Teil, S. 120. – Ploß, Diss., S. 86, 213. – Roosen-Runge, Farbgebung und Technik, Bd. II, S. 34–37 – Eibner Malmaterialienkunde, S. 12, 13, 22, 190 – Berger, Quellen und Technik, S. 34, 37, 79, 124, 126, 131, 151.
9. Neapeler Codex für Miniaturmalerei (14. Jh.) Rubr. I, IX und XXI. Vgl. Berger, Quellen und Technik ..., S. 124, 126, 131. – Straßburger Ms. § 32, »tuchlin blau«, Berger, Quellen und Technik ..., S. 162, 15. Jh. – Ms. 992 aus Padua, 16. Jh., C. 25 ed. Merrifield, Vol II., S. 661.
10. Vgl. die Farbrekonstruktionen des Foliums durch Roosen-Runge, Farbgebung und Technik ..., Bd. II, S. 34–37.
11. Vgl. Rathjen, Musso, Chem. Ber. 92, 751 (1959).
12. Bei Boltz (Illuminierbuch, S. 78) wird ein dem Tournesol im Farbton sehr ähnlich Farbe aus Heidelbeeren als »Plo Tornisal« geführt.
13. Alaune sind schwefelsaure Doppelsalze. Als bekanntester Repräsentant ist der Kalialaun, schwefelsaures Aluminium-Kalium zu nennen. (Er wird auch als Aluminiumkaliumsulfat, gewöhnlicher Alaun, schwefelsaures Tonerde-Kali bezeichnet; franz. alun, engl. alum, potassic aluminic sulphate, lat. Alumen). Alaun ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich. Salmiak: (Ammoniumhydrat, Ätzammoniak, Hirschhorngest). Man verwendet in Verbindung mit Farben und der Färberei zur Bereitung der Flechtenfarben (Lackmus), zu ammoniakalischen Cochenille-Farblösungen, und beim Entschweißen und Reinigen der zu färbenden Wolle.
14. Die häufigsten mittelalterlichen Beizen waren Alaun-, Aschen- und Kalklaugen, Zinnsalze und ausgefalter Urin mit einem stärkeren Ammoniakgehalt. (Vgl. E. Ploß: Ein Buch von alten Farben, S. 22).
15. Vgl. Robert, Haller: Färberei und Zeugdruck, S. 3 ff. u. S. 119 ff.
16. Vgl. Cgm 821 der Staatlichen Provinzialbibliothek Amberg. 15. Jh. fol. 30v. bis 31v., wo eine blaue Tüchleinfarbe aus Kornblumen nach dieser Manier hergestellt wird. (Ed. von E. Ploß in Heimpel-Festschrift S. 484).

17. Vgl. E. Ploß, Heimpel-Festschrift S. 485.
18. z.B. Harzseife, die durch Kochen von Kolophonium (von Öl und Feuchtigkeit völlig freier Rückstand der bei der Gewinnung des Terpentins aus Terpentin) anfällt, und Soda. Vgl. zur Papierherstellung K.u.M. Seubert: Handbuch der Allgemeinen Warenkunde, S. 460ff.
19. Vgl. Cgm. 821 (Liber illuministarius), 15. Jh., München, fol. 30v, Farbe aus Kornblumen. – Cod. 77, Amberg, 15. Jh., fol. 222r, Farbe aus Kornblumen. – Straßb. Ms., 15. Jh., § 26 (Klatschmohn), § 27, (Heidelbeeren), § 31 (Pfingstrosen?) § 32 (Krebskraut).
20. Ich konnte bei einigen meiner Präparate aus Saftfarben, die ohne Bindemittelzusatz eintrockneten, einen Befall von weißlichen Mikropilzen beobachten. Besonders betroffen davon waren die stark zuckerhaltigen Farbsubstanzen aus Heidelbeeren. Ich konnte diese Schimmelpilzart als Schlauchpilze (Ascomycetes) bestimmen.
21. Auch die Eikläre wirkt bei den verlackten Succusfarben wie Gummi arabicum als Emulgator.
22. Eikläre.
23. Ausschmücken, verzieren. Dies läßt sich besonders gut bei gedruckten Andachtsbildern in Papierhandschriften verfolgen, die man sehr häufig mit lasierenden Pflanzenfarben ausmalte.
24. Vgl. Msc. theol. 225, fol. 201v u. 202r, Nr. 11.
25. Vgl. Straßb. Ms. § 25 (Berger, S. 158, 159), »so nim korn blumen, die an dem morgent gewonnen sint vor mitlen tag« – § 31, (Berger, S. 161), » . . . zu dem ersten sol man frū an dem morgen vor mitten tag gewinnen der großen schönen roten blumen (= Pfingstrosen) . . . « – § 32 (Berger, S. 162), » . . . so soll man an dem morgent frū uff stan so die sunne erst uff gat, das man den do si, do die blumen stant . . . « – Vgl. ebenfalls Cgm. 821 (Liber illuministarius), fol. 30v, Konkordanzrezept zu Straßb. Ms. § 25.
26. Vgl. K. Reinking: Melliand-Textilberichte, Heidelberg 1925, Nr. 5, S. 19 ff.
27. Straßb. Ms., § 32, Berger, S. 162.
28. Vgl. Straßb. Ms. § 25 (Berger, S. 159) » . . . dar noch so wird die tücher in ein schön papier und leg das gehalten in ein rein schindelladen und setz es enbor in den lufft, das es nüt feuchte habe«. Vgl. auch § 31 und § 32, welche die gleiche Aufbewahrungsmethode lehren.
29. Der Gebrauch der Pezette dauerte aber bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts fort. Sie dienten nun aber als Schminkläppchen, die man »Batetten« (peretta da tingere) nannte und die rot, blau, gelb und grün gefärbt waren. Sie kamen vorwiegend aus Genua, Venedig, Konstantinopel und Smyrna.
30. Vgl. V. Boltz: Illuminierbuch, S. 75: Saftgrien zemachen (aus Hagebutten) » . . . Thu die durchgestrychen materie in ein rinder plotteren. Henchs uff, lass es am windt also in der plotteren erstarchen«. – Ich habe Versuche zur Exsudation des Wassers aus dem Farbsaft mittels einer Rinderblase durchgeführt. Sie funktioniert aber nur dann einwandfrei, wenn die Blase vorher in einer Sodalösung entfettet und dann in klarem Wasser gewaschen wurde. Eine ähnliche Manipulation scheint dem mittelalterlichen Farbpräparator so selbstverständlich gewesen zu sein, daß er ihr keine Erwähnung in den entsprechenden Rezepten schenkte.
31. Vgl. Lexer I, 483. Siehe Straßb. Ms. § 28 »roselin varw . . . uff silber und uff gold durchluchtig«.
32. Vgl. Lexer I, 486. Siehe Straßb. Ms.: »Hie vachent and die durschinigen varwen« – § 52: » . . . durschinig rot muxhen . . . so nim persilien holtz«. – § 56: » . . . durschinig varwe temperieren . . . , nim saffrantz. – § 57: »durschinig gel varwe . . . aus erbsellen hol (= Gelbholz: Berberitze, Quercitron u.s.w. Dasselbe Rezept bei Boltz: »Erbsele gelb«, S. 72 u. S. 99). § 59: » . . . durschinig harvarwe«.
33. Kornblume = Kornflockenblume, Centaurea cyanus. Merrifield, Vol. I. S. 298 führt noch folgende Bezeichnungen auf: The blue-bottle, the Corn Centaury, the corn-flower, Ciano delle biade, Ciano ceruleo, Blaveolo, Fiore de Zaccaria.
34. Die Kornblume zählt zu den Korbblütengewächsen (Asteraceae). Die Blütenstände bestehen aus einzelnen endständigen Blüten. Die äußeren sind größer, trichterförmig und haben das typische an Lapislazuli erinnernde Kornblumenblau, die inneren sind wesentlich kleiner, röhrig und sind häufig mehr oder minder zum Violett hin getönt.
35. Daß Chlorophyll als grüne Farbe, wenn sie nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird, beständig ist, beweisen meine Farbkonstruktionen aus Petersilie, aus den grünen Beeren des Kreuzdorns und aus den Blättern der Schwertlilie.
36. Vor dem Aufbewahren der Farbe warnt der Kodex Cgm. 821, fol. 32r: »hye merk das dy varb von den kornpluemen nicht sol vber nacht sten; man sol sy auch ains stossen vnd desselben tags in dy tücher beraiten«.
37. E. Berger: Quellen und Technik . . . , S. 159, Anmerkung 72.
38. Vgl. dazu: Hoffmann: Farbenkunde für Maler, Erlangen 1798, S. 80.
39. Vgl. K. Borsinski: Abh. d. Bayr. Adak. d. Wissen. 1920 Abh. 1.
40. Vgl. Chr. Needon: Pflanzen und Tiere, Ein Naturführer, S. 81 – H. Garms: Pflanzen und Tiere Europas, S. 214.
41. Der Klatschmohn enthält Alkaloide, die den Opiumalkaloiden aber nicht ähnlich sind, Vgl. Lexikon der Heilpflanzen, Lingen Verlag, Köln, 2. Auflage 1977, S. 172.
42. Die Farbe wird aus den Blüten durch Zusammenreiben mit Kreide oder Kalk gewonnen. – Vgl. den Exkurs in diesem Kapitel bei Ilg, Heraclius p. 99.
43. Vgl. Bologneser Ms., Nr. 60, 15. Jh., ed. Merrifield, Vol. II. S. 408.
44. Vgl. das nachfolgende Kapitel, in dem die Farbe aus Pfingstrosen vorgestellt wird.
45. Bei G. Hochheimer: Chem. Farbenlehre, Leipzig 1797, S. 160 wird die Herstellung einer violetten Farbe aus Pfingstrosen beschrieben und analysiert.
46. Vgl. Hollemann-Richter: Lehrbuch der organischen Chemie, S. 510 f.
47. Richard Willstätter, Vgl. seine biographischen Aufzeichnungen: »Aus meinem Leben« (Weinheim 1949) und »Angewandte Chemie« 61 (1949) 349; ferner R. Robinson, Willstätter Memorial Lecture, J. Chem. Soc. London 1953, 999.
48. Der Saft aller, auch der gefärbten Trauben, ist beinahe farblos. Um Rotwein zu erhalten, muß man den Most auf den Trauben gären lassen, wobei der in den Schalen der Beeren enthaltene blaue (durch Säuren rot werdende) Farbstoff nun zugleich der in den Kernen und Kernschalen enthaltene Gerbstoff extrahiert wird.
49. Pflanzliche Leime unterscheiden sich substantiell von den tierischen durch das Fehlen von Stickstoff. Sie sind chemische Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Beim Verbrennen verbreiten sie einen Geruch, der an verbrannten Zucker erinnert. (Vgl. H. Eibner: Malmaterialienkunde, S. 251).
50. »florieren« (florieren) bedeutet in der mittelalterlichen Malerfachsprache in sehr umfassenden Sinne schmücken (Vgl. Lexer III. S. 412 und leitet sich vom mittellateinischen »florire« ab. Im eingeschränkten Sinne wird es in der mittelalterlichen Malerei als »Ornamente malen« oder als Verziern von aufgelegtem Blattgold verstanden. Vgl. Straßb. Ms. § 5 »wiltu zinober temperen florirende«: Straßb. Ms. § 17, »Wiltu uff vin gold florieren, als das ein gold uff ander wer gefloriret«, Msc. theol. 225, fol. 201r Nr. 7 »Willtu uff golt florieren . . .«, Cod. 610 15. Jh., fol. 2r »schryuen ader florieren vnd musieren mit der federen ader pensel«; muosieren (nach Ploß Diss. S. 216) und illuminieren (nach E. Berger: Quellen und Technik, S. 154) sind Synonyme für florieren.
51. Vgl. z.B. die Verallgemeinerung der Farbmischung und ihre Einschränkung in Straßb. Ms. § 72.
52. Vgl. Theophilus: Schedula diversarum artium Cap. XXXIX. zur Miniaturmalerei. Minium Bleiweiß und Carmin werden nicht mit Gummi sondern Eikläre gemischt; zur Tafelmalerei

- vgl. Cap. XXVII, wo die gleiche Vorschrift auftaucht. – Boltz Illuminierbuch S. 71/72 »Plygäl . . . Hüt dich das du kein gummi arabicum darin thust, denn es nimt im die gilbe und glantz«. S. 48 »Gummi arabicum . . . das mag sy sich nit vertragen mit allen Farben, dass die bring täglich erfahrung«.
53. Vgl. H. Eibner: S. 251 – Gellens and Stout. S. 28. – A. H. Church: The Chemistry of Paints and Painting, London Seeley and Co Ltd. 1901. S. 79.
54. Um Fremdstoffe wie Kalk oder Chlorverbindungen des Leitungswassers, die eventuelle chemische Reaktionen bewirken können auszuschalten, verwendete ich aqua destillata, zumal im Rezept zur Verdünnung »läutterwasser« gefordert wird.
55. Vgl. Boltz, Illuminierbuch S. 41 »Die Dritte«; »Die vierde« (S. 41) und »Die sechste gattung« (S. 42) seiner Temperaturwasser.
56. H. Eibner: S. 252.
57. Die Filterung der Gummibindemittel mit Hilfe eines feinen Tuches werden z.B. auch vorgeschrieben im Straßb. Ms. § 50, § 86, Boltz, Illuminierbuch, 4 Rezepte, S. 39, 41, 42, 43. – Der von Ploß in seinem Kommentar (Fußnote 35) zu diesem Mischrezept aufgeführte Hinweis auf die Temperaturechnik ist im heutigen Sinne nur bedingt richtig, weil man seit etwa 1920 (Doerner, Eibner) unter Tempera eine Emulsionsfarbe versteht, d.h. ein Farbsystem, bei welchem wäßrige, leimhaltige Bindemittel mit nicht wäßrigen Bindestoffen (z.B. Öl, Harz, Balsam, Wachs) innig vermischt zur Anwendung kommen. Somit steht Tempera in allen Eigenschaften zwischen Wasser- und Ölfarben mit einem ganz spezifischen Charakter. In unserem Mischwasser sind aber beide Substanzen, das Gummi arabicum und das Gummi cerasorum mehr oder minder wasserlöslich und mehr oder minder schleimig.
58. M. Doerner: Malmaterial und seine Verwendung . . ., S. 223f. hebt den emailartigen Glanz hervor, den Farben durch Kirschgummi in Verbindung mit einer Eiweiß- oder Kaseinemulsion erhalten.
- 59a. Zur Verwendung des Essigs bei Farbenherstellungen vgl. unter anderem folgende Rezepte: Lucca Manuskript Cap. 32 (Mappae Clavicula Kap. VII.), Bleiweiß aus Bleistücken durch Übergießen mit starken Essig bereitet. – Mapp. Clavicula XXXIII, Goldblätter werden mit Essig, Salz und Gummi in einem Mörser mit einem Eberzahn geglättet. (Vgl. Theophilus I. XXXVII und Plinius XIII, 25); Mappae Clavicula Kap. III u. IV.
- 59b. Grünspan wird aus Kupfer mit Hilfe des Essigs zubereitet. Vgl. das Grünspanrezept des Msc. theol. 225, fol. 201r Nr. 8. (Dort weitere Literaturangaben). – Neapeler Codex Rubr. XI, Weiß aus Eierschalen und Essig hergestellt. – Vgl. Boltz, Illuminierbuch S. 47, wo der weiße Essig gegenüber dem zur Farbenherstellung unbrauchbaren roten Essig hervorgehoben wird. Siehe auch Merrifield Vol. I, S. 116.
60. Glasgefäß mit langem Hals, gelegentlich auch noch mit Tropfvorrichtung hergeleitet aus einem älteren mhd. kuterolf bzw. gutrel (lat. guttarium zu gutta »Tropfen«), E. Ploß: Bamberger Malerbüchlein Anmerkung Nr. 37.
61. Bei der Gewinnung des Rosenöls werden die Rosen gewöhnlich mit Wasser destilliert, wobei man das Rosenwasser erhält, auf dessen Oberfläche bei ruhigem Stehen sich dann das Rosenöl in Tropfen sammelt und abgenommen werden kann.
62. Bitumen (Erdharz, Erdpech, Judenpech, Judenharz, franz. bitume, asphalte, engl. asphalt) ist eine im Boden fertig gebildete bituminöse, bräunlichschwarze oder reinschwarze, feste, pech- oder harzartige, glänzende Masse mit muscheligen Bruch. Der Asphalt löst sich nicht im Wasser, aber vollkommen in warmen ätherischen und fetten Ölen, wie z.B. in Terpentinöl und Leinöl. (Vgl. H. Eibner: Malmaterialienkunde, S. 211).
63. Myrrhe (Gummi-resina Myrrha, franz. myrrhe engl. myrrh) ist der freiwillig aus der Rinde austretende und eingetrocknete Saft von Balsamodendron Ehrenbergianum Berg, einem in Arabien und der Westküste des Roten Meeres wachsenden Baumes. Myrrhe enthält Gummi, Harz und ätherisches Öl, das wiederum das Bitumen zu lösen vermag.
64. Boltz vermerkt dazu: »Gummi arabici macht für sich selbst allein die farben tunkel und trüb«.
65. Ammoniacum, Ammoniakgummi Ph. Germ.; Gummi-resina Ammoniacum (franz. gomme-résine ammoniacque; engl. gum ammoniacum) stammt von einer Doldenpflanze: Dorema Amisone ammoniacum Don., welche in Persien und Armenien wächst. Das in den Handel kommende Gummi fließt aus der Pflanze entweder freiwillig oder infolge von Insektenstichen aus; es besteht aus Körnern von verschiedener Größe und Gestalt, die entweder lose oder zusammengeklebt sind. Es ist bald heller, bald dunkler gelb oder gelbbraunlich, zäh und in der Wärme weichwerden, so daß es in strenger Winterkälte gepulvert werden muß, stark und unangenehm riechend und schmeckt bitterlich scharf.
66. Sehr häufig werden sogar in Fachkreisen Krakelüre mit Krakelee verwechselt, das letztere sind aber feine Haarrisse und Sprünge nur in Glas, Porzellan oder Keramik.
67. Nach Untersuchungen von A. H. Church: The Chemistry of Paints and Painting S. 72 (Vgl. Gettens and Stout, S. 20) besteht das Eialbumin aus 84,8% Wasser, 12% Eiweiß, 0,8% Fett oder Öl, 0,7% mineralischen Substanzen und 2,3% anderen Stoffen.
68. Mit Hilfe von Emulgatoren, wie z.B. Eidotter lassen sich nichtwässrige Bindemittel, z.B. Öle oder Harzlösungen mit wäßrigen Bindemitteln wie Eiklar so innig vermischen, daß sich damit hergestellte Farben mit Wasser verbinden lassen.
69. M. Doerner: Malmaterial und seine Verwendung im Bilde, S. 213. – Vgl. auch Gelters und Stout, S. 18.
70. Die Wasch- oder Badeschwämme sind die aus hornartigen Fasern bestehende Körpergerüste von Tieren aus der Gattung Spongia, deren Körper nur aus einer zwischen den Schwammfasern liegenden, gestaltlosen Gallerte besteht.
71. Vgl. Thompson: The Practice of Tempera Painting, S. 96 und Gettens and Stout: Painting Materials, S. 19.
72. 60 Milliliter entsprechen einer Menge Eiklar von zwei mittelgroßen Hühnereiern. Eine halbe Eierschale voll Essig entspricht ungefähr dem Volumen von 15–20 ml.
73. Durch Versuche konnte ich nachweisen, daß Ovalalbumin auch mit anderen verdünnten Säuren (z.B. Salzsäure, Salpetersäure, Zitronensaft oder Essigessenz) durch Koagulation reagiert.
74. Vgl. E. Grosse: Biologie selbst erlebt, S. 255.
75. Die Essigbeimischungen im Bleiweiß und Grünspan können durch Waschen und Ausschlämen entfernt werden, wonach die Farben aber das Eiweiß trotzdem gerinnen lassen.
76. In einer Schale eingetrocknetes Eiweiß reißt zu unregelmäßig gesprungenen spröden und transparenten schollenartigen Stücken, die für das bloße Auge eine in substantieller Hinsicht frappierende Ähnlichkeit mit den Brocken des rohen Gummi arabicum haben.
77. Vgl. dazu Thompson: The Material of Medieval Painting, S. 55–56.
78. Vgl. H. Hagen: Anonymus Bernensis, De Clarea in Ilg, Theophilus, S. 375–400. – Thompson: The De Clarea of the So-Called Anonymus Bernensis, Technical Studies I, (1932) S. 8–19 und The De Clarea of the So-Called Anonymus Bernensis, in der Burgbibliothek Bern. in: Schweizerisches Institut für Kunstwissenschaft, Jahresbericht 1964, Zürich (1965), S. 89–114.
79. Pflanzlicher Farbstoff aus dem Saft von Früchten, aber auch aus dem Kraut der Krebskrautgewächse Chrotophora tinctoria J. oder Croton tinctorium L. Farbton je nach Herstellungsverfahren: rotbraun, purpurrot, violett, veichenblau.
80. Vgl. Le Begue, (Eraclius, De coloribus et artibus Romanorum), ed. Merrifield 1849, Vol I., S. 233, Nr. 284.
81. Vgl. Gettens and Stout, S. 19 u. 20. – Anonymus Bernensis verwirft das Brechen und Ausfiltern

Farbprobleme spätmittelalterlicher Buchmalerei

des Eiweißes mit Hilfe von nassen Leinentüchern, weil das Bindemittel von der Hand desjenigen, der es durchdrückt, Schmutz annimmt.

82. Ed. E. Berger: *Quellen und Technik*., S. 122–134. – Ed., Dimetrio Salazaro, *L'arte della miniatura nel secolo XIV*, Napoli 1877, Liberia Detken et Rocholl. – Ed., Thompson and Hamilton: *De Arte Illuminandi* (New Haven: Yale Univ. Pr., 1933).

Nikolaus Willhauk
Kantstr. 4
D-8700 Würzburg
Bundesrepublik Deutschland

Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung

von OTTO WÄCHTER

Wenn in folgenden Ausführungen vor allem die Materialien Pergament, Pigmente und Bindemittel und deren Schäden besprochen werden sollen, so müssen doch auch die »Tinten«, an sich Thema anderer Referate dieses Symposiums, beleuchtet werden. Einerseits sind sie vielfach Schadensverursacher am Pergament und zum anderen waren gerade die Tintenshäden das Hauptanliegen der Teilnehmer der St. Galler Konferenz, deren Intentionen in diesem Symposium weitgeführt werden sollen.

Nachdem von meinen geschätzten Vorrednern bisher noch niemand die Gelegenheit wahrnehmen konnte, auf die technologischen Überlegungen, Diskussionen und Empfehlungen der versammelten Bibliotheksdirektoren und Vorstände der Handschriftensammlungen in St. Gallen einzugehen, möchte ich dies in folgendem versuchen. Wenn auch die Entschlüsse dieses honorigen Gremiums einige Ungereimtheiten aufweisen, chemisch-technologische Probleme waren dort von Geisteswissenschaftlern ohne Hinzuziehung von Naturwissenschaftlern oder Restauratoren unter sich alleine ausdiskutiert worden, so sind doch viele der damaligen Beobachtungen und Überlegungen auch heute noch von Wert.

Der zeitgenössische Rezensent sah die Ergebnisse dieses Konsiliums vor 80 Jahren zunächst als nicht sehr erfolgversprechend:

»Die Versammelten nahmen Einsicht von Handschriften aus Rom, Leyden und St. Gallen und behandelten die Erscheinungen einer zutage tretenden, schon fortgeschrittenen Selbstzerstörung der ältesten und wertvollsten Handschriften. Sie stellten deren kaum zu verhindernden Untergang fest«. (*Berliner Philologische Wochenschrift* vom 17. Dez. 1898)

Auch der Mitinitiator dieses Symposiums, Brannahl, verweist in »Philobiblon« auf die derzeitige Gefährdung unserer Miniaturen und Handschriften durch zu geringe Obsorge und mangelnde konservatorische Möglichkeiten auf der einen Seite, durch gesteigerte Benützung und leichtfertige Handhabung bei photographischen Aufnahmen auf der anderen in seiner Abhandlung unter dem Titel »Können wir uns das leisten«? Diese rhetorische Fragestellung provoziert aber die Bearbeitung aller offenen Probleme um Konservierung und Erhaltung von Pergament, Tinte und Miniatur. Diese Frage erheischt immerhin Antworten

Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung

und somit ist der heutige Kommentator doch um einiges optimistischer als sein Kollege acht Dezennien früher.

Welche waren nun die Hauptanliegen in St. Gallen?

1. DIE WIEDERSICHTBARMACHUNG UNSICHTBARER UND UNLESERLICHER TINTEN

Die Methoden der Wiederlesbarmachung der Eisengallustinten oder des Eisenanteiles bei Mischtypen von Tinten waren meist destruktiver Art. Sie erscheinen dem Leser heute unheimlich; es steht ihm aber jetzt, im Besitze nicht destruktiver, physikalischer Methoden zur Anfertigung gut lesbarer Photokopien unter Zuhilfenahme der UV- und Röntgenfluoreszenz, der Infra-rot aufnahmen u.a.m., kaum an, den Stab zu brechen über den Wissenschaftler, der nichts anders wollte als eben bis dahin unbekannte Texte zu lesen und sich zu diesem Zwecke chemischer Methoden der Widersichtbarmachung bediente. Daß diese oft in der Folge entstellend bis zerstörend wirkten, waren den Tagungsteilnehmern in St. Gallen, sowie den meisten Bibliothekaren bekannt; einige Textstellen aus dem St. Gallener Bericht sagen dies sehr deutlich:

»Blätter . . . , welche durch die siedend heiß aufgetragenen Reagenzien stark verbrüht oder durch die Mannigfaltigkeit der nacheinander angewandten Säuren halb verkohlt sind . . .«

»Galläpfelgerbsäure färbt das Pergament gelbbraun, in reichlichem Maße, konzentriert und heiß aufgetragen – dunkelbraun oder schwarz«.

»Gerbsäure und Gioberti-Tinktur zersetzen die Pergament in gleicher Weise«.

Es war zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt, daß man nach einer Gerbsäurebehandlung den Überschuß an Säure im fließenden Wasser wieder entfernen kann; der Schriftträger ist dann nicht mehr gefährdet, auch die verstärkte Schrift erweist sich während des Wässerns beständig. Versuche zur »Neutralisierung« gibt es aber bereits:

» . . . durch behutsame Anwendung von Alkohol und anderen Lösungen ein gewisses Quantum der Gallusgerbtinktur von den durch sie geschwärzten Blättern zu entfernen«. Bereits geschwärzte Blätter sollten aber nicht mehr neutralisiert werden.

Gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kaliumhexacyanoferrat [II]), chemische Reagenz auf Eisen und Kupfer mit blauem Farbumschlag, findet sich in der »Gioberti-Tinktur«:

»Die Gioberti-Tinktur gibt hell- bis dunkelblaue Farbe. In den Pariser Palimpsesten herrscht die Gioberti-Tinktur vor, in denen von Verona, der Ambrosiana und der Vaticana die Galläpfelsäure«.

»Schriften, die in der Bodleiana mit Schwefelleber oder mit Schwefelammonium verstärkt wurden, bedeckten sich mit einer weißen Schichte . . . Bei intensiver Schwefelbehandlung fließt die Tinte aus«.



Abb. 1.
Armenische Evangelien-Handschrift, 14. Jh., Mechitaristen-Congregation in Wien.
Die pastose Farbschicht, die stark craquelliert war und vom Papier abblätterte, wurde mit Methylcellulose gefestigt.
Aufnahme Prof. Dr. F. Mairinger, Ausschnitt aus einer Miniatur, etwa zwanzigfache Vergrößerung.

Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung

Die Schriftverstärkungen mit Schwefelverbindungen sind meist nur sehr kurzfristig wirksam und verschwärzen die Pergamente sehr. Stabilisierungsversuche mit Bleisalzen, die vor Jahren am Istituto di Patologia del Libro in Rom durchgeführt wurden, ergaben nur geringe Wirkung. Daß es sich bei allen Verstärkungsmethoden um eine Reaktion zwischen dem Reagens und dem Eisenanteil der Eisengallustinten, nicht aber mit deren Gerbsäureanteil handelt, wird zwar als chemische Reaktion noch nicht begriffen, aber doch richtig beobachtet:

»Die Reagenzien, welche bei eisenhaltigen Tinten sehr wirksam sind, versagen völlig bei nicht eisenhaltigen. Die alten griechischen Tinten fordern andere Reagenzien als die Tinten der Merowingerzeit«.

Im Typ der griechischen Tinten Kupfervitriol-Harz-Leim-Weintrester beispielsweise war der Harzanteil sicher eine Isolierung bei allen Verstärkungsversuchen. Ferner wurde beobachtet, daß bei der Schriftverstärkung von Palimpsesten die zweite Schrift nach der Verstärkung stärkere Zersetzungserscheinungen zeigt als die ursprüngliche. Dies ist insofern plausibel, als in der ersten, abgeschliffenen Schrift quantitativ weniger Eisen vorliegt, es folglich zu einer geringeren chemischen Reaktion und damit zu einer schwächeren Zersetzung des Beschreibstoffes kommt:

»In all diesen, in so trauriger Weise geopfert Palimpsesten ist ganz augenscheinlich die Tinte der zweiten Schrift der hauptsächlichste Träger der fortschreitenden Korrosion«.

Von der Diagnose obiger künstlich erzeugter Tintenschäden an Papier und Pergament kommt man zwangsläufig zu den natürlichen Destruktionsvorgängen bei den Eisengallus- und Mischintinten. Auch in den Diskussionen der St. Galler Konferenz kristallisierte sich der zweite Schwerpunkt:

2. TINTENFRASS

Präpekt Ehrle hat folgende Beobachtungen gemacht:

»Die Tinten Italiens der 2. Hälfte des 16. Jahrhunderts und der 1. Hälfte des 17. Jahrhunderts haben zu viel Vitriol. Der Tintenfraß an italienischen Handschriften dieser Zeit ist viel ärger als in Deutschland, Frankreich, England und Spanien«.

»Vom Plautus der Ambrosiana in Mailand ist nur mehr der unbeschriftete Rand übrig geblieben, der beschriftete Teil ist nahezu völlig zerstört und herausgefallen«.

»Unter den griechischen Codices des 5. und 6. Jahrhunderts ist vor allem der Codex Alexandrinus, die älteste und wertvollste Bibelhandschrift des Britischen Museums, vom Tintenfraß befallen«.

»Die Korrosion schreitet auch unter einer Verglasung unaufhaltsam fort«.

Letztere Feststellung war die Antwort auf eine Überlegung eines Tagungsteilnehmers, ob der Tintenfraß überhaupt weiterschreite und nicht doch allmählich zum Stillstand käme. Aus heutiger Sicht kann gesagt werden, daß der Tintenfraß als Bildung von Schwefelsäure aus dem Eisensulfat, wie jede chemische Reaktion in feuchter Umgebung, rascher von statten geht; in trockener Umgebung kommt sie zwar nicht zum Stillstand, entwickelt sich aber eher verhalten. Die meist zu trockene Luft in zentralgeheizten Bibliotheksräumen bremst hier den Tintenfraß, obwohl sie andererseits den Materialien Pergament und den Bindemitteln der Farben der Miniaturen schadet.

Dr. Lippmann; »Tintenfraß entsteht durch Überschuß von Gerbsäure. Vielleicht macht auch Alaunzusatz zu den Tinten das Pergament brüchig; Alaun wurde zur Erhöhung der Haftfähigkeit der Tinten auf fettigen Pergamenten zugesetzt«.

Der Gerbsäureanteil der Eisengallustinten ist sicher weniger verantwortlich für den Tintenfraß, die Gerbsäure ist der flüchtigere Anteil dieses Tintentyps. Bei der Wiedersichtbarmachung verblaßter Tinten ist es ja möglich, durch Einbringung von Gerbsäure das Eisen-Gerbsäure-Molekül wieder aufzubauen (der Wert oder der Unwert dieses Verfahrens steht hier nicht zur Debatte) und damit die Schrift wieder lesbar zu machen. Der Alaunzusatz hatte primär die Aufgabe, ein Schimmeln der Tinten im flüssigen und trockenen zu unterdrücken; ein höhere Zusatz von Alaun zur Tinte hat die beschrifteten Stellen der Pergamente sicher versprödet.

Zur Neutralisierung des Tintenfraßes empfiehlt Professor Zangemeister aus Heidelberg auf der St. Galler Tagung die Anwendung von Ammoniakdämpfen und Dr. De Vries aus Leyden ein kombiniertes Verfahren: Messung des Säuregehalts mittels Lackmuspapier, Schwemmen des Blattes in Alkohol, des Säuregehalts mittels Lackmuspapier, Schwemmen des Blattes in Alkohol, destilliertem Wasser und wieder in Alkohol, solange bis die Lackmusprobe ohne Reaktion bliebe. Vom Bedampfen der Blätter mit Ammoniak ist man inzwischen wieder abgekommen, weil diese Neutralisierung einerseits nicht sehr dauerhaft ist und weil unerwünschte Ammonsalze als Rückstände, vordringlich im Papier zurückbleiben. Das Verfahren De Vries hat bereits System, man gerät damit allerdings unversehens in die eben schwelende Diskussion unter Restauratoren und Chemikern, wie weit ein Entsäuern durch Wässern und ein Neutralisieren durch wässrige alkalische Lösungen zur Eindämmung des Tintenfraßes vertretbar wären. Die Meinungen und Methoden gehen hier weit auseinander und reichen von der völligen Ablehnung des Wässerns auf der einen Seite bis zum halbstündigen Auskochen oder einem Entsäuern im Elektrolysebad auf der anderen. Einig ist man sich im Vermeiden von Bädern nur dort, wo wässrige Behandlungen ein Auslaufen der Tinten verursachen würden, diese eindeutig wasserempfindlichen sind aber in der Minderzahl. Ferner

Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung

gibt es Tintentypen, die ein Wasserbad gut vertragen, die aber beim Einsatz alkalischer neutralisierender Mittel auszufließen beginnen. In Alkoholbädern fließen wasserlösliche Tinten fast nie aus, man fand daher den Weg der alkoholischen alkalischen Bäder. Deren Nachteile sind wieder die toxischen Begleiterscheinungen für den Restaurator.

Die Verneiner des Wässerns haben natürlich ihre guten Gründe. Es passierte beispielsweise, daß beim Wässern *mehrerer* wertvoller Musikautographen mit Tintenfraß in *einem* Wasserbad sich Noten des einen Blattes auf dem nächsten Blatt abklatschten. Eine Verfälschung nun? Bloß ein Lapsus durch die Schlamperei des Restaurators?

Die Bäder werden ferner von verschiedenen Seite abgelehnt, weil die Schrift manchmal nach dem Bade heller erscheint und Teile der Tinte herausgeschwemmt wurden. Das ist ja ganz natürlich sagen die anderen, daß die von der Säure bereits zerstörten und am meisten angesäuerten Teile der Fasern ausgeschwemmt werden, der verbleibende Teil der Tinte wäre dann saniert. Daß der Tintenfraß eben ein Destruktionsphänomen wäre und eines Eingriffes bedürfe, so wie bei einem angefaulten Zahn die gedunkelten betroffenen Teile durch den Zahnarzt ausgebohrt werden müßten, ehe er eine Plombe einsetzen könne, argumentieren sie weiter. Eine Klärung der Standpunkte wird wohl erst dann erfolgen, bis man durch fortschrittliche, naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden die Natur der Eisengallustinten besser kennt und damit den neutralisierenden Eingriff besser bewerten kann. Daß aber andererseits vor der Unmenge tintenfraßbefallenen Schriftgutes jetzt schon zumindest prophylaktische Maßnahmen gesetzt werden müssen, steht außer Zweifel.

Frau Dr. Hey ging in ihrem Referat auf solche Methoden ein. Sie erläuterte die wässerigen Systeme zur Neutralisierung wie Calciumhydroxid, Magnesiumbicarbonat und Borax (es darf dazu vermerkt werden, daß bei Versuchen in Wien das Magnesiumbicarbonat sich als Lösung erwies, die bei leicht löslichen Tinten deren Auslaufen weitgehend unterdrückt) und von den nichtwässerigen das Methylmagnesiumcarbonat.

Außer dem letzteren dürfen vielleicht noch als weitere nichtwässrige das englische System Bariumhydroxid in Methanol sowie das neue Verfahren des Istituto di Patologia del Libro in Rom, das Calciumacetat in Methanol erwähnt werden. Anstatt des Ammoniak wurden weitere alkalische Bedampfungsmittel versucht, z.B. über Empfehlung des namhaften Papierfachmannes Dr. Dessauer das Morpholin, welches zwar nicht so stark alkalisierend wirkt wie Ammoniak, dafür hält aber die Neutralisierung wesentlich länger als bei Ammoniak und zusätzlich erweist sich das Morpholin als faserfreundlicher dem Papier gegenüber. Mit gleicher Absicht wurde in der Library of Congress das Zinkäthyl getestet, es ist aber in der Handhabung nicht ungefährlich, da es sich

bereits an der Luft entzündet. Ferner befürchten manche Chemiker, daß so behandelte Papiere dann geradezu für photochemische Reaktionen präpariert wären und dem Tageslicht kaum mehr ausgesetzt werden dürften. Neutralisierende Bedampfungen aller Art werden aber immer dann von größerer Dauer sein, wenn es möglich ist, die Blätter nach der Bedampfung einem Bad in fließendem Wasser auszusetzen.

Wer sich bei den praktischen Restaurierungsmaßnahmen derzeit noch nicht für die eine oder die andere der oben erwähnten Möglichkeiten entscheiden kann, könnte auch den Weg wählen, den Klebemitteln neutralisierende Salze zuzusetzen. Durch Tintenfraß stark perforierte Papiere werden oft mit Japanpapieren, Pergamente mit Goldschlägerhaut oder dem synthetischen Collagen überzogen werden müssen; den zum Aufziehen verwendeten Klebstoffen wie Cellulosen, Gelatine oder Stärken kann man z.B. 1% Magnesiumbicarbonat zusetzen, Festigung und Dauerpufferung sind dann ein Arbeitsgang. Diese Beschichtungen bleiben reversibel und können zu jedem beliebigen Zeitpunkt wieder entfernt werden. Aber auch bloß ein Aufstrich aus MC und Magnesiumbicarbonat ohne Beklebung erfüllt den gleichen Zweck und vermeidet ein Ausfließen der Tinten. Erfahrungsgemäß dürfen vor einem solchen Aufstrich aber keine anderen neutralisierenden Mittel eingesetzt worden sein.

Wenn z.B. das tintengeschädigte Blatt vor dem Bestreichen schon mit Morpholin begast worden ist, kann auch während des Aufstreichens der alkalischen Celluloselösung die Tinte auslaufen. Im Zusammenhang mit solchen Aufstrichen darf auch erwähnt werden, daß verschiedene Typen der verwendeten Cellulosen aber auch der von den Buchbindern verwendeten Stärken für die Kleisterbereitung eher alkalisch sind.

Frl. Römer (Kunsthalle Hamburg) hat die Idee ventiliert, Ionenaustauscher gegen den Tintenfraß einzusetzen, sowie solche schon in der Gemäldereinstaurierung nach Säureattentaten mehrfach mit Erfolg verwendet worden sind. Solche Ionenaustauscher sind meist auf Kunstharzbasis, müssen zwar feucht auf das zu neutralisierende Gut aufgebracht werden und können nach dem Trocknen abgekehrt werden. Versuche in dieser Richtung wurden begonnen. Die Chemiker meinen, daß solche Neutralisierungen von Dauer wären. Bei diesen Überlegungen stößt man auch auf die Versuchsarbeiten am Steiermärkischen Landesarchiv in Graz. Es wurden dort im vergangenen Jahr rund 4000 Blätter mit den verschiedensten Formen des Tintenfraßes elektrolytischen Bädern ausgesetzt. Die Elektrolyten sind zu Beginn der Reaktion die Salze des Leitungswassers, im fortgesetzten Stadium die Sulfationen aus den Eisentinten. Es wurden gute Neutralisierungswerte erzielt, ein Auslaufen von Tinten wurde nur in seltenen Fällen registriert.

Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung

3. SCHLIESSEN VON TINTENFRASSSCHÄDEN

Nach der Entsäuerung oder Neutralisierung des Tintenfraßes müssen der Perforationen in den Beschreibmaterialien oftmals geschlossen werden. In St. Gallen wurden diskutiert das

Gelatine-Formol-Verfahren bei dem die Fehlstellen im Pergament mit Gelatine ausgegossen wurden, zur Härtung und Konservierung setzte man etwas Formalin zu. Man ging von der an sich richtigen Überlegung aus, ein Ergänzungsmaterial einzusetzen, welches möglichst die gleichen natürlichen Dehnungseigenschaften aufweist wie das ergänzte Pergament.

»Das Blatt ist nach dieser Behandlung so gefestigt, daß es fernerhin ohne Gefahr in den Lesesaal gegeben werden kann«.

Dr. Posse (Dresden) hält das Gelatine-Formol-Verfahren aber für unbefriedigend« die Gelatineblätter werden bald runzelig und faltig« und setzte Hoffnungen auf das damals ins Gespräch kommende Zaponverfahren.

Sicher hängt das Runzeligwerden mit der Menge des zugesetzten Formaldehyds zusammen, jedenfalls bleiben die Ergänzungsstellen reversibel; das Verfahren darf irgendwie als Vorläufer zur heutigen Pergamentleimbehandlung der fragilen Pergamente angesehen werden. Bei der letzteren geht es aber vor allem darum, nicht Fehlstellen zu ergänzen sondern in das Pergament einzudringen und von innen her zu verstärken; die Zusätze von Alkohol und Weinessig fördern diese Absicht. Pergamentleim ohne Zusätze war als Verstärkungsmittel aber auch schon in St. Gallen bekannt:

Ehrle: »Wie nämlich den Papierblättern durch ein Leimbad ihre frühere Konsistenz zurückgeben und zugleich ihre Schrift ohne die mindeste Beeinträchtigung gefestigt wird, so können durch ein Dekokt von Pergamentabfällen . . . dem Pergament dieselben Vorteile zugewandt werden«.

Lippmann empfiehlt zur »Nachfettung« der Pergamente guten Tischlerleim.

Transparentpapiere:

Ehrle: »Zum Einbetten sind Transparentpapiere verderblich; sie werden nach zehn Jahren, braun, brüchig, splintern wie Glas und reduzieren die Lesbarkeit«.

Offenbar handelte es sich bei diesen um im Säureverfahren hergestellte Pergaminpapiere, so wie sie im vergangenen Jahrhundert meist im Gebrauch waren. Durch die Säurebehandlung wurde die Transparenz erzeugt, die Säure wurde nach der Produktion oft nicht gründlich genug neutralisiert. Auch die heutigen im Gebrauch befindlichen Transparent- und Pergaminpapiere sind in der konservatorischen Verwendung eher problematisch und oftmals auch sauer, trotz

Herstellung der Transparenz durch entsprechende Mahlung der Fasern oder durch Ölzusätze.

Seidengaze

Ehrle: »Die seltene Findigkeit des ersten Arbeiters unserer Werkstätte hatte meine Aufmerksamkeit auf Crêpeline gelenkt . . .«

»Blätter mit starkem Tintenfraß, werden mit Seidenschleier und Lösung von Stärkemehl gefestigt«.

Französische Seidengaze, ungebleicht und mit Wasserglas nicht beschwert, war durch viele Dezennien ein brauchbares Stützgewebe, wurde wegen besserer Transparenz später meist mit warmer Gelatine aufgeklebt und blieb dadurch gut lösbar. Die Transparenz war oft besser als bei den Japanpapieren, Hugo Ibscher arbeitete noch damit. Die Nachteile waren, daß die Seide im Laufe der Zeit, auch wenn sie nicht beschwert war, selbst doch brüchig wurde; ferner zersetzte der Tintenfraß auch die Gaze wenn er vor dem Einbetten nicht neutralisiert worden war. Heute ist sie eigentlich nur mehr bei den Textilrestauratoren im Gebrauch.

Goldschlägerhaut

»In Neapel und Leiden wird Goldschlägerhaut dem Gelatine-Formol-Verfahren vergezogen«

Vatikanische Werkstätten: »Goldschlägerhaut besser als Transparentpapier und sogar als Japanpapier«.

»Griechische Papierhandschriften, die mit Goldschlägerhaut ausgebessert wurden, waren nach dreißig Jahren noch in gutem Zustand . . .«

Hingegen Prof. Zangemeister (Heidelberg): »Die Fettigkeit der Pergamente und der Goldschlägerhäute verhindern ein festes Aufkleben, außerdem bilden sich unter der Goldschlägerhaut Luftblasen . . .«

Die Ausbesserung von Papierhandschriften mit Goldschlägerhaut empfinden wir heute eher als zweckentfremdet und wegen der unterschiedlichen Dehnfaktoren auch nicht als günstig. Daß man in Heidelberg Schwierigkeiten mit der Verarbeitung der Goldschlägerhaut hatte, ist wohl auf die Unkenntnis der Entfettung der Haut unmittelbar vor dem Aufkaschieren (z.B. mit Meerschamstaub) zurückzuführen. Prof. Zangemeister meint dann in den weiteren Ausführungen, daß man deshalb die Verwendung der Goldschlägerhaut zur Stützung von Pergamenten ablehnen sollte und sie nur zum Bekleben von Papieren verwenden dürfe. Es zeigt sich hier, wie rasch ein kleiner Trugschluß Papiere verwenden dürfe. Es zeigt sich hier, wie rasch ein kleiner Trugschluß gleich zur Ablehnung eines ganzen Verfahrens verleiten kann, wenn der Referierende mit den technologischen Möglichkeiten nicht vertraut ist. Die Goldschlägerhaut wird heute noch in ihrer ursprünglichen Form verwendet.

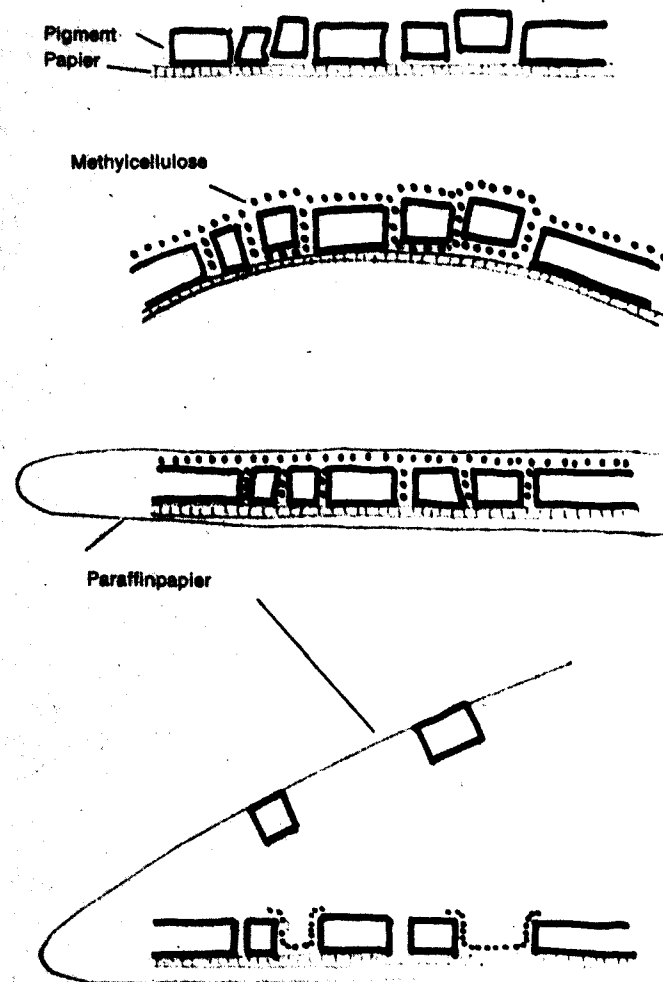


Abb. 2.

Schema der Festigung von Farbschichten, die vom Papierträger absplittern. Die aufgestrichene viskose Methylcellulose dringt durch die Krakelüren und unterkriecht meist auch die losen Farbpartikel um sie am Papier zu fixieren. Wenn an einer Stelle jedoch eine Bindung Pigment-Papier nicht zustande kam, so haften nach dem Trocknen und Pressen die losen Farbteile an dem beigelegten Paraffinpapier (untere Darstellung). Unter den abgehobenen Farbteilen wird der Farbträger abermals mit Methylcellulose eingestrichen, das gefaltete Paraffinpapier wird exakt zugeklappt, sodaß die abgehobenen Teile wieder genau an die ursprüngliche Stelle zu sitzen kommen. Zweites Pressen; alle Pressungen erfolgen unter beidseitiger Beilage mehrere Schichten weichen Löschkartons.



Abb. 3.

Oswald von Wolkenstein, Liederhandschrift; ca. 1425–1430. ♦ Österreichische Nationalbibliothek Cod. 2777. Deckfarbenmalerei auf Papier (Darstellung Oswald von Wolkenstein), auf die Innenseite des Vorderdeckels (Holzdeckel) geklebt.

Der Hintergrund hinter der Figur ist mit Kupferblau (Azurit) bemalt, welches aber fast völlig verschwärzt ist. Lediglich dort, wo vom rechten Rand her Streifen in die Darstellung ragen, zeigt der Farbauftrag seinen unveränderten Blauton. Korrespondierend zu diesen Streifen kleben die Pergamentstreifen der Rückenfüterung zwischen Papier und Holzdeckel. Durch den Einfluß der alkalischen Pergamentstreifen von der Rückseite her wurde hier offenbar ein Schwärzen des Kupferblau unterdrückt.

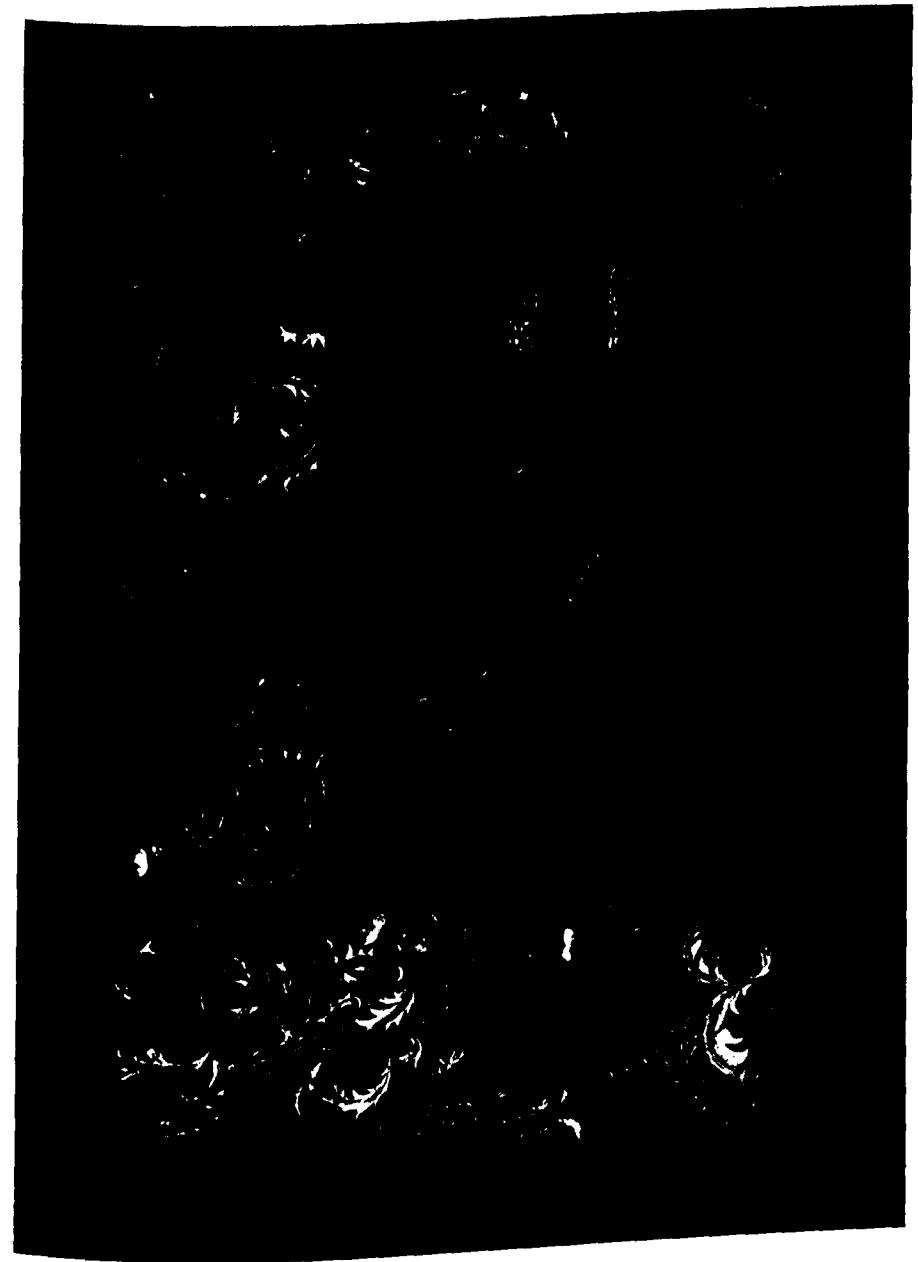


Abb. 4.
Das Schwarze Gebetbuch des Galeazzo Maria Sforza von Mailand, niederländisch 15. Jh., ♦Österreichische Nationalbibliothek Cod. 1856, Fol. 102 v.
Das Pergament ist durch die ursprüngliche Schwarzfärbung stark angegriffen und brüchig. Eine von Dr. Paul Gelmo durchgeführte Untersuchung ergab das Vorhandensein von Schwefelsäure und Eisenoxid. Das Pergament dürfte mit Eisenvitriol und »Eisenbeize« (holzessigsauerm Eisen) behandelt worden sein (in: O. Smital: Das Schwarze Gebetbuch des Herzogs Galeazzo Maria Sforza. Wien 1930, Seite 20 ff.).
An den Fehlstellen des linken Randes Reste früherer Restaurierungen mit Hilfe schwarz gefärbten Crépelines.

Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung

Alkohol-Äthermischung auflöst. Man sah an diesen Verfahren den Vorteil, daß es nicht nur konservierend sondern auch antibakteriell wäre, den Nachteil, daß es sich wegen »Ölhaltigkeit« mit dem Pergament zu wenig binden würde und baute es schließlich zum Ammoniak-Collodium-Verfahren aus, also zuerst Neutralisierung der Säure und dann Festigung des Tintenträgers. Dabei rätselte man nach wie vor, gegen welche Arten von Säuren Ammoniak wirksam wäre und ob ein und dieselbe Säure das zerstörende Element in den Tinten wäre.

AUFLÖSEN VON BÄNDEN IN EINZELBLÄTTER

Interessant ist auch die Stellungnahme Ehrles zur Aufbewahrung der Blätter von kostbaren illuminierten Handschriften, ein Problem, welches z.B. derzeit auch in der Wiener Nationalbibliothek aktuell ist. Ob man nämlich die Blätter des »Wiener Dioskurides« nach der Restaurierung in Einzelblättern aufbewahren oder sie wieder binden sollte, wobei sich auch im Falle des Bindens gleich die Frage stellt, wie die Bindung technisch und stilistisch aussehen sollte: byzantinisch, neutral, 20. Jahrhundert? Ehrle gibt der Einzelblattbewahrung den Vorrang:

»Mir scheint es ratsam, die gewöhnliche Art des Bucheinbandes zu meiden, um ein Durchbiegen und ein gegenseitiges Reiben der Blätter hintanzuhalten«.

»Die Pergamentblätter der Danteillustrationen Botticellis wurden einzeln in Kartonrahmen gespannt...«

An andere Pergamentblätter wurden fingerbreite »Baumwollschleier« angeklebt und mit diesen in einem Zinkrahmen befestigt.

RESTAURIERUNG

Bewundernswert ist die Einstellung Ehrles und vieler Konferenzteilnehmer zu den Fakten »Restaurierung« und »Konservierung«, die hier abschließend gewürdigt werden soll. Man zeigte in den Betrachtungen der Ergebnisse der St. Gallener Konferenz Mut zur Verantwortung für das konservatorische Geschehen mit all seinen Risiken:

»... die Scheu, mit welcher viele Bibliotheksvorstände ihre Notlage und das gefährdete Dasein jener wertvollen Handschriften den profanen Blicken entziehen. Diese Disciplina arcani ist höchst verderblich«.

(»Können wir uns das leisten? würde Brannahl hier sagen).

»Eine weitere Ursache der herrschenden Unthätigkeit angesichts der unsere wissenschaftlichen Schätze bedrohenden Gefahren liegt bis zu einem gewissen Grade in der nur all zu berechtigten Furcht vor der Gefahr und Verantwortung, welche fast mit jedem Restaurierungsversuch verbunden sind«.

»Ohne Anwendung von Gegenmitteln sei die allmähliche Zerstörung der Handschriften sicher. Ist also nicht die Anwendung selbst eines nicht ganz befriedigenden Verfahrens das mindere Übel?«

MINIATUREN

Der Dornröschenschlaf, der den Miniaturen der Handschriften durch die Jahrhunderte her gegönnt war – gemessen an den Zeugnissen der exponierten Wand-, Tafel- und Leinwandmalerei, sowie gerahmter Graphik – hat diesen denkbar gut getan. Obwohl die Werke der Buchmalerei einen flexiblen Träger haben und damit einer mechanischen Beanspruchung wesentlich extremer ausgesetzt sind, befinden sie sich andererseits im Buchblock in einer Klimabox, die sie gegen Schwankungen von Temperatur, Luftfeuchtigkeit, gegen Sauerstoffzutritt und Lichteinfall weitgehend schützt. Erst das gesteigerte Interesse für diese Kunstrichtung in den letzten Dezennien, das vermehrte Ausstellen, höhere Frequenz durch Liebhaber und Studierende, und die daraus resultierende gesteigerte photographische Aufnahmetätigkeit, hat zu diversen Schädigungen geführt, bzw. manche Schwachstellen zum Schaden werden lassen. Vor allem das Plandrücken bei den photographischen Aufnahmen für Reproduktionen hat kraquelierte Farbschichten brüchig gemacht; unter Umwelteinflüssen haben sich Gasbeheizung- und -beleuchtung im vergangenen Jahrhundert und besonders die Zentralheizungen in diesem Jahrhundert als destruktiv erwiesen.

Allfällige latente Schäden der Buchmalerei sind erst seit dem Zeitpunkt der St. Gallener Konferenz evident oder akut geworden, denn dort waren Schädigungen an Miniaturen nur als Oberflächengefährdung durch gegenseitiges Reiben der Blätter im Gespräch, aber keine, die aus den Farbaufträgen selbst kamen. Und bei der Gründlichkeit, mit der man dort alle Destruktionen optisch gründlich registrierte, hätte man zu »Bruchschäden« sofort Stellung betzogen. Schäden an Miniaturen, wie sie jetzt etwa am Evangelistar Heinrichs III. auffielen, mußten naturgemäß für zeitgenössische Kunstwissenschaftler und Restauratoren einen Schock bedeuten und es ist gut, daß dadurch alle Verantwortlichen auf den Plan gerufen wurden.

Es ist aber sicher kein Grund zu Panik gegeben; so wie es in allen anderen Zweigen der Malerei schon seit eh und je nötig ist, Bilder zu restaurieren, werden wir uns eben an die Vorstellung gewöhnen müssen, daß auch die Werke der Buchmalerei nötigenfalls einer Instandsetzung unterzogen werden

Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung

müssen. Anlaß zu übergroßer Sorge ist sicher deswegen nicht gegeben, weil die Schadensfälle doch erst sehr vereinzelt auftreten, weil wir Zeit haben, dank der gründlichen Vorarbeiten durch Prof. Roosen-Runge und Mme. Flieder die Maltechniken von den Quellen her zu studieren, weil uns die technologischen Erkenntnisse der Nachbardisziplinen der Malerei vergleichsweise zur Verfügung stehen (die Pigmente der Buchmalerei sind ja meist die gleichen wie in den anderen Maltechniken nur die Bindemittel sind andere), weil es ja schon ernstzunehmende Versuchsarbeiten gibt, die diskutiert werden können, weil es bei vordringlichen Schadensphänomenen, wie etwa beim Kupferfraß des Grünspangrün schon echte naturwissenschaftliche Forschungsarbeit gibt und weil tatsächlich gefährdete Handschriften meist von der Benützung zurückgehalten werden können. Restauratorische Eingriffe werden sich derzeit auf einige wenige Sofortmaßnahmen reduzieren lassen können.

Die Schäden in der Buchmalerei lassen sich heute grob nach folgenden Gruppen ordnen:

Mechanische Schäden von der Oberfläche her.

Abbau der Bindemittel, welche die Farbkörper untereinander und am Pigmentträger fixieren.

Abbau der Bindemittel, welche die Kreide- und Bolusschichten zusammenhalten und die Bindung zum Grund gewährleisten; nach der Natur der Schädigungen gehören hierher auch die Weißpigmente im Farbauftrag, allein oder in der Mischung mit anderen Pigmenten (z.B. die Mischung von weißen und blauen Pigmenten beim Malen von Himmelsformationen), die oftmals für das Abblättern von der darunter liegenden Schichte verantwortlich sind.

Das Abfallen blattvergoldeter Teile oder gemalter Goldformationen.

Herstellungsbedingte Pigmentschäden (z.B. Grünspanfraß).

Pigmentschäden durch Umwelteinflüsse (z.B. Schwärzung des Bleiweißes).

Schäden durch Schwarzfärbungen der Pergamente gehören einerseits durch die Art des Auftrages auf das Pergament (An-oder-Durchfärben) sowie durch ihre Natur (meist Eisensalze) mehr in das Gebiet des Tintenfraßes.

Über die Festigungsmöglichkeiten loser Pigmente berichtet im Rahmen dieses Symposions Helmut Bansa *Anm. d. Hg.*: Am 25.5.79 erreichte uns die Absage des Herrn Dr. Bansa; über die Reaktivierung gelockerter Bindungen zwischen Pigment und Papier im Feuchtkammervorgang referiert Ernst Bartelt; über natur- und umweltbedingte Pigmentveränderung berichtete der Unterzeichnete in seinem Referat anlässlich des 3. Internationalen Graphischen Restauratorentages 1975 in Kopenhagen ausführlich. Ergänzend wäre noch zu vermerken, daß das vom Kollegen Bartelt beschriebene, sehr brauchbare Verfahren zur Festigung von Miniaturen auf Papier in Wien für lose Miniaturen auf Pergament angewendet wurde. Es ist dabei allerdings zu beachten, daß die

Pergamente in der Feuchtkammer *liegen* müssen und nicht gehängt werden dürfen. Die Pergamente dehnen sich stark, lose Pigmentteile könnten im gehängten Zustand abfallen. Ferner darf dieses Verfahren an Pergamenten nur dann angewendet werden, wenn die ursprünglichen Bindemittel pflanzliche oder tierische Leime waren. Sofern diese noch etwas quellfähig sind, gehen sie in der Feuchtkammer etwas in Lösung und bei dem nachfolgenden vorsichtigen Pressen kommt eine Bindung Pigment-Pergament wieder zustande. Handelt es sich aber um Bindungen von Eikläre oder allenfalls Kasein (sie ist in Buchmalerei selten), so darf dieses Befeuchtungsverfahren nicht angewendet werden die Gefahr des Abplatzens der Miniaturen würde steigen.

Die Farbschichten, die mit diesen beiden Bindemitteln gemalt wurden, sind weitgehend erstarrt und feuchtigkeitsunempfindlich. In der Feuchtkammer würde sich das Pergament sehr stark dehnen und sich von der starren Farbschichte trennen. Dieses Verfahren darf nur nach einer Bindemittelbestimmung oder allenfalls nach einem Versuch an einer Ecke durchgeführt werden.

Zu den Festigungsversuchen auf der Basis der Acrylharze darf noch erwähnt werden, daß man im Istituto di Patologia del Libro in Rom derzeit bessere Resultate erzielt, wenn man das Paraloid nicht in Toluol sondern in Xylol löst.

Wenn Kreidegrundierungen in den Miniaturen vorliegen, ist auffallend, Pigmentschichten und dickere meist unter den Vergoldungen, ist auffallend, daß die Grundierungen besser auf dem Pergament haften, wenn sie mit Bolus gemischt waren. Der fettige Bolus gewährleistet eine dauerhaftere Bindung gegenüber dem Pergament. Liegt bloß eine Grundierung aus weißen Pigmenten vor oder findet sich ein weißer Farbauftrag in der Miniatur (meist Bleiweiß, auch andere Pigmente als Mischung mit Bleiweiß) so ist oftmals ein Abblättern dieser Weißpigmente festzustellen. Der Grund liegt offenbar darin, daß die Weiß- und Kreidepigmente auf Grund ihrer größeren Saugfähigkeit dem Pergament seinen letzten Naturfettgehalt entziehen und damit diese verspröden. Andererseits benötigen Weißpigmente beim Vermalen oftmals weniger Bindemittel, zwangsläufig reduziert sich die schwächere Bindung dann auch früher.

Zum Kapitel »Restaurierung von pastosen Vergoldungen in Miniaturen« darf berichtet werden, daß in Wien mehrfach Rekonstruktionen verloren gegangener vergoldeter Partien in Miniaturen durchgeführt wurden. Die rekonstruierten Teile wurden allerdings nie direkt in die Miniaturen eingesetzt, sondern zunächst nur auf einem Papierträger in exaktem Grundriß, Pastosität, Art und Glanz des Blattgoldes »vorfabriziert« und erst nach perfekter Formung in die Miniatur eingeklebt. Es wird damit vermieden, daß während des komplizierten Aufbaues der Goldformation die Miniatur in der Umgebung der Vergoldung verletzt werden kann, ferner bleiben die ersetzten Goldteile wieder entfernbar.

Es darf ferner noch berichtet werden, daß verbrannte und stark geschrumpfte Pergamente im Harnstoffverfahren auch dort erweicht und geglättet werden konnten, wo sie bemalt waren. In den wenigen Fällen, die so behandelt wurden, haben die erweichten Pigmentschichten die Streckungen des Pergaments mit gemacht ohne sich vom Grund zu lockern. Bevor dieser Arbeitsprozeß zur Methode erhoben wird, müßten aber noch das Verhalten aller in Frage kommenden Pigmente zum Harnstoff geprüft werden.

Im Hinblick auf die auf uns vermehrt zukommenden Fälle von Restaurierungsaufgaben an Miniaturen, Initialen und Rubrizierungen muß hier abschließend noch darauf hingewiesen werden, daß der Buch- und Handschriftenrestaurator mit seiner bisherigen Ausbildung diesen Problemen nicht gewachsen sein wird. So wie der Bilderrestaurator für die Kenntnisse der Pigmente und Bindemittel ein mehrjähriges Studium benötigt, so wird auch für den Handschriftenrestaurator, der Instandsetzungsarbeiten an Miniaturen durchführen soll, eine gründliche zusätzliche Ausbildung nötig sein. Das von Dr. Dessauer aus der Medizin für die Restauratoren übernommene »*nihil nocere*« muß hier in besonderem Maße Geltung haben.

Otto Wächter
Österreichische Nationalbibliothek
Institut für Restaurierung
1., Josefs Platz
A-1014 Wien
Österreich

Pigmentuntersuchung bei Buchmalereien

von JOSEF RIEDERER

In den vergangenen Jahren sind eine Reihe von Analysenverfahren entwickelt worden, die der Pigmentanalyse bei Buchmalereien neue Möglichkeiten eröffnen. Gegenwärtig ist die sichere Materialbestimmung bei allen anorganischen Pigmenten ohne Entnahme von Proben möglich, während die Identifizierung organischer Pigmente noch Schwierigkeiten bereitet und in einzelnen Fällen auch dann nicht möglich wäre, wenn eine Probe entnommen werden könnte. Zweckmäßig ist in jedem Fall die Kombination mehrerer analytischer Verfahren, die nicht nur die Bestimmung der Art des Materials, sondern auch die Charakterisierung durch optische oder chemische Merkmale erlaubt, was mitunter die Unterscheidung von Sorten verschiedener Herkunft möglich machen kann.

Von den analytischen Techniken ist zuerst die Mikroskopie zu nennen, die, wie die Arbeiten Roosen-Runges gezeigt haben, ihre Brauchbarkeit zur Diagnose schon bewiesen hat. Die Unterscheidung von Mineralfarben, die in der Regel recht grobkörnig verarbeitet wurden, von chemisch gefällten Pigmenten, die deutlich feinkörniger sind und den »körperlosen« organischen Farben pflanzlicher oder tierischer Herkunft ist ein wichtiger erster Schritt. Die Identifizierung ist bereits in vielen Fällen möglich, vor allem wenn ein gesichertes Vergleichsmaterial und genügend Erfahrung vorhanden sind. Wichtig erscheint die Untersuchung von Beimengungen, die Rückschlüsse auf das Ausgangsmaterial, die Herstellungstechnik und die Verarbeitungstechniken zulassen kann. Die Entscheidung, ob ein homogenes oder ein ausgemischtes Pigment verwendet wurde, bereitet unter dem Mikroskop keine Schwierigkeiten.

Die Untersuchungstechnik ist einfach. Zur Betrachtung genügt ein stärker vergrößerndes Stereomikroskop. Zweckmäßiger ist jedoch ein Auflichtmikroskop, in dem eine Dunkelfeldbetrachtung möglich ist, oder in dem durch Kreuzen von Polarisatoren ein der Dunkelfeldbetrachtung ähnliches Bild erzeugt werden kann. Die notwendigen Vergrößerungen sind relativ gering: eine 50–100 fache liefert optimale Informationen. Eine starke Erwärmung oder eine zu intensive Belichtung, die punktuelle Schäden hervorrufen könnte, findet nicht statt.

Wenig Erfahrungen liegen bisher mit anderen Beleuchtungstechniken in der Mikroskopie, etwa der Fluoreszenz-, der Infrarot- oder der Ultraviolettmi-

Pigmentuntersuchung bei Buchmalereien

skopie vor, die gerade zur Erkennung der organischen Farbstoffe wichtige Diagnosemöglichkeiten liefern kann. Aus dem Bereich der makroskopischen Untersuchung von Pigmenten, Druckfarbstoffen, Textilfarben, Beschreibstoffen sind sowohl von Kunstgütern, als auch aus den angrenzenden Bereichen der Materialprüfung, der Kriminalistik, der Pharmazie zahlreiche Beispiele nutzbringender Anwendungen bekannt, die positive Ergebnisse aus dem mikroskopischen Bereich durchaus wahrscheinlich machen.

Auch Mikrophotometrie und die Mikrospektralphotometrie zur genauen Beschreibung der optischen Daten eines Farbstoffes, die z.B. bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden mitunter zum Einsatz kommt, wurde auf dem Gebiet der Analyse von Farben der Buchmalerei noch nicht eingesetzt.

Nach den mikroskopischen Analysen folgen die Verfahren der Materialanalyse. Dabei sind die Röntgenfluoreszenz-Analyse, die Röntgenfeinstrukturanalyse und Neutronenautoradiographie an erster Stelle zu nennen, die uns ohne die Entnahme von Proben über die Art oder die Zusammensetzung von anorganischen Pigmenten informieren, so daß ihre präzise Bestimmung möglich ist.

Die Röntgenfluoreszenz-Analyse, bei der das Untersuchungsobjekt mit Röntgenstrahlen oder Kernstrahlen bestrahlt wird, gibt uns Hinweise auf die chemische Zusammensetzung. Da mit diesem Verfahren, vor allem bei der Untersuchung größerer Objekte, die nicht in einem evakuierbaren Probenraum untergebracht werden können, nur ein Teil der Elemente des Periodensystems, und zwar vor allem die Metalle, nachgewiesen werden können, ist eine sichere Identifizierung in einigen Fällen nicht möglich. Zum Beispiel könnten Malachit und Grünspan oder Kalk und Gips mit diesem Verfahren nicht unterschieden werden, da im ersten Fall lediglich Kupfer, im zweiten nur Kalzium gefunden wird. Auch eine Unterscheidung von Sorten, etwa von basischem und neutralem Bleiweiß oder von basischem oder neutralem Grünspan ist nicht möglich. Sicher identifizieren lassen sich Bleiweiß, Bleigelb, Auripigment, Realgar, Mennige, Zinnober, grüne Erde, Azurit, Ultramarin, das Mussivgold, Edelmetallauflagen und die roten, gelben und braunen Eisenoxidpigmente, sowie ein großer Teil der in nachmittelalterlichen Gemälden verbreiteten Pigmente wie Blei-Zinn-Gelb, Neapelgelb oder die Smalte.

Der Analysenvorgang ist relativ einfach: die Probe wird bestrahlt und das entstehende Fluoreszenzspektrum wird ausgewertet. Die Geräte sind aber relativ teuer, und ihr Betrieb ist durch die Verwendung radioaktiver Substanzen zur Bestrahlung mit Auflagen verbunden. Andererseits besteht der Vorteil, daß solche Geräte für Zwecke der Materialprüfung transportabel gebaut werden, so daß man mit dem Gerät in die Sammlungen kommen kann und nicht die in der Regel kostbaren und umweltempfindlichen Objekte in ein Labor transportieren muß.

Die Röntgenfeinstrukturanalyse ergänzt die Röntgenfluoreszenzanalyse in sinnvoller Art, da die Bestimmung der Pigmente nicht durch die chemische Analyse, sondern durch die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgt, die für jede kristallisierte Verbindung kennzeichnend ist. Somit ist es möglich, Pigmente ähnlicher chemischer Zusammensetzung, wie etwa die grünen Kupferpigmente, Kalk und Gips, basisches und neutrales Bleiweiß, sicher zu identifizieren. Darüber hinaus ist es möglich, Sorten unterschiedlicher Zusammensetzung aufgrund geringer Schwankungen der Abstände der Atome des Kristallgitters zu unterscheiden.

Der Nachteil des Verfahrens liegt bisher lediglich darin, daß in erster Linie entnommene Pigmentproben auf diese Weise analysiert werden, die zwar in der Größe eines Staubkornes liegen, aber bei Buchmalereien doch in vielen Fällen nicht entnommen werden können. Die Technik, solche Debye-Scherrer Aufnahmen direkt am Objekt auszuführen, wozu die Fa. Siemens eine Anstrahlkammer anbietet, hat sich bei der Untersuchung von Kunstwerken bisher nicht eingeführt.

Die Neutronenautoradiographie gibt uns wieder über die chemischen Elemente Hinweise auf die verwendeten Farbstoffe. Gegenüber der Röntgenfluoreszenzanalyse zeichnet sie sich durch zwei Vorteile aus: erstens werden auch chemische Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen erfaßt, die bei der Röntgenfluoreszenz-Analyse ohne Vakuum nicht festgestellt werden können, zweitens gibt uns die Neutronenautoradiographie Hinweise auf die Verteilung der Farbstoffe über die gesamte Fläche der Malerei. Zur Neutronenautoradiographie wird die Malerei einem Fluß thermischer Neutronen ausgesetzt, die die in den Farbstoffen enthaltenen Elemente teilweise in radioaktive Isotope umwandeln. Diese radioaktiven Isotope zerfallen unter Aussendung einer charakteristischen Kernstrahlung mehr oder weniger schnell in Abhängigkeit von ihrer Halbwertszeit. Die Kernstrahlung ist in der Lage, einen Film zu schwärzen. Da die Intensität der Strahlung der radioaktiv gewordenen Pigmente von der Halbwertszeit abhängt, zeigt jedes Element zu einem anderen Zeitpunkt nach der Bestrahlung eine maximale Eigenstrahlung. So strahlen die manganhaltigen Pigmente kurz nach der Bestrahlung am stärksten, am 2. Tag ist das Natrium besonders deutlich, dann folgen Antimon und Arsen bis schließlich das Quecksilber stark in Erscheinung tritt. Durch fortlaufendes Auflegen von Filmen im Abstand von einem, später 2 Tagen, erhält man so Aufnahmen der Verteilung der Elemente der Farbstoffe, bis nach ca. 2 Wochen alle Elemente wieder stabil sind. Diese Untersuchungstechnik hat sich bei der Gemäldeuntersuchung sehr bewährt, da sie neben der Information über die Art der verwendeten Pigmente auch Hinweise auf die Verteilung der Elemente liefert, aus der maltechnische Merkmale abgeleitet werden können.

Pigmentuntersuchung bei Buchmalereien

Die Neutronenautoradiographie leitet somit über zu den Verfahren der Durchstrahlung von Malereien, die uns in erster Linie wieder über die Verteilung der Pigmente informieren. Die übliche, seit 1896, als Röntgen selbst ein Gemälde von Dürer mit Röntgenstrahlen durchleuchtete, durchgeführte Methode dieser Art ist die Röntgenaufnahme. Die Interpretation von durchleuchteten Malereien beruht auf der Erscheinung, daß Elemente mit hohen Ordnungszahlen, wie Blei oder Quecksilber, die Röntgenstrahlen stark absorbieren, so daß sie auf dem Röntgenfilm hell erscheinen. Bleiweiß, gelbe Bleipigmente, Mennige und Zinnober absorbieren die Röntgenstrahlen sehr stark, andere Pigmente mit metallischen Elementen, wie die Kupfer- oder Eisenpigmente absorbieren weniger stark, Pigmente, die nur Natrium, Kalzium oder ähnliche Elemente enthalten, wie Ultramarin, Kreide, Gips absorbieren kaum mehr, und die organischen Pigmente lassen die Röntgenstrahlen in der Regel ungehindert durch. Aus der Absorption der Röntgenstrahlen erhält man somit wieder Informationen über die Art und die Verteilung der Pigmente.

Die Röntgentechniken sind in den vergangenen Jahren modifiziert worden, vor allem in Hinblick auf Aufnahme- und Auswertetechniken. Zur Untersuchung von kulturgeschichtlichen Objekten aus weichen Materialien, z.B. Holz, Wachs, Knochen hat sich die kontrastreichere Xeroradiographie dem herkömmlichen Röntgen als überlegen gezeigt, bei Buchmalereien liegen aber noch keine Reihenuntersuchungen vor, die erkennen lassen, ob die Xeroradiographie der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen überlegen ist.

Verbesserte Auswertmöglichkeiten kann das Transiskop S der Fa. Siemens bieten, bei dem die durchleuchtete Röntgenaufnahme über eine Fernsehkamera auf einen Bildschirm projiziert wird, wobei Änderungen der Helligkeit, des Kontrastes, und der Vergrößerung detailliertere Beobachtungen zulassen als die übliche Betrachtung auf dem Leuchttisch.

Die Durchstrahlung von Malereien ist jedoch nicht nur mit Röntgenstrahlen möglich, sondern auch mit Elektronen. Ausgehend von Versuchen zur Verbesserung von Verfahren zur Sichtbarmachung von Wasserzeichen, hat D. Schnitger an der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin Verfahren der Elektrendurchstrahlung und der Elektronenradiographie entwickelt, die uns noch weitere Informationen liefern, da sich Elektronen beim Durchgang durch Werkstoffe und bei der Erzeugung einer Sekundärstrahlung anders verhalten als Röntgenstrahlen oder Neutronen.

So stehen uns heute eine Reihe von Analysen- und Diagnoseverfahren zur Untersuchung von Buchmalereien zur Verfügung, die die sichere Identifizierung anorganischer Pigmente zulassen, bei organischen Farbstoffen aber noch auf beträchtliche Schwierigkeiten stoßen, so daß es eine Aufgabe sein wird, zu deren Bestimmung geeignete Verfahren zu entwickeln. Gegenwärtig werden

am Rathgen-Forschungslabor in Zusammenarbeit mit der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin an drei Komplexen von Buchmalereien begonnen, die geschilderten Verfahren, die zum Teil bei Buchmalereien noch nicht erprobt sind, anzuwenden, mit dem Ziel, die verwendeten Farbstoffe zu identifizieren, um dem Kunstgeschichtler Angaben zu liefern, die er zur Charakterisierung von Werkstätten, zur Erkennung eines Austausches technischer Kenntnisse auf dem Gebiet der Buchmalerei im Laufe der Zeit, zum Vergleich der Informationen aus den Quellenschriften mit dem tatsächlich verwendeten Material bis zur Erstellung einer Geschichte der Farbstoffe der Buchmalerei auswerten kann.

Diese drei Projekte betreffen erstens die Aufarbeitung des Bestandes des Kupferstichkabinetts der Staatlichen Museen Preußischer Kulturbesitz in chronologischer Reihenfolge, zweitens die Untersuchung der niederländischen Buchmalerei nach dem 15. Jh., die in Berlin reich vertreten ist und sich zeitlich in einen Bereich ausdehnt, der die Verwendung von Farbstoffen erwarten läßt, die sich von den mittelalterlichen unterscheiden. Drittens wird der Bestand der indischen Buchmalerei untersucht, um aus einem Raum, in dem z.B. die Pigmente der Wandmalerei gründlich erforscht sind, ergänzende Informationen über die Techniken der Malerei zu erhalten.

Prof. Dr. Josef Riederer
Rathgen-Forschungslabor
Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz
Schloßstr. 1a
D-1000 Berlin 19
Bundesrepublik Deutschland

Elektronenradiographie, ein Hilfsmittel für die Analyse von Wasserzeichen und Miniaturmalereien

von D. SCHNITGER und E. MUNDY

1. EINLEITUNG

Wasserzeichen sind heute eine allgemein anerkannte wissenschaftliche Hilfe, um für alte Dokumente die Entstehungszeit und eventuell den Entstehungsort bestimmen zu können¹. Für die Ermittlung von Wasserzeichen und ihre Wiedergabe mit dem Ziel, sie untereinander vergleichen zu können, kommt es besonders auf die Erfüllung folgender Forderungen an:

1. Die Wasserzeichen müssen exakt und eindeutig in Originalgröße abgebildet werden. Das gilt besonders für Wasserzeichen, die visuell gar nicht oder nur sehr schlecht erkennbar sind (überdeckt von Schrift oder Druck), aber auch für Wasserzeichen im Falz von Büchern, für sehr komplizierte Wasserzeichen-Formen oder für Wasserzeichen in schlechter Papierqualität.
2. Die Originale müssen geschont werden.
3. Es muß die Möglichkeit einer exakten und beliebig oft wiederholbaren Vervielfältigung für verschiedene Anwendungszwecke gewährleistet sein.
4. Die Herstellung der Wasserzeichenbilder muß einfach und schnell und in gleicher Weise für lose und gebundene Papiere geeignet sein.
5. Die Herstellungskosten müssen niedrig liegen.
6. Die Herstellung der Wasserzeichenbilder muß normierbar sein, um eine Austauschbarkeit und eine zentrale Sammlung zu ermöglichen.
7. Auch die Gesamtstruktur des Papiers sollte möglichst genau abbildbar sein, denn sie ermöglicht einen weiteren Beitrag zur Bestimmung von Entstehungsort und -zeit. Dies bezieht sich insbesondere auf die Abmessungen und auf die Stellung des Wasserzeichens zu den Siebdrähten.

Diese Ansprüche werden alle von der Elektronenradiographie erfüllt, auf deren Möglichkeiten zur Abbildung von nicht oder schlecht erkennbaren Wasserzeichen in alten Dokumenten, Briefmarken und Banknoten schon 1945 von Tasker und Towers aufmerksam gemacht wurde². Aber erst 1963 begann mit dem Einsatz von flächenhaften radioaktiven Beta-Strahlern die Entwicklung einer entsprechenden Abbildungstechnik, der sogenannten Betaradiographie³⁻⁷. Mit den heute zur Verfügung stehenden Betastrahlern und ihren Aktivitäten ist zwar im Verlauf der letzten 15 Jahre hinsichtlich Bildqualität, exakter Wieder-

gabe, Schonung der Originale und einfache Handhabbarkeit eine gute Methode zur Abbildung von Wasserzeichen entstanden, aber die Belichtungszeiten sind immer noch viel zu lang, als daß rationell Wasserzeichen in größeren Stückzahlen gesammelt werden können, und die geringe Auswahl an geeigneten Betastrahlern läßt kaum eine Optimierung der Aufnahmebedingungen im Hinblick auf Bildqualität und Flächengewicht des Papiers zu.

Wir haben daher den Vorschlag von Tasker und Towers² wieder aufgegriffen, die für diese Durchstrahlungstechnik notwendigen Elektronen mittels Konversion von Röntgenstrahlen in Schwermetallfolien zu erzeugen. Im folgenden soll über die von uns erprobte Technik berichtet sowie einige Beispiele gezeigt werden. Außerdem wird ein Ausblick auf die von Bridgman^{8, 9} angegebene und ebenfalls von uns weiter verfolgte Methode gegeben, anstatt durch Konversion von Röntgenstrahlen die Elektronen direkt in dem abzubildenden Objekt – z.B. in Miniaturmalereien – zu erzeugen und damit ein Bild des Objektes auf dem Film herzustellen.

2. METHODE UND OPTIMIERUNG EINIGER PARAMETER

In Abb. 1 ist das Prinzip der Elektronenradiographie mittels Schwermetallfolien dargestellt. Die Röntgenstrahlen einer industriellen Anlage erzeugen in einer Pb-Folie üblicher Dicke (0,02 mm) Elektronen durch Photoeffekt und Comptoneffekt. Zwischen der Folie und dem die Elektronen je nach Intensität und Energie mit unterschiedlicher Schwärzung registrierenden Röntgenfilm liegt das dünne Prüfobjekt, also das Dokument mit Wasserzeichen. Über Ionisation und Anregung (Streuung) geben die Elektronen einen von Papierdicke und -dicke abhängigen Anteil ihrer Energie an das Objekt ab. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Anzahlen und Reichweiten der Elektronen (Elektronenintensitäten) führen zu unterschiedlichen Filmschwärzungen und damit z.B. zu radiographischen Abbildungen von Wasserzeichen.

Da insbesondere der weiche Anteil der Röntgenstrahlung auch ohne Erzeugung von Elektronen in der Folie den Film schwärzt, ohne zur Abbildung der Wasserzeichen beizutragen, also nur einen Kontrast verschlechternde Zusatzschwärzung erzeugt, muß die Röntgenstrahlung durch ein Kupferfilter aufgehärtet werden; es wird unmittelbar am Röhrenfenster angebracht.

Die geometrische Unschärfe ist wegen des kleinen Abstandes zwischen Objekt und Film klein, so daß die Größe des Fokus und der Abstand Strahlenquelle-Objekt keine Rolle spielen. Die Wahl des Film-Fokus-Abstandes hängt daher nur von der gewünschten Feldgröße ab; er sollte allerdings mindestens so groß sein, daß die vom Kupferfilter herrührende Streustrahlung möglichst wenig zur Filmschwärzung beiträgt.

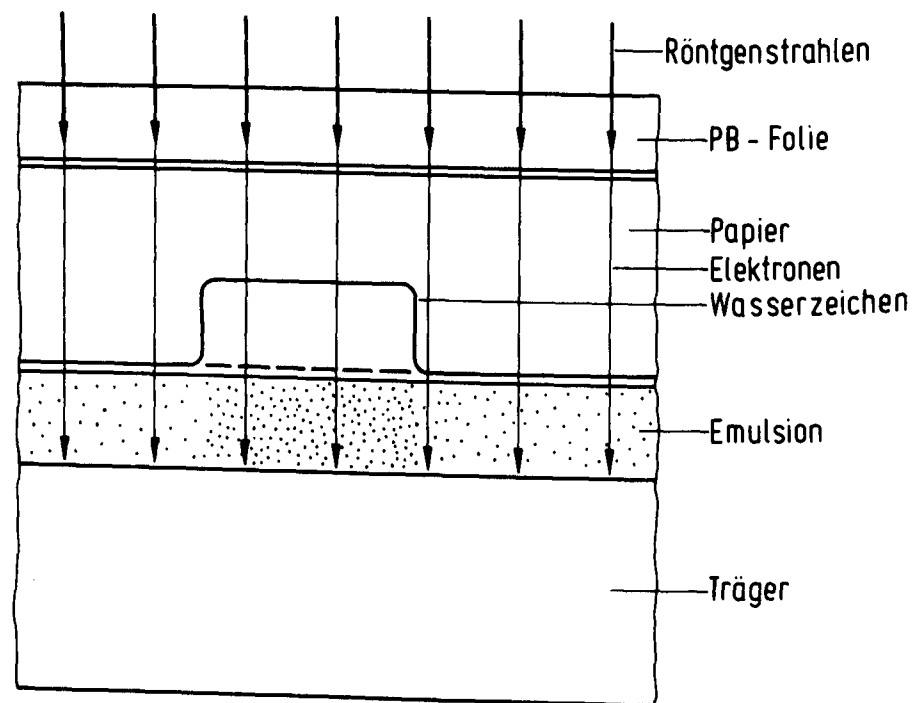
Elektronenradiographie, ein Hilfsmittel für die Analyse

Abb. 1: Prinzip der Elektronenradiographie.

Folie, Objekt und Film müssen wegen der u.a. durch Vielfachstreuung in der Folie erzeugten Divergenz der Elektronen einen sehr guten Kontakt miteinander haben. Am günstigsten sind evakuierbare Kassetten, die bei Einzelpapieren fast immer angewendet werden können. Sind die zu durchstrahlenden Papiere Teile eines gebundenen Buches, ist es ausreichend, Folie und Film in der Dunkelkammer in das Buch vor bzw. hinter die aufzunehmende Seite zu legen. Das Buch bietet ausreichenden Lichtschutz, eine besondere Kassette ist nicht erforderlich. Ausreichender Film-Folien-Kontakt wird durch Zusammenhalten des Buches erzielt, z.B. durch ein kleines Gewicht, wenn die Röntgenröhre vertikal von unten nach oben strahlt.

Als Filmsorte sollte in jedem Fall ein einschichtiger Film verwendet werden. Die meisten der zur Abbildung beitragenden Elektronen haben Reichweiten, die der Dicke der ersten Emulsionsschicht und eines Teils des Filmträgers entsprechen. Eine zweite Emulsionsschicht auf der Rückseite des Trägers würde in erster Linie nur von der Röntgenstrahlung geschwärzt, und damit lediglich eine Kontrastminderung bewirken (s.o.). Die Auswahl unter den einschichtigen Röntgenfilmen ist nicht groß: Mit Gevaert D2, Kodak R und Du-

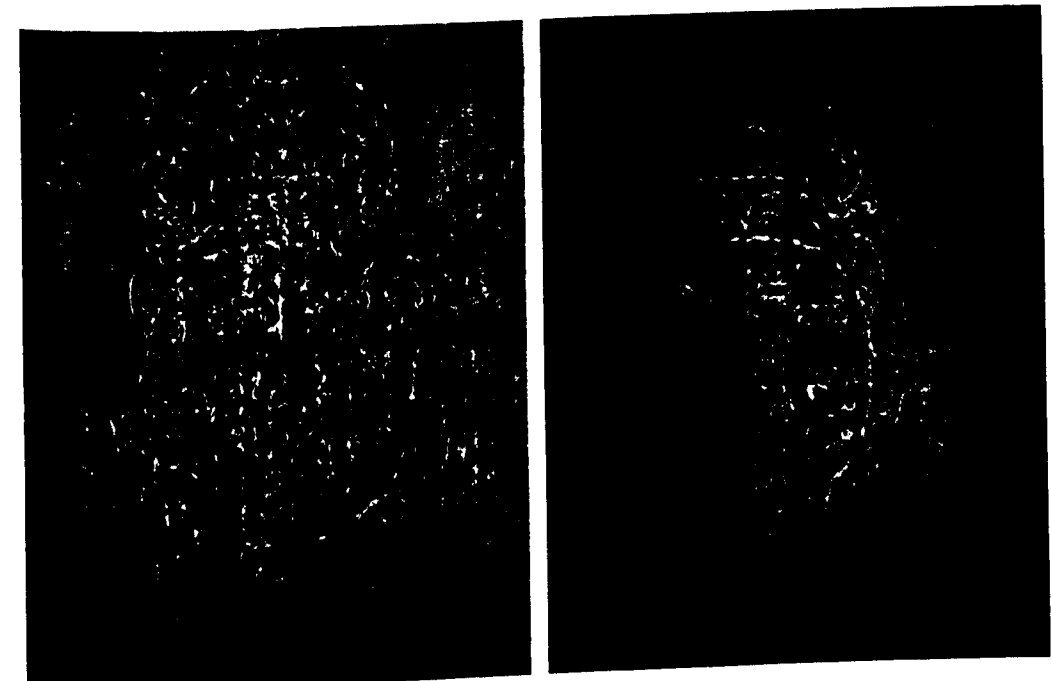


Abb. 2: Photographie (links) und Elektronenaufnahme (rechts) einer Handschrift von Hegel.

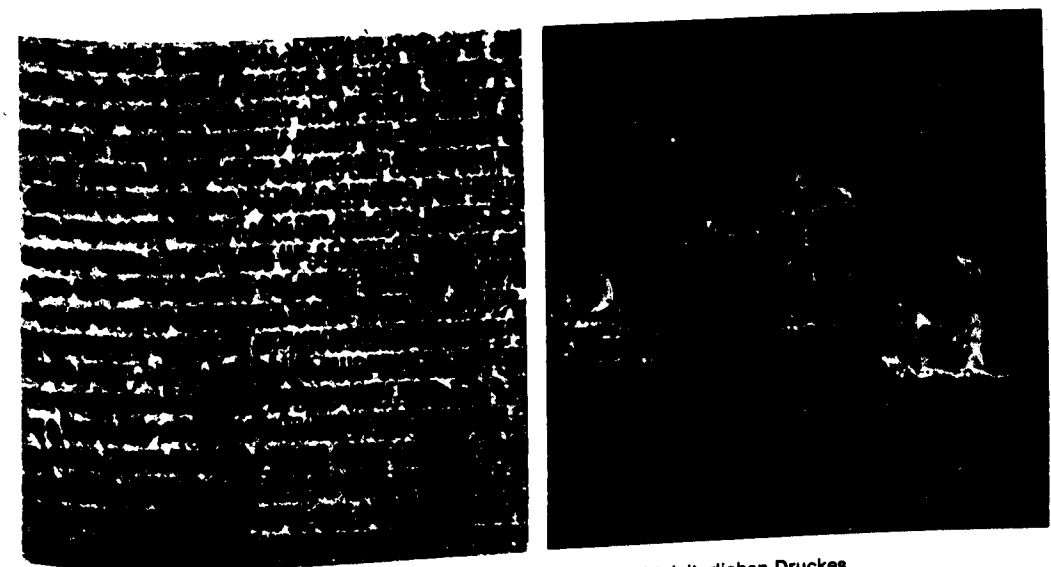


Abb. 3: Photographie (links) und Elektronenaufnahme (rechts) eines mittelalterlichen Druckes.



Abb. 4: Elektronenaufnahme einer Buchmalerei mit Untermalungen.

pont NDT 35 ist auch gleichzeitig das Problem der Körnigkeit insofern gelöst, als es sich um sehr feinkörnige Filmtypen handelt.

Abgesehen von der mit zunehmender Energie anwachsenden inneren Unschärfe – die allerdings für die Abbildung von Wasserzeichen erst oberhalb von etwa 250 kV relevant wird – muß nur der Kontrast durch geeignete Wahl von Kupfer-Vorfilterdicke und Röhrenspannung optimiert werden. Im Prinzip kann für jede Papierdicke die günstigste Foliendicke, günstigste Filterdicke und günstigste Spannung ermittelt werden. Dies zeigt einen weiteren Vorteil gegenüber der Betaradiographie an, denn hier stehen nur einige Betastrahler mit jeweils konstanter Strahlenqualität zur Auswahl, während mit dem Röntgenstrahler die Strahlenqualität kontinuierlich und genau an die Papierdicke angepaßt werden kann. Als Röntgengerät genügt eine 250 kV- oder 300 kV-Anlage, denn fast alle Papiersorten mit Wasserzeichen haben Dicken zwischen 4 mg/cm² und 14 mg/cm².

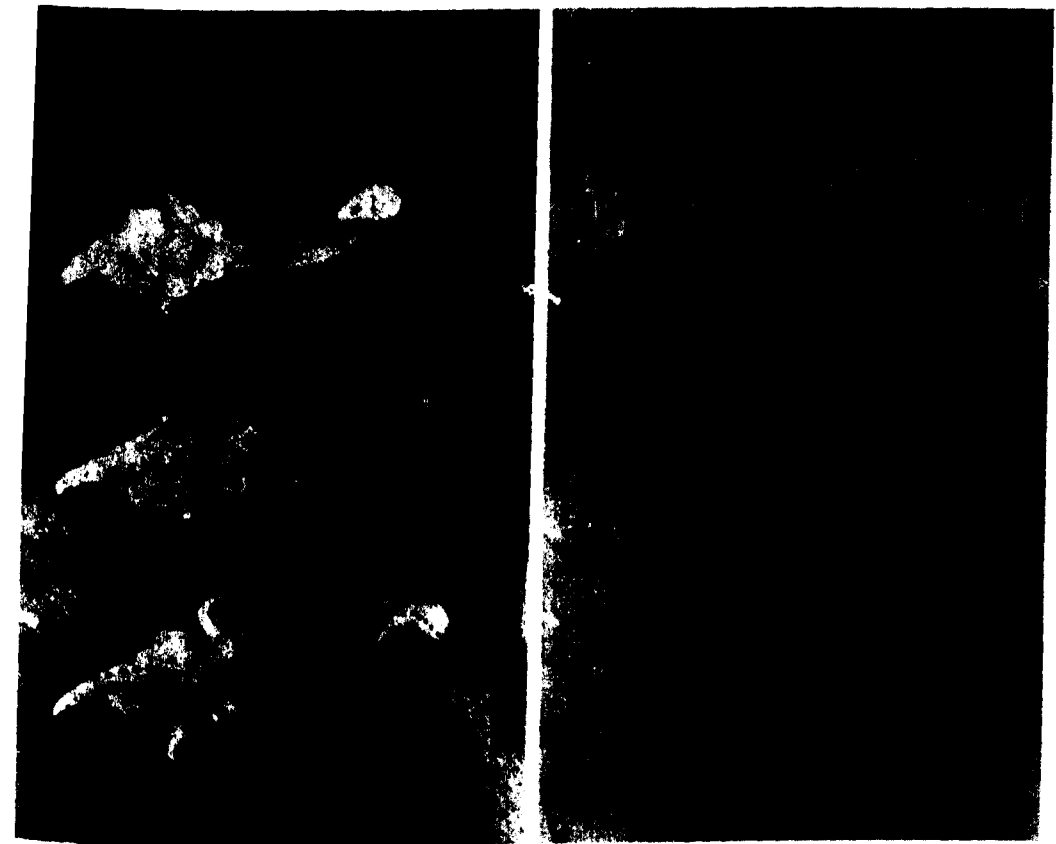


Abb. 5: Einfluß der Röhrenspannung (links 150 kV, rechts 400 kV) auf die Elektronenradiographie einer mittelalterlichen Buchmalerei.

3. BEISPIELE

In Abb. 2 links ist die Durchlichtphotographie einer Handschrift von Hegel wiedergegeben. Man sieht, daß ein Wasserzeichen vorhanden ist, kann es jedoch kaum identifizieren. Die Elektronenaufnahme rechts dagegen (250 kV, 5 mm Cu, 1,5 min) läßt dies eindeutig zu. Es ist bei diesem Bild und allen anderen folgenden Beispielen zu beachten, daß durch die Reproduktionstechnik die Bildqualität hier deutlich schlechter ist als im Original-Negativ.

Abb. 3 zeigt links die Durchlichtphotographie eines Druckes des 15. Jahrhunderts, Spuren eines Wasserzeichens sind kaum zu erkennen. Rechts die Elektronenradiographie dagegen gibt das gut erhaltene Wasserzeichen in Gestalt eines Ochsen deutlich wieder. U.a. auf Grund der guten Bildqualität – wie hier an Beispielen demonstriert – sind elektronenradiographische Aufnahmen

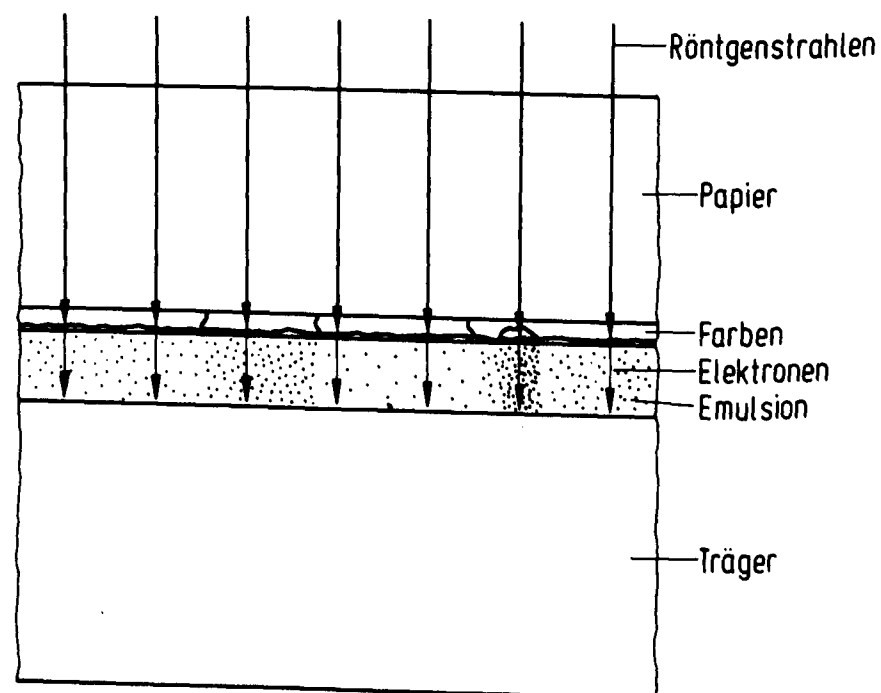


Abb. 6: Prinzip der Elektronen-Autoradiographie.

gut für die rechnergestützte digitale Bildverarbeitung und Bildauswertung geeignet, z.B. für automatische Massenarchivierung, Suche bestimmter Wasserzeichen und vor allem für den elektronischen oder sogar automatischen Vergleich mittels Computer. Zur Zeit werden Vorüberlegungen zu derartigen Systemen angestellt.

Abb. 4 zeigt die Elektronenaufnahme einer Buchmalerei. Im Bereich des Pferdehalses und des Rückens des Fabeltieres konnten Untermalungen eindeutig nachgewiesen werden, die mit weichen Röntgenstrahlen kaum sichtbar wurden. Abb. 5 schließlich zeigt den Einfluß verschiedener Röhrenspannungen bei der Elektronendurchstrahlung von Buchmalereien. Die Aufnahme links wurde mit 150 kV, die Aufnahme rechts mit 400 kV hergestellt. Man erkennt daß bei 150 kV (links) die Farbschichten die Elektronen überwiegend absorbieren. Bei 400 kV dagegen (rechts) überlagert sich der Absorption eine zusätzliche Elektronenemission aus den Farbschichten, deren Intensität typisch für die metallischen Bestandteile der Farbpigmente ist. Hierüber soll im folgenden Abschnitt berichtet werden.

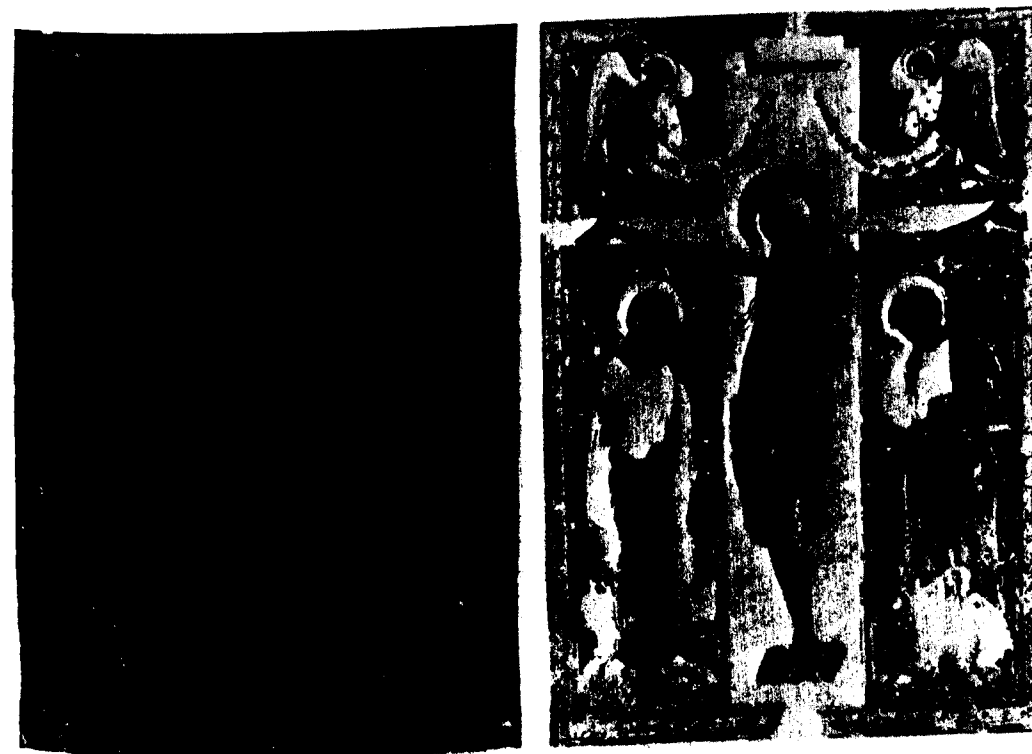


Abb. 7: Photographie (links) und Elektronen-Autoradiographie (rechts) einer Buchmalerei. Auf der Elektronenaufnahme erkennt man unter anderem Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Farbpigmenten, die Technik der Vergoldung und ihre Restauration.

4. AUSBLICK AUF DIE ELEKTRONEN-AUTORADIOGRAPHIE

Läßt man bei der Durchstrahlung von Papier, das mit Buchmalereien versehen ist, die Schwermetallfolie weg, so erhält man auf dem Röntgenfilm eine Abbildung der Malerei durch Elektronen, die in den metallischen Bestandteilen der Farben entstehen^{8,9}. Das Prinzip dieser Elektronen-Autoradiographie ist in Abb. 6 angedeutet. Je höher die Ordnungszahl der metallischen Bestandteile ist, um so größer ist die Schwärzung. Die Dicke der Farbschicht hat darauf nur bis zu einer gewissen von der Röhrenspannung abhängigen Grenze einen Einfluß. Erste Untersuchungen haben gezeigt, daß man bereits bei 200 kV einen Einfluß erreicht. Abb. 7 zeigt ein Beispiel. Links ist die sehr gute Bildqualität erreicht. Abb. 7 zeigt ein Beispiel. Links ist die sehr gute Bildqualität erreicht. Abb. 7 zeigt ein Beispiel. Links ist die sehr gute Bildqualität erreicht.

aus einer organischen Farbe besteht und kaum Elektronen erzeugt, während der andere Teil eine anorganische Farbe mit metallischen Anteilen hoher Ordnungszahl ist. Der Hintergrund der vier Figuren um das Kreuz besteht aus Blattgold. Die Elektronenradiographie deckt die Technik auf, mit der diese Schichten aus den einzelnen Blattgold-Stücken zusammengesetzt worden sind.

In Verbindung mit der Röntgenfluoreszenzanalyse oder mittels Ergänzung durch die digitale Bildverarbeitung könnte die Elektronen-Autoradiographie so weit entwickelt werden, daß analytische Angaben über verschiedene Farbtypen und ihre örtliche Verteilung gemacht werden können. Dem Kunsthistoriker und vor allem dem Restaurator kann damit ein weiteres wertvolles Analysehilfsmittel zur Verfügung gestellt werden.

Wir danken der Stiftung Preußischer Kulturbesitz für die Möglichkeit, die Verfahren an Objekten ihrer Bestände zu erproben, insbesondere Herrn Dr. Riederer (Rathgen-Forschungslabor Berlin), Herrn Dr. Jaenecke und Herrn Bartelt (beide Staatsbibliothek Berlin) für ihre freundliche Unterstützung, vor allem aber Frau Ziesche (Staatsbibliothek Berlin) für ihre wertvollen Anregungen und Diskussionsbeiträge.

LITERATUR

1. Liljedahl, G.: *Om wattenmärken i papper och wattenmärksforskning. Biblis* (1970): 91–129.
2. Tasker, H. S. and Towers, S. W.: *Electron radiography using secondary-radiation from lead intensifying screens. Nature* 156 (1945): 50–51.
3. Tydeman, P. A.: *A simple method for contact beta-radiography of paper. British Paper and Board Industry Research Assoc. Bulletin* (1964) (Oct.): 10–21.
4. Cappadona, C. and Lanzava, E.: *La radiografia beta i alcune sue applicazioni. Accademia di Palermo* 29 (1968) (69) Parte 1.: 211–22.
5. Simmons, J. S. G.: *The Delft methods of watermark reproduction. The Book Collector* 18 (1969): 514–515.
6. van Ooij, W. J.: *Betaradiografie van papier met behulp van vlakke betabronnen. Papierwereld* 24 (3) (1969): 67–73.
7. Boutaine, J. L., Irigoin J. et Domonnier, A.: *La radiographie dans l'étude des manuscrits. Int. Coll. des Centre Nat. de la Recherche Scient.* 13/15.9.72. Nr. 548, 1974.
8. Bridgman, C. F., Keck, S. and Sherwood, H. F.: *The Radiography of Panel Paintings by Electron Emission. Studies in Conservation Vol. III 1957/8 No. 4, pp. 175–181.*
9. Bridgman, C. F.: *Use of Radiation in Philately and in Examination of Paintings. The Science of Ionizing Radiation, Chap. 27, Edited by L. E. Etter, Charles D. Thomas 1965, pp 655–681.*

Dipl. Phys. D. Schnitger
Dr. E. Mundry
Bundesanstalt für Materialprüfung
Unter den Eichen 87
D-1000 Berlin 45
Bundesrepublik Deutschland

Praktische Erfahrung bei der Restaurierung von Miniaturen

von ERNST BARTELT

Da die Staatsbibliothek Preußischer Kulturbesitz umfangreiche Bestände an wertvollen Miniaturen besitzt, liegt es auf der Hand, daß sich die Berliner Restaurierungswerkstatt mit den damit verbundenen Restaurierungsproblemen seit einiger Zeit beschäftigt und stark daran interessiert ist, neue Erkenntnisse zu gewinnen, die eine konservatorische Behandlung durch zuverlässige Verfahren ermöglichen. Insbesondere sind an anderen Orten bisher kaum orientalische Miniaturen restauriert worden, so daß wir, als wir 1971 vor der Aufgabe standen, aus dem Morgenland stammende Miniaturen zu restaurieren, Neuland betraten. Vor allem ergaben sich folgende Fragen:

1. Wie wurden bisher die Miniaturen restauriert?
2. Wann wurden sie restauriert und in welchem Zustand befinden sie sich heute?
3. Welche Schlußfolgerungen ergeben sich aus der Beantwortung dieser beiden Fragen?
4. Welche Methoden sollen in der Zukunft angewandt werden?

In unseren Magazinen wurde bald die Antwort auf die ersten beiden Fragen gefunden.

Eine Handschrift (Ms. oct. 3791) mit 6 Miniaturen wurde 1941 von einer Berliner Bibliotheksbuchbinderei, die sich auch mit Restaurierung befaßte, bearbeitet.

Um das Abblättern der Farben zu verhindern, wurde ganz offensichtlich Chiffon verwendet. Es ist deutlich erkennbar, daß das Chiffongewebe in die Oberfläche eingepresst wurde und die Miniatur dadurch ein unnatürliches Aussehen erhält (Abb. 1).

Auf diesen Miniaturen wird überzeugend sichtbar, daß die aufspringende Farbschicht nicht von dem Chiffongewebe gefestigt wird, sondern hindurchbricht. Außerdem wird die Miniatur durch eine weiße Schicht, die aus Stärkeklebstoff besteht und an der Oberfläche aufliegt, entstellt. Nach diesen Feststellungen ergibt sich, daß diese Methode keinerlei Nutzen bringt, sondern ganz im Gegenteil eine Schädigung der Miniatur darstellt, da selbst nach Entfernung des Chiffongewebes ein Siebmuster, das nicht entfernt werden kann, zurückbleibt (Abb. 2).

Eine Handschrift (Hs.or.fol. 189) die 36 Bilder enthält wurde 1962 von einem

freiberuflichen Restaurator behandelt. Aus dem Restaurierungsprotokoll geht hervor, daß die Miniaturen mit einem dünnen Pergamentleim überstrichen wurden mit dem Ziel, die Farben zu festigen und ihnen neuen Glanz zu geben (Abb. 3).

Auf dieser Miniatur wurde in einem kleinen Sektor links im Mauerwerk der Pergamentleim entfernt, um die ursprünglichen Farben wieder sichtbar zu machen. Dieser kleine Ausschnitt zeigt deutlich, daß der Pergamentleim die Miniatur wie eine Fettschicht überzieht und außerdem mit der Zeit sehr stark nachdunkelt (Abb. 4). Auch nach diesem Verfahren erhält die Miniatur ein unnatürliches Aussehen, und es zeigt sich zudem, dass der Pergamentleim keinerlei festigende Eigenschaften in bezug auf die Farbschicht hat, da der Leim keine Verbindung mit dem Malgrund eingeht. Die Folge ist, daß die Farbschicht und der Pergamentleim sich ablösen. Aus dieser Erkenntnis ergibt sich, daß auch diese zweite Methode für die Restaurierung unbrauchbar ist. Ferner wurde hier nur ein neues Problem geschaffen, da es äußerst schwierig ist, den Pergamentleim ohne eine Beschädigung der Miniatur zu entfernen. Aus diesen Erfahrungen heraus sind wir bei der Staatsbibliothek zu der Überzeugung gelangt, daß solchen Restaurierungsmethoden der Vorzug zu geben ist, die einer eventuell notwendigen späteren Restaurierung keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bereiten. Es verbietet sich daher z.B. von selbst die Anwendung synthetischer Klebstoffe, die man ohne Zerstörung der Miniatur nicht wieder lösen kann.

Wir standen also vor der Aufgabe, völlig neue Techniken für die Miniaturrestaurierung zu finden, die es uns ermöglichen, die Miniaturen zu reinigen und die losen Farbpigmente und Teilchen wieder zu festigen.

Mit zum kostbarsten Bestand an orientalischen Handschriften der Berliner Staatsbibliothek zählen die vier sog. Diezschen Klebealben oder Saray-Alben, bei denen Miniaturen und Zeichnungen Rücken an Rücken aneinandergeklebt waren. Im Laufe der mindestens 200 Jahre, während der die Alben in dieser Form existierten, haben sich die Papiere mehr und mehr geworfen, wodurch es zu erheblichen Schäden an den Farbflächen gekommen ist. Um weiteren Gefahren vorbeugen, wurden die Alben in den Jahren 1971 und 1972 restauriert.

Nachdem wir analysiert hatten, daß zum Zusammenkleben der Miniaturen tierischer Knochenleim benutzt worden war, ergab sich die Schlußfolgerung, daß die Blätter nur im feuchten Zustand getrennt werden konnten. Um zu verhindern, daß die Farben durch zu große Nässe verlaufen, wurde eine Feuchtigkeitskammer konstruiert. Diese Kammer in Form einer Holzkiste beruhte auf folgendem Prinzip: Es wurden feuchte Kartonstreifen und die zu behandelnde Miniatur eingehängt und danach die Kiste luftdicht verschlossen. Die sich entwickelnde höhere Feuchtigkeit der Luft erweichte den Leim, so daß die

Miniaturen nach einiger Zeit ohne Beschädigung voneinander getrennt werden konnten. Bei diesen Vorversuchen stellten wir fest, daß die Farben nach der Behandlung in der Feuchtigkeitskammer wesentlich an Intensität gewonnen hatten. Durch den Trockenprozess, der zwischen Ölpapier in einer Presse stattfand, festigten sich die Farben indem sie eine neue Verbindung mit dem Papier eingingen. So hatten wir eine neue Restaurierungsmethode für Miniaturen gefunden, bei der wir sicher sein konnten, daß keine Spätfolgen durch Anwendung fremder Klebstoffe und Chemikalien auftreten konnten.

Das Hauptaugenmerk richtete sich nun auf zwei Punkte:

1. Welche Materialien wurden in den Malschulen des Orients im allgemeinen und speziellen verwendet?
2. Welche Möglichkeiten bieten sich zur Analyse von Farben, Bindemitteln und Papier an?

Zu 1: Aus allen mir zur Verfügung stehenden Quellen möchte ich einen Bericht anführen, in dem ein Kalmadan (Malkasten aus dem frühen 18. Jh.) beschrieben wird. Die Rezepturen der Farben sollen dem Bericht nach aber schon aus dem 14. Jh. stammen. Da die Miniaturen der Diez-Alben aus der Zeit des 14. Jh. bis 16. Jh. stammen, ist dieser Bericht von besonderem Interesse. Die 14 Farben, die der Malkasten enthielt, setzen sich wie folgt zusammen: Bleiweiß/Karminlack hell/Ultramarin und Krapplack/Gelbes Schwefelarsen (Auripigment) u. Indigo/Indigo/Karminlack dunkel/Gelbes Schwefelarsen (Auripigment)/Sepia/brauner organischer Farbstoff, wahrscheinlich brauner Krapp/Ultramarin Malachit/Gummigutt/Grünlack/brauner Eisenfarbstoff/Mennige. Als Bindemittel in den Farben wurden Eiklar, Honig, Dextrin, Gummiarabicum und quellbarer, aber nicht mehr löslicher tierischer Leim angegeben.

Interessant ist auch die Beschreibung der Papierherstellung im Orient und die zusätzliche spezielle Behandlung für die Grundierung des Maluntergrundes. So wurde z.B. Safranpulver verwandt, um dem Papier den gewünschten gelblichen Ton zu geben. Um eine glänzende Oberfläche zu erhalten, wurden die Papiere mit einem Glättzahn aus Achat geglättet und die Blätter noch zusätzlich mit Knochenseife behandelt. Für die Miniaturmalerei wurde das Papier außerdem spezielle mit Alaun, Eiklar, Gelantine und tierischem Knochenleim präpariert. Die Kenntnisse über die verwendeten Bindemittel der Farben und über die speziellen Präparation des Malgrundes erklären uns, warum die erhöhte Feuchtigkeit in der Kammer in der Lage ist, die Klebkräfte zu reaktivieren, so daß eine neue, stabile Verbindung zwischen Farben und Untergrund hergestellt wird.

Seit Oktober 1976 verfügt die Staatsbibliothek über eine mit modernen

Apparaturen und Geräten ausgestattete Werkstatt. Hierzu gehört ein Klimaschrank, der eine Weiterentwicklung der Feuchtigkeitskiste darstellt (Abb. 5 und 6).

Durch die Möglichkeit der genauen Einstellung der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit wird ein gleichbleibendes Klima hergestellt. Besonders wichtig ist, daß hierdurch eine Tropfenbildung auf der Miniatur verhindert wird.

Ein Mikroampèremeter ist mit der Miniatur im Klimaschrank mit 2 Kontakten verbunden. Es zeigt an, wieviel prozentuale Feuchtigkeit das Papier aufgenommen hat. Außerdem befindet sich an der Fronttür ein Sichtfenster, durch das man die Miniatur während der Behandlung in dem beleuchteten Innenraum beobachten und somit während des ganzen Prozesses kontrollieren kann. Ein ganz wesentlicher Bestandteil der Apparatur ist der Ventilator an der Rückseite der Kammer. Durch die Luftzirkulation entsteht ein Wascheffekt, der die Miniatur von den Oberflächenschmutz reinigt. Um ein zu starkes Flattern der Miniatur durch den Ventilator zu verhindern, sind ringsum feinsmaschige Siebe installiert worden. Je länger ein zu behandelndes Blatt in der Klimakammer ist, desto größer ist die Gefahr, daß das Papier durch die aufgesaugte Feuchtigkeit zu schwer wird und reißt. Die Zeitdauer der Behandlung richtet sich nach der Art des Papiers und der verwendeten Bindemittel, im Durchschnitt ca. 2 Stunden. Daher empfiehlt es sich, immer nur eine Miniatur zu behandeln. Trotz aller Technik kommt es auch bei dieser Methode weitgehend auf die Erfahrung und die Sorgfalt des Restaurators an.

Es wurden einige mikroskopische Aufnahmen von beschädigten Farbflächen gezeigt.

Hier wird deutlich, wie die Farboberfläche kraterförmig-zerklüftet ist. Der gleiche Ausschnitt nach der Behandlung in der Klimakammer und dem Trocknen der Miniatur zwischen Ölpapier und Druck (Abb. 7).

Diese Aufnahme zeigt eine größere Fläche nach der Behandlung. Es wird deutlich sichtbar, wie kleine und mittlere Risse und Krater durch das Anquellen der Bindemittel in der Kammer fast geschlossen werden können.

Durch eine weitere Vergrößerung erkennen wir einen hellen Streifen, der nicht wie man annehmen könnte, die Papierfaser zeigt, sondern noch vorhandenen Grundierungssubstanzen (Abb. 8).

Hier noch ein weiteres Beispiel der Miniaturrestaurierung. Die Miniaturen waren in den dreißiger Jahren vorübergehend gestohlen worden und in Folie eingeschweißt. Durch Lösungsmitteldämpfe gelang es nun, die Folie vorsichtig abzulösen. Danach wurde mit Papierbrei rundherum ein Streifen im Buchformat angegossen und die Miniatur in die Handschrift eingefügt. Aus techni-



Abb. 1.



Abb. 2.



Abb. 3

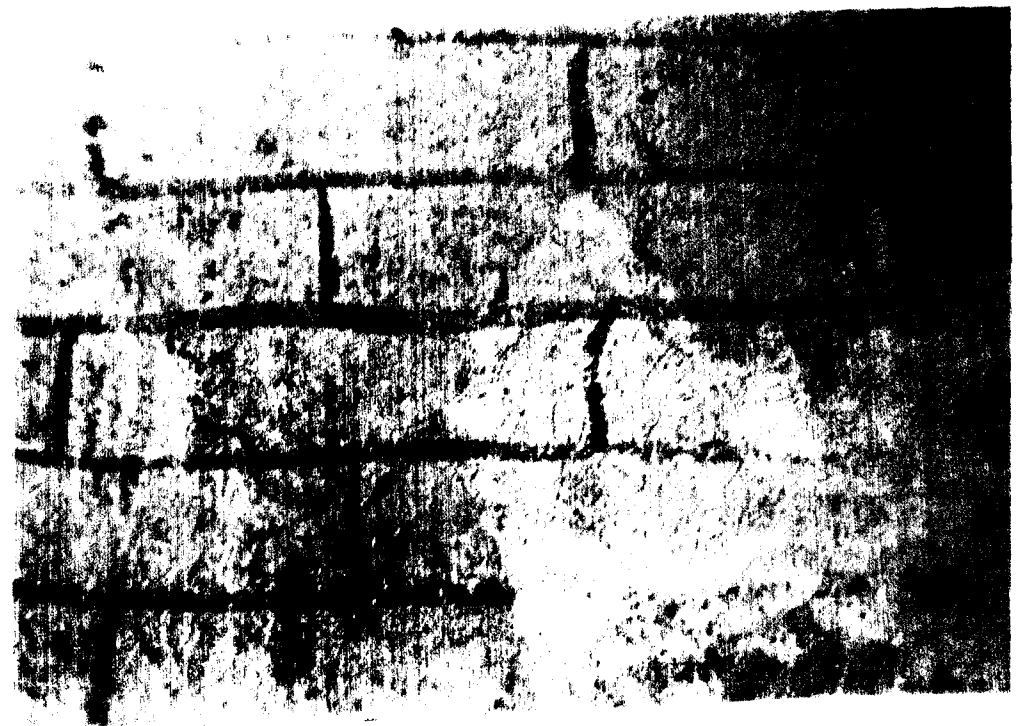
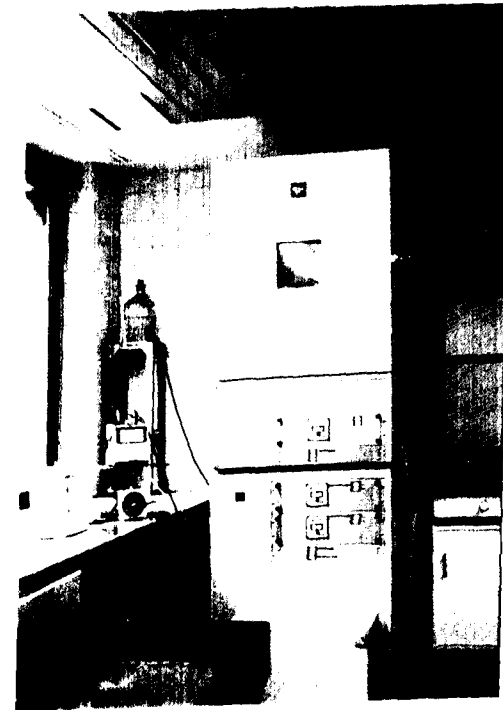


Abb. 4



Abdo 5



Abdo 6





Abb. 7.

Abb. 8.



Abb. 9.

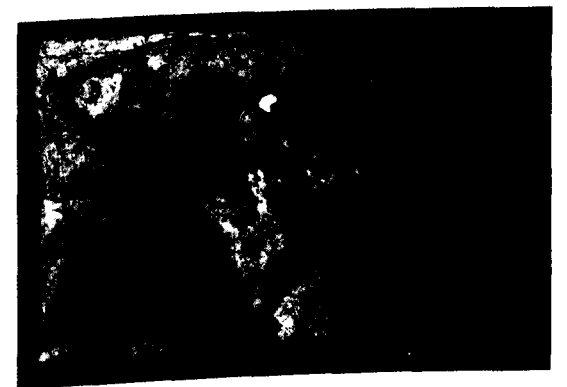


Abb. 10.

schen Gründen muß ich Ihnen diese Methode an zwei Objekten demonstrieren.

Zum Schluß möchte ich noch auf ein neues Verfahren hinweisen, die Elektronen-Autoradiographie.

Alle bis jetzt gewonnenen Erkenntnisse auf diesem neuen Gebiet wurden erst möglich durch das sehr freundliche Entgegenkommen der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin, bei der wir immer ein offenes Ohr für unsere Probleme gefunden haben. Ich möchte mich bei dieser Gelegenheit für die Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Physiker Schnitger und Herrn Professor Dr. Mundry im Namen der Staatsbibliothek sehr herzlich bedanken.

Mit der Elektronen-Autoradiographie hoffen wir, eine nicht die Materialien schädigende Methode für folgende Anwendungsbereiche gefunden zu haben: Sichtbarmachen von Wasserzeichen im Maßstab 1:1, Stilanalysen, Farbanalysen, Aufdeckung von Fälschungen. Besonders die Möglichkeit der Farbanalyse ist für den Restaurator von großer Bedeutung.

Am Beispiel einer Miniatur wurde dieses Verfahren erläutert. Dafür wurde von dem Negativ-Röntgenfilm ein Positiv-Dia angefertigt (Abb. 9 und 10). Bei näherer Betrachtung ist zu erkennen, daß der Hals des Pferdes und der Höcker des Kampfstieres nachträglich verändert wurden, was z.B. für die Kunsthistoriker interessant ist. Für den Restaurator sind aber hauptsächlich die verschiedenen Grautöne der Farben von Bedeutung. Mit Hilfe dieser Grauleiter haben wir vermutlich eine Möglichkeit gefunden, die Zusammensetzung der verwendeten Farben in der Miniaturmalerei weitgehend analysieren zu können. Es läßt sich z.B. feststellen, ob Bleiweiß verwandt wurde. Das Bleiweiß stellt sich auf dem Röntgenfilm dunkel, hier jedoch auf dem Positiv-Dia hell dar. Es wäre für die Restaurierung von unschätzbarem Wert, wenn im Rahmen eines Forschungsauftrages die gesamte Farbpalette der in der Miniaturmalerei verwendeten Farben analysiert werden könnte. Exakte Kenntnisse würden uns helfen, eine Methode zu finden, die das Risiko, das jede Restaurierung in sich birgt, auf ein vertretbares Maß reduziert und uns andererseits in die Lage versetzt, die großen Bestände vor dem Verfall zu schützen.

Ernst Bartelt
Staatsbibliothek Preussischer Kulturbesitz
Potsdamer Str. 33
Postfach 1407
D-1000 Berlin 30
Bundesrepublik Deutschland

Zum Stand der Restaurierung an der Universitätsbibliothek Bremen

von GERHARD KNOLL

Meine Arbeit hier in Bremen gilt in besonderem Maße der Erhaltung unseres wertvollen Altbestandes.

So ist es auch kein Zufall, wenn das Symposium über Restaurierung von Buchmalerei und Tinten ausgerechnet an der Universität Bremen stattfindet. Es wäre auch ohne die vorhergehenden Bemühungen der Universitätsbibliothek auf diesem Gebiet kaum möglich gewesen, eine solche Veranstaltung hier durchzuführen.

Meine Ausführungen zur Geschichte dieser Bemühungen haben deshalb mit unserem Thema nur mittelbar etwas zu tun.

Während des 2. Weltkrieges wurden die wertvollsten Handschriften und Inkunabeln nach Wernigerode im Harz verlagert und sofort nach der Kapitulation auf Eigeninitiative des damaligen Bibliotheksdirektors Prof. Hinrich Knittermeyer nach Bremen zurückgeführt. Andere bedeutende Handschriften, Inkunabeln und Buchbestände, die nach Bernburg verlagert worden waren, gingen verloren. Vielleicht würde man heute kritisieren, daß Knittermeyer auf dem Wege nach Wernigerode und zurück den Dienstweg nicht ganz sauber eingehalten hat, was uns bei der Rettung von Kulturbesitz aber nicht unbedingt als das wichtigste erscheint.

Die 1646 vom Rat der Freien Hansestadt Bremen angekaufte Bibliothek des Humanisten Melchior Goldast von Haiminsfeld, geb. 1578 – gest. 1635, wurde nicht ausgelagert, sondern ebenso wie die Bremer Bestände, d.h. die Bremensien, in Bremen gesichert. Damit blieb diese offenbar in der Bundesrepublik einzigartige Privatbibliothek einer Zentralfigur des Späthumanismus und kundigen Büchersammlers erhalten.

Bei der Umwandlung der Staatsbibliothek Bremen in die Universitätsbibliothek stand naturgemäß die Sorge für das Erschließen und Erhalten wertvoller Altbestände an Handschriften und Drucken nicht im Vordergrund der Überlegungen. Es ist jedoch nicht zu unterschätzen, welche Rücksicht auf künftige Arbeiten an diesem Bestand bei der Planung der neuen Bibliothek durch Herrn Dr. Kluth, den damaligen Bibliotheksdirektor, genommen wurden.

Ein katastrophensicherer Tresorraum und ein relativ geräumiger Hand-

schriftenlesesaal mögen als Beleg genügen. Allein die Vorsorge in Bezug auf die räumliche Unterbringung war dann auch alles.

Die Bedürfnisse einer modernen Universität, denen durch automatische Ausleihverbuchung und Freihandaufstellung in unvergleichbarer Weise Rechnung getragen wurde, hatten und haben Priorität.

Die Kenntnis über Rang und Umfang des wertvollen Altbestandes der Staatsbibliothek war weitgehend abhanden gekommen, so daß es eigentlich nur dem Wirtschaftsboom der frühen 70er Jahre und der Gründungseuphorie zu verdanken ist, daß dieser Bereich überhaupt Berücksichtigung fand.

Die heute etwas knapp erscheinende Personalausstattung des Fachreferates Bremensien, Rara, Handschriften mit einem Wissenschaftler und einer Diplombibliothekarin muß aus der damaligen Situation verstanden werden. Frau Frost und ich haben die erstmals ausgeschriebenen Stellen im Oktober bzw. im April 1974 angetreten. Die Aufstellung wertvollster Altbestände in feuchtheitsgefährdeten Außenmagazinen, die systematische Gruppenaufstellung des 19. und die Aufstellung nach *numerus currens* des 20. Jahrhunderts erschweren einen Überblick. Erst der Umzug in das neue Gebäude und die Fertigstellung der Ebene 4 der Bibliothek (sie brannte am 13. Mai 1974 aus), ermöglichen es, im Laufe der Jahre 1975 und 1976 die Bestände zu sichten, eine Aufstellung nach Provenienzen zu planen und Anträge auf eine Restauratorenstelle erstmals 1975 einzubringen.

Eine im Focke-Museum Bremen vom April bis Juni 1975 gezeigte Ausstellung »*Miniaturen und Handschriften des Mittelalters – Schätze der Stadt Bremen in der Universitätsbibliothek*« diente dazu, die Bremer wieder mit ihrem Kulturgut bekannt zu machen. Die von uns mitorganisierte Tagung der Bibliophilen in Bremen 1975, die daran anschloß, bot wieder Gelegenheit, auf diese Bestände hinzuweisen. Die Erhaltung der wertvollsten Altbestände läßt hinsichtlich der Einbände und des Papiers immer noch sehr zu wünschen übrig.

Eine Generalrestaurierung tut not. Die oben erwähnte Ausstellung wurde 1976 in Hamburg wiederholt. Wie schon 1975 haben wir den Senator für Wissenschaft und Kunst auf die Notwendigkeit einer Restaurierungswerkstatt hingewiesen. Die Öffentlichkeitsarbeit in Form kleinerer Ausstellungen, z.B. »*450 Jahre Bauernkrieg*«, »*Revolution 1848*«, »*Räterepublik 1918/19 in Bremen*«, »*Gelegenheitsschriften*«, »*Die Bremer Presse und ihre Zeit*«, »*Die Buchdrucker des Alten Gymnasiums*« etc. wurden immer unter dem Gesichtspunkt betrieben: Die Bestände zerfallen, es muß restauriert werden.

Aber es ist ja nicht nur der durch Kriegsschaden und Katastrophen bedingte Zerfall, der die Bestände bedroht, es sind auch andere Faktoren.

Da ist zunächst einmal die Benutzung: z.B. in der Fernleihe: Jede Bibliothek, die einen intakten, aber vielleicht etwas altersschwachen Einband in die Fern-

leihe gibt, besonders Einbände des 16. bis frühen 19. Jahrhunderts, sogar auch noch ältere, und den Zettel: »Xerokopieren verboten« nicht hineinlegt, sorgt für Dezimierung ihrer Altbestände und für Restaurierungsfälle, die nicht nötig wären.

Zweitens: Es war auch hier im Hause nicht ganz einfach klar zu machen, daß ein Originaleinband, sei er auf privaten Wunsch oder durch Gestaltung des Verlages entstanden, nur in Ausnahmefällen nicht erhalten werden muß.

Die Bereiche Buchkunde, Einbandkunde, Papierkunde, Schadensdiagnose, kurz alles was mit dem physischen Gegenstand Buch zu tun hat, ist in der Ausbildung der Bibliothekare aller Sparten zugunsten von Bücher- und Bibliotheksverwaltung, Information und Dokumentation, EDV und dergleichen zweifelsohne hochnotwendiger Fächer immer mehr verdrängt worden.

Diese Entwicklung kann niemandem recht sein, denn die wenigen Restauratoren, die bisher unter modernen Bedingungen in Bibliotheken arbeiten können, haben noch für einige hundert Jahre mit dem Problem zu tun, das wir hier in diesen Tagen erörtert haben. Hier müssen also neue Stellen geschaffen und Werkstätten eingerichtet werden. Die Verantwortung für den physischen Zustand der Bücher wird bei der von Paul Raabe jüngst in einem Aufsatz aufgezeigten Entwicklung vom Bibliothekar zum Technothekar* in zunehmendem Maße nicht mehr von Bibliothekaren getragen werden dürfen. Wir werden immer mehr und mehr dazu übergehen müssen, die Stellen in den Bibliotheken, die für die Buchtechnik zuständig sind, mit Leuten zu besetzen, die zumindest eine restauratorische Grundausbildung haben, es sei denn, der Staat hält es weiter für legitim, daß ein Kulturbesitz allmählich kaputtverwaltet wird. Versuche, auf diesen Tatbestand hinzuweisen, stoßen naturgemäß auf heftige Kritik der sich betroffenen Fühlenden. Anstelle einer Aufzählung der noch notwendigen Maßnahmen auf diesem Sektor hier in Bremen möchte ich lieber auf bereits Geschehenes oder in Arbeit Befindliches hinweisen. In Zusammenarbeit mit dem Staatsarchiv Stade, für dessen Sprengel wir in unserem Bestand wesentliches Material haben, ist es gelungen, den größten Teil der auf Stadt und Erzbistum Bremen bezüglichen Handschriften zu verfilmen und damit die Benutzung der Originale etwas einzuschränken.

Sowohl die Benutzer als auch der Anfragen beantwortende Bibliothekar arbeiten mit dem Mikrofilm, d.h. jedoch nicht, daß hier eine Restaurierung unnötig wäre. Man kann sie vielleicht in einigen Fällen etwas aufschieben. Das gilt auch für die Bremer Zeitungen vor 1946. Sie sind bis zur vollständigen Verfilmung von der Benutzung gesperrt. Die Sammlung der bremischen

*Das alte und das kostbare Buch – eine bibliothekarische Zukunftsaufgabe. In: *Das Buch und sein Haus* Band I (1979): 164 ff.

Theaterzettel ist bereits verfilmt, und könnte, ja müßte umgehend restauriert werden.

Der enge Kontakt zwischen Bibliothekar und Benutzer, wie er in dieser Freihandbibliothek abläuft, in der man eben auch die bibliothekarischen Sünden alle gut erkennen kann, bietet die Möglichkeit, manche Probleme durch Anschauung kennen zu lernen und vorzubeugen. So haben wir, um Einbandkosten zu sparen und vor allem um ältere Einbände zu erhalten, den Altbestand, soweit es sich um Lederbände handelt, von Kräften aus dem Programm der Bundesanstalt für Arbeit (ABM) reinigen und pflegen lassen, sodaß diese Bücher nicht mehr beim ersten kräftigen Aufblättern in den Gelenken wegplatzen und repariert werden müssen (Fotokopie!). Wie solche Reparaturen nicht aussehen sollten, können Sie hier im Hause in der Freihand studieren.

1979 sind uns 140.000 DM zur Verfügung gestellt worden für Restaurierung. Wir haben damit begonnen, zunächst den Inkunabelbestand zu bearbeiten. Es ist zu hoffen, daß für die einzurichtende Restaurierungswerkstatt genügend Mittel zur Erstaussstattung mit Verbrauchsmaterial bereitgestellt werden, zumal die vordringlich zu restaurierenden Bestände, die Goldast-Bibliothek, die Raths-Bibliothek und die Bibliothek Johann Philipp Cassel fast ausschließlich Pergamenteinbände aufweisen. Bei der Vergabe von Ausstellungsstücken haben wir immer darauf geachtet, daß der Aussteller als Gegenleistung ein Stück der Bibliothek restaurierte, und wir danken hier nochmal ganz herzlich der Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg, die uns anlässlich der Ausstellung 1976 einige Bände restauriert hat, und wir danken im gleichen Zusammenhang der Niedersächsischen Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen, wo sich Herr Brannahl des Evangelistars und seiner Probleme mit einem über das normale Maß der Amtshilfe hinausgehenden Engagement angenommen hat.

Anlässlich des Staatsbesuchs des Großherzogs von Luxemburg habe ich bei der Schausstellung des Evangelistars in meinen Erläuterungen sehr deutlich die Forderung nach einem Restaurator erhoben. Der Bibliothekartag 1977 in Bremen brachte den Kontakt zum Verleger Ludwig Reichert, dem ich die seit Jahrzehnten geplante Faksimilierung des Evangelistars Heinrich III. antrug. Für die Druckvorbereitung mußte der Codex in Göttingen auseinandergenommen werden, wobei die Niedersächsische Staatsbibliothek Amtshilfe leistete. Es wäre töricht gewesen, bei der Gelegenheit auf eine nähere Untersuchung eines solchen Objektes zu verzichten. Das Ergebnis war die Ausstellung: »Das Evangelistar Kaiser Heinrich III. – Ein Kunstwerk zerfällt«, die wir mit Herrn Brannahls Hilfe installiert haben.

Der Untertitel gefiel nicht so sehr. Jetzt darf ich sagen, er war so beabsichtigt. Wir haben uns das lange überlegt, denn nur mit einem Objekt von der

Zum Stand der Restaurierung an der Universitätsbibliothek Bremen

hohen, künstlerischen Qualität und historischen Bedeutung dieser Schlüsselhandschrift der Echternacher Schule kann man die Öffentlichkeit aufwecken.

Etwa gleichzeitig hatten wir bei der VW-Stiftung einen Antrag auf Restaurierung der Goldast-Bibliothek eingereicht, deren Restaurierung am freien Markt mehrere Millionen kosten würde. Ein dreiviertelstündiges Rundfunkgespräch zwischen dem Senator für Wissenschaft und Kunst, Horst Werner Franke, Herrn Brannahl und mir ergab, daß die vorgesetzte Behörde das Problem erkannt hat und bereit ist zu helfen. Senator Franke hat diese Bereitschaft auch in einem Fernsehinterview innerhalb eines halbstündigen Fernsehfilms von Hans-Günther Österreich und Gerhard Knoll: »*Ein Millionending! zerfällt Bremens Kulturbesitz?*«, gesendet am 14. Februar 1980, bekräftigt. Natürlich mag man einwenden, das sind alles leere Zusagen, denen in Gestalt von Mitteln oder Stellen Taten folgen müßten. Die Forderung nach zusätzlichen Mitteln – unter dem Aspekt: das ist ja städtischer Besitz – läßt gerne übersehen, daß die uns zur Verfügung stehenden Mittel ohnehin letztendlich aus dem Landeshaushalt kommen. Andere Töpfe hat der Senator auch nicht. Es hat auch keinen Sinn, mit dem Finger auf kulturpolitische Maßnahmen zu weisen und zu sagen, bei uns wäre das Geld aber besser aufgehoben.

Ich halte es für einen großen Gewinn, daß mit Hilfe des vom Senator gezeigten Interesses bürokratische Widerstände an anderen Stellen um ein gut Teil ihrer Wirkung gebracht werden. Hier zahlt sich die für die Staatsbibliotheksfunktion, die wir mit den Beständen der Staatsbibliothek übernommen haben, investierte Arbeit und der im Rahmen einer landeskundlichen Sammlung zwangsläufig zu pflegende Kontakt nach außen aus. Die Einrichtung der Restaurierungswerkstatt wird, und das, glaube ich, ist im Sinne der Stiftung Volkswagenwerk, die hier die Startfinanzierung übernommen hat, für das gesamte Bundesland Bremen von Nutzen sein.

Die am modernsten Stand der Restaurierungstechnik orientierte Einrichtung kann dazu helfen, Problemfälle, auch aus anderen Institutionen, in Zusammenarbeit zu retten. Die in der Universität Bremen vorhandenen Labors und technischen Einrichtungen lassen sich auch für den Bereich Restaurierung mitnutzen, hier ist es bereits anläßlich der Evangelistarausstellung aus dem Bereich Physik Kooperation angeboten worden. Ein Holographiefilter wird die Möglichkeit bieten, verblaßte oder verwischte Inschriften wieder sichtbar zu machen. Auf lange Sicht sollten wir diese Ansätze in Zusammenarbeit mit anderen Instituten, insbesondere mit der Niedersächsischen Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen nutzen. Hier könnte auch im Bereich der Forschung überregionale Kommunikation brauchbare Ergebnisse bringen. In ähnlicher Weise hoffen wir in Zusammenarbeit mit den Staatsarchiven in Niedersachsen, Stade und Bückeburg das Problem der Zeitungskonservierung

einer Lösung näher zu bringen. Die Pflege des Sondersammelgebiets: »*Geschichte und Methode der Presse*«, das von der DFG gefördert wird, bringt für uns besondere Verpflichtungen mit sich.

Die Universitätsbibliothek Bremen zählt durch die Integration der alten Staatsbibliothek zu den reichen Bibliotheken in Deutschland. Es genügt jedoch nicht, sich diesen Tatbestand immer wieder vor Augen zu führen, sondern es ist höchste Zeit, daß für die Erhaltung und Erschließung dieses Reichtums etwas getan wird.

Hier liegt die Verantwortung der Bücherverwalter.

Für die Universität Bremen, die zwangsläufig noch für Ausbau und Entwicklung offen ist, bildet dieser Informationsfundus ein nicht zu überschätzendes Kapital für Forschung und Lehre. In zunehmendem Maße zeigen sich Interessen von Seiten ganzer Forschungsvorhaben und einzelner Hochschullehrer. Es erübrigt sich fast zu sagen, daß Pflege und Erhaltung des Altbestandes und seiner Erschließung den Integrationsprozeß der Universität im Lande nur fördern können.

Dr. Gerhard Knoll
Universität Bremen
Bibliothek
Postfach 33 01 60
Bibliotheksstrasse
D-2800 Bremen 33
Bundesrepublik Deutschland



A
2.885 m, N 19
N 81 - 5.1 f 2
175