

Von aufgeklebten Heiligen – historische Schmelzklebstoffe von zwei byzantinischen Kreuzreliquiaren

KILIAN ANHEUSER, Musée d'art et d'histoire, Rue Charles-Galland 2, Case postale 3432, 1211 Genève 3, Schweiz, kilian.anheuser@mah.ville-ge.ch .

Einführung

Mischungen von Bienenwachs mit Kolophonium besitzen als Materialien zur Herstellung und Restaurierung von Kunstgegenständen eine lange Geschichte. Sie wurden zum Beispiel als Füllmasse für getriebene Silberblecharbeiten am Großen Reliquienschrein der Kathedrale von Sitten in der Schweiz verwendet (Schweizer & Witschard 1998), als Schmelzklebstoffe des 17.-19. Jahrhunderts in italienischen und mitteleuropäischen *pietre dure* Mosaiken (Anheuser 1999), oder auch bei der traditionellen Methode zur Doublierung von Leinwänden in der Gemälderestaurierung (Nicolaus 1998). Kolophonium, hergestellt durch vorsichtiges Erhitzen von Kiefernharz, war als Nebenprodukt der Teer- und Pechsiederei einfach zu gewinnen und reichlich verfügbar, ebenso wie das gleichermaßen leicht erhältliche Bienenwachs. Andere Pflanzenharze, wie zum Beispiel das aus dem Pistazienstrauch *Pistacia lentiscus* L. var: *Chia* gewonnene Mastixharz, sowie Dammar und die verschiedenen unter dem Namen Kopal zusammengefassten tropischen Baumharze wurden und werden viel in historischen und modernen Möbel- und Gemäldefirnissen gebraucht. Zur Geschichte der Verwendung von Naturharzfirmnissen, historischen Rezepturen und naturwissenschaftlichen Untersuchungen der molekularen Veränderungen bei der Alterung gibt es eine ausgedehnte Forschungsliteratur (z. B. Koller & Baumer 1997, van der Doelen et al. 1998, Boon & van der Doelen 1999). Den historisch gleichfalls bedeutsamen Schmelzklebstoffen auf Harzbasis ist dagegen bislang vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden.

Bei der Restaurierung einer um das Jahr 1000 datierten byzantinischen Staurothek (Kreuzreliquiar zur Verwahrung eines Spanes des Kreuzes Christi) aus dem Zisterzienserkloster St. Marienstern in Panschwitz-Kuckau, Sachsen, ergab sich die Gelegenheit zur naturwissenschaftlichen Untersuchung eines solchen bei der Herstellung des Reliquiars verwendeten Schmelzklebstoffes. Zu dem Reliquiar aus Marienstern gibt es ein stilistisch nahe verwandtes Gegenstück in den Sammlungen der Eremitage St. Petersburg, von dem ebenfalls Schmelzkleberproben erhalten und untersucht werden konnten. Bei beiden Staurotheken handelt es sich ihrer Bedeutung entsprechend um kunsthandwerkliche Produkte höchsten Ranges. Von einer dritten gleichfalls stilistisch eng verwandten Staurothek aus der Lateransbasilika in Rom konnte leider keine Probe erhalten werden.

Material und Methoden

Die Mariensterner Staurothek (Frolow 1961: 373, Oexle et al. 1998) wird stilistisch um das Jahr 1000 datiert. Ihre Verwahrung im Kloster St. Marienstern seit seiner Gründung im Jahre 1248 ist dokumentarisch belegt. Das Reliquiar (Abb. 1) besteht aus einem aufklappbaren Kasten aus getriebenem und teilweise vergoldetem Silberblech, der ursprünglich noch reich mit Glassteinen und runden emaillierten Medaillons verziert war. Sämtliche Medaillons sind heute verloren. Zur Befestigung der Medaillons diente ein brauner Schmelzklebstoff, der heute an den zuvor bedeckten Stellen offenliegt (Abb. 2). Von vergleichbaren anderen Reliquiaren und aus historischen Schriftquellen wissen wir, dass die verlorenen Medaillons Christus, die Evangelisten, Apostel und Heilige darstellten. Einige Klebstoffreste der Mariensterner Staurothek tragen noch heute erkennbare Eindrücke der Medaillonrückseiten, die eine ikonographische Identifizierung der dargestellten Heiligen erlauben (Klein 2002). Bei der Restaurierung wurde beobachtet, dass der Schmelzklebstoff eine starke gelbe Fluoreszenz in ultravioletterem Licht zeigt, die auf einen hohen Harzanteil hindeutete. Eine gut stecknadelkopfgroße Probe des Klebstoffes wurde vom Restaurator zur Untersuchung übergeben.

Die Staurothek aus der Eremitage St. Petersburg (Inventar Nr. ω 264, Frolow 1961: 374, Evans & Wixom 1997: Katalog Nr. 38) ist von sehr ähnlichem Aufbau und Alter. Im Unterschied zum Mariensterner Reliquiar ist über seine Geschichte sehr wenig bekannt, außer dass es im Jahre 1883 in Paris für St. Petersburg angekauft wurde. Auch hier sind sämtliche emaillierten Medaillons heute verloren und der mit Schmelzklebstoff bedeckte Untergrund ist sichtbar. Zwei gut stecknadelkopfgroße Klebstoffproben wurden von der Eremitage zur Untersuchung zur Verfügung gestellt, die eine von einem der zu öffnenden Triptychonflügel, die andere vom Mittelteil.

Die experimentellen Arbeiten wurden vom Autor an der School of History & Archaeology, Universität Cardiff, Wales, durchgeführt. Die Proben wurden mit folgenden Methoden charakterisiert:

- Bestimmung des Schmelzverhaltens mit einem optischen Mikroskop mit Heitzisch (Marienstern-Probe) bzw. einem Gallenkamp Glaskapillarschmelzpunktbestimmungsapparat (Proben der Eremitage).
- FT-Infrarotspektrometrie mit einem Perkin-Elmer Spectrum One Spektrometer. Gemessen wurde direkt am Probenmaterial mit einem Universal-ATR-Zusatz mit KRS-5 Optik im Bereich $3600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Die erhaltenen Spektren, wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit konventionellen im Durchlicht gemessenen Spektren ATR-korrigiert.

Ergebnisse

a) Schmelzpunktbestimmung

Alle drei Proben zeigten teilweises Aufschmelzen bei $66\text{-}67^\circ\text{C}$.

Die Probe aus Marienstern schmolz vollständig bei $98\text{-}99^\circ\text{C}$ ohne weitere Veränderungen bis 180°C abgesehen von einer allmählichen Dunkelfärbung durch thermische Zersetzung. Es verblieb ein sehr geringer grüner Rückstand vermutlich von Kupferkorrosionsprodukten.

Die beiden Proben aus der Eremitage schmolzen vollständig bei etwa 110°C . Die flüssigen Proben färbten sich ebenfalls bei weiter Erhitzung bis auf 200°C durch thermische Zersetzung langsam dunkel.

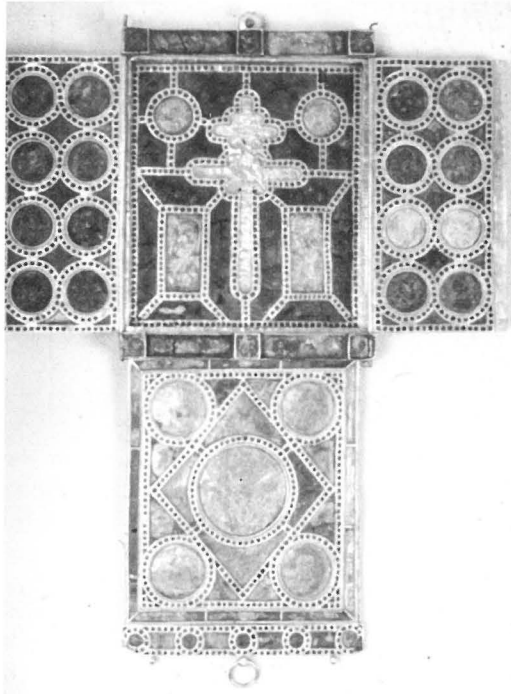


Abb. 1: Staurothek St. Marienstern. Maße 26,5 x 19 cm (geschlossen). Photo: Rainer Richter

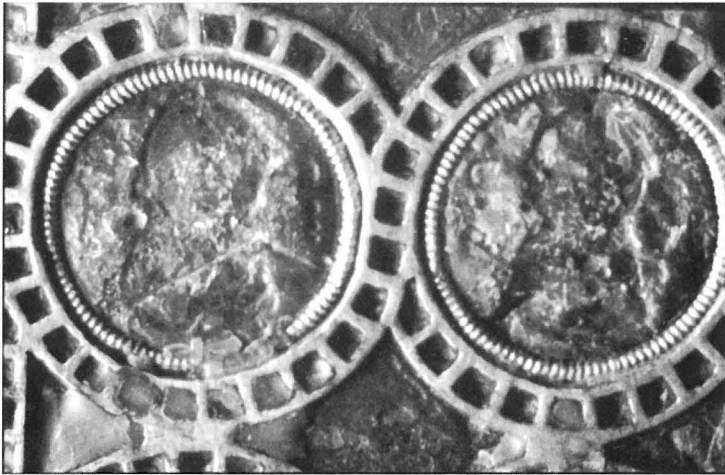


Abb. 2: Staurothek St. Marienstern, Detail aus Abbildung 1: Wachs-Harz Füllungen für Email-medailles. Photo: Rainer Richter

Eine anorganische Füllmasse wurde in keiner der drei Proben gefunden.

b) Infrarotspektrometrie

Abbildung 3 zeigt die Infrarotspektren der drei Proben zusammen mit Vergleichsspektren für modernes Bienenwachs und Mastixharz.

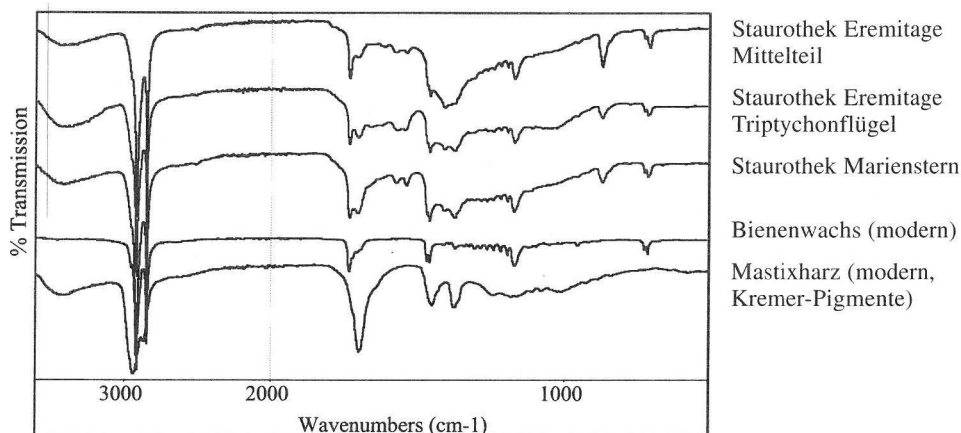


Abb. 3 Infrarotspektren der Staurothekproben und von modernem Bienenwachs und Mastix zum Vergleich. Die Spektren wurden ATR-korrigiert und zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. Die Ordinate (% Transmission) trägt daher keine Skalierung.

Diskussion

Die Ergebnisse zeigten, dass alle drei Klebstoffproben aus einer Mischung von Bienenwachs und Mastixharz ohne anorganische Füllmaterialien bestanden. Bienenwachs wurde durch seinen charakteristischen scharfen Schmelzpunkt von etwa 66°C identifiziert sowie durch sein Infrarotspektrum, das mit seinen charakteristischen Absorptionsbanden auch im Gemisch eindeutig zu erkennen war (Carbonylbande bei 1736 cm⁻¹, C-H Deformationsschwingungs-Doppelbande bei 1472 / 1463 cm⁻¹, Folge von CH₂ Deformationsbanden bei 1200-1300 cm⁻¹, C-O Streckschwingungsbande bei 1174 cm⁻¹). Mastix wurde im Infrarotspektrum ebenfalls durch Vergleich mit einer modernen Harzprobe identifiziert. Mastix wurde schon in der Antike vielfach zu medizinischen Zwecken und zur Balsamierung von Toten gebraucht (Perla Colombini et al. 2000, Buckley & Evershed 2001). Die Infrarotspektrometrie erreicht bei komplizierten Gemischen häufig schnell die Grenzen ihrer Aussagekraft, da die Spektren der einzelnen Komponenten sich überlagern und das gemessene Summenspektrum dann oft nur noch unspezifische breite Banden zeigt. Durch die ausgeprägt scharfen Banden im Infrarotspektrum von Wachsen sind diese jedoch auch in Gemischen leicht zu erkennen und stören relativ wenig (Abb. 3). Auch das Infrarotspektrum von Mastixharz ist mit seinen drei Hauptabsorptionsbanden bei 1720, 1460 und 1380 cm⁻¹ einigermaßen charakteristisch und von anderen häufig verwendeten Harzen wie z. B. Kolophonium deutlich verschieden.

Wegen der leistungsfähigen Gemischtrennung vor der Analyse ist die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) oft die Methode der Wahl bei der Untersuchung organischer Proben von Kunst- und Kulturgut. Versuche mit GC-MS zur Analyse der Klebstoffproben wurden ebenfalls durchgeführt, erwiesen sich aber wegen der schlechten Löslichkeit der Proben als nicht sehr erfolgreich¹. Für die Proben aus der Eremitage wurden keine brauchbaren Ergebnisse erhalten. In der Probe aus Marienstern wurden dagegen langkettige Kohlenwasserstoffe mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen gefunden, wie sie für Bienenwachs charakteristisch sind (Maximum bei C₂₇H₅₆), Spuren von Hexadecansäure aus den Wachsestern,

¹ Für die Versuche zur Analyse durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie dankt der Autor Dr. David Kelly vom Chemischen Institut der Universität Cardiff.

sowie das pentacyclische Triterpen 28-Norolean-17-en-3-on ($C_{29}H_{46}O$), das als Marker-Verbindung zur Erkennung von Mastix dient, da es nicht in anderen triterpenoiden Harzen wie z. B. Dammar und Elemi vorkommt (Koller et al. 1997). Die Identifizierung von Bienenwachs und Mastix durch Schmelzpunktbestimmung und Infrarotspektrometrie wurde dadurch bestätigt. Hinweise auf weitere Gemischbestandteile wie z. B. trocknende Öle wurden nicht gefunden.

Nach der Einnahme und Plünderung Konstantinopels 1204, als auf Betreiben der Republik Venedig der dritte Kreuzzug in einen Feldzug gegen die Hauptstadt des byzantinischen Reiches, des bedeutendsten Mittelmeerhandelsrivalen der Venezianer, umgeleitet wurde, fanden byzantinische Kunstschatze in großer Zahl ihren Weg nach Mitteleuropa. Viele dieser Stücke wurden dort in der Folgezeit religiösen Einrichtungen gestiftet und auf diese Weise verbreitet (Klein 2002). Es ist wahrscheinlich, dass die Mariensterner Staurothek auf eben diesem Wege Mitte des 13. Jahrhunderts ihren Platz in dem Lausitzer Kloster fand (Frolow 1961: 373). Mastixharz wurde und wird traditionell nur auf der vor der kleinasiatischen Küste gelegenen griechischen Insel Chios gewonnen (Koller et al. 1997). Sein Gebrauch anstelle des in Europa generell viel häufiger verwendeten Kolophoniums ist daher für einen byzantinischen Kunstgegenstand naheliegend.

Im allgemeinen ist der Gebrauch von Mastix in Klebstoffen sehr selten, obwohl Mastixharz in alkohollöslichen Möbelglanzlacken des 18. Jahrhunderts vielfach Verwendung fand (Koller & Baumer 1997). Der einzige andere dem Autor bekannte Beleg für die Verwendung von Mastix als Schmelzklebstoff ist zeitgleich mit dem Gebrauch in Glanzlacken, nämlich bei der Fassung von Edelsteinen im vergoldeten Rahmen eines *pietre dure* Mosaiks des 18. Jahrhunderts (Anheuser 2001). Das einzige dem Autor bekannte zeitgenössische Vergleichsstück ist der Große Reliquienschrein der Kathedrale von Sitten (Wallis, Schweiz) aus dem 11. Jahrhundert mit seiner Verwendung von Kolophonum und Bienenwachs im Gemisch mit Bleioxid (?Bleiweiß), Ruß und Fasern zur Hinterfüllung der Hohlräume des getriebenen Silberbleches. Auf demselben Schrein wurde zum gleichen Zweck auch reines Bienenwachs verwendet, das jedoch durch Radiocarbonatierung einer Umarbeitung des 13. Jahrhunderts zugeschrieben wurde (Schweizer & Witschard 1998).

Schlussfolgerungen

Die besondere Bedeutung der hier vorgestellten Analysenergebnisse liegt darin, daß bei den untersuchten byzantinischen Reliquiaren des 11. Jahrhunderts eines der frühesten naturwissenschaftlich untersuchten Beispiele für den Gebrauch von Harz- / Wachslebstoffen vorliegt. Ebenso ist beachtenswert, dass hier Mastixharz anstelle des ansonsten in Europa viel üblicheren Kolophoniums verwendet wurde. Die naturwissenschaftliche Analyse der originalen Klebstoffe bestätigt die aufgrund des stilistischen Vergleichs naheliegende enge Verwandtschaft der Staurotheken aus Marienstern und in der Eremitage und gibt einen seltenen Einblick in die Technologie, die Herkunft und den historischen Gebrauch von Klebstoffen.

Dank

Der Autor dankt sehr herzlich den Herren Rainer Richter (Grünes Gewölbe, Dresden), Holger Klein (Columbia University, New York) und Yuri Piatnitski (Eremitage, St. Petersburg) für die Bereitstellung der Proben, sowie David Kelly (Chemisches Institut, Universität Cardiff) für Versuche zur GC-MS Analyse.

Bibliographie

- ANHEUSER, KILIAN (1999). „Schmelzklebstoffe auf Harz / Wachs-Grundlage in *pietre dure* Einlegearbeiten.“ *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 16, 201-210.
- ANHEUSER, KILIAN (2001). „Historische Klebstoffe und ihre Identifizierung.“ *Arbeitsblätter für Restauratoren* 19, 247-264.
- BOON, JAAP UND GISELA VAN DER DOELEN (1999). „Advances in the Current Understanding of Aged Damar and Mastic Triterpenoid Varnishes on the Molecular Level.“ In: Anne Harmssen, Hg. Firnis: Material - Ästhetik - Geschichte. AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik. Stegen: Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren, 92-104.
- BUCKLEY, STEPHEN A. UND RICHARD P. EVERSLED (2001). „Organic chemistry of embalming agents in Pharaonic and Graeco-Roman mummies.“ *Nature* 413, 837-841.
- EVANS, HELEN C. UND WILLIAM D. WIXOM, HGG. (1997). The glory of Byzantium. Ausstellungskatalog. New York: Metropolitan Museum of Art.
- FROLOW, ANATOLE (1961). La relique de la vraie croix. Archives de l'Orient Chrétien 7. Paris: Institut Français d'Etudes Byzantines.
- KLEIN, HOLGER (2002). „Treasures Lost and Treasures Found. Four Closely Related Reliquaries of the True Cross.“ *Mitteilungen zur spätantiken Archäologie und byzantinischen Kunstgeschichte* 3, 75-87.
- KOLLER, JOHANN, URSULA BAUMER, DIETGER GROSSER UND EMILIA SCHMID (1997). „Mastix.“ In: Katharina Walch und Johann Koller, Hgg. Lacke des Barock und Rokoko. Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege 81. München: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, 347-358.
- KOLLER, JOHANN UND URSULA BAUMER (1997). „Die transparenten Glanzlacke des Barock und Rokoko II: Eine naturwissenschaftliche Untersuchung der Lacksysteme.“ In: Katharina Walch und Johann Koller, Hgg. Lacke des Barock und Rokoko. Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege 81. München: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, 52-84.
- NICOLAUS, KNUT (1998). Handbuch der Gemälderestaurierung. Köln: Könemann.
- Oexle, Judith, Hg. (1998). Zeit und Ewigkeit: 128 Tage St. Marienstern. Ausstellungskatalog. Halle: Stekovics.
- PERLA COLOMBINI, MARIA, FRANCESCA MODUGNO, FLORA SILVANO UND MASSIMO ONOR (2000). „Characterization of the balm of an Egyptian mummy from the seventh century B.C.“ *Studies in Conservation* 45, 19-29.
- SCHWEIZER, FRANÇOIS UND DENISE WITSCHARD (1998). „Aborder la restauration de l'orfèverie religieuse - La Grande Chasse reliquaire de la Cathédrale de Sion.“ In: William Mourey und Luc Robbiola, Hgg. Metal 98. London: James & James, 197-201.
- VAN DER DOELEN, GISELA A., KLAAS JAN VAN DEN BERG UND JAAP J. BOON (1998). „Comparative Chromatographic and Mass-spectrometric Studies of Fresh Material and Aged Samples from Paintings.“ *Studies in Conservation* 43, 249-264.