

ISSN 0322-2609

RESTAURIERUNG UND MUSEUMSTECHNIK

Herausgegeben vom Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens
durch Rudolf Feustel

9

Todor Stambolov - Rolf-Dieter Bleck - Norbert Eichelmann

KORROSION UND KONSERVIERUNG VON KUNST- UND KULTURGUT AUS METALL II.

Weimar 1988

Druck: Druckerei Volkswacht Gera, Zweigbetrieb Greiz
(c) 1988 by Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens, Weimar
Nachdruck oder fotomechanische Vervielfältigung, auch einzelner
Teile, ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Herausgebers nicht
gestattet.

I n h a l t	Seite
1. Aluminium	5
1.1. Metallurgie	5
1.2. Korrosion	5
1.3. Konservierung von Aluminiumgegenständen	6
2. Antimon	6
2.1. Metallurgie	6
2.2. Korrosion	6
2.3. Konservierung von Antimongegenständen	7
3. Blei	7
3.1. Metallurgie	7
3.2. Korrosion	7
3.2.1. Atmosphärische Korrosion	7
3.2.2. Korrosion in Flüssigkeiten	8
3.2.3. Untergrundkorrosion	9
3.2.4. Bleimineralien als Korrosionsprodukte	10
3.3. Konservierung von Gegenständen aus Blei	10
4. Gold	12
4.1. Metallurgie	12
4.2. Korrosion	13
4.2.1. Allgemeines	13
4.2.2. Mikrobiologische Korrosion	14
4.3. Erhaltung von Goldgegenständen	14
5. Silber	14
5.1. Metallurgie	14
5.2. Korrosion	15
5.2.1. Atmosphärische Korrosion	15
5.2.2. Korrosion in Flüssigkeiten	16
5.2.3. Untergrundkorrosion	16
5.3. Konservierung von Silbergegenständen	16
5.3.1. Konservierungsmethoden	16
6. Zink	20
6.1. Metallurgie	20
6.2. Korrosion	20
6.3. Konservierung von Zinkgegenständen	21
7. Zinn	21
7.1. Metallurgie	21
7.2. Korrosion	22
7.2.1. Korrosion in Flüssigkeiten	24
7.2.2. Untergrundkorrosion	25
7.3. Konservierung von Zinngegenständen	25
8. Die Konservierung von verzierten metallenen Altertümern	26
8.1. Einlegearbeiten	26
8.2. Damaszierung	27
8.3. Vergoldung und Versilberung	27
8.4. Niello	28
8.5. Edelsteine, Perlen und Bein	28
8.6. Emaillierung	28
8.7. Materialkombinationen	29
9. Aufbewahrung	30
9.1. Luftfeuchte und Temperatur	30
9.2. Licht	31

	Seite	
9.3.	Luftverunreinigungen	32
9.4.	Objektschutz in Magazinen und Ausstellungen	33
9.4.1.	Korrosionsinhibitoren	33
9.4.2.	Trockenmittel	34
9.4.3.	Folienschweißen	34
9.5.	Transport	35
9.6.	Aufbewahrungsbedingungen für Metalle	35
10.	Einfache chemische Nachweismethoden	36
10.1.	Aluminium	36
10.2.	Antimon	36
10.3.	Blei	36
10.4.	Bronze	37
10.5.	Eisen	37
10.6.	Gold	38
10.7.	Kupfer	38
10.8.	Nickel	38
10.9.	Silber	38
10.10.	Zink	39
10.11.	Zinn	39
10.12.	Niello	39
11.	Arbeitsvorschriften	40
11.1.	Blei	40
11.1.1.	Reinigung	40
11.1.2.	Erhaltung	41
11.2.	Gold	42
11.2.1.	Reinigung	42
11.2.2.	Festigung und Erhaltung	43
11.3.	Silber	43
11.3.1.	Reinigung	43
11.3.2.	Festigung und Erhaltung	45
11.4.	Zinn	47
11.4.1.	Reinigung	47
11.4.2.	Erhaltung	47
12.	Literatur	49

1. ALUMINIUM

1.1. Metallurgie

Aluminium ist das dritthäufigste Element der Erdkruste; unter den Metallen steht es an erster Stelle. Es kommt niemals gediegen vor, sondern hauptsächlich in Form von Doppelsilicaten, wie Feldspäten und Glimmern und deren Verwitterungsprodukten (Ton). Die größte technische Bedeutung hat das Oxidhydrat $\text{Al}(\text{OH})_3$, Bauxit, als Ausgangsprodukt für die Aluminiumerzeugung. Neben Ton ist Kalialaun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ die am längsten bekannte natürlich vorkommende Aluminiumverbindung. Sie wird bereits von Herodot (5. Jh. v.u.Z.) erwähnt.

Die Darstellung des Metalls durch Reduktion seiner Salze und insbesondere des Oxides ist nur unter erheblichem Energieaufwand möglich. Sie gelang erstmals Oerstedt 1825, in verbesserter Form Wöhler 1827 durch Reduktion von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Kaliummetall. Wöhler beschrieb als erster die Eigenschaften des Aluminiums und gilt als dessen Entdecker. Die Anwendung der Schmelzelektrolyse von Natriumaluminiumchlorid durch Bunsen 1854 bildet den Ausgangspunkt für die noch heute industriell gebräuchlichen Verfahren, die sich auf die elektrolytische Zerlegung von in geschmolzenem Kryolith Na_3AlF_6 gelöstem, sehr reinem Aluminiumoxid (hauptsächlich aus Bauxit gewonnen) bei etwa 950 °C gründen. Bis 1883 wurde Aluminium industriell nur in Frankreich erzeugt.

Aus dem Grab des chinesischen Militärbefehlshabers Zhou Chou (240 bis 295 u.Z.) im östlichen China wurden 1953 Metallteile geborgen, die sich als Aluminiumlegierungen erwiesen /114/. Der Fund erregte nach Zeitstellung und Befund erhebliche Zweifel, da niemals zuvor aus dieser Zeit Legierungen mit derart hohem Aluminiumgehalt angetroffen wurden: Verschiedene veröffentlichte Analysen ergaben 85 % Al, 10 % Cu, 5 % Mn bzw. 97 - 99 % Al, 1 % Fe, 0,3 - 1 % Si, 0,2 % Cu, 0,3 % Mg und etwas Ag bzw. Aluminium mit 3 % Cu, 1,2 % Fe, 0,6 % Si, 0,4 % Mn und 0,2 % Mg. Da aber die Vermutung, die Stücke stammen nicht aus der Istin-Periode und seien eingeschleppt, von den Archäologen strikt verneint wird, dürfte feststehen, daß die Chinesen, welche damals bereits über eine sehr hoch entwickelte Metalltechnologie verfügten, eine Aluminiumlegierung durch Zufall hergestellt haben /114/.

Aluminium ist ein silberweißes Leichtmetall (Dichte 2,7), welches bei 660 °C schmilzt. Da es sehr dehnbar ist, läßt es sich zu sehr feinen Drähten ausziehen und zu feinsten Folien aushämmern. Das Wärmeleitvermögen ist dreimal so groß wie bei Schmiedeeisen und halb so groß wie bei Kupfer; das spezifische elektrische Leitvermögen eines Aluminiumdrahtes beträgt etwa 60 % von dem eines Kupferdrahtes.

1.2. Korrosion

Aluminium ist an der Luft gut beständig, da es sich mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt, welche es vor weiterem Angriff schützt. Es ist daher auch gegen Wasser und Wasserdampf sowie Schwefelwasserstoff resistent.

Löslich ist Aluminium in den meisten Säuren sowie in Alkalilaugen. Seine Korrosion erfolgt durch Einwirkung bestimmter Alkohole, Glycole, Glycolmonoether oder halogenerter Lösungsmittel. Verdünnte Essig- oder Citronensäure greifen kaum an, ebensowenig Fette oder Fettsäuren /106/. Wasser wirkt im pH-Bereich unter 4 und über 8,5 korrosiv /37/. Bei der Lagerung von Duraluminium (3 - 5 % Cu, 0,4 - 1,0 % Mn, 0,3 - 0,6 % Mg, Rest Aluminium) in Meerwasser trat als Hauptkorrosionsprodukt das Aluminiumhydroxid Gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf. Dabei wurde die Korrosion durch das Eindringen von Chloriden beschleunigt /66/.

1.3. Konservierung von Aluminiumgegenständen

Die Reinigung von Aluminiumgegenständen erfolgt mit Wasser unter Tensidzusatz. Eine mechanische Verletzung der schützenden Oxidschicht muß dabei vermieden werden, ebenso längere Einwirkungsdauer und höhere Temperaturen /79/.

Aluminiumlegierungen lassen sich mechanisch bearbeiten, schweißen und weichlöten (auch zum Verbinden mit anderen lötbaren Metallen). Als Weichlote dienen SnZn-, CdZn- oder SnPbZn-Legierungen. Die ungeschützten Weichlotverbindungen sind im Freien nicht witterungsbeständig /34/.

Zum Verkleben müssen die Flächen durch gründliches Entfetten und Beizen aktiviert werden /34/.

Die an der Luft gebildete, schützende Oberflächenoxidschicht ist etwa 0,01 µm stark, meist stumpf hellgrau, durch eingelagerten Schmutz dunkelgrau bis schwarz. Durch chemische oder anodische Oxydationsverfahren (Eloxieren) erhält man verstärkte Schichten, welche als Haftgrund oder Korrosionsschutz dienen.

Glänzende Metalloberflächen (Münzen) kann man mit einem Schutzlack überziehen /79/.

2. ANTIMON

2.1. Metallurgie

Metallisches Antimon ist schon sehr früh verarbeitet worden. Es wurde aber offenbar nicht als eigenes Metall erkannt, sondern mit anderen Metallen verwechselt oder als eine Abart des Bleis angesehen.

Antimon findet sich in der Natur in Form von Sulfiden (hauptsächlich Grauspießglanz Sb_2S_3), Oxiden (Weißspießglanz Sb_2O_3) und Metallantimoniden, gelegentlich auch gediegen.

Metallisches Antimon ist silberweiß, stark glänzend, blättrig-grobkristallin, spröde und leicht pulverisierbar. Schmelzpunkt 630,5 °C, Dichte 6,7 und Härte 3 nach Mohs.

Über Antimon als Legierungsbestandteil alter Bronzen finden sich zahlreiche Angaben. Die Vermutungen schwanken zwischen Verunreinigung und bewußtem Zusatz zur Härtung.

Gegossener Schmuck der späten Bronzezeit aus fast reinem Antimon wurde in Transkaukasien gefunden. Spiegel aus dem Kaukasus erhielten ihre silberglänzenden Antimonüberzüge nach Ansicht R. Virchows wahrscheinlich durch Bedampfen. Südbabylonische Gußbruchstücke aus der Zeit um 3000 - 4000 v. u. Z. bestanden aus fast reinem Antimon. Aus Ägypten gibt es Funde von Antimonkügelchen (800 v. u. Z.); Antimonüberzüge wurden auf Kannen und Becken aus der 5. - 6. Dynastie nachgewiesen. Andererseits wurden im Gebiet von Palästina, Syrien und Kleinasien noch keine Funde aus reinem Antimon gemacht /38, 102/.

2.2. Korrosion

Kompaktes Antimon ist an der Luft bei Zimmertemperatur unveränderlich. Bei langer Lagerung an feuchter Luft zeigt sich ein feiner Belag. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verbrennt es zu Antimon(III)-oxid Sb_2O_3 .

Durch verdünnte Salpetersäure, verdünnte Salzsäure, verdünnte oder konzentrierte (bei Raumtemperatur) Schwefelsäure erfolgt kein chemischer Angriff. In starker Salpetersäure ist Antimon löslich. Durch organische Säuren erfolgt ein Angriff unterschiedlicher Stärke:

Oxalsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Citrate, Gallussäure und Tannin.

2.3. Konservierung von Antimongegenständen

Aufgrund der chemischen Eigenschaften läßt sich Antimontrioxid mit verdünnter Salzsäure entfernen. Dieses löst sich auch in Weinsäure oder Alkalilaugen. Die beiden Antimonsulfide Sb_2S_3 und Sb_2S_5 sind in wäßrigen Alkalisulfid- oder Ammoniumpolysulfidlösungen löslich. Da das Metall stark glänzt, ist ein Lacküberzug (Acryloide) angebracht.

3. BLEI

3.1. Metallurgie

Blei zählte bereits im Altertum zu den Gebrauchsmetallen. Der bisher älteste bekannte Fund stammt aus Catal Hüyük in Anatolien (6400 v. u. Z.). Zu jener Zeit war dieses Metall wohl nur in geringem Umfang in Gebrauch. Größere Mengen an Blei wurden erst vor etwa 2000 Jahren gewonnen und zu den verschiedensten Gebrauchsgegenständen wie Wasserleitungsrohren, Geschossen, Senkbleien, Gewichten, Münzen, Särgen, Vergußmaterial für Eisenklammern in Stein u. dgl. verarbeitet.

Das am häufigsten vorkommende Bleierz, der Bleiglanz (Bleisulfid PbS), war als leicht reduzierbarer Rohstoff für die Bleigewinnung am verbreitetsten. Zerkleinertes Bleisulfid wurde unter Durchblasen von Luft erhitzt, bis es selbständig weiterbrannte. Dabei setzte sich das Bleisulfid zu Bleioxid PbO um. Durch anschließendes Reduzieren eines Gemisches aus PbO und Kohle im Schachtofen wurde metallisches Blei gewonnen.

Im Altertum wurde das reinste Blei, welches zu dieser Zeit erzeugt werden konnte, zur Herstellung dauerhafter und wertvollerer Gegenstände verwendet. Das unreinere Metall, welches sich nach dem Schmelzprozeß am dichtesten an der Schlackenzone befand, benutzte man mehr für minderwertigere Arbeiten oder solche, die weniger dauerhaft zu sein brauchten /70/.

Reines Blei ist ein Metall von bläulichweißer Farbe an frischen Schnittstellen. An der Luft überzieht es sich nach kurzer Zeit mit einer dünnen, grauen Oxidschicht. Es ist sehr weich, außerordentlich gut dehnbar und kaum elastisch. Sein Schmelzpunkt beträgt $327^{\circ}C$. In der Spannungsreihe steht es neben dem Wasserstoff mit einem Normalpotential von $-0,126$ v. Blei, welches in Form von Dämpfen, Staub oder seinen Verbindungen in den Körper gelangt, führt zu schweren Vergiftungen.

Besonders wegen der geringen mechanischen Belastbarkeit ist der Einsatzbereich des Bleis begrenzt. Unlegiert oder mit geringen Mengen Arsen (bis 3 %) wurde es zum Gießen von Statuen verwendet /88/.

Blei ist ein wichtiger Legierungsbestandteil von Weichloten. Die gebräuchlichsten Legierungspartner sind Zinn, Antimon und Bismut. Das Eutektikum im Zinn/Blei-System besteht aus 63 Gewichtsprozent Zinn und 37 Gewichtsprozent Blei; es schmilzt bei $183^{\circ}C$ und ist die härteste aller Zinn/Blei-Legierungen.

3.2. Korrosion

3.2.1. Atmosphärische Korrosion

In seinen Verbindungen kann Blei positiv zwei- und vierwertig oder negativ vierwertig sein. Der zweiwertige Zustand ist der stabilste; daher verhalten sich die positiv vierwertigen Bleiverbindungen, besonders PbO_2 , als Oxydationsmittel. Gepulvertes Blei oxydiert sich mit

steigender Temperatur zuerst zu gelbem Blei(II)-oxid PbO und später zu dem braunen Blei(IV)-oxid PbO_2 . Die Kombination beider Oxydationszustände liefert ein rotes Pulver, genannt Mennige Pb_3O_4 .

Im Gegensatz zur allgemeinen Annahme, daß Blei unverändert bleibt, wenn es mit Oxiden bedeckt ist, hat es sich gezeigt, daß Blei weiter korrodiert, was in bestimmten Fällen zur vollständigen Zerstörung führt. Die Ursache für diese Instabilität scheint in der unterschiedlichen Gitterstruktur der zahlreichen Bleioxidmodifikationen zu liegen, von denen Burbank /13/ zehn beschreibt.

Unter den Bleioxiden besitzt nur PbO eine Kristallform, die das Wachstum einer Schicht in Übereinstimmung mit dem Kristallgitter des Metalls selbst gestattet. Daher werden alle anderen Oxide nicht den Anforderungen an einen zuverlässigen Korrosionsschutzfilm gerecht.

Unter Normalbedingungen ist Blei an der Luft recht beständig, auch gegenüber vielen Gasen. Die graue Rinde aus Bleioxiden (und wahrscheinlich Bleisulfid) wird durch mechanische Beanspruchungen wie Zug oder Vibration leicht aufgerissen, was zu verstärktem Korrosionsangriff führt. Schädlich sind ferner die Verbrennungsprodukte von Leuchtgas sowie flüchtige organische Säuren, besonders Essigsäure. Höhere Fettsäuren (durch Fett- und Ölzersetzung entstanden) bilden hingegen unlösliche Bleiseifen /49/.

Bleiobjekte enthalten gewöhnlich verschiedene Verunreinigungen. Von diesen spielen Metalle wie Kupfer, Cadmium, Antimon und Bismut bei der Korrosion des Bleis eine unbedeutende Rolle. Nichtmetallische Verunreinigungen hingegen, insbesondere Chlor, Schwefel und Silicium, sind sehr korrosiv für Blei. Sie bilden im Metall wasserlösliche Salze, die durch feuchte Luft extrahiert werden. Im Verlauf ihres Auslaugens bewegen sie sich entlang den Korngrenzen, um schließlich auf der Oberfläche des Objektes zu erscheinen. Das Ergebnis ist eine diffuse Porosität im Metall. Zutritt von Luft und Luftverunreinigungen, Oxydation der Metallmatrix, Hydratisierung und Carbonisierung der Oxydationsprodukte sind die Stufen einer allmählichen Umwandlung des Bleigegegenstandes in ein basisches Bleicarbonat /70/.

3.2.2. Korrosion in Flüssigkeiten

Der Platz des Bleis in der Spannungsreihe unmittelbar links neben dem Wasserstoff läßt eine schwache Wasserstoffgasentwicklung und daher nur eine zu vernachlässigende Auflösung in Säuren erwarten. In Wirklichkeit findet selbst dies nur in Lösungen mit einem pH-Wert unter 2 statt. Schwach saure oder neutrale Lösungen führen zur Bildung des basischen $Pb(OH)_2$, das die Reaktion zum Stillstand bringt /110/.

Mit den meisten Säuren bildet Blei unlösliche Salze, und deshalb verhindert stark anodische Polarisation die Korrosion. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt auf der Bleioberfläche eine schützende Schicht aus unlöslichem $PbSO_4$, das den Korrosionsangriff nach kurzer Zeit inhibiert. Ebenso verhält es sich beim Kontakt mit Phosphorsäure. Salpetersäure oxydiert jedoch das Blei unter Bildung löslichen Bleinitrates.

Die korrosive Einwirkung von Halogensäuren ist bedeutend. Bei niedrigen Temperaturen greift verdünnte Salzsäure das Blei nicht an. Bei Raumtemperatur bleibt der Angriff durch Salzsäure bis zu einer Konzentration von 30 % noch in tolerierbaren Grenzen. Verunreinigungen in der Säure verändern dieses inerte Verhalten und verstärken den Angriff auf das Metall beträchtlich, ebenso wie Rühren und Sauerstoffzutritt die Korrosion beschleunigen.

Gegenüber Flußsäure und Hexafluorokieselsäure ist Blei recht beständig. Die übrigen Halogenide korrodieren durch gleichmäßigen Angriff und Narbenbildung das Metall langsam, aber

gründlich, da die gebildeten Halogenidfilme während des Wachstums immer wieder aufbrechen und erneute Korrosion auslösen.

Organische Säuren wirken auf Blei sehr aggressiv. Selbst geringe Säurekonzentrationen bewirken erheblichen Metallabtrag. Der starke Korrosionsangriff ist auf die Bildung gut löslicher Salze und Komplexverbindungen zurückzuführen. Von den organischen Säuren wirkt Essigsäure besonders korrosiv; aber auch Benzoe-, Bernstein-, Butter-, Citronen-, Milch-, Propion- oder Weinsäure lösen Blei unter Bildung löslicher Komplexverbindungen.

Interkristalliner Angriff ist das Hauptschema der durch Essig-, Propion- und Buttersäure hervorgerufenen Bleikorrosion. Diese Säuren werden durch mikrobiologische (Pseudomonas oleovorans) Zerstörung von Cellulosematerial freigesetzt /44/; sie bilden auch die Hauptbestandteile der wäßrigen Auszüge vieler Holzarten und können derart bei den Aufbewahrungs- und Ausstellungsbedingungen in Museen eine Rolle spielen.

Der amphotere Charakter des Bleis ist Ursache für die Auflösung sowohl in sauren wie in alkalischen Lösungen. Der geringste Angriff findet im pH-Bereich 7 - 9 statt /110/. Der Angriff durch wäßrige Alkalien, der zu löslichen Plumbaten(II) oder Plumbaten(IV) führt, wird nur dann beträchtlich, wenn die Alkalikonzentration über 10 bis 15 % liegt und die Temperatur gesteigert wird /49/.

Von Leitungswasser wird Blei zunächst unter Bildung von Bleihydroxid angegriffen. Nach einem längeren Zeitraum kommt es zur Bildung einer festhaftenden Schicht aus schwerlöslichem basischen Bleicarbonat und Bleisulfat. Das Metall ist dann vor weiterem Abtrag geschützt /118/.

In sehr weichem Wasser bildet sich auf Blei keine Schutzschicht aus. Der Korrosionsangriff in destilliertem Wasser hängt ebenso wie der von weichen Wässern vom Kohlensäuregehalt ab. Ein hoher Kohlensäuregehalt führt zur Bildung von basischem Bleicarbonat auf der Metalloberfläche, wodurch der Angriff gemildert wird /110/. Auch Meerwasser kann korrosiv auf Blei wirken.

Auf Öl- oder Kohlenverbrennung beasierende Heizsysteme liefern Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff, welche mit Blei weiße bzw. schwarze unlösliche, aber etwas poröse Verbindungen bilden.

3.2.3. Untergrundkorrosion

Im Boden befindliches Blei wird zunächst durch organische Säuren angegriffen, die im Humus vorhanden sind, und anschließend in basisches Bleicarbonat (Bleiweiß) umgewandelt. Das pH des Mediums, in welchem sich das metallische Blei befindet, bestimmt die Korrosionsgeschwindigkeit. Beträchtliche Mengen von Calciumhydrogencarbonat in wäßrigen Böden begünstigen bei pH-Werten über 8,4 die Abscheidung kalkhaltiger Materie, welche das Blei schützt. Abnahme im pH führt zu schwerer Korrosion. Sandböden sind generell sauer und daher aggressiv gegen Blei, aber geringer als Lehmböden.

Wichtiger als die Bodenart scheint die An- oder Abwesenheit bestimmter Bodenbestandteile zu sein: Nitrate, Chloride, Alkalien oder organische Säuren wirken aggressiv; Silicate, Sulfate, Carbonate, Kolloide und bestimmte organische Verbindungen sind schützende Bestandteile. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, ist Moorboden viel weniger aggressiv gegen Blei als Lehmboden. Die häufig bei ehemals vergrabenen Blei anzutreffende Lochfraßkorrosion wird auf die Wirkung sulfatreduzierender Bakterien oder von Belüftungszellen /49/ zurückgeführt.

Elektrochemische Prozesse, an denen galvanische /68/, Wechsel- /35/ oder Streuströme beteiligt sind, erweisen sich auch als bleikorrodierend.

Kalkhaltige Baustoffe (Kalkmörtel, Beton) bewirken starke Korrosion an Bleigegegenständen, wenn die zum Schutz benötigte Kohlensäure nicht an die Metalloberfläche herandringen kann /110/.

3.2.4. Bleimineralien als Korrosionsprodukte /37/

Blei bildet neben Kupfer die meisten mineralischen Korrosionsprodukte.

Oxide

Auf vergrabenen Bleigegegenständen wurden gelbes Bleioxid, Massicot (PbO) und braunes Bleidioxid, Plattnerit (PbO_2) gefunden. Lithargyrum, Bleiglätte, eine andere Form des Bleimonoxides, bildet lachsrosa Inkrustierungen. Blei(II,IV)-oxid, Mennige (Pb_3O_4), wird ebenfalls in der Natur angetroffen, aber bisher offenbar noch auf keinem Bleiartefakt.

Carbonate

Das häufigste Korrosionsprodukt des Bleis ist der Cerussit (Bleicarbonat $PbCO_3$), der eine dichte, graue Abscheidung auf alten Bleigegegenständen und vergrabenen Objekten bildet. Dabei übt er die Funktion einer Schutzschicht aus und verhindert die völlige Zerstörung des darunter liegenden Metalls. Unter Luftabschluß bildet sich zunächst Hydrocerussit $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, eine Verbindung, welche als künstliches Bleiweiß Verwendung als Pigment findet.

Chloride

Vereinzelte Vorkommen von Cotunnit ($PbCl_2$), Phosgenit ($PbCO_3 \cdot PbCl_2$) und basischen (Hydroxy-) Bleichloriden werden in der Literatur beschrieben.

Sulfat

Weißes, kristallines Bleisulfat, Anglesit $PbSO_4$, ist ebenfalls bisher sehr selten auf aus dem Meer geborgenen Bleigegegenständen nachgewiesen worden.

Sulfid

Über das Auftreten des häufig vorkommenden Minerals Bleiglanz, Galenit (PbS), auf einem Bleiartefakt ist bisher erst einmal berichtet worden. In altägyptischen Schminken zum Färben der Augenbrauen ist es als Bestandteil nachgewiesen worden.

3.3. Konservierung von Gegenständen aus Blei

Bleiobjekte bedürfen - wenn sie nicht vergraben oder in Kontakt mit Holz oder Löschkalk gewesen sind - keiner speziellen Pflege, da sie bereits mit einer grauen Schutzschicht aus Bleioxiden bedeckt sind oder es bald sein werden. Jedoch sollten Bleigegegenstände mit einer Korrosionskruste, die basisches Bleicarbonat enthält, ordentlich gereinigt werden; andernfalls werden sie in der Korrosion fortschreiten.

Alte Schichten aus Celluloselack, Harzen oder Leinöl, die manchmal auf Blei angetroffen werden, sollten im Interesse des Objektes abgenommen werden, da sie zur Zersetzung neigen,

wobei organische Säuren, Kohlendioxid und Wasserstoffperoxid /14/ freigesetzt werden. Diese Zerfallsprodukte greifen Blei an.

Rathgen /92/ zitierte ein Verfahren zur Lackentfernung von Bleiobjekten durch ein Lösungsmittel, welches 3 Teile Terpentin, 1 Teil Benzen und 1 Teil Alkohol enthält. Die Ablösung erforderte ein heißes Lösungsmittel und mußte aus diesem Grund auf einem Wasserbad durchgeführt werden. Vaselineüberzüge lassen sich mittels Chloroform entfernen. Die freigelegten Bleikorrosionsprodukte wurden dann in 10 %iger Essigsäure aufgelöst, gefolgt von Neutralisation der Säurerückstände mit 5 %igem Ammoniak, Waschen des ganzen Gegenstandes mit Alkohol, Trocknen und Aufbürsten von Paraffin. Zur gleichen Zeit wurde das Objekt auf etwa 50 °C erwärmt, so daß das Paraffin ausreichend schmelzen konnte, um den Gegenstand zu tränken. Die Reduktionsmethode diskutierte man ebenfalls. Nach diesem Verfahren wird ein korrodiertes Bleiobjekt zuerst mit Alkohol entfettet, dann zusammen mit Zinkgranalien in verdünnte Salpetersäure (1 : 50) eingelegt. Dieser Reduktion folgt eine Neutralisation mit sehr verdünnter Natronlauge, Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen. Schließlich wird das Objekt bei 50 °C mit Wachs überbürstet.

Sowohl Essig- wie Salpetersäure gelten als stark korrosiv für das metallische Blei, so daß sie als Reinigungsmittel für korrodiertes Blei einige Risiken aufweisen.

Reinigung

Mazanetz /71/ beobachtete, daß viele ausgegrabene Bleigegenstände eine Art Relief aufwiesen, das erhalten blieb, selbst wenn die Objekte schwer korrodiert erschienen. Form und Aussehen solcher Bleifunde wurden vor der Reinigung photographisch dokumentiert.

Caley /15/ empfahl die Verwendung von verdünnter Salzsäure als Reinigungsmittel für korrodiertes Blei (außer für Oxide). Sollten nach der Reinigung mit Salzsäure Ablagerungen von Bleioxid erscheinen, konnten diese mit 10 %iger Ammoniumacetatlösung beseitigt werden.

Der obigen Behandlung folgte ausgiebiges Waschen mit destilliertem Wasser. Da dieses einen hohen Kohlendioxidgehalt besitzt, kann es Blei angreifen. Kochen vor Gebrauch, um das Kohlendioxid auszutreiben, oder Zugabe von etwa 1 Gewichtsprozent Gerbstoffen als Inhibitorer mindert die Aggressivität des destillierten Wassers /81/. Dabei färben Fichten- und Weidenextrakte das Blei gelb und Tannin dunkelgraubraun. In diesem Zusammenhang sei die Tatsache erwähnt, daß der Angriff von Ammoniumacetat auf Blei durch Zugabe von 0,2 % Agar /24/ gemäßigt werden kann.

Kleine korrodierte Bleigegenstände hatte Organ /83/ auf folgende Weise gereinigt: Das Objekt wurde in einem Behälter in Kontakt mit einem geeigneten Ionenaustauscherharz gebracht und dann mit heißem destilliertem Wasser (60 - 90 °C) bedeckt. Die Ionenaustauscherharze absorbieren Bleiionen aus der Lösung und geben dafür Natriumionen ab.

Mazanetz /72/ zeigte auf, daß nach seiner Ansicht die Reinigung von korrodiertem Blei mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen nur für schwach korrodierte Objekte empfohlen werden kann. Stark korrodiertes Blei benötigt zu derartiger Reinigung sehr lange Zeit. Da die Entfernung von Korrosionsauflagerungen nicht gleichmäßig über das ganze Objekt erfolgt, wurde an einigen Stellen freigelegtes blankes Metall neben unaufgelöster Korrosionskruste dem Ionenaustauscherharz ausgesetzt und von letzterem ernstlich angegriffen.

Diese kritischen Bewertungen der Anwendung von Ionenaustauschern deuten darauf hin, daß von solchen kein besonderer Vorteil zu erwarten ist. Inniger Kontakt zwischen korrodiertem Objekt und Harz werden ebenso wie häufiges Umrühren der Lösung zur wirksamen Reinigung benötigt; ein mühsamer Aufwand ohne Gewinn, wenn man bedenkt, daß die sehr verdünnte Säure,

die zur Regenerierung des Ionenaustauschers verwendet wird, genau so wirksam zur Auflösung der Korrosionsprodukte wäre /60/.

Eine weitere Reinigungsmethode, die sehr wirksame Auflösung von basischem Bleicarbonat mit Komplexon III (Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure), wird des Angriffs auf das blanke Metall unter der Korrosionskruste verdächtigt. Daher sollte der Bleigegegenstand nicht über Nacht in dieser Lösung belassen, sondern entnommen und in Leitungswasser gelegt werden. Wir konnten allerdings trotz viermonatiger Lagerung einer Bleiprobe in 1-n-Komplexonlösung keinen wahrnehmbaren Angriff feststellen.

Korrodiertes Blei kann auch mit der elektrolytischen Standard-Reduktionstechnik kathodisch gereinigt werden: 5%ige Lösung von Natriumhydroxid oder -carbonat, Stromdurchgang 2 - 5 A/dm² bei 12 V; Anode aus kohlenstoffarmem Molybdänstahl. Nach Beendigung der Reduktion wird die Stromrichtung umgekehrt, um dem reduzierten Objekt eine Schicht von Bleidioxid zu erteilen.

Objekte, welche noch einen Metallkern besitzen, deren Oberflächendetails aber nur noch im basischen Bleicarbonat erkennbar sind, werden bei sehr geringer Stromdichte (100 mA/dm²) in einem Bad aus 5%iger Natronlauge oder 10%iger Schwefelsäure elektrolytisch reduziert, so daß auf diese Weise die Korrosionsprodukte in eine kompakte Masse von Bleiteilchen unter Beibehaltung aller Oberflächendetails umgewandelt werden. Sobald winzige Wasserstoffbläschen entweichen, ist die Reduktion beendet; ihre Bildung auf der Metalloberfläche des Bleis würde zur Zerstörung des Originalaussehens führen /60/.

Angelaufenes Blei, d. h. Blei mit einer schwarzen, harten Bleisulfidschicht, wird mit einer Paste aus Natronlauge und Löschkalk gut gereinigt. Die Paste kriecht unter die Sulfidschicht, löst die Oxidschicht und entfernt auf diese Weise die Kruste /18, 45/.

Erhaltung

Wachsen und Paraffinen sollte der Vorzug vor anderen organischen Materialien gegeben werden, wenn Bleigegegenstände durch Schutzüberzüge konserviert werden sollen.

Anorganische Schutzüberzüge werden auf Blei aus 0,1 n-Lösungen von Natriumoleat, Schwefelsäure, Natriumsulfat und Kaliumiodid abgeschieden, wenn etwa 1 Stunde bei 1 V elektrolysiert wird /117/.

4. GOLD

4.1. Metallurgie

Gold, mit Kupfer oder Silber legiert, um es härter zu machen, wurde und wird zur Herstellung von Münzen, Schmuck und anderen dekorativen Metallarbeiten verwendet.

Reines Gold ist von gelbroter Farbe. Es schmilzt bei 1063 °C zu einer grün leuchtenden Flüssigkeit. Die Dichte beträgt 19,3. Gold ist äußerst dehn- und walzbar; man kann es zu Blättchen von nur 0,0001 mm Dicke ausschlagen.

Der Goldgehalt einer Legierung wird in Karat ausgedrückt oder in Tausendstel Teilen (= Feingehalt). Karat als Maß für den Goldfeingehalt drückt die Teile Gold in 24 Teilen Legierung aus. So ist 24-karätiges Gold reines Gold; 18-karätiges Gold enthält 18/24 Teile Gold und hat somit einen Feingehalt von 750.

Eine im Altertum als Elektron bekannte Legierung enthielt 80 Teile Gold und 20 Teile Sil-

ber /71/. Eine andere Goldlegierung, Tumbaga genannt (50 % Kupfer, 33 % Gold, 12 % Silber), wurde von den präkolumbischen Indianern verwendet. Diese legierten auch Gold mit Platin, wahrscheinlich in der Absicht, ein weißes Metall zu erzeugen.

Goldlote bestehen aus Gold, Kupfer, Silber mit einem kleinen Zusatz von Zink (für einen Fluß erforderlich, besonders bei hohem Kupfergehalt) (Tab. 1).

Tab. 1 Goldlegierungen und Goldlote /69/.

	Gold	Kupfer	Silber	Zink	Bemerkungen
1	75	5 - 15	10 - 20		18-karätiges Gold
2	63	15	24		bestes Goldlot
3	58	14 - 28	4 - 28		14-karätiges Gold
4	55	14	32		leicht schmelzendes Lot
5	12	29	55	5,5	sehr leicht schmelzendes Lot
6	50	17	33		12-karätiges Gold
7	50	35	15		12-karätiges Gold
8	41	21	37	1	10-karätiges Gold
9	38	14	40	8	9-karätiges Gold
10	24,5	20	45	10,5	leichter Fluß

Hoher Silbergehalt hellt die Farbe des Lotes auf und macht es auffällig, wenn es für Goldobjekte verwendet wird; andererseits verstärkt ein hoher Kupfergehalt die Farbe des Lotes. vermindert aber sein Fließen.

Gold besetzt in der elektrochemischen Spannungsreihe den äußersten Platz rechts vom Wasserstoff; daher ist sein Metallzustand der stabilste von allen Metallen. Es verändert sich daher unter normalen Umständen nicht und ist aus diesem Grund seit frühesten Zeiten als "König der Metalle" bekannt.

4.2. Korrosion

4.2.1. Allgemeines

Bei Raumtemperatur verändert sich reines Gold nicht sichtbar. Neuerdings wird jedoch bezweifelt, daß "Edel"metalle ohne Rücksicht auf die Bedingungen unveränderlich sind. Gerischer /36/ beispielsweise nimmt an, daß die Ausbildung einer sehr dünnen Oxidschicht die Goldoberfläche passiviert, wodurch weitere Oxydation oder anderer physikalischer Angriff verhindert wird.

Wegen seiner Weichheit ist reines Gold für Juwelierarbeiten nicht geeignet. Die kostbaren Gegenstände sind gewöhnlich aus Legierungen des Goldes mit weniger edlen Metallen gefertigt. In der Regel korrodieren solche Legierungen nach dem Schema, daß der unedlere Bestandteil bevorzugt herausgelöst wird, und das führt zu einer Veränderung der Oberflächenzusammensetzung. Daher wird die letztere porös, wodurch weiteres im Inneren befindliches unedleres Metall angegriffen und ausgelaugt wird. Das Vorhandensein von Gitterstörungen in der Legierung erleichtert diesen Prozeß, denn er schreitet über die Adsorption des reagierenden Lösungsmittels an die Legierungskristalle fort, worauf dann die Bewegung von Metallionen in die adsorbierte Schicht erfolgt. Wiederholung dieses Prozesses kann die Oberfläche der Legierung anätzen /4/.

Die Korrosionsarten, welche sich daraus entwickeln können, lassen sich wie folgt einteilen:

- Anlaufen;
- Auflösung anodischer Bestandteile;

- Spannungskorrosion, Rißbildung und Versprödung;
- Veränderungen durch Order/Disorder-Umwandlungen in der Kristallstruktur der Legierung.

Versuche hierzu haben gezeigt, daß vom Anlaufen alle Legierungen betroffen werden, die einen Goldgehalt unter 80 % aufweisen, und daß anodische Auflösung nur verhindert wird, wenn der Goldgehalt im Bereich von 75,6 bis 64,6 Gewichtsprozent für Gold/Kupfer- bzw. Gold/Silber-Legierungen liegt. Spannungskorrosion und Strukturumwandlungen in den Legierungen waren andererseits die Konsequenz aus Art und Ausmaß der technischen Bearbeitung, welche an ihnen vorgenommen wurde /100/.

4.2.2. Mikrobiologische Korrosion

Parès/Prévot /86/ gelang es, zwei anaerobe Bakterien - Clostridium regulare und Clostridium irregularis - zu isolieren, welche im sauren Milieu (pH 4,7 - 5,9) und anaerober Umgebung, d. h. bei tiefer Vergrabung, Gold auflösen. Der Wirkungsmechanismus ist noch nicht geklärt, aber Parès/Prévot nahmen an, daß die Abbauprodukte verwesender Pflanzen, die durch diese Bakterien gebildet werden, verantwortlich sein könnten. Als Gold mit einer Lösung in Kontakt gebracht wurde, die solche organischen Zersetzungsprodukte und beide Bakterien enthielt, lag nach drei Wochen die gelöste Goldmenge zwischen 0,25 und 0,50 mg/l.

4.3. Erhaltung von Goldgegenständen

Da sich unter normalen Umständen Gold chemisch nicht verändert, erfordert eine ordentliche Bewahrung von Goldobjekten wenig Aufwand. Mit Silber oder Kupfer legiertes Gold kann durch Korrosion der Legierungsbestandteile porös und leicht zerbrechlich geworden sein.

Staub auf Gold kann nach Rathgen /92/ mit heißem Wasser, das ein paar Tropfen Ammoniak oder Seife enthält, entfernt werden. Kalkhaltige Ablagerungen lassen sich mit verdünnter (1 %) Salzsäure entfernen, Silberchloridanhäufungen in Komplexbildungsmitteln auflösen.

Da Gold am häufigsten mit Silber legiert ist, hängt der Grad einer eventuellen Korrosion vom Silbergehalt der Goldlegierung ab. Reinigungs-, Erhaltungs- und Festigungstechniken sind deshalb denen ähnlich, über die im Abschnitt über Silber berichtet wurde. Das gleiche gilt für Objekte, bei dem Kupfer mit Gold legiert ist.

Spuren von Eisen können der Oberfläche eines Goldgegenstandes einen roten Farbton geben. Die charakteristische Goldfärbung läßt sich durch Behandlung mit Salzsäure /92/ oder irgend einer anderen Säure /94/, welche Eisen löst, wiederherstellen.

5. SILBER

5.1. Metallurgie

Als eigenständiges Metall ist Silber wahrscheinlich später bekannt geworden als Gold. In Ägypten taucht es bereits in vordynastischer Zeit auf, mindestens um 3000 v. u. Z.; es war damals wertvoller als Gold. In Europa erscheint Silber - von einigen Funden abgesehen - erst gleichzeitig mit Eisen. Die ältesten Fundstätten waren hier die reichen Silberbergwerke in Spanien. Wichtigstes Erz zur Silbergewinnung war Bleiglanz, der 0,01 bis 1 % Silber als Ag_2S enthält.

Das Metall wurde schon in ältester Zeit (Ur) zu Blech verarbeitet und über einen Kern getrieben.

Da reines Silber (Feinsilber) für die allgemeine Bearbeitung zu weich ist, wird es gewöhnlich mit Kupfer legiert und dadurch härter, ohne seinen Silberglanz zu verlieren. Silber/

Kupfer-Legierungen variieren in ihrer Zusammensetzung beträchtlich, da sie normalerweise für einen speziellen Gebrauch bestimmt sind. Bei Münzen beispielsweise (englisches Sterling-silber) enthält die Legierung 92,5 % Silber und 7,5 % Kupfer, während für Schmuck und Gebrauchsgegenstände meistens eine Legierung von 80 % Silber und 20 % Kupfer verwendet wird.

Reines Silber hat einen Schmelzpunkt von 960,5 °C und eine Dichte von 10,50. Es läßt sich zu Folien von 0,002 - 0,003 mm Stärke auswalzen. 1 g Silber läßt sich zu einem Filigrandraht von 2 km Länge ausziehen.

Silberlote sind generell Silberlegierungen mit Kupfer, denen Zink, Zinn und Cadmium zugefügt wurden, um einen leichten Fluß und die gewünschte Härte zu erzielen. Diese Lote sind auch für Kupfer und Messing geeignet.

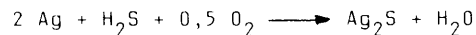
5.2. Korrosion

5.2.1. Atmosphärische Korrosion

Silber ist ein zäheres und duktileres Metall als Kupfer. Außerdem besitzt es von allen Metallen die höchste thermische und elektrische Leitfähigkeit. Bei Raumtemperatur reagiert es nicht leicht mit Sauerstoff, doch nichtsdestotrotz wird eine dünne Schicht aus schwarzem Silberoxid Ag_2O gebildet, und diese schützt das Metall vor weiterem Angriff. Generell liegt Silber in Verbindungen als positiv einwertiges Ion vor; in diesem Zustand ist es farblos. Hydratation macht es schwärzlich-braun; daher fällen Alkalihydroxide ein nahezu schwarzes Silberhydroxid AgOH aus Lösungen aus, die Silberionen enthalten.

Silber entwickelt aus den gleichen Gründen wie Kupfer mit nichtoxydierenden Säuren kein Wasserstoffgas und löst sich in der Tat, aber in geringerem Maße als Kupfer, nur in Schwefel- und Salpetersäure. Die wasserunlöslichen Silbersalze, besonders das weiße Chlorid und das schwarze Sulfid, sind in konzentrierten Säuren und in den Lösungen vieler Komplexbildner (Ammoniak, Thioharnstoff, Natriumthiosulfat, Kaliumcyanid usw.) löslich.

Trotz günstiger metallographischer Voraussetzungen des Silberoxidfilms läuft das Silber an der Luft leicht an. Das hat folgende Ursache: In feuchter Luft wird die Sauerstoffadsorption an Silber von gleichzeitiger Adsorption von Wassermolekülen begleitet. Diese Kombination führt zur Entstehung von Wasserstoffperoxid, welches seinerseits in dem so gebildeten Silberoxid Gitterstörungen erzeugt und auch fördert. Das führt dann zu einem nichtstöchiometrischen Metalloxid. Die so im Oxidfilm geschaffenen Durchlässe sind für die Silberkationen, welche sich von der Metallphase durch die Oxidphase zur Grenzphase Oxid/Atmosphäre bewegen, offen. Ein nachfolgender Kontakt der Silberkationen mit Sulfidionen aus der verunreinigten Luft erzeugt das unlösliche, schwarze Silbersulfid, welches für das Anlaufen des Metalles verantwortlich ist. Linienfeld /63/ formulierte diesen Prozeß so:



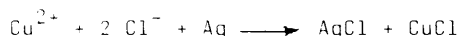
Seine Folgerung bestand darin, daß das Silber nur anläuft, wenn sowohl Sauerstoff als auch Feuchtigkeit vorhanden sind, und daß dem Anlaufen die oben erwähnte Schädigung des Silberoxidfilms vorausgehen muß. Beim Fehlen dieser Ablauffolgen kann Schwefelwasserstoff Silber nicht schwärzen.

Ein erschwerender Umstand beim Anlaufen von Silber ist, daß der bereits gebildete Silbersulfidfilm auf dem Silberoxidfilm einen Gittertyp besitzt, bei dem die Anordnung der Sulfidionen perfekt ist, während die Kationen ungeordnet sind und sich auch frei durch den Film bewegen können /90/. Infolge dieser leichten Diffusion durch den Korrosionsfilm wächst letzterer in parabolischer Abhängigkeit von der Zeit.

Nach Allpress-Sanders [17] ist ein weiterer, das Anlaufen fördernder Faktor die Art der Oberflächenstruktur des Silbers, welches von Schwefelwasserstoff angegriffen wird. Die Außenkanten an der Oberfläche sind am empfindlichsten, laufen daher zuerst an.

5.2.2. Korrosion in Flüssigkeiten

Chloridlösungen greifen in Gegenwart von Kupfer oder seinen Salzen (zum Beispiel bei silberplattiertem Kupfer oder den Legierungen, die beide Metalle enthalten) Silber beträchtlich an. Die Schädigung des Silbers wird in diesem Fall durch die Gleichung



erklärt [98].

Hierbei ist das Kupfer(II)-chlorid die treibende Kraft, denn es wirkt im Laufe seiner Umsetzung zu unlöslichem Kupfer(I)-chlorid als Oxydationsmittel und ist außerdem ein Sauerstoffüberträger.

Das aus dieser Reaktion resultierende Silberchlorid ist eine unlösliche Verbindung, welche sich auf dem Silber abscheidet und dabei das Gleichgewicht zwischen dem im Wasser eingetauchten Metall und seinen Kationen stört. Um dieses wieder herzustellen, gehen mehr Silberionen in Lösung. Letztere werden jedoch wieder als Silberchlorid niedergeschlagen usw. Im Kristallgitter des Silberchlorids sind die Kationen recht beweglich und erzeugen dadurch Gitterstörungen, welche das Silberchlorid zu einem elektrolytischen Leiter machen [113]. Silberchloridschichten haben daher keine Schutzwirkung; aus ähnlichen Gründen schützt auch Kupfer(I)-chlorid nicht.

Die peptisierenden und penetrierenden Eigenschaften der Chloridionen müßten eigentlich in diesem Zusammenhang auch in Betracht gezogen werden. Hier ist das aber - obgleich völlig zutreffend - von geringerer Bedeutung, da Chloridlösungen allein Silber nicht korrodieren.

Schickorr-Jeserich [98] stützten diese Darstellung, indem sie darauf hinwiesen, daß die außerordentliche Silberzerstörung in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid eher dessen oxydierender Wirkung als der Bildung von Lokalelementen zwischen Silber und Kupfer zuzuschreiben ist. Der Einfluß solcher Lokalelemente auf die Naßkorrosion von Silber sollte jedoch nicht ignoriert werden.

5.2.3. Untergrundkorrosion

Böden, welche reich an löslichen Chloriden sind, verursachen die dicken Silberchloridschichten, die gewöhnlich auf archäologischen Silberfunden beobachtet werden. Sich zersetzende organische Stoffe wirken auf vergrabenes Silber zerstörend, da deren Zerfallsprodukte, wie Ammoniak, Nitrate und Essigsäure, mit ihm gut lösliche Silbersalze bilden. Das Gesamtergebnis ist häufig ein brüchiges, schwammiges Metall; das zeigte sich wiederholt bei Silbergegenständen aus alten Gräbern. Als Ursache des Zerfalls wurde interkristalline Korrosion diagnostiziert.

5.3. Konservierung von Silbergegenständen

5.3.1. Konservierungsmethoden

Reinigung

Nach Rathgen [92] wurde ausgegrabenes, korrodiertes Silber erfolgreich durch Einlegen in 5- bis 25%ige Ameisensäure gereinigt. Bei Silber/Kupfer-Legierungen zerfällt dann das gebildete Silberformiat leicht zu metallischem Silber und Kohlendioxid, wenn die Temperatur

erhöht wird, während unter den gleichen Bedingungen das Kupferformiat stabil und gut löslich bleibt. Ein ähnlicher Reinigungseffekt konnte mit einer Lösung erzielt werden, die Ammoniumsulfid, Ammoniak und Kupfer(II)-sulfid oder Ammoniumformiat und Ammoniak enthielt.

Die elektrochemische Reduktion von Objekten, die mit einer Silberchloridkruste bedeckt waren, wurde entweder in einem Citronensäurebad mit eingehängten Eisennägeln durchgeführt oder in einem Badgemisch aus 10 Teilen 40%iger Essigsäure, 10 Teilen Ammoniumchlorid und 70 Teilen destilliertem Wasser mit Aluminiumspänen, oder in einem anderen Bad aus verdünnter Schwefelsäure mit Zinkpulver. Die letztere Rezeptur eignet sich auch besonders zur lokalen Anwendung (ein in das Zink- und Säuregemisch getauchter Baumwollbausch wird auf die zu reinigende Fläche gebracht). Die Reduktion in Weinsäure, gemischt mit Zinkpulver, brachte auch gute Ergebnisse. Darüber hinaus werden dünne Silberchloridschichten mittels Ammoniak entfernt, während sich dünne Silbersulfidschichten leicht in 2%iger Kaliumcyanidlösung lösen. Die Oberfläche der derart gereinigten Silberobjekte hat stets ein stumpfes Aussehen. Rathgen /92/ polierte in solchen Fällen mit Schlämmkreide nach.

Plenderleith /89/ reinigte korrodiertes Silber elektrolytisch in 15%iger Ameisensäure, wobei er für diesen Zweck eine Graphit- oder Kohleanode /12 V, 1 A/dm²/ verwendete. Zur Entfernung dicker Silberchloridschichten schlägt er jedoch eine 15%ige Ammoniumthiosulfatlösung (im Handel als Schnellfixiersalz) vor.

Brenner /10/ stellte fest, daß Thioharnstoff mit Salzsäure ein wirksames Ablösungsmittel für korrodiertes oder angelaufenes Silber ist. Dieses Reinigungsgemisch beschleunigt die Auflösung von Silbersulfid und die gleichzeitige Bildung eines löslichen Silber/Thioharnstoff-Komplexes; außerdem blockiert es die Reaktivität des freigesetzten Schwefelwasserstoffes:

Zunächst wird das Silbersulfid durch die stark ionisierte Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht. Danach vereinigen sich die Silberionen mit dem Thioharnstoff unter Bildung des stabilen, löslichen Komplexes, während die Sulfidionen Schwefelwasserstoff bilden. Die von der ionisierten Salzsäure herrührende hohe Wasserstoffionenkonzentration hindert den Schwefelwasserstoff an der Dissoziation und macht ihn damit unfähig, weiteres Anlaufen zu verursachen. Statt Chlorwasserstoffsäure können auch Phosphor- oder Ameisensäure verwendet werden. Mit etwas Parfüm versetzt, um den scheußlichen Geruch des freiwerdenden Schwefelwasserstoffes zu überdecken, sind solche Rezepturen handelsüblich als "Silver Dip".

Emmerling /27/ reinigte Silber in einer alkalischen Lösung von Dinatriumethylendiamintetraacetat (Komplexon III). - Ein Programm zur Ultraschallreinigung ausgegrabener Silberobjekte wurde von Mühlethaler ausgearbeitet, der Lösungen benutzte, welche Thioharnstoff, Phosphorsäure und ein Detergenz enthielten. Das Objekt wurde bei 45 °C der Kavitation ausgesetzt /57/.

Die Konservierung von ausgegrabener Silber hängt davon ab, wie weit man zu gehen gedenkt. Wird die Originaloberfläche (die Epidermis) freigelegt, nennt man dies Reinigung. Geht der Sichtbarmachungsprozeß tiefer, d. h. unter die Epidermis, spricht man von Behandlung. Beide Verfahren besitzen ihre Vorzüge /33/. An einigen von Organ /85/ beschriebenen Beispielen soll dies erläutert werden.

Ein Silbergefäß (14. Jh. v. u. Z.), mit Carbonaten verkrustet, wurde in verdünnter Ameisensäure gereinigt, um die verzierte Originaloberfläche freizulegen. Die Untersuchung ergab, daß sich diese Kruste entwickelt hatte, weil das Kupfer aus der Silberlegierung herausdiffundiert war und auf der Oberfläche als Kupfercarbonat abgeschieden wurde. - Bei einem anderen mit Kupfercarbonat stark verkrustetem Gefäß zeigte sich nach dem Entfernen dieser Kruste, daß das restliche Silber nur von dem wachsartigen Kupferchlorid (Nantokit) zusammengehalten wurde. - Bei einer Bowle (ca. 2500 v. u. Z.) wurde beobachtet, daß die Kruste

aus Silberchlorid bestand, welches tief in das Metall eingedrungen war, so daß letzteres teilweise mineralisiert war; die Epidermis unter der Kruste war jedoch gut erhalten. Desweiteren zeigte sich eine Umverteilung des Silbers: Eine Hälfte blieb im Inneren der Metallmatrix als Silberchlorid, die andere Hälfte war herausdiffundiert und wurde zur Silberchloridkruste. - Ein Schild aus Silber (ca. 7. Jh. u. Z.) mit Gold- und Nielloeinlage wurde mit Ammoniumthiosulfatlösung (Schnellfixiersalz) und einer Glasfaserbürste gereinigt. Seine Epidermis erschien nach Entfernen der Kruste in einem hervorragenden Erhaltungszustand.

Silber, welches mit Silberchlorid überkrustet ist, kann elektrolytisch gereinigt werden. Diese Methode wurde mit Erfolg bei einem feinen Silberkorb mit eingeblasenem blauem Glasbecher (römisch, ca. 1. Jh. u. Z.) angewendet. Das Silberchlorid wurde ohne Schaden für das Glas von der Außenseite entfernt, indem das Objekt in einer Ameisensäurelösung zur Kathode gemacht und bei 30 - 50 mA/dm² unter Verwendung einer Kohleanode elektrolysiert wurde.

Derart aus Silberchlorid elektrolytisch reduziertes Silber kann abgebürstet werden, um die Epidermis freizulegen. Es gibt aber auch eine Technik, welche gestattet, die äußere Mineralkruste durch kathodische Reduktion in Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung bei 30 - 50 mA/dm² in zusammenhängendes metallisches Silber umzuwandeln. Auf diese Weise wurde eine teilweise mineralisierte Bowle (ca. 2500 v. u. Z.) wieder völlig metallisch gemacht, aber die Struktur des so regenerierten Silbers war porös.

Objekte aus Silber, die infolge Korrosion überhaupt keine Metallkern mehr besitzen, lassen sich ebenfalls regenerieren. Das geschieht wiederum durch kathodische Reduktion in schwacher Natronlauge bei geringer Stromdichte, etwa 15 mA/dm², aber mit partiell gleichgerichtetem Strom. Die Silberlyra aus den Königsgräbern von Ur (ca. 2500 v. u. Z.) wurde mittels dieser Technik wieder hergestellt.

Artefakte, bei denen das Silber brüchig geworden ist, können durch Zusammensintern des Metalls auf Holzkohle, d. h. in einer Kohlenmonoxidatmosphäre, dicht unterhalb seines Schmelzpunktes restauriert werden. Noch bessere Resultate erzielt man, wenn das ausgegrabene Objekt zunächst bei Atmosphärendruck 30 Minuten bei 300 bis 400 °C in Wasserstoffgas reduziert und dann unter Holzkohle gesintert wird. Ein Gefäß aus Nuri (um 530 v. u. Z.) und Objekte aus Pakistan sind in dieser Weise gefestigt und regeneriert worden.

Manchmal müssen komplizierte Arbeitsgänge ausgeführt werden, um ausgegrabene Silberobjekte zu reinigen. Ein Beispiel hierfür ist ein silbernes Eingeweidegefäß des 17. Jh., das völlig von einer dunklen Schicht aus Korrosionsprodukten bedeckt war. Die Hauptmenge bestand aus Silbersulfid. Dieses wurde durch Eintauchen in eine Lösung aus 84 g Thioharnstoff und 4 ml Ameisensäure in 1 Liter Wasser ("Silver Dip") beseitigt. Die Silberchloridablagerung wurde mit einer Komplexonlösung (Dinatriummethyldiamintetraacetat, pH 10) weitgehend entfernt, die Reste durch elektrolytische Reduktion in 5%iger Ameisensäure bei 0,5 A/dm² /105/. - Aus dem Meer geborgene Silbermünzen sind mit einer 5%igen Natriumdithioitlösung sehr zufriedenstellend gereinigt worden /65/.

Festigung und Erhaltung

Brüchige Silbergegenstände können durch Glühtechniken gefestigt werden. Diese werden am besten von einem Silberschmied durchgeführt. Die Festigungen oder Ergänzungen können mit einem Polymethylmethacrylatharz erfolgen.

Die Erhaltung gereinigter Silberobjekte wurde früher mit organischen oder anorganischen Überzügen versucht. Rathgen /92/ und Plenderleith /89/ erwähnten die Verwendung von Cellulosenitrat, und Biek /6/ lenkte die Aufmerksamkeit auf Acryllacke, Acrylatdispersionen und

Dispersionen von Acryl-Styren-Copolymerisaten. Hofmann /48/ diskutierte darüber hinaus die Zuverlässigkeit von Polyesterkombinationslacken, Kunstharzlacken und Nitrokombinationslacken.

Lowe/Teague /64/ empfahlen Celluloseacetatbutyratlack, gelöst in einem Gemisch niedrigsiedender Ketone und aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Lacke für Silberwaren, basierend auf Nitrocellulose, Siliconen und Acrylpolymeren, wurden im Konservierungslaboratorium des Victoria & Albert-Museum auf ihr Schutzvermögen gegen Anlaufen, Abriebswiderstand und Leichtigkeit der Anwendung getestet. Moncrieff /78/ berichtete, daß die besten Ergebnisse mit Acryllack "Incralac" erzielt wurden.

Dampfphaseninhibitoren (V.P.I.) zur Erhaltung metallener Silberaltertümer wurden von McClure/Biek /6, 73/ vorgeschlagen, die Morpholin empfahlen, und von Paul /87/, der Cyclohexylammoniumcarbonat nahm. Besonders letzteres wird weitgehend in kommerziellen Rezepturen für Antianlauf-Dampfphaseninhibitoren verwendet. Man sollte jedoch diese Produkte unter musealen Bedingungen mit Vorsicht anwenden, da sie Papier, Cellulosenitratfilme, Polyvinylchloridfilme, Kleber auf Kautschukbasis sowie in Ölen und Harzen eingebettete Farbstoffe angreifen: Sie können vergilben und brüchig werden /116/. Andere für Silber geeignete Dampfphaseninhibitoren sind N-Methylmorpholin, Ethylendiamin und Propylendiamin /54/. Alle diese Chemikalien haben jedoch einen beißenden Geruch, und ihre wäßrigen Lösungen, wie sie in der Praxis gewöhnlich verwendet werden, sind stark alkalisch, so daß sie beim Verspritzen benachbarte Materialien verflecken oder beschädigen können. Solche Nachteile werden durch Vermischen der erwähnten organischen Amine mit sublimierenden Verbindungen vermieden. Normalerweise werden 1 bis 20 % des Amin-Inhibitors mit p-Dichlorbenzen, Trioxan, Naphthalen oder Campher zusammengeschmolzen; nach dem Abkühlen wird die Mischung in Stücke der gewünschten Größe geschnitten und diese in die Nähe der Silbergegenstände gelegt. Dämpfe des Inhibitors sowie der sublimierenden Verbindungen werden so auf dem Silber adsorbiert und bilden eine Schutzschicht aus. Durch langsames Verdunsten verschwindet die Mischung aus Inhibitor und sublimierendem Träger spurlos und muß ergänzt werden. Anfärben der Mischung mit 0,01 - 0,02 % trockenem Indigo oder Parfümieren mit 0,8 % Cumarin und 0,2 % Vanillin ist, falls erwünscht, auch möglich /54, 74/.

Ein moderner Trend in der Entwicklung der Antianlauf-Dampfphaseninhibitoren empfiehlt als wirksamste Verbindungsklasse zum Schutz von Silber die Benzoate /75/. - Sehr wirksam in dieser Hinsicht ist auch das Benzotriazol. Auf Trägermaterialien wie Plasteschäum, Gewebe, Packpapier oder Pappe aufgesprühte einprozentige Benzotriazol-Lösung in Isopropanol erzeugt einen langdauernden Schutz, vorausgesetzt, der abgeschlossene Raum, in dem das Silber aufbewahrt oder ausgestellt wird, ist einigermaßen luftdicht /101/.

Anorganische Schutzüberzüge versehen die Silberoberfläche mit kristallinen, stabilen Metalloxidfilmen oder einer Mischung aus diesen Oxiden mit Silberoxid. Wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit solcher Filme wird die Diffusion von Elektronen aus dem metallischen Silber nach außen behindert, während der Kationenüberschuß im Kristallgitter des schützenden Oxidfilms für die Schwierigkeit für die Ag^+ -Ionen, ihn zu durchdringen und sich mit den Sulfidionen an der Grenzfläche Oxid/Luft zu vereinigen, verantwortlich ist /90/. Anorganische Schutzfilme müssen daher zusammenhängend über die gesamte Oberfläche des Objektes ausgebreitet sein; eine Forderung, die ganz schwierig zu erfüllen ist, wenn die Oberfläche teilweise von Silberoxid oder anderen Verunreinigungen bedeckt ist. Gründliche Reinigung des Objektes ist eine Vorbedingung und sollte Reduktionsverfahren mit beinhalten. Oxide, welche Silber gegen Anlaufen schützen, sind Al_2O_3 , BeO , TiO_2 , MgO und CrO_3 /19, 25, 41, 53, 90, 97/. Die künstliche Abscheidung von Oxidfilmen auf Silber ist ein sehr delikater Prozeß, der eine exakte und beständige Kontrolle des pH-Wertes erfordert. Solche Filme besitzen eine gelatinöse Struktur; beim Trocknen spalten sie Wasser ab und gehen dabei in die Oxidform über.

Es wird berichtet, daß mit Zinkcarbonat oder -borat imprägniertes Textilgewebe ein wirksames Antianlauf-Material (Handelsbezeichnung "Tarnprufe") ist, wenn es als Beutel oder Hülle das Silber umschließt /9/.

Die Entdeckung, daß Chlorophyll Schwefelwasserstoff und Mercaptane absorbiert und dadurch selbst sehr geringe Mengen dieser Gase aus der Luft entfernt, ist der Grund gewesen, weshalb es zur Beseitigung aufdringlicher Gerüche und aus dem gleichen Grund kürzlich auch zum Schutz von Silber vor dem Anlaufen verwendet wird.

Nach einem britischen Verfahren /17/ werden Silberartikel in Cellulosematerialien (Papier, Textilien usw.) gewickelt, welche vorher in solcher Weise mit einer Chlorophyll-Lösung getränkt worden sind, daß sie nach dem Trocknen etwa 5 Gewichtsprozent Chlorophyll enthalten. In geschlossenen Räumen wie Juwelier-Schaukästen oder Glasvitrinen in Museumsausstellungen wird das Anlaufen des Silbers verhütet, wenn die Gegenstände auf vorbehandeltes Papier gelegt werden. Öllösliche und wasserlösliche Chlorophylltypen sind im Handel erhältlich; beide Arten verhindern das Silberanlaufen, wobei das öllösliche Chlorophyll in dieser Hinsicht wirksamer ist /77/.

6. ZINK

6.1. Metallurgie

Lange bevor das Zink als Metall bekannt wurde, dienten seine Erze, besonders Galmei, zur Messingerzeugung. Griechen und Römer besaßen noch keine Kenntnis von dem Zinkmetall. In China und Indien ist es seit dem Mittelalter bekannt. Bis zur Mitte des 18. Jh. blieb China einziges Herstellungsland. In Europa gelang die Zinkherstellung in größeren Mengen zuerst in England ab 1730 /39/.

Zink kommt in der Natur nur in Form seiner Verbindungen vor. Das wichtigste Erz ist Zinkblende ZnS , dann folgen Zinkspat (Galmei) $ZnCO_3$ und Kieselzinkerz (Kieselgalmei) $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$.

Die Darstellung des Metalles erfolgt durch trockenes Erhitzen der zum Zinkoxid ZnO abgerösteten bzw. gebrannten Erze mit Kohle, wobei das bei $907^\circ C$ siedende Metall abdestilliert und in Vorlagen aufgefangen wird. Die wichtigste Verwendung hat Zink als Legierungsmetall gefunden (Messing).

Zink ist ein bläulich-weißes Metall von ziemlicher Sprödigkeit. Zwischen 100 und $150^\circ C$ wird es weich und dehnbar und läßt sich dünn auswalzen oder zu Drähten ziehen; oberhalb $200^\circ C$ wird es wieder spröde. Der Schmelzpunkt liegt bei $419^\circ C$; die Dichte beträgt $7,1$ und die Härte $2,5$ nach Mohs. Der starke Glanz des reinen Metalles verschwindet an feuchter Luft allmählich infolge oberflächlicher Oxydation.

Zink ist löslich in verdünnten Säuren, starken Alkalilaugen, wäßrigem Ammoniak und Ammoniumchloridlösung.

6.2. Korrosion

An normaler Luft ist Zink beständig, da es eine dünne, gut haftende Schutzschicht aus Zinkoxid bzw. basischem Zinkcarbonat ausbildet.

Bei der Aufbewahrung in Innenräumen wird die Schicht aus basischem Zinkcarbonat $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$ zunehmend stärker und nach Jahren so kompakt, daß kein Angriff durch atmosphärisches Schwefeldioxid mehr erfolgt. Im Freien erfolgt der Angriff durch atmosphärisches SO_2 unter Bildung basischer Sulfate /99/.

Schwefelwasserstoff wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, jedoch schützt das oberflächlich gebildete Sulfid das Metall vor weiterem Angriff.

Durch Salzspray (an Meeresküsten) wird die atmosphärische Korrosion nicht weiter gesteigert. Bei Lagerung im Wasser kann das Chlorid zwar die gebildete basische Carbonatschicht durchwandern, bildet dann aber ein schwerlösliches Oxychlorid.

Die Zinkkorrosion in Stadtluft wurde zu 2 - 7 µ/Jahr gemessen, in Landluft 1 µ/Jahr /112/.

Zink wird auch durch freie Fettsäuren stark angegriffen /106/.

Wegen der Seltenheit und chemischen Aktivität des Zinks sind nur wenige Funde aus dem Altertum erhalten geblieben. Es liegen daher auch nur wenig Beobachtungen an alten Korrosionsprodukten vor. Beschrieben wurden neben dem Zinkcarbonat $ZnCO_3$ das Mineral Hydrozinkit $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ und auf chinesischen Bronzegefäßen das blaue Rosasit $(Cu, Zn)_2(OH)_2CO_3$ /37/.

6.3. Konservierung von Zinkgegenständen

Wo die natürliche Schutzschicht aus basischem Zinkcarbonat zerstört wird, zum Beispiel in saurer Atmosphäre, ist ein Schutzanstrich erforderlich /103/. Mühlethaler /79/ schlägt als Schutzlack auf dem völlig trockenem glänzenden Metall Paraloid B 72 vor. Vorher entfernt er die grauweißen Korrosionsprodukte durch 10- bis 20minütiges Einlegen in 5%ige Schwefelsäure unter ständiger Beobachtung und häufigem Abbürsten. Danach wird mit 5%iger Ammoniaklösung neutralisiert, in fließendem Wasser gewässert und mit Lappen oder Fön getrocknet.

7. ZINN

7.1. Metallurgie

Zinn ist neben Gold, Kupfer und Silber eines der ältesten vom Menschen in Gebrauch genommenen Metalle. Seine Verwendung reicht vom Spielzeug über Orgelpfeifen bis zu Prunksarkophagen. Die ältesten ägyptischen Zinnfunde stammen aus der 18. Dynastie (1580 - 1350 v.u.Z.). Ein Fingerring aus El Amarna, durch den Namenszug Amenhotep II. datierbar, ist fast reines Zinn. Die Verwendung als reines Metall geht bis in urgeschichtliche Zeiten zurück /40/.

Zinn ist ein silberweißes Metall von größerer Härte als Blei, hell und glänzend, aber nicht duktil. Es schmilzt bei 232 °C. Bei 100 °C kann man es zu Draht ausziehen. Die Dichte beträgt 7,28.

Die Darstellung des Zinns erfolgt aus dem Mineral Kassiterit (Zinndioxid SnO_2). Nach dem Abrösten zum Entfernen von Schwefel und Arsen wird mit Koks reduziert:

$SnO_2 + 2 C \longrightarrow Sn + 2 CO$. Die Verunreinigung Eisen wird durch "Seigern" entfernt: Nach dem Erhitzen kurz über den Schmelzpunkt läßt man das reine Zinn auf einer schrägen Unterlage ablaufen; das Eisen bleibt als Legierung mit Zinn zurück ("Seigerkörner"). Andere Fremdmetalle werden durch "Polen" abgetrennt: Das geschmolzene Metall wird mit grünem Holz umgerührt; die Verunreinigungen sammeln sich in der "Zinnkrätze" an der Oberfläche.

Als Bestandteil verschiedener Legierungen hat Zinn eine lange Geschichte, über die auch viele historische Quellen berichten. Forbes /32/ erwähnt, daß die Römer Zinn/Blei-Legierungen als Lot verwendeten. Das Verhältnis der beiden Komponenten betrug 2 : 1 für Feinlot, 1 : 1 bei gewöhnlichem Lot und 1 : 2 für Bleigießerlot.

Weich- oder Schnellot besteht aus 40 - 70 % Sn und 60 - 30 % Pb. Den niedrigsten Schmelz-

punkt von 181 °C hat eine Legierung aus 64 % Sn und 36 % Pb. Lote für Konservendosen dürfen höchstens 10 % Blei enthalten.

Altes Schüsselzinn (Pewter) enthält häufig einen wesentlichen Bleianteil. Durch das ganze Mittelalter scheint dieses Verhältnis willkürlich zu sein, obgleich offizielle Handbücher bekannt sind, die den Bleigehalt von Speisezinn auf das Verhältnis 1 : 10 einschränken /2/. Für andere Zwecke war jedoch bleihaltiges Hartzinn recht geeignet; seine Zusammensetzung betrug bis zu 80 % Zinn und 20 % Blei.

Das moderne Pewter enthält kein Blei. Es ist eine Legierung aus Zinn und Antimon und/oder Kupfer und Bismut, mit einer Gesamtmenge der letzteren Legierungselemente bis zu 10 %.

Gemäß alten Schriften wurden im alten Ägypten bereits Kupfergegenstände verzinkt. Von jeher erfolgte das Verzinnen gewöhnlich mit stagnum (rohem Blei), mit falschem stagnum (2 Teile Messing und 1 Teil Zinn) oder mit Plattierungsmaterialien, genannt argentarium (1 Zinn/1 Blei) und tertarium (1 Zinn/2 Blei) /32/.

7.2. Korrosion

Zinn kann in drei verschiedenen kristallographischen (allotropen) Modifikationen auftreten. Bei Temperaturen zwischen 13,2 °C und 161 °C sind seine Atome zu tetragonalen Kristalliten gepackt, und das Zinn weist metallische Eigenschaften auf. Unter 13,2 °C zerfällt das Zinn jedoch zu einem grauen Pulver und hat dann die Kristallflächen des Diamanten (regulär oktaedrisch). Nach Cohen /20, 21/ verläuft diese Zersetzung sehr langsam und erreicht ihren maximalen Geschwindigkeitswert bei etwa -48 °C. Sie beginnt zunächst als winzige graue Pusteln auf dem befallenen Metall und breitet sich dann wie eine Infektion aus, daher der Name "Zinnpest". Cohen /20/ ersah aus der Literatur, die sich mit diesem Phänomen befaßt, daß die Gründe hierfür in der Schwingung während des Transportes ebenso wie in einer längeren Aufbewahrung bei Temperaturen unter 13 °C gesucht wurden. Seine eigenen Untersuchungen zeigten, daß die Umwandlung von metallischem Zinn zu grauem Zinnpulver etwa 25 % Volumenzunahme erbrachte und daß Erhitzen bis zum Schmelzpunkt des Zinns keine Umkehr dieser Umwandlung bewirken konnte. Der Grund für diese Irreversibilität war, daß sich die grauen Zinnteilchen bereits oberflächlicher Oxydation unterzogen hatten und deshalb beim Schmelzpunkt des Zinns nicht zu einem Metallkörper zusammenschmelzen wollten.

Im Laufe weiterer Untersuchungen entdeckte Cohen auf vielen Zinngegenständen, die zu Museen oder privaten Sammlungen gehörten, das Vorhandensein von "Zinnpest". Einige diese Objekte waren 200 Jahre alt, und Cohen kam zu dem Schluß, daß dies der Grund für das Fehlen antiker Zinngegenstände in den Ausstellungen war: Sie hatten die "Zinnpest" nicht überlebt /20/.

Lihl /62/ ist jedoch der Meinung, daß "Zinnpest", wie sie von Cohen definiert war, ein sehr seltenes Vorkommnis ist. Aus den Röntgenanalysen eines Zinnsarkophages (datiert 1618) und von Zinnproben, die in eine 5%ige alkoholische Pinksalzlösung getaucht waren, folgerte er, daß die an dem Sarkophag beobachtete Schädigung (im Aussehen der "Zinnpest" ähnlich) elektrochemische Ursachen hatte. Die grauen Pusteln auf dem Sarkophag bestanden völlig aus SnO, SnO₂ und der Kupfer/Zinn-Phase der Legierung, während reines Zinn, das in 5%iger alkoholischer Pinksalzlösung bei -30 °C einen sehr dünnen Film von grauem Zinn entwickelte, der mehrere Monate unverändert blieb. Zugabe von 0,1 % Blei zum Zinn, unter gleichen Bedingungen gehalten, erzeugte nach einem Monat schwarze Flecken von grauem Zinn. Aluminiumzusatz bewirkte, unter gleichen Bedingungen, den Zerfall der Probe, aber die Ursache war interkristalline Korrosion anstatt "Zinnpest".

Das gleiche fand Thomas-Goorieckx /108/ heraus, der auch die Röntgenanalyse einsetzte, um die Korrosionsschichten auf der Zinnplatte von Hartogsz (Rijksmuseum Amsterdam) zu unter-

suchen und nur SnO_2 entdeckte. Graues Zinn fehlte.

Bertram /5/ erachtet Aufbewahrung bei niedrigen Temperaturen und das Verhältnis Zinn/Blei in Pewter als bedeutungslos für das Ausbrechen von "Zinnpest". Langsames oder rasches Abkühlen des gegossenen Zinns oder Pewters würde jedoch eine entscheidende Rolle spielen. Rasch abgekühlte Zinnstücke würden die Metallkörner hindern, ein wohlgeordnetes Muster zu erlangen, und die daraus resultierende Spannung kann für ihre Trennung, d. h. Bildung von grauem Zinnpulver, verantwortlich sein.

Aus dem Zustand der Zinnobjekte, die auf Novaja Semlja /67/ gefunden wurden, kann gefolgert werden, daß tiefe Temperatur nicht der Initiator der "Zinnpest" ist. Von holländischen Seeleuten 1597 zurückgelassen und 1871 von einem norwegischen Kapitän entdeckt, haben diese Zinnobjekte etwa zweieinhalb Jahrhunderte in einem polaren Klima ohne jeden Schaden verbracht. Die Analyse eines Leuchters aus dem Fund von Novaja Semlja ergab eine Zusammensetzung aus 80 % Zinn und 20 % Blei, während ein darauf befindliches Lot aus 100%igem Zinn bestand. Weder die Legierung noch das reine Zinn wurden angegriffen, und die Röntgenfluoreszenzanalyse entdeckte keinerlei Bismut- und Antimonsalze, welche nach Remy /93/ das Auftreten von grauem Zinn verhindern. Das ist jedoch noch Gegenstand der Kontroverse, da unter einigen viel mildereren Umständen graues Zinn in beträchtlichen Mengen in den Korrosionsprodukten gefunden worden ist, die sich in Spalten und Löchern ausgegrabener Zinnmedaillen angesiedelt hatten /80/.

Kamphof /55/ vermutet, daß "Zinnpest" von einem Kontakt zwischen Zinn und Feuchtigkeit herühren kann. Durch wiederholtes Befeuchten von altem wie neuem Zinn gelang es ihm, dunkle Pusteln zu erzeugen, wahrscheinlich - im Gegensatz zu dem, was Kamphof glaubt - infolge elektrochemischer Reaktionen /46/.

Nach Kurzmann /59/ erscheint der Übergang von Zinn in "graues Zinn" anfänglich an einem Schwachpunkt in den tetragonalen Kristalliten, wo sich Kerne aus oktaedrischem Zinn nur bei Temperaturen unter 40°C entwickeln können. Einmal gebildet, können sich solche Kerne bei Temperaturen zwischen $0 - 18^\circ\text{C}$ ausdehnen und zum Wachstum von Pusteln aus "grauem Zinn" führen. Der Übergang vom tetragonalen zum oktaedrischen Zinn bringt nach Meinung von Kurzmann eine 2%ige Volumenzunahme hervor, die wahrscheinlich für die Schäden verantwortlich ist, welche an Zinnobjekten mit solch interkristalliner Veränderung beobachtet werden. Die einzige verlässliche Behandlung in solchen Fällen ist, alles "graue Zinn" radikal zu entfernen und nachfolgend die resultierenden Löcher im Zinn mit einer Zinnlegierung von tieferem Schmelzpunkt oder mit einem geeignet gefärbten Wachs zu füllen /56/.

Unter natürlichen Bedingungen haben Wasser und atmosphärischer Sauerstoff keine schädliche Wirkung auf metallisches Zinn. Es behält sogar seinen Glanz; in Innenräumen fast unbegrenzt: eine Eigenschaft, welche das Zinn seit frühesten historischen Zeiten für Kleiderschmuck sehr geeignet gemacht hat /11/.

Bei Anwesenheit von Luft wird Zinn von Mineralsäuren und vielen organischen Säuren angegriffen. Wegen seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe erfolgt die Korrosion des Zinns durch Säuren langsam. Zinn widerstrebt es, Wasserstoff freizusetzen. Diese Abneigung führt zur Polarisierung des Zinns in sauren Lösungen. Aber Ansteigen von Temperatur und Säurekonzentration hat eine depolarisierende Wirkung, so daß unter solchen Bedingungen Zinn korrodiert. Heiße Salzsäure löst Zinn zu Zinn(II)-chlorid. Verdünnte Schwefelsäure löst Zinn langsam, konzentrierte schnell und bildet Zinn(II)-sulfat. Kalte verdünnte Salpetersäure löst Zinn zu Zinn(II)-nitrat, aber konzentrierte oxydiert das Zinn, so daß sich unlösliche Metazinnsäure H_2SnO_2 bildet. Phosphorsäure greift Zinn wegen des sehr schwer löslichen Zinnphosphates nur oberflächlich an.

Da Zinn mit einigen organischen Säuren, besonders Citronen- und Oxalsäure, Komplexe bildet, wirken diese auf das Metall stark korrosiv.

Alkalische Lösungen mit pH-Werten über 8,4 greifen Zinn an. Gleichzeitige Anwesenheit von Sulfidionen beschleunigt die Korrosion; Desoxydation der alkalischen Lösungen, z. B. mit Natriumsulfit, macht sie für Zinn nahezu nicht-korrosiv.

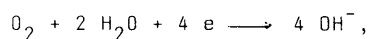
Viele Schwefelverbindungen erzeugen in neutralen oder schwach sauren Lösungen Oberflächenflecken von Zinnsulfid. Das beschränkt sich nicht auf Materialien, die Schwefel als Sulfid enthalten, denn andere Schwefelverbindungen werden an der Metalloberfläche zum Sulfid reduziert. Verdünnte Schwefelsäure zum Beispiel erzeugt Anlauffarben und kann manchmal schwarze Sulfidabscheidungen bilden. Selbst Schwefeldioxid ist in der Lage, diese Wirkung auf Zinn auszuüben /11/.

Zinn(II)-Verbindungen gehen leicht in den vierwertigen Zustand über, was sie zu nützlichen Reduktionsmitteln macht. Diese Umwandlung endet, wenn die Zinn(II)-Verbindungen zu hydratisiertem weißem Zinn(IV)-oxid SnO_2 oxidiert worden sind. Dieses ist sehr stabil und in Wasser unlöslich und wird daher weder von Säuren noch kalten Ätzalkalien angegriffen. Verschmelzen mit Alkalien löst es zum Stannat SnO_3^{2-} . In gleicher Weise greift ein Alkaliüberschuß frische Ablagerungen von Zinn(II)-hydroxid Sn(OH)_2 an. Oxydation ist mit dieser Reaktion auch gekoppelt, so daß das Endprodukt wieder Stannat ist.

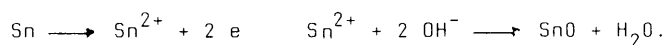
7.2.1. Korrosion in Flüssigkeiten

Nach Britton /12/ wird Zinn bei gewöhnlichen Temperaturen von einer dünnen Schicht (etwa 20 Å) aus Zinn(II)-oxid bedeckt. Falls vorhanden, wirkt jedoch ein Oxidfilm schützend, wenn seine Stärke 3,5 µ nicht übersteigt /91/.

Wird ein Zinngegenstand, der infolge atmosphärischer Korrosion von einem dünnen Oxidfilm bedeckt ist, in eine Chloridlösung getaucht, können zahlreiche schwarze Flecken auftreten. Hoar /46/ vermutet, daß der ursprüngliche Oxidfilm porös ist und seine Oberfläche nach dem Eindringen des chloridhaltigen Elektrolyten als Kathode wirkt:



während an der Porenbasis der komplementäre anodische Prozeß vorstatten geht:



Aus dem sehr negativen Metall/Metalloxyd-Normalpotential im Vergleich zu dem von Sn/Sn^{2+} folgert Hoar /46/, daß die Löslichkeit von Zinn(II)-oxid sehr gering ist, ausgenommen natürlich unter stark sauren Bedingungen. Die beobachteten schwarzen Flecken bestehen aus Zinn(II)- und Zinn(IV)-oxid; in ihrer Nähe scheidet sich Zinn(II)-hydroxid ab.

Außer den Chloriden fördern auch Sulfat und Nitrat, weil sie lösliche Zinnsalze bilden, den Korrosionsprozeß: die Sulfationen durch Ausflocken des kolloidalen Zinn(IV)-oxides und die Nitrationen infolge Hydrolyse des Zinn(II)-nitrates zu Zinn(IV)-oxid.

Zum Einfluß organischer Materie auf Zinn bemerkte Prostakow /91/, daß die Korrosion in 3%iger Essigsäure und in tierischem Fett von ähnlicher Wirkung und geringem Umfang ist, sie aber um den Faktor 10 ansteigt, wenn Zinn in ein Gemisch organischer Säuren und verschiedener anderer organischer Verbindungen, wie zum Beispiel in Tomatenmark, eingetaucht wird. Bei Anwesenheit eiweißhaltiger Substanzen wie Fisch, Haar, Wolle, Federn, die in ihren Peptidketten Schwefel enthalten, wird die Korrosion jedoch durch eine passivierende Schicht aus braunem Zinn(II)-sulfid gemindert.

7.2.2. Untergrundkorrosion

Poröse Böden, welche Salze wie Chloride, Sulfate und Nitrate enthalten, wirken auf Zinn korrosiv, da sie es allmählich in ein Gemisch aus SnO und SnO₂ umwandeln. Bei Abwesenheit dieser Salze entwickelt sich auf dem Zinn eine dünne Schutzschicht aus hydratisiertem Zinn(IV)-oxid (Zinnsäure), und in solcher Umgebung kann es sehr lange Zeit unverändert bleiben /22/.

7.3. Konservierung von Zinngegenständen

Reinigung

Zinnobjekte - vorausgesetzt, sie waren nicht vergraben - sind wegen der Schutzschicht aus Zinnoxiden gewöhnlich gut erhalten.

Eine harmlose Methode, solche Gegenstände zu reinigen, besteht darin, sie in ein Gefäß einzuhängen, wo sie in gelinde kochendes Wasser tauchen, dem etwas Heu zugegeben wurde. Nach ein paar Stunden erweicht das heiße Wasser den Schmutz, der sich auf der Oberfläche angesammelt hatte, und dispergiert ihn allmählich. In der Zwischenzeit wird der meiste Schmutz vom Heu absorbiert.

Eintauchen in Petrolether hat eine ähnliche Wirkung auf den durch den Gebrauch der Zinngegenstände angesammelten Schmutz.

Übermäßig starke Korrosionsschichten können mit verdünnter Salzsäure, der 0,5 % Urotropin als Inhibitor zugesetzt sind, weggelöst werden /92/. Aber dieses Verfahren wird hier angesichts möglicher korrosiver Nebeneffekte, die lange nach der Reinigung auftreten können, nicht empfohlen /46/; außerdem beeinflussen saure Bäder die Patina des Zinngegenstandes.

Dunkle Korrosionspusteln werden durch geduldiges Abreiben mit einer Scheuerpaste aus 2 Teilen Zinnpulver, 1 Teil gemahlenem Bimsstein und Wasser entfernt. Andererseits müssen tiefe Krater oder Perforationen bis auf das Metall abgekratzt und dann mit einem Lot, dessen Zusammensetzung der Zinnlegierung nahekommt, gefüllt werden. Kleine Löcher können durch Einhämmern eines Zinndrahtes geeigneten Durchmessers zugestopft werden /55/. Um die Möglichkeit der Deformation des Objektes beim Lötten oder bei mechanischer Bearbeitung zu vermeiden, empfehlen einige Autoren die Anwendung von Wachsen /56/ oder Kunstharzen /43/, vermischt mit ausreichenden Mengen Zinnpulver, um die Farbe des Metalls zu treffen. Ein weiterer Vorzug dieses vorsichtigen Herangehens ist, daß Wachs und Harze keine elektrochemische Korrosion auslösen können, während ein Lot in Kontakt mit einem alten Zinnobjekt an den Berührungsstellen ein Lokalelement ausbilden kann /42/.

Die Reinigung von korrodiertem Zinn erfolgt auf sicherem Wege auch durch elektrolytische Reduktion.

Erhaltung

Gut gereinigte Zinngegenstände, d. h. von Oxiden befreit und entsalzt, können durch eine Behandlung mit Natriumchromat /53, 91/ (Sn 1, Sn 2) oder durch 2 - 3 Sekunden währende anodische Passivierung in 0,5%iger Natronlauge bei 20 °C und einer Stromdichte von 1 - 2 A/dm² /61/ konserviert werden.

Die anodische Passivierung steht hier für einen regelmäßig gewachsenen Zinnoxidfilm. Dafür wird eine nichtoxydierte Oberfläche benötigt, die gewöhnlich durch einen Reduktionsprozeß vor der anodischen Passivierung erzielt wird.

Das beste Schutzmittel für altes Kannenzinn ist Bienenwachs. Das Objekt wird heiß gemacht und das Wachs darauf gebracht, so daß es schmilzt und in die Metallporen einzieht. Daraus resultiert eine starke Bindung zwischen Metall und Wachs, und die auf diese Weise gebildete Barriere ist von ausgezeichneter Schutzwirkung. Sie ist zum Beispiel auch die Ursache für den guten Erhaltungszustand aus feuchten und sauren Böden geborgener Zinngegenstände, die bienenwachshaltige Kosmetika enthalten hatten und deren Wachsgehalt heute noch nachweisbar ist /26/.

8. DIE KONSERVIERUNG VON VERZIERTEN METALLENE ALTERTÜMERN

8.1. Einlegearbeiten /96/

Das ist eine Technik, zu der Plattieren und Tauschieren von Metallen gehören; im allgemeinen sind die verzierten Metalle unedler als das zum Einlegen verwendete. Bronze und später Eisen sind schon sehr früh auf diese Weise verziert worden. Jedoch erreicht diese Technik ihren Gipfel erst im Europa des Mittelalters. Zu jener Zeit war Silber das Hauptmaterial für Einlegearbeiten und wurde auf die Oberfläche eines unedleren Metalles als 0,2 - 0,4 mm starke Folie aufgebracht. Die Haftung wurde durch vorheriges Einschneiden eines rechtwinkligen Netzwerks /96/ oder durch Ziselieren eines Musters in das unedlere Metall und nachfolgendes Einhämmern der Silberfolie in diese Riefen gesichert.

Silberdraht wurde auch zur Einlegearbeit verwendet. Nach dem Eingravieren des gewünschten Musters in das unedle Metall wurde der Silberdraht in die Furchen eingehämmert.

Gold fand ebenfalls Anwendung, aber wegen seines hohen Preises ersetzte man es häufig durch Messing (Falschgold; eine Kupferlegierung mit 26 - 33 % Zink), besonders während und nach dem 7. Jh. /96/.

Durch die Berührung verschiedener Metalle wird die Korrosion der unedleren stimuliert, so daß die Objekte bei der Ausgrabung mit einer Korrosionsschicht bedeckt sind. Ob unter der Kruste noch eine Verzierung erhalten ist, kann durch Röntgenaufnahme festgestellt werden /47/. Vorschläge zur Freilegung von Verzierungen auf Bronze und Eisen sind den entsprechenden Abschnitten über die Reinigung korrodierter Bronze bzw. Eisen zu entnehmen.

Der schlimmste Aspekt eingelegter oder anderweitig verzierter Gegenstände ist, daß die Korrosionsprodukte das Verzierungsmetall vom Grundmetall abzuheben trachten. Der Zwischenraum zwischen den beiden Metallen wird auf diese Weise gerade von denjenigen Korrosionsprodukten ausgefüllt, welche dann als Kleber wirken und als solche die Verzierung an Ort und Stelle halten. Sie machen aber Platz, wenn sie elektrolytisch reduziert oder mit auflösenden Chemikalien behandelt werden, was zum Verlust des eingelegten Metalls führt. Verzierte Metallobjekte werden daher am besten mechanisch gereinigt. Nichtsdestotrotz können chemische Reagenzien in Fällen, wo ihre Unterstützung im Verlauf der mechanischen Reinigung erwünscht ist, in Betracht gezogen werden. Plenderleith /89/ empfahl beispielsweise die tropfenweise Anwendung einer 1%igen Salpetersäurelösung zur Erweichung der mineralischen Ablagerungen auf korrodierten Bronzen, auf denen Goldverzierungen vermutet werden.

Elektrochemische Reduktion beim Vorliegen von Verzierungen ist in bestimmten Fällen auch anwendbar. Plenderleith /89/ behandelte alte Bronzen auf diese Weise, und Rathgen /92/ lenkte die Aufmerksamkeit auf das Verfahren von Krause /58/, das speziell dazu bestimmt war, eingelegte Eisengegenstände zu reinigen. Danach muß das Objekt, mit der verzierten Seite nach unten, 24 Stunden auf den Boden eines Gefäßes gelegt werden, welches mit einer Mischung aus 10 Teilen Essigsäure, 10 Teilen Natriumchlorid, 70 Teilen Wasser und 10 Teilen Aluminiumpulver gefüllt wurde. Nach dieser Prozedur wurde sorgfältig gebürstet und das Verfahren wiederholt, bis eine zufriedenstellende Freilegung der Verzierung erreicht war.

Die elektrochemische Reduktion kann zu einer ziemlich sicheren Reinigungsmethode für Verzinerungen gemacht werden, wenn man die Reduktionsmischung von Rosenberg /95/ anwendet.

8.2. Damaszierung /47, 96, 111/

Das Damaszieren ist ein Verfahren, um einen Stahl zu erzeugen, der die Eigenschaften Härte und Elastizität in sich vereinigt. Die Technik des Damaszierens wurde am häufigsten zur Herstellung von Schwertklingen angewandt. Ihre Oberfläche zeichnet sich beim Gefügedamast durch vielfältige flammige oder blumige Muster und beim Schweißdamast durch eher streifige Muster aus.

Der Gefügedamast ist besonders aus dem indischen und persischen Raum bekannt. Schmiedeeisen wurde in Stücken lange Zeit mit Holzkohle geglüht, um einen hochkohlenstoffhaltigen Stahl zu erzeugen. Nachfolgende teilweise Entfernung des Kohlenstoffs durch Erhitzen im Luftstrom und wiederholtes Falten und Stauchen des Materials führte zur Ausbildung der typischen wellenförmigen Musterung aus Zementit- und Perlitkörnern /47/. Diese Muster ("Wasser") wurden durch Schleifen, Polieren und Ätzen der Klingen sichtbar gemacht.

Beim Schweißdamast entsteht die Musterung nicht durch eine Beeinflussung des Gefüges. Es wurden Eisenstreifen aus unterschiedlichem (hart und weich) Stahl zu Stäben, den sog. Damaststäben, verschweißt. Sie sind oftmals noch gewendelt, eventuell auch getrennt oder abgeschliffen worden. Durch Zusammenschweißen mehrerer Stäbe oder Aufschweißen auf einen Kern entstehen vielfältige Muster, die ebenfalls erst durch Schleifen, Polieren und Ätzen sichtbar werden. Waffen, die in dieser Technik gefertigt wurden, sind aus dem malaiischen und ostasiatischen Raum und als Damaszener Klingen bekannt.

Die Schweißdamastherstellung brachten die Römer aus dem Vorderen Orient nach Europa. Vom 6. bis 9. Jh. wurde diese Technik vor allem in Mittel- und Westeuropa zur Produktion von Waffen, besonders Schwertklingen, ausgeübt /30/.

Ausgegrabenen stark korrodierten Waffen ist eine Damaszierung äußerlich kaum anzusehen. Erst eine röntgenologische Untersuchung gibt aufgrund des unterschiedlichen Korrosionsgrades der verwendeten Stähle Aufschluß darüber, ob eine Waffe damasziert ist oder nicht. Bedingt durch den korrosiven Metallabtrag wird es nicht möglich sein, stark korrodierte Damaszierungen wieder in der Musterung herzustellen, wie sie an der ehemaligen Oberfläche des Gegenstandes vorhanden war. Denn besonders gewendelte Damaststäbe weisen in jeder Ebene eine andere Musterung auf. Mit Hilfe der Röntgentechnik kann jedoch bei stark korrodierten Klingen das Musterungsprinzip oftmals rekonstruiert werden.

Bei damaszierten Klingen, deren Oberfläche nicht tiefgreifend korrodiert ist, kann die Musterung nach der Reinigung durch vorsichtiges Schleifen, Polieren und Ätzen wieder sichtbar werden. Plenderleith /89/ schlägt abwechselnde Anwendung einer Lösung von 1,5 ml konzentrierter Salpetersäure in 100 ml Alkohol mittels Baumwollbausch und Abspülen mit Wasser vor. Eine andere Ätzlösung kann durch Auflösen von 4 g Pikrinsäure in 100 ml Alkohol hergestellt werden /104/.

8.3. Vergoldung und Versilberung

Beim Vergolden und Versilbern wurde gewöhnlich zunächst das Edelmetall mit Quecksilber amalgamiert, dann das Amalgam auf das betreffende Metall (gewöhnlich Kupfer oder dessen Legierungen) aufgebracht und dieses erhitzt, um das Quecksilber durch Verdampfen auszutreiben (Feuervergolden). Letzteres geschah jedoch selten vollständig /47, 96/.

Die Quecksilbervergoldung wurde wahrscheinlich im spätrömischen Reich angewandt. Erhitzen

auf 420 °C war erforderlich, um das Quecksilber aus dem Amalgam verdampfen zu lassen. Besonders Kupfer läßt sich leicht auf diese Weise vergolden. Eisengegenstände wurden zunächst mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung plattiert und vor der tatsächlichen Quecksilbervergoldung mit einem Onyx poliert.

Eine andere, obgleich weniger gebräuchliche Methode zum Vergolden und Versilbern wurde von den Gallo-Romanen angewandt. Sie bestand im Vermischen der Edelmetalle mit Blei, Aufbringen und Erhitzen, bis die behandelte Oberfläche mit einer Schicht des Edelmetalls bedeckt war /96/.

Damit Münzen aus goldarmen Legierungen ein Aussehen erhielten, als seien sie aus Gold von hohem Feinheitsgrad, wurden sie in einer Mischung aus gewöhnlichem Salz, entwässertem Eisensulfat und Ziegelmehl auf dunkle Rotglut erhitzt. Während dieser thermischen Behandlung führte die Oxydation der unedleren Legierungsbestandteile zur Bildung der entsprechenden Chloride. Letztere verschmolzen mit dem natrium- und eisensilicathaltigen Ziegelmehl und wurden auf diese Weise aus der Legierung entfernt unter Hinterlassung einer goldreichen Oberfläche /119/.

8.4. Niello

Niello ist ein schwarzes Gemisch, das meist aus Silber-, Kupfer- und Bleisulfiden im annähernden Verhältnis 4 : 2 : 1 /89, 96/ besteht. Neue Analysen von antiken Objekten haben ergeben, daß alles römische Niello auf Silber nur aus Silbersulfid besteht und daß mindestens seit dem 6. Jh. u. Z. gemischte Silber/Kupfer-Sulfide in Gebrauch waren /82/. Niello wird in die Vertiefungen der Verzierungen auf Silber, Kupfer oder Gold eingeschmolzen. Diese Technik entwickelte sich in sehr frühen Zeiten im Mittelmeergebiet.

Da Niello aus den gleichen Verbindungen besteht, die auf angelaufenem Silber erscheinen, können die zur Reinigung dieses Metalles angegebenen Methoden nicht bei nielloverzierten Objekten angewendet werden. Mechanisches Polieren ist die einzige Möglichkeit, das Aussehen solcher Gegenstände zu verbessern.

8.5. Edelsteine, Perlen und Bein

Diese Materialien werden zur Verzierung von Metallen verwendet /120/. Edelsteine wie Diamant, Quarz oder die Familie der Aluminosilicate sind stabile anorganische Materialien, welche - auf korrodierenden Metallen befestigt - die Korrosion ohne wahrnehmbare Schädigung ertragen. Jedoch dürfen Edelsteine, die mit einer Metallfolie aus Silber, Kupfer oder Gold unterlegt sind, nicht befeuchtet werden, da unter solchen Umständen Nässe zwischen Folie und Stein kriechen und die von der reflektierenden Folie verursachte optische Wirkung zerstören kann. Andererseits sind Perlen - eine Kombination aus Calciumcarbonat, organischer Materie und Wasser - selbst gegen sehr verdünnte Säuren und die bereits früher erwähnten Komplexbildner für Metall(Calcium)-Ionen empfindlich. Gleiches gilt für Knochen und Elfenbein, obgleich der Hauptbestandteil dieser Materialien nicht Calciumcarbonat, sondern Calciumphosphat ist.

Die Reinigung und Konservierung von Schmucksteinen, Perlen, Korallen, Elfenbein, Schildpatt, Muscheln, Bernstein und Jett erfordert Erfahrung. Zusammenfassend ist die Behandlung solcher Materialien bei Emmerling /28/ dargestellt.

8.6. Emaillierung

Emails ähneln in ihrer Zusammensetzung Glas und Glasuren und sind Gemische aus Quarz, Mennige und Soda oder Pottasche, die auf die Metalle aufgetragen und dann bei etwa 850 °C aufgeschmolzen werden. Die Emails erhalten verschiedene Farben, wenn ihrer Grundsubstanz

spezielle Metalloxide zugefügt werden. Da sie weiche Gläser sind, haben sie andere Ausdehnungskoeffizienten als das darunter liegende Metall, so daß die Spannung zwischen Email und Metall immer problematisch ist. Die Vermeidung von Fehlern beim Emaillieren ist in sinnreichen Rezepturen oder stufenweisen Techniken gesucht worden. So werden die Aussichten, daß das Email durch die ungleichen linearen Ausdehnungen vom Metallträger abreißt oder abblättert, durch Aufbringen des Emails auf kleine, separate Flächen gemindert.

Wenn Draht oder Folie vom gleichen Metall auf dem darunterliegenden Metall befestigt und Email in die so gebildeten Zellen gefüllt wird, spricht man von Cloisonné. Wenn die Zellen in den Körper des Trägermetalles eingepunzt werden, ist das Email als Champlévé bekannt. Seit dem letzten Viertel des 15. Jh. wurden die Emails auch mit Pinseln aufgetragen, daher ihr Name Maleremail.

Emaillierte Altertümer können sowohl der Metall- als auch der Glaskorrosion unterliegen. Metallkorrosionsprodukte sind wahrscheinlich die Hauptursache für gelegentliches Abheben des Emails von der Metalloberfläche, während die Glaskorrosion normalerweise der Grund für das Opakwerden des Emails sein wird /52/.

Die Reinigung solcher Altertümer sollte gemäß den vorgeschlagenen Methoden unter Berücksichtigung der Behandlung von Einlagen erfolgen. Da alkalische Lösungen Glas anätzen, können sie natürlich nicht zum Reinigen emaillierter Objekte verwendet werden.

8.7. Materialkombinationen

In der Konservierungs- und Restaurierungspraxis sind immer wieder Materialkombinationen anzutreffen. Hierbei handelt es sich um miteinander verbundene unterschiedliche Metalle, aber auch um Verbindungen von Metallen mit Materialien organischer und anorganischer Natur

Aus den unterschiedlichsten Gründen ist es nicht immer möglich, die differenten Materialien voneinander zu trennen und separat zu konservieren. Derartige Objekte gehören zu den problematischsten Arbeiten des Restaurators. Aus der Vielzahl der infrage kommenden Materialkombinationen seien hier nur einige beispielhaft genannt: Hartlötungen an Eisengerät mit Buntmetall, in Holz festkorrodierte Eisenteile, wie Nägel oder Beschläge, an Metallgegenstände korrodierte Gewebe- und Lederstücke, Glas- und Keramikgefäße mit Metallmontierung (Zinn) oder gefaßte Edel- und Schmucksteine /28/.

In derartigen Fällen müssen Konservierungsmethoden und -mittel gewählt werden, die für alle an einer Materialkombination beteiligten Bestandteile unbedenklich sind, auch im Hinblick auf eine Langzeitschädigung. Ideal sind demnach Konservierungsmethoden und -mittel, deren beabsichtigte Wirkung sich auf alle beteiligten Materialien erstreckt. Bei der Auswahl der Konservierungsmittel ist auch zu beachten, daß die weitere Auswertbarkeit der Objekte - z. B. mikroskopische Untersuchungen von Holz, Textil - gewährleistet sein muß.

Da wegen der Vielschichtigkeit der Problematik keine speziellen Hinweise zur Konservierung derartiger Materialkombinationen gegeben werden können, soll diese nachfolgend an einigen ausgewählten Fallbeispielen erläutert werden.

Vielfach sind durch Löten, Schweißen, Nieten u. ä. unterschiedliche Metalle elektrisch leitend miteinander verbunden. Im Verlauf chemischer Reinigungsverfahren in Elektrolytlösungen löst sich das elektronegativeres Metall als Opferanode zugunsten des elektropositiveren (edleren) Metalles auf, wenn keine äußere elektromotorische Kraft diesem Prozeß entgegenwirkt. Der Metallverlust pro Zeiteinheit nimmt mit dem Potentialunterschied zu. In der Praxis bilden einige Metalle in bestimmten Elektrolyten Schutzschichten aus, so daß es zur Passivierung eines beteiligten Metalles kommen kann und damit der Metallabtrag stark ge-

mindert bzw. ganz aufgehoben wird.

Bei archäologischen Metallfunden ist immer mit anhaftenden Resten von organischem Material wie Holz, Gewebe und Leder zu rechnen. Häufig werden an Schwertern, Scheidenbeschlägen, Schildbuckeln, Fibeln, Schnallen, Riemenzungen u. a. m. organische Reste oder deren Diagenesen gefunden. Die organischen Bestandteile sind zumeist in einem sehr desolaten Zustand und oft nur noch in kaum quadratzentimetergroßen Resten vorhanden. Manchmal liegen Gewebereste auch nur noch in mineralisierter Form als sogenannte Diagenese vor. Um diese für die wissenschaftliche Bearbeitung bedeutsamen Befunde zu erhalten, ist größte Sorgfalt geboten. Nicht in jedem Fall wird es möglich sein, die organischen Reste von dem Metallgegenstand abzulösen und gesondert zu behandeln. Oftmals müssen sie wegen ihres schlechten Erhaltungszustandes auf der Unterlage verbleiben, die in diesem Fall als Staffage dient. Chemische und elektrolytische Konservierungsmethoden, die den Abtrag von Korrosionsprodukten bewirken, können nicht oder nur mit größter Vorsicht angewandt werden. Voraussetzung ist dabei natürlich Unschädlichkeit der verwendeten Chemikalien für das organische Material.

Noch diffiziler ist die Konservierung von den nur noch aus Korrosionsprodukten bestehenden Diagenesen. Hier verbieten sich korrosionsproduktablösende Verfahren von selbst. Solche können allenfalls lokal an den übrigen Bereichen des Gegenstandes zur Anwendung kommen.

9. AUFBEWAHRUNG

Bis heute konnten keine ökonomisch und ästhetisch vertretbaren Konservierungsmethoden entwickelt werden, die metallene Altertümer unbegrenzt vor der weiteren Zerstörung schützen. Um den Verfall weitestgehend aufzuhalten, sind günstige Aufbewahrungsbedingungen in den Magazinen und Ausstellungsräumen zu schaffen. Ebenso notwendig sind regelmäßige Zustandskontrollen sowie die Pflege der Objekte. Daraus ergibt sich zwangsläufig eine enge Zusammenarbeit zwischen Restaurator und dem für die Bewahrung zuständigen Mitarbeiter.

Nachfolgend sollen die hauptsächlich objektbeeinflussenden Faktoren Temperatur, Luftfeuchte, Licht und Luftverunreinigung in ihrer Wirkung auf metallene Altertümer erläutert werden.

9.1. Luftfeuchte und Temperatur

Die Anwesenheit von Wasser ist neben anderen Faktoren für den Ablauf elektrochemischer und zum Teil auch chemischer Korrosionsvorgänge an Metallen von entscheidender Bedeutung. Das für diese Korrosionsvorgänge benötigte Wasser wird der Umgebungsluft entnommen. Dies geschieht einmal durch Kondenswasserabscheidung auf der Metalloberfläche und zum anderen durch den hygroskopischen Charakter einiger besonders in korrodierten Bodenfunden vorkommender Salze.

Zur Beurteilung der Korrosivität der in der Umgebungsluft enthaltenen Feuchtigkeit auf Metalle sind die Meßgrößen Temperatur und relative Luftfeuchte von Belang.

Luft kann temperaturabhängig nur eine bestimmte Wassermenge aufnehmen. Ausdruck für die tatsächlich in der Luft vorhandene Wassermenge ist die absolute Luftfeuchte, die in Gramm Wasser pro Kubikmeter Luft angegeben wird. Die von einem bestimmten Luftvolumen temperaturabhängig maximal aufnehmbare Wassermenge ist die Sättigungsmenge. Sie steigt mit zunehmender Temperatur. Für den praktischen Gebrauch wird nicht die absolute Luftfeuchte in Bezug zur Temperatur angegeben, sondern die relative Luftfeuchte, die temperaturabhängig ist. Der Sättigungsmenge entsprechen dabei 100 % relative Luftfeuchte (R. F.). Halbgesättigte Luft hat demzufolge eine relative Luftfeuchte von 50 %.

Da bei sinkender Temperatur auch die maximale Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasserdampf

abnimmt, wird bei einer bestimmten Temperatur die Sättigungsmenge erreicht. Weiterer Temperaturrückgang führt zur Kondensation des überschüssigen Wassers: Der Taupunkt ist überschritten. Diese Taubildung beginnt zuerst an Oberflächen von gut wärmeleitenden Materialien, wozu alle Metalle gehören. Damit entstehen auf der Metalloberfläche korrosionsfördernde oder -auslösende Bedingungen.

Derartige Erscheinungen werden besonders in Ausstellungsräumen und Magazinen auftreten, die durch Sonneneinstrahlung tagsüber aufgeheizt werden und über Nacht stark auskühlen. Wasserdampfundurchlässige oder schwerdurchlässige Wand-, Boden- und Deckenbaustoffe fördern diesen Prozeß. Die Raumtemperatur muß deshalb möglichst konstant gehalten werden!

Es brauchen aber nicht erst 100 % relative Luftfeuchte erreicht zu werden, um Kondenswasser auf der Objektoberfläche abzuscheiden. Staubteilchen auf der Objektoberfläche wirken als Kondensationskeime. Unter ihrem Einfluß kommt es schon bei relativen Luftfeuchten von > 40 % zur Kondensation von Wasserdampf /51/.

In Ausstellungsräumen lassen sich konstante Temperatur und geringe relative Luftfeuchte < 40 % nicht überall realisieren. Bei besonders sensiblen metallenen Sachzeugen sollte dann die betreffende Vitrine klimatisiert werden.

In Magazinräumen können durch steuerbare Heizungen (elektrische Heizung, thermostatgeregelte Warmwasserheizung) und eventuell auch Luftentfeuchtungsgeräte die Aufbewahrungsbedingungen hinsichtlich Temperatur und Luftfeuchte optimal gehalten werden.

Beachtenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß ein Mensch pro Stunde etwa 60 g Wasserdampf abgibt. Durch den Einbau von feuchtigkeitspuffernden Materialien wie Holz und Textilien lassen sich starke Feuchtigkeitsschwankungen vermeiden. Zu solchen Schwankungen kann es z. B. schon bei einem Ausstellungsbesuch durch eine größere Gruppe kommen. Diese Erscheinung wird sich besonders in Räumen mit kleinem Luftvolumen und nicht wasserdampfdiffusionsfähigen Wand-, Decken- und Fußbodenbaustoffen bemerkbar machen.

Zur Messung von Luftfeuchte und Temperatur gibt es verschiedene Meßgeräte. Am gebräuchlichsten und für museale Zwecke hinreichend genau anzeigend sind Haarhygrometer und Flüssigkeitsthermometer mit Minimum-Anzeige. Sehr vorteilhaft ist der Einsatz eines Thermohygrographen, einer Kombination von Bimetallthermometer und Haarhygrometer. Neben der momentanen Ablesemöglichkeit werden relative Luftfeuchte und Temperatur auf einem Diagramm aufgezeichnet. Die Laufzeit beträgt 24 Stunden bzw. 1 Woche. Damit ist die Möglichkeit gegeben, auch während der Schließzeiten die Meßdaten zu registrieren und gegebenenfalls durch entsprechende Klimatisierung zu beeinflussen.

9.2. Licht

Metalle zählen zu den lichtunempfindlichen Materialien im musealen Bereich. Trotzdem muß aber möglicher schädigender Wirkung natürlicher und künstlicher Lichtquellen auf metallene Gegenstände Aufmerksamkeit gewidmet werden:

- Von natürlichen und künstlichen Lichtquellen wird neben der Lichtenergie mehr oder weniger viel Infrarot- und Ultraviolettstrahlung abgegeben, die klimabeeinflussend bzw. auf organisches Material zerstörend wirken.
- Metallene Sachzeugen sind zumeist aus Korrosionsschutzgründen mit organischen Materialien überzogen, getränkt oder geklebt.
- Nicht selten sind Metalle mit organischen Materialien wie Holz oder Textilien kombiniert verarbeitet.

Der für das menschliche Auge sichtbare Teil des elektromagnetischen Spektrums (Kunstlicht,

Tageslicht) liegt im Bereich von 380 - 760 nm Wellenlänge. Dieser Bereich setzt sich aus den Spektralfarben Violett, Indigo, Blau, Grün, Gelb, Orange und Rot zusammen. Dabei hat Violett die kürzeste und Rot die längste Wellenlänge. An Violett schließen sich mit immer kürzer werdenden Wellenlängen die unsichtbare Ultraviolettstrahlung (UV-Strahlung), Röntgenstrahlung und Gammastrahlung an. Der Energiegehalt und damit die materialzerstörende Wirkung nehmen in gleicher Weise zu.

Dem Rot des sichtbaren Bereiches folgt mit steigender Wellenlänge die ebenfalls unsichtbare Infrarotstrahlung (IR-Strahlung).

Jede Lichtquelle sendet neben dem sichtbaren Bereich auch Strahlung im UV- und IR-Bereich aus. Die UV-Strahlung bewirkt photochemische Zersetzung und die IR-Strahlung Aufheizen und Austrocknen der beleuchteten Gegenstände /51/, wobei sich der UV-Anteil des Lichtes auf organisches Material besonders schädlich auswirkt.

Die heute vielfach eingesetzten Leuchtstofflampen zur Vitrinen- und Allgemeinbeleuchtung haben im Gegensatz zur Glühbirne eine geringere Wärmeabstrahlung und bessere Lichtausbeute, dafür aber eine - je nach Lampentyp - höhere UV-Emission.

Die Anforderungen an die Ausleuchtung von Ausstellungen sind gegenwärtig höher als früher. Die Folge ist natürlich eine höhere Beleuchtungsstärke. Mit zunehmender Beleuchtungsstärke (Maßeinheit Lux, lx) steigt auch die Emission der für museale Objekte schädlichen Strahlen.

Für Tapeten, Textilien, Federn, farbige Lederarbeiten sollte eine maximale Beleuchtungsstärke von 50 lx nicht überschritten werden, während für Holz, Lackarbeiten, ungefärbtes Leder, Horn, Elfenbein als Maximalwert 150 lx gilt. Bei anorganischen Materialien wie Metallen, Steinen, Keramik, Glas und Edelsteinen braucht die Beleuchtungsstärke nicht begrenzt zu werden. Selbstverständlich sind Materialkombinationen und Konservierungsmittel bei der Festlegung der Begrenzung der Beleuchtungsstärke zu beachten.

Durch Fenstervorhänge und Einschränkung der Beleuchtungszeitdauer auf die Öffnungszeiten kann bei einer Beleuchtungsstärke von 150 lx die Jahresbeleuchtungszahl auf 0,5 Millionen Lux-Stunden begrenzt werden, wie es Messungen in der Nationalgalerie London gezeigt haben. Würde die Beleuchtung nur bei Besichtigung eingeschaltet, könnten sogar Werte unter 5000 Lux-Stunden pro Jahr erreicht werden /109/. Zur Verdeutlichung sei hier erwähnt, daß z.B. fast alle natürlichen Farbstoffe bei einer Exposition von 50 Millionen Lux-Stunden mit künstlichem Licht sehr stark ausbleichen. Dieser Prozeß verläuft bei Tageslicht noch wesentlich schneller. Niedrige relative Luftfeuchte erhöht die Lichtbeständigkeit.

Dem besonders schädlichen UV-Anteil muß in diesem Zusammenhang besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Sonnenlicht, Tageslicht und Leuchtstofflampenlicht enthalten neben dem sichtbaren Spektralbereich einen maßgeblichen Anteil UV-Strahlung, während der von Glühlampen ausgehende UV-Anteil sehr gering ist. Der UV-Anteil kann durch geeignete Mittel reduziert werden. Schon gewöhnliches Fensterglas filtert den größten Teil dieser Strahlung heraus. Noch besser ist Plexiglas geeignet. Darüber hinaus ist auch die Anwendung von Lichtschutzfolien und -lacken möglich.

9.3. Luftverunreinigungen

Durch Verbrennungsprozesse (Elektroenergieerzeugung, Heizung, Verbrennungsmotoren) fossiler Brennstoffe entsteht eine Vielzahl schädlicher gasförmiger Abprodukte. Zu den aggressivsten Luftverunreinigungen gehört Schwefeldioxid. Diese Schadstoffe beeinträchtigen in erster Linie unter dem zusätzlichen Einfluß von Feuchtigkeit, Schmutz und Sonnenenergie im Freien aufgestellte Objekte.

Sie gelangen aber auch in Ausstellungsräume und Magazine. Schwefeldioxid wird unter der katalytischen Wirkung von verschiedenen Metallen - wie Eisen, Mangan und Kupfer - oder Staub bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit zu Schwefeltrioxid oxydiert. Diese Bedingungen sind nahezu immer gegeben, so daß davon ausgegangen werden kann, daß der ohnehin schon mehr oder weniger labile Zustand besonders archäologischer Metallobjekte negativ beeinflußt wird. Aber auch organische Materialien wie Papier, Textilien oder Leder, die in Verbindung mit Metallen auftreten können, sind durch Schwefeldioxid stark gefährdet.

Ein weiterer Schadstoff ist der vor allem durch Zersetzung von Eiweißstoffen sich bildende Schwefelwasserstoff. Er ist für die Entstehung der schwarzen Sulfide auf Silber- und Kupfergegenständen verantwortlich.

Bei archäologischen Metallfunden, besonders Eisenartefakten, sind meist Chloridionen nachweisbar, die während der Zeit des Vergrabenseins Zutritt erlangten. - Durch Verbrennen von PVC-Material gelangt aggressive Chlorwasserstoffsäure in die Luft. Auch die als Abstumpfungsmittel für Straßen verwendeten chloridhaltigen Lösungen können durch Kraftfahrzeuge aufgewirbelt werden und in der Nähe befindliche metallene Objekte (Denkmäler) schädigen.

Zu den gefährlichen Luftverunreinigungen müssen auch Staube und Ruß gezählt werden. Die von diesen Stoffen ausgehende Schädigung ist nicht zu unterschätzen. Oftmals wirken gerade Stäube als Initiator für Korrosion. Durch sie wird die kritische Luftfeuchtigkeitsgrenze bis auf 40 % R. F. herabgesetzt. Bei chloridhaltigen Eisenobjekten sinkt die kritische Grenze sogar bis auf 20 % R. F. (s. Teil I, 3.4; 6.3).

Vielfältig sind die von Kunststoffen, Kunstharzfarben, Wand- und Deckenanstrichen, Kleb- und Dichtungstoffen, Span- und Faserplatten abgegebenen gasförmigen Schadstoffe wie Formaldehyd (der an der Luft zu Ameisensäure oxydiert wird). Diese Materialien sollten durch "metallfreundlichere" Stoffe ersetzt werden.

Aber auch natürliche Baustoffe sind für Metall nicht ungefährlich. Neben Holz liegende Eisengegenstände neigen dazu, wegen der Einwirkung von Essigsäuredampf zu korrodieren. Manchmal reicht schon eine so geringe Konzentration wie 0.5 ppm in der Luft aus, um die meisten Metalle anzugreifen.

9.4. Objektschutz in Magazinen und Ausstellungen

Über die bereits besprochenen Faktoren Raumklima, Licht und Luft hinaus, die bei der Schaffung günstiger Aufbewahrungsbedingungen zu beachten sind, sollten auch Korrosionsinhibitoren, Trockenmittel und Einschweißfolien eingesetzt werden.

9.4.1. Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren können durch Tauchbehandlung direkt auf das zu schützende Objekt aufgebracht oder Schutzüberzügen beigemischt werden. Diese Verfahrensweise bringt den größten Erfolg. Korrosionsinhibitoren sind auch als Dampfphaseninhibitoren (engl. Vapor Phase Inhibitor, V.P.I.) einsetzbar und schützen Metalle für längere Zeit in dicht verschlossenen Behältnissen vor Korrosion. Der Dampfphaseninhibitor wird in der Vitrine in die Nähe des Objektes gebracht oder bei eingeschweißten Objekten mit in die Folientüte gegeben. In letzterem Fall empfiehlt es sich, ein Trägermaterial (Papier, Textil) mit V.P.I. zu imprägnieren und dieses der Verpackung beizugeben.

Benzotriazol (BTA) wird vorwiegend zum Schutz von Kupfer und seinen Legierungen eingesetzt. Aber auch mit Silber, Blei, Zink und Nickel geht BTA unlösliche Verbindungen ein /7/, die eine Schutzfunktion für die Objekte aus den genannten Metallen erwarten lassen. Solche

Schadstoffe wie Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Essigsäure und Formaldehyd werden durch die auf der Metalloberfläche gebildeten Kupfer-Triazol-Komplexe wirksam zurückgehalten. - Auf die übrigen Metalle wirkt BTA nicht korrosiv (s. Teil I, 5.3.3.) - In der Museumspraxis hat sich BTA besonders für Tränkungen von Patinen bewährt. Für blankes Kupfer und seine Legierungen ist BTA ausgezeichnet als Dampfphaseninhibitor einsetzbar (s. Teil I, Cu 13, Cu 15).

Dicyclohexylammoniumnitrit (Leukorrosin) und Dicyclohexylammoniumcarbonat sind Dampfphaseninhibitoren, die speziell zum Schutz von Eisenobjekten, aber auch für Nickel, Chromium und Reinaluminium eingesetzt werden.

Die Schutzwirkung ist um so besser, je weniger Korrosionsauflagerungen vorhanden sind. Der Korrosionsschutz ist auch bei hoher Luftfeuchtigkeit wirksam, sogar bei Schwitzwasserbildung. Bedingt durch den Dampfdruck dieser Inhibitoren ist ihre Anwendung auf geschlossene Behältnisse (dichte Vitrinen, verschweißte Folienbeutel) beschränkt (s. Teil I, Fe 10). Die Verträglichkeit mit Textilien, Holz, Papier, Gummi, Kork und den meisten Klebstoffen ist gut. Kupfer und seine Legierungen werden dagegen - besonders in feuchter Luft - geschädigt (5. Teil I, 3.8.; 6.3.1.).

9.4.2. Trockenmittel

Um in kleineren Aufbewahrungsbehältnissen, wie auch in luftdicht abgeschlossenen Vitrinen, eine sehr trockene Atmosphäre zu erreichen, können Trockenmittel eingesetzt werden. Für den praktischen Gebrauch sind wasserfreies Calciumchlorid und Silicagel gut geeignet. In völlig abgedichteten Behältnissen kann der Wassergehalt der Luft mit wasserfreiem Calciumchlorid auf 0,3 mg und mit Silicagel auf 0,02 mg Wasser pro Liter Luft gesenkt werden. In der Praxis sind diese Werte nicht erreichbar, da ein absoluter Luftabschluß nicht oder nur mit großem Aufwand erreicht wird.

Technisches wasserfreies Calciumchlorid ist eine amorphe, mörtelähnlich aussehende, stark hygroskopische Substanz. Bei Wasseraufnahme aus der Umgebungsluft zerfließt es zu einer viskosen Flüssigkeit. Daher muß Calciumchlorid in Glas- oder Porzellanschalen in der Vitrine untergebracht werden. Einmal verbrauchtes Calciumchlorid kann nicht wieder regeneriert werden.

Ökonomischer und in der Museumspraxis vielseitiger anwendbar ist Silicagel (Kieselgel) als Trockenmittel. Silicagel ist eine speziell aufbereitete Kieselsäure. Es besitzt eine oberflächenreiche Blattstruktur mit sehr großem Adsorptionsvermögen für Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten. In diesem Zusammenhang interessiert das gute Trockenvermögen für Gase. - Silicagel hat die Form unregelmäßiger Körner von glasartigem bis weißem Aussehen. Günstiger ist die Verwendung von Blaugel, dem ein Cobaltsalz als Farbindikator zugesetzt wurde. Die aktive wasserfreie Form des Blaugels ist blau, während der wasserhaltige, erschöpfte Zustand durch einen Farbumschlag nach rosa angezeigt wird. Durch Erwärmen läßt sich verbrauchtes Silicagel regenerieren.

9.4.3. Folieneinschweißen

Das Einschweißen in Folienbeutel hat sich als Schutzmittel für magazinierte Metallobjekte gegen Umwelteinflüsse verschiedener Art vielfach bewährt. Derartige Verpackungen bieten Schutz vor Staub und Schmutz, vor Handschweiß, vor mechanischen Verletzungen von Schutzüberzügen und mildern auch sonstige mechanische Beanspruchungen.

Das Folienmaterial ist nicht völlig wasserdampf- und gasundurchlässig. Nach einer gewissen Zeit stellt sich im Folienbeutel der Feuchtigkeitsmittelwert der Umgebungsatmosphäre

ein. Äußere Luftfeuchteschwankungen werden aber gut abgepuffert /31/. Es ist daher trotz Einschweißen der Objekte in Folienbeutel auf günstige Magazinlagerungsbedingungen zu achten.

Als Folienmaterial hat sich Polyethylenfolie mit einer Stärke von 0,1 mm bewährt. Diese Folie hat geringe Wasserdampf- und Gasdurchlässigkeit, relativ gute Chemikalienbeständigkeit, Transparenz, Schmiegsamkeit und ist leicht zu verarbeiten /31/.

Das Einschweißen der Objekte sollte möglichst bei Magazintemperatur erfolgen. Liegt die Umgebungstemperatur während des Einschweißens höher als im Magazin, und ist eventuell auch noch die Luftfeuchtigkeit hoch, so kann bei sinkender Umgebungstemperatur eine korrosionsfördernde kritische Luftfeuchte im Folienbeutel erreicht werden.

9.5. Transport

Die stetige Zunahme von Wanderausstellungen und Ausleihen stellen für den Restaurator ein anwachsendes Problem dar.

Neben den mechanischen Belastungen, denen die Objekte während des Transportes ausgesetzt sind, kommen vor allem die Auswirkungen durch unzureichende, wechselnde Klimabedingungen bei Transport und Ausstellung hinzu. Insbesondere metallene Sachzeugen aus ur- und frühgeschichtlicher Zeit sind den genannten Beanspruchungen gegenüber als außerordentlich sensibel einzustufen (s. Teil I, 6.3.).

Für den Transport hat sich das Einbetten der in Polyethylenbeutel eingeschweißten Objekte zwischen entsprechend zugerichtete Schaumpolystyrenblöcke und -platten bewährt. Schaumpolystyren als Verpackungsmaterial mindert die mechanische Belastung für die Objekte. Aufgrund der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit von Polystyrenschaum können rasche Schwankungen von Temperatur und damit auch der Luftfeuchte im Folienbeutel weitestgehend verhindert werden. Als zusätzliche Pufferungsmittel für die Luftfeuchtigkeit sollte in die Verpackungsbeutel Silicagel in wasserdampfdurchlässigen Beuteln gegeben werden. Gegebenenfalls kann der Verpackung auch ein mit Dampfphaseninhibitor imprägniertes Papier beigelegt werden.

9.6. Aufbewahrungsbedingungen für Metalle

Keine schadstoffemittierenden Vitrinenbaustoffe

Staubdichte Vitrinen

Keine direkte Beleuchtung in den Vitrinen

Leuchtstofflampen mit geringem UV-Anteil

Regelmäßige Kontrolle von Temperatur und Luftfeuchte, gegebenenfalls durch entsprechende technische Mittel korrigieren

Besonders sensible Objekte in klimatisierte Vitrinen

Keine direkte Sonneneinstrahlung

Schwefelverunreinigung der Luft verhindern, gegebenenfalls durch Filterung

Schadstoffemittierende Einbauten wie Spanplatten, essigsäureabspaltende Hölzer, bestimmte Klebstoffe, Lacke, Farben, Wandanstriche und Fußbodenbeläge vermeiden

Der Magazinraum sollte nicht an Außenwände grenzen bzw. muß gute Wärmeisolierung und Luftzirkulation haben

Eisen

Relative Luftfeuchtigkeit unter 40 % (chloridhaltige archäologische Eisenobjekte möglichst unter 20 % R. F.)

Konstanter Temperaturbereich von 10 bis 15 °C

Einschweißen in Polyethylenbeutel oder Lagerung unter -25 °C oder Schutzgas (Stickstoff)

Dampfphaseninhibitor - Leukorrosin

Kupfer und seine Legierungen, Aluminium, Antimon, Silber, Zink

Relative Luftfeuchtigkeit unter 40 %
Konstanter Temperaturbereich von 10 bis 15 °C
Einschweißen in Polyethylenbeutel
Schutz vor Schwefelverunreinigungen
Dampfphaseninhibitor - Benzotriazol

Blei

Relative Luftfeuchtigkeit unter 40 %
Konstanter Temperaturbereich von 10 bis 15 °C
Einschweißen in Polyethylenfolie

Zinn

Relative Luftfeuchtigkeit unter 40 %
Konstante Temperatur über 13,2 °C
Einschweißen in Polyethylenfolie

Gold

Bei reinem Gold keine besonderen Vorkehrungen notwendig
Bei Legierungen und Kombinationen entsprechend dem sensibleren Metall.

10. EINFACHE CHEMISCHE NACHWEISMETHODEN

Die Konservierung der einzelnen Metalle und die Entfernung ihrer Korrosionsprodukte setzt voraus, daß man sich über deren chemische Natur völlig im klaren ist. Es werden daher im folgenden einige einfache Nachweismethoden angegeben, mit denen man die Identität der Metalle bestimmen kann /50/. Die Hinweise sind vor allem für den Nichtchemiker gedacht, der nicht über Literatur zur Durchführung qualitativer anorganischer Analysen und die Vielfalt der erforderlichen Chemikalien verfügt.

10.1. Aluminium

Wird eine kleine Probe des Metalls auf einem Stück Holzkohle (sog. Lötrohrkohle) mit dem Lötrohr erhitzt, bildet sich am Rand der Erhitzungsstelle - vorzugsweise einer kleinen näpfchenförmigen Vertiefung in der Kohle, damit die Probe nicht wegfliegt - ein weißer Beschlag von Aluminiumoxid Al_2O_3 . Man versetzt diesen mit einem Tropfen sehr stark verdünnter Cobaltnitratlösung und glüht nach dem Eintrocknen mit der Oxydationsflamme. Bei Anwesenheit von Aluminium entsteht ein blaues Pigment, Thenards Blau. Ist der Cobaltanteil zu hoch, verdeckt das gebildete schwarze Cobaltoxid die Färbung.

10.2. Antimon

Reines Antimonmetall unterscheidet sich von Zinn durch seine Sprödigkeit.
Ein unkomplizierter Nachweis kann nicht angegeben werden.

10.3. Blei

Das Metall gibt beim Abstreichen auf Papier einen "Bleistiftstrich".

Eine kleine Metallprobe löst sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure unter Entwicklung brauner Dämpfe. Man dampft die Salpetersäure vorsichtig bis fast zur Trockne ab und macht die Lösung durch behutsame Ammoniakzugabe fast alkalisch. Nach Zusatz von etwas Kaliumchromatlösung fällt gelbes Bleichromat $PbCrO_4$ aus, welches

in Salpetersäure oder Natronlauge löslich ist, nicht dagegen in ammoniakalischer Weinsäurelösung.

10.4. Bronze

Der Nachweis des Kupfers erfolgt nach einer der unter 10.7 beschriebenen Methoden.

Der zweite Bestandteil, das Zinn, gibt sich meist schon bei mikroskopischer Untersuchung der Korrosionsprodukte durch seine weiße Farbe zu erkennen. Es handelt sich um Zinndioxid SnO_2 , welches nach Säurezugabe nicht in Lösung geht.

Ein einfacher Zinn-Nachweis läßt sich bei archäologischen Bronzen auf dem Objekt selbst führen. Man setzt einen Tropfen konzentrierte Salpetersäure auf die blanke Metalloberfläche. Unter Aufbrausen und Entwicklung von nitrosen Gasen färbt sich der Tropfen durch das Kupfer grün. Mit ein paar Tropfen Wasser spült man in ein schwarzes Näpfchen oder ein Reagenzglas mit schwarzer Unterlage. Unter dem Mikroskop beobachtet man weiße, amorphe Flöckchen von Zinnsäure in der ansonsten klaren Flüssigkeit, wenn eine Bronze vorliegt. Auf der von der Säure angeätzten und mit Wasser abgespülten Fläche auf dem Gegenstand wird nach dem Trocknen an der Luft ein weißer Fleck sichtbar. In die abgespülte Flüssigkeit kann man einen schmalen Filtrierpapierstreifen tauchen und mit einem Tropfen Blutlaugensalzlösung versetzen: Braunfärbung beweist das Vorliegen von Kupfer.

Hinweis: Zum Auftragen des Salpetersäuretropfens kann man einen ganz dünnen Glasstab verwenden. Jeder - auch ganz kurzer - Kontakt der Haut mit konzentrierter Salpetersäure führt unweigerlich zur Gelbfärbung der ersteren; die Stelle schält sich nach einigen Tagen ab.

10.5. Eisen

Die zu untersuchende Probe wird mit etwas 2n-HCl aufgeköcht und 1 Tropfen Salpetersäure zugesetzt, damit das Eisen als Eisen(III)-Ion vorliegt. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Lösung nicht mehr nach nitrosen Gasen riecht. Die verkochte Flüssigkeit kann durch destilliertes Wasser ergänzt werden. Eine gelbe Färbung der Lösung deutet bereits auf das Vorliegen von Eisenionen hin.

Zu einigen Tropfen dieser salzsauren Lösung werden einige Tropfen wäßrige Ammoniumrhodanidlösung zugesetzt. Eisenionen ergeben eine blutrote Lösung von Eisenrhodanid $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Diese Reaktion ist nur dann eindeutig, wenn die Lösung frei von Salpetersäure oder nitrosen Gasen ist; daher ist das Verkochen der eingangs zugefügten Salpetersäure erforderlich.

Ein anderer Teil der Lösung wird mit einigen Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (gelbes Blutlaugensalz) versetzt: Eine tiefblaue Färbung, bei größerer Konzentration ein blauer Niederschlag, beweist das Vorliegen von Eisen. Dieser blaue Niederschlag ist das Pigment Berliner Blau (Preußischblau). Er ist in verdünnten Säuren unlöslich, wird aber von Laugen zersetzt.

Die Nachweisreaktion ist mit geringsten Substanzmengen durchführbar, wenn man den Probetropfen und den Reagentropfen auf einem Filtrierpapier sich gegeneinander ausbreiten läßt bis zur Berührung, wobei sofort die blaue Farbe auftritt.

Man kann auch den metalllösenden Säuretropfen auf das Objekt selbst auftragen und nach einigem Warten mit einem zugeschnittenen Filtrierpapierkeil die gebildete Lösung absaugen und durch einen zugesetzten Blutlaugensalztropfen den Eisennachweis als Berliner Blau führen.

10.6. Gold

Im Unterschied zu goldfarbener Bronze oder Messing löst sich Gold nach Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure nicht auf. Für den Nachweis genügt es, eine Spur des Metalles vom Objekt auf einer unglasierten Porzellanplatte (Tellerunterrand, Porzellansicherung) abzureiben und unter dem Mikroskop die Einwirkung der Säure zu beobachten.

Als Legierungsbestandteile können geringe Mengen Kupfer oder Silber in Lösung gehen und lassen sich nach den im Abschnitt 10.7. bzw. 10.9. beschriebenen Methoden nachweisen.

10.7. Kupfer

Kupfer als Metall oder Legierungsbestandteil sowie seine Korrosionsprodukte lösen sich in Salpetersäure mit grüner Farbe.

Ein Tropfen dieser Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht und über eine Flasche mit konzentrierter Ammoniaklösung gehalten. Eine Blaufärbung zeigt das Vorliegen von Kupfer an; der Nachweis ist auch im Mikroreagenzglas durchführbar und beruht auf der Bildung des kornblumenblauen Tetramminkupfer(II)-Ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

In neutraler oder verdünnt saurer Lösung bildet sich bei Zugabe einiger Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (gelbes Blutlaugensalz) ein brauner Niederschlag, der sich nach Zusatz von Ammoniakwasser zu dem oben beschriebenen blauen Komplex auflöst. Der Nachweis ist charakteristisch für Kupfer, kann aber durch gleichzeitig vorliegende Eisen(III)-Ionen überdeckt werden, da das gebildete Berliner Blau dominiert. In einem solchen Falle bewirkt die Zugabe von Ammoniakwasser bis zur alkalischen Reaktion, daß sich die kornblumenblaue Färbung des wasserlöslichen Kupferkomplexes deutlich von dem braunen Eisenhydroxidniederschlag, der sich in alkalischer Lösung aus dem Berliner Blau bildet, abhebt.

Die salzsaure Lösung von Kupfer färbt die farblose Flamme eines Bunsenbrenners grün. Man befeuchtet ein Magnesiastäbchen mit der Lösung und hält dieses in die Flamme.

10.8. Nickel

Im Bereich archäologischer Eisenfunde kann ein positiv ausfallender Nickelnachweis auf einen möglichen meteoritischen Ursprung des Metalls hinweisen (Eisenmeteoriten enthalten etwa 8 - 9 % Ni).

Zu einem Tropfen der sauren Nickellösung gibt man etwas festes Natriumacetat oder Ammoniakwasser und setzt einen Tropfen einer 1%igen Diacetyldioximlösung (Dimethylglyoxim) zu. Es entsteht ein roter Niederschlag aus vielen kleinen Nadelchen, bei geringen Nickelmengen erst nach einiger Zeit bzw. beim Erwärmen.

Man kann auch 1 - 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure direkt auf die fettfreie Metalloberfläche geben. Nach 1 - 2 Minuten saugt man den Tropfen in einen Streifen Filtrierpapier und hält ihn über eine Flasche mit konzentrierter Ammoniaklösung, um den Säureüberschuß zu neutralisieren. Jetzt setzt man einen Tropfen Essigsäure und dann einen Tropfen gesättigte alkoholische Diacetyldioximlösung zu und beobachtet das Auftreten einer Rotfärbung.

10.9. Silber

Ein Tropfen Salpetersäure wird auf das Objekt gebracht. Unter Gasentwicklung geht vorhandenes Silber in Lösung. Mit einigen Tropfen Wasser aus einer Tropfpipette spült man die Lösung auf ein kleines Uhrglas mit schwarzer Unterlage. Nach Zugabe eines Tropfen Natrium-

chloridlösung (Kochsalz in Wasser) fällt ein unlöslicher, käsiger Niederschlag von weißem AgCl aus, der sich an Licht nach einiger Zeit violett verfärbt. Zugabe von Ammoniakwasser bis zur alkalischen Reaktion löst den Niederschlag wieder auf.

Man kann die Reaktion auch direkt auf dem Untersuchungsgegenstand ausführen. Nimmt man statt Natriumchloridlösung einen festen Salzkristall, ist unter dem Stereomikroskop die Bildung einer milchigen Trübung um den Kristall herum gut zu beobachten.

10.10. Zink

Die gleiche Prozedur wie beim Aluminium auf Lötrohrkohle gibt einen weißen Beschlag von Zinkoxid ZnO. Dieser bildet beim Erhitzen mit einem Tropfen sehr stark verdünnter Cobaltnitratlösung eine grüne Verbindung, das Pigment Rinmanns Grün.

10.11. Zinn

Der einfache Test auf Zinn in Bronzen wurde in 10.4. bereits beschrieben.

Eine andere, sehr überzeugende und spezifische Nachweismethode ist die sogenannte Leuchtprobe, die in zwei Varianten durchführbar ist:

1. Die feste Untersuchungsprobe wird in einem kleinen Becherglas mit etwas konzentrierter Salzsäure übergossen, 1 - 2 Stückchen analysenreines (zinnfreies!) Zink zugesetzt und über der Flamme erwärmt. Achtung: Unter dem Abzug oder bei guter Belüftung durchführen! Man füllt ein Reagenzglas zur Hälfte mit kaltem Wasser, taucht es mit dem Boden in die brodelnde Flüssigkeit und hält es dann mit dem anhaftenden Tropfen in die Mitte einer farblosen Bunsenbrennerflamme. War das Untersuchungsmaterial zinnhaltig, wird das Reagenzglas außen für kurze Zeit von einer hellblauen Fluoreszenz umgeben.
2. Die für den Nachweis erforderliche Reduktion des Zinns zu Zinnwasserstoff läßt sich auch ganz einfach bewerkstelligen, indem man einen Tropfen der salzsauren Untersuchungslösung auf ein Magnesiastäbchen bringt und dieses in den reduzierenden Teil (überschüssiger Wasserstoff!) der Bunsenflamme hält. Auch hier umspielt ein blauer Saum die befeuchtete Stelle des Stäbchens.

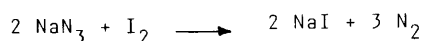
Bei Gegenständen aus reinem Zinn ist die Ausbildung eines weißen Fleckes auf dem Objekt nach Auftropfen von konzentrierter Salpetersäure besonders eindrucksvoll sichtbar. Eine Fehlinterpretation dieses einfachen Nachweises ist möglich, wenn man ihn mit einem Stück Antimonmetall durchführt. Ist das Vorliegen von Antimon nicht auszuschließen, führt man die Leuchtprobe zusätzlich durch.

10.12. Niello

Der charakteristische Bestandteil des Einlegematerials Niello, der sich für eine chemische Identifizierung eignet, ist das Sulfidanion S^{2-} .

Lösliche oder unlösliche Sulfide kann man durch die Iodazid-Reaktion nachweisen. Auf einer weißen Schale (Tüpfelplatte) vereinigt man einige Tropfen wäßriger Natriumazidlösung (ca. 1,3 g NaN_3 /100 ml Wasser) mit der gleichen Menge einer wäßrigen Lösung von wenig Iod in Kaliumiodidlösung. Die Farbe soll deutlich gelbbraun sein, aber noch durchsichtig. Bringt man einige Milligramm der festen Substanz in diese Lösung, bilden sich an ihnen Gasblasen, und die Lösung entfärbt sich allmählich.

Die Reaktion beruht darauf, daß die stabile Mischung aus Natriumazid und Iod in Gegenwart von Sulfiden unter Stickstoffentwicklung katalytisch zersetzt wird:



Durch die Umsetzung des braunen Iodes zum farblosen Iodid tritt Entfärbung ein, was unter dem Stereomikroskop sehr gut beobachtet werden kann.

11. ARBEITSVORSCHRIFTEN

11.1. Blei

11.1.1. Reinigung

Pb 1 Salzsäure/Ammoniumacetat /15/

Rezeptur: Lösung A: 5%ige Salzsäure

Lösung B: 10%ige Ammoniumacetatlösung mit Zusatz von 0,2 % Agar.

Anwendung: Mit verdünnter Salzsäure (Lösung A) können sämtliche Auflagerungen - außer den Bleioxiden - von Bleigegegenständen abgelöst werden. Das Säurebadvolumen soll ein Vielfaches (ca. 50fach) des Objektvolumens haben. Die Behandlung erfolgt so lange, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Nach der Salzsäurebehandlung folgt gründliches Waschen mit heißem destilliertem Wasser, das vor Gebrauch abgekocht wurde, um das darin enthaltene Kohlendioxid auszutreiben. Die Aggressivität des Waschwassers kann auch durch Zugabe von 1 % Tannin- oder Weidenextraktlösung gemildert werden /81/. Tanninzusatz färbt die Metalloberfläche graubraun, während Weidenextrakt eine gelbe Färbung hinterläßt.

Sollten sich nach der Salzsäurebehandlung noch Bleioxide auf dem Objekt befinden, können diese mit der agarhaltigen Ammoniumacetatlösung (Lösung B) /24/ entfernt werden. Abschließend wird wiederholt kalt gewaschen. Das Waschwasser wird wie oben beschrieben zubereitet.

Pb 2 Komplexon III /27/

Rezeptur: 40 g Dinatriumdihydrogenethylendiamintetraacetat-2-Wasser (Komplexon III, Chelaplex III)
1000 ml Wasser

Anwendung: Komplexon-III-Lösung ist ein recht wirkungsvolles Mittel, um die Korrosionsauflagerungen von Bleigegegenständen, besonders basisches Bleicarbonat, abzulösen. Die Lösung kommt bei pH 5 - 5,5 zur Anwendung. Während der Behandlung kann sich der pH-Wert verschieben; Korrekturen können dann durch Zusatz einer schwachen Säure bzw. Lauge erfolgen. Der Lösevorgang von Korrosionsprodukten läßt sich durch Temperaturerhöhung des Bades bis auf ca. 80 °C wesentlich beschleunigen. Für das abschließende Spülen sollte wie unter Pb 1 bereitetes Waschwasser verwendet werden.

Pb 3 Elektrolyse zum Entfernen sämtlicher Korrosionsprodukte /60/

Rezeptur: Natronlauge 5%ig oder
Natriumcarbonatlösung 5%ig oder
Schwefelsäure 10%ig
Netzmittel

Anwendung: Von Bleigegegenständen mit noch gut erhaltenem Metallkern können auf elektrolytischem Wege sämtliche Korrosionsprodukte radikal entfernt werden. Das Objekt wird dazu in einen Badbehälter gehängt, der wahlweise mit einem der oben angegebenen Elektrolyten gefüllt ist, und kathodisch geschaltet. Als Anode dient ein Eisen- oder Edelstahlblech, dessen Größe etwa der Oberflächengröße des Objektes entsprechen sollte. Durch den Netzmittelzusatz bildet sich auf der Badoberfläche eine Schaumdecke, die das lästige Versprühen des Elektrolyten verhindern soll. Die Reinigung erfolgt bei 2 - 5

A/dm² Gleichstrom und 10 - 12 V Spannung.

Dieses Verfahren braucht wenig überwacht zu werden. Lediglich der Stromfluß muß garantiert sein, da sich sonst das Objekt im Elektrolyten aufzulösen beginnt und Materialverlust eintritt.

Nach Beendigung der Reduktion kann die Fließrichtung des Stromes kurzzeitig umgekehrt werden. Dabei bildet sich auf der gereinigten Metalloberfläche eine schützende Schicht aus grauem Bleidioxid aus.

Pb 4 Elektrolyse ohne radikale Entfernung der Korrosionsprodukte /60/

Rezeptur: Natronlauge 5%ig oder
Schwefelsäure 10%ig

Anwendung: Objekte aus Blei, die bereits einer erheblichen Umsetzung zu basischem Bleicarbonat erlegen sind, aber dennoch einen intakten Metallkern aufweisen, können bei sehr geringer Stromdichte elektrolytisch reduziert werden. Da sich die Korrosionsprodukte ohne Veränderung der Oberfläche in eine kompakte Masse von Bleikörnern umwandeln, ist dieses Verfahren besonders für Objekte geeignet, deren Korrosionsschicht erhaltenswerte Details trägt.

Das Objekt wird im Elektrolysebad als Kathode geschaltet. Die Zuleitungen sollen aus Bleidraht bestehen, da andere Materialien zum Zerfall und Abscheidung auf dem Objekt neigen. Als Anodenmaterial eignet sich ein Eisen- oder besser Edelstahlblech. Im Gegensatz zu der unter Pb 3 beschriebenen Methode darf bei diesem Verfahren nur ein Strom von 50 - 100 mA/dm² fließen. Die Reduktion wird so lange durchgeführt, bis an der Objektoberfläche winzig kleine Wasserstoffbläschen entstehen. Kommt es nämlich zur Wasserstoffabscheidung direkt auf dem Metallkern, wird das originale Aussehen irreversibel zerstört. Als oberer Grenzwert für die Stromdichte können 250 mA/dm² angesehen werden.

Bei Verwendung von Natronlauge als Elektrolyt kann zur Ausbildung einer Bleidioxidschicht die Stromrichtung umgekehrt werden. Schwefelsäure als Elektrolyt würde bei dieser geringen Stromdichte das basische Bleicarbonat in unlösliches Bleisulfat umwandeln. Die Umkehr der Stromrichtung unterbleibt deshalb.

11.1.2. Erhaltung

Pb 5 Wachstränkungen, Wachsüberzüge

Rezeptur: AERÓ 46 und Wachsfluid "S" (handelsübliche Wachsmischungen, in Testbezin gelöst)

Paraffinwaxse, mikrokristalline Waxse und selbstbereitete Wachsmischungen (vgl. Cu 17, Cu 18, Fe 11)

Anwendung: Für Objekte aus Blei haben sich Schutzüberzüge auf Wachs-basis als gut geeignet erwiesen.

Ob Waxse oder Wachsmischungen in gelöster Form oder im geschmolzenen Zustand angewandt werden, hängt von der Beschaffenheit des Gegenstandes ab. In der Regel genügt es, auf metallisch saubere, dichte Oberflächen eine Wachsmischung in gelöster Form aufzutragen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit einer weichen Bürste zu polieren. Vor dem Auftragen der Wachslösung sollte der Gegenstand auf eine Temperatur um 50 °C erwärmt werden; dadurch kann das Wax besser in die Poren eindringen. Für stark korrodierte, sehr poröse Oberflächen ist eine Tränkung im schmelzflüssigen Wax besser geeignet (vgl. Fe 11). Die Tränkung in 110 - 120 °C heißem Wax erfolgt so lange, bis sämtliche Luft aus der Korrosionsschicht ausgetrieben ist. Dann wird die Temperatur auf 65 - 70 °C gesenkt und der Gegenstand aus dem Waxbad herausgenommen. Überschüssiges Wax kann jetzt mit

saugfähigem Material abgetupft werden.

Pb 6 Glycerol

Rezeptur: Glycerol

Anwendung: Das gereinigte und getrocknete Bleiobjekt wird mit Glycerol bestrichen. Nach einem Tag hat sich ein Schutzfilm aus sogenanntem Bleiglättezement gebildet.

Die Reaktion zwischen Blei(II)-oxid und Glycerol kann auch zur Stabilisierung schwer korrodierter Bleigegegenstände verwendet werden.

Pb 7 Siliconester

Rezeptur: Siliconester (oligomeres Alkylalkoxysiloxan), im Handel als siliciumorganisches Mauerwerkhydrophobierungsmittel.

Empfohlene Verarbeitungskonzentration von 80 % mit Verdünnungsmittel nach Angaben des Herstellers einstellen.

Anwendung: Korrosionskrusten, die erhalten bleiben sollen, lassen sich durch Siliconestertränkung gut festigen (vgl. Cu 14). Vor der Behandlung werden anhaftender Schmutz und unerwünschte Korrosionsprodukte entfernt. Die Behandlung mit Siliconester sollte mindestens zweimal erfolgen.

Pb 8 Anodische Passivierung /117/

Rezeptur: Mögliche Elektrolytlösungen:

Natriumoleat	-	30,4 g/l	oder
Schwefelsäure	-	9,8 g/l	oder
Natriumsulfat	-	14,2 g/l	oder
Kaliumiodid	-	16,8 g/l	

Kathodenmaterial: Edelstahl

Anwendung: Metallisch blanke Bleioberflächen können elektrolytisch mit einer dünnen Schutzschicht versehen werden. Dazu wird der Gegenstand, als Anode geschaltet, bei 1 V Spannung 1 Stunde lang elektrolysiert. Je nach verwendeter Elektrolytlösung wird die Objektoberfläche mit einer weißen Schicht aus Bleioleat, PbO/Bleisulfat oder grauem PbO/Bleiodid überzogen.

11.2. Gold

11.2.1. Reinigung

Au 1 Wasser (alkalisch) /92/

Rezeptur: Heißes Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Ammoniak oder Seife

Anwendung: Verschmutzungen auf ausgegrabenen Goldgegenständen lassen sich oft schon unter Verwendung von schwach alkalischem, heißem Wasser mit einer weichen Bürste entfernen.

Au 2 Saures Reinigungsbad /94/

Rezeptur: 1 - 25 Teile Schwefelsäure
1 - 10 Teile Salzsäure
1 - 15 Teile Natriumhypochlorit NaOCl
1000 ml Wasser

Anwendung: In diesem Reinigungsbad können von massiven, nicht porösen Gegenständen aus Gold festsitzende Korrosionsprodukte oder Legierungsbestandteile abgelöst werden.

11.2.2. Festigung und Erhaltung

Ag 3 Polymethacrylsäureester /100/

Rezeptur: "Piaflex" - Handelsbezeichnung für farblose bis schwach gelbliche vollsynthetische, nicht gilbende Lackharze aus Polymerisaten von Methacrylsäureestern, s. Ag 9.

Anwendung: Goldgegenstände, die durch tiefe Korrosion der Legierungsbestandteile porös und brüchig geworden sind, können nach vorsichtiger Reinigung und Trocknung zur Festigung mit Polymethacrylsäureesterlösungen getränkt werden. Die Tränkung sollte bevorzugt im Vakuum geschehen.

11.3. Silber

11.3.1. Reinigung

Ag 1 Komplexon III /27, 29/

Rezeptur: 40 g Dinatriumdihydrogenethylendiamintetraacetat-2-Wasser (Komplexon III)
1000 ml Wasser

Pufferlösung:

77 g Ammoniumacetat in 200 ml Wasser lösen,

350 ml Ammoniaklösung 25%ig zusetzen und mit Wasser auf 1000 ml auffüllen.

Der angesetzten Komplexonlösung so viel Pufferlösung zugeben, bis sich der pH-Wert 10 einstellt.

Anwendung: Stark korrodierte Silbergegenstände mit noch gut erhaltenem Metallkern können durch Einlegen in eine alkalische Komplexon-III-Lösung bis zum metallisch sauberen Zustand gereinigt werden. Die Arbeitsgeschwindigkeit des Bades kann durch Temperaturerhöhung der Lösung bis zu 80 °C erheblich gesteigert werden. Auch zwischenzeitliches Bürsten an einer rotierenden Bürste unter fließendem Wasser beschleunigt den Reinigungsvorgang.

Ag 2 Ammoniumthiosulfat /89/

Rezeptur: 150 g Ammoniumthiosulfat
10 g nichtionisches Detergenz
1000 ml Wasser

Anwendung: Durch Einlegen in diese Lösung lassen sich dicke Silberchloridschichten entfernen.

Zur lokalen Reinigung oder bei Gegenständen, die für eine Badbehandlung ungeeignet sind, wird die korrodierte Oberfläche unter Verwendung der Ammoniumthiosulfatlösung und einer Glasbürste gereinigt.

Ag 3 Thioharnstoff /10/

Rezeptur: 80 g Thioharnstoff
830 ml Wasser
Netzmittel

Konz. Salzsäure (oder Phosphor- oder Ameisensäure) zugeben, bis pH 1 erreicht ist.

Anwendung: Die angegebene Lösung ist ein wirksames Mittel zum Ablösen von Silbersulfid auf Silbergegenständen. Der Gegenstand wird bis zur völligen Entfernung der Anlaufschicht in der Badlösung belassen. Anschließendes Bürsten unter fließendem Wasser an einer rotierenden Bürste verleiht der Oberfläche metallischen Glanz.

Ag 4 Elektrochemische Reduktion /92/

Rezeptur: 5 - 25%ige Lösung von Ameisen-, Essig-, Citronen- oder Weinsäure oder gleichkonzentrierte Lösungen von Ammoniumformiat/Ammoniak (1 : 1)
Aluminiumspäne oder Zinkspäne oder kleine Eisennägel

Anwendung: Der korrodierte Silbergegenstand wird in einem Gefäß in die Metallspäne oder Nägel eingebettet und mit einem der genannten Elektrolyten übergossen. Die Reduktion kann durch Temperaturerhöhung auf 90 °C wesentlich beschleunigt werden. Diese Art der elektrochemischen Reduktion eignet sich zum Entfernen dicker Korrosionsschichten, insbesondere zur lokalen Reinigung. Zu diesem Zweck wird ein mit Elektrolyt/Metallpulver-Gemisch getränkter Baumwollbausch auf die zu reinigende Fläche gebracht.

Ag 5 Elektrochemische Reduktion /23/

Rezeptur: 9 g Natriumchlorid
9 g Natriumhydrogencarbonat
1000 ml Wasser

Anwendung: Das Verfahren eignet sich zum Reduzieren dünner Korrosionsschichten. Die Lösung wird in einen Aluminium- oder Zinkbehälter gegeben, der korrodierte Silbergegenstand eingehängt und bis zur vollständigen Reduktion der Korrosionsprodukte darin belassen.

Ag 6 Natriumdithionit /65/

Rezeptur: 40 g Natriumhydroxid
1000 ml Wasser

Nach völliger Auflösung

50 g Natriumdithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugeben und Behälter sofort dicht verschließen. Ansatz so bemessen, daß der Behälter bis zum Rand gefüllt ist.

Anwendung: Dick korrodierte Silbergegenstände werden in den mit der Lösung gefüllten Behälter gelegt, der sofort wieder luftdicht zu verschließen ist. Luftzutritt bewirkt Oxydation des Dithionits zu Sulfat! Der Behälter sollte täglich bewegt werden. Nach einer Woche wird er geöffnet, die Gegenstände entnommen und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gespült. Die graupulvrige Silberabscheidung auf der Oberfläche der Objekte kann mit einem Borstenpinsel entfernt werden.

Ag 7 Radikale elektrolytische Reduktion /89, 105/

Rezeptur: Ameisensäure 5 - 15%ig
Anodenmaterial: Edelstahl

Anwendung: Silbergegenstände, die mit einer dicken Korrosionsschicht überzogen sind und einen gut erhaltenen Metallkern haben, können nach dieser Methode gereinigt werden.

Der Gegenstand wird als Kathode geschaltet und eine Gleichspannung von ca. 10 V angelegt; Stromdichte 0,5 - 1 A/dm².

Der sich während der Elektrolyse auf dem Gegenstand bildende Metallschlamm läßt sich leicht mit einer rotierenden Bürste unter fließendem Wasser abspülen.

Ag 8 "Festigende" elektrolytische Reduktion /16, 84, 115/

Rezeptur: Natronlauge 3 - 5%ig
Anodenmaterial: Kohlestäbe

Anwendung: Die Korrosionsprodukte völlig mineralisierter und stark korrodierter Silbergegenstände sollen durch die "festigende" Reduktion in metallisches Silber umgewandelt werden. Dazu wird ein dünner (ca. 0,5 mm) Silberdraht an dem Gegenstand befestigt (z. B. mittels einer dünnen Schicht Polymethyl-

methacrylatlack).

Das Objekt wird dann - als Kathode geschaltet - in die Natronlauge gehängt. Die Reduktion wird mit voll gleichgerichtetem Strom durchgeführt. Bei völlig mineralisiertem Silber beträgt die Arbeitsstromdichte 10 - 15 mA/dm², und bei noch vorhandenem Metallkern 30 - 50 mA/dm². Der Prozeß benötigt etwa 3 Wochen. Ist dem Silber Kupfer zulegiert, muß partiell-gleichgerichteter Strom (alternierender Strom) mit einem Gleichstrom/Wechselstrom-Verhältnis von 3 : 2 bis 5 : 1 angewendet werden.

Das nach diesem Verfahren reduzierte Silber ist porös. Die Dimension des korrodierten Gegenstandes bleibt erhalten. Soll der Gegenstand der Dimension des Originalzustandes nahekommen, kann er 24 Stunden bei 500 °C unter Holzkohle gesintert werden. Seine Größe kann so um etwa 4,5 % reduziert werden.

Während des Sinterungsvorganges kann es zum Reißen des reduzierten Silbers kommen. Ist noch ein Metallkern im Gegenstand vorhanden, wird sich sein Gefüge durch die hohe Sintertemperatur völlig verändern und somit für eine Untersuchung unbrauchbar gemacht.

11.3.2. Festigung und Erhaltung

Ag 9 Polymethacrylsäureester /64, 89/

Rezeptur: Piaflex - Handelsbezeichnung für farblose bis schwach gelbliche vollsynthetische Lackharze aus Polymerisaten von Methacrylsäureestern.

Die Typen LI 30, LI 40, LI 41 (gelöst in Toluol) bzw. F 30, F 40, F 41 (in fester Form als Perlpolymerisat) sind für die Konservierung am geeignetsten. Die Beschaffenheit der Lackfilme ist bei den Typen LI 30 und F 30 "hart", bei den Typen LI 40, LI 41, F 40 und F 41 "elastisch, hart".

Die F-Typen können auch in anderen Lösungsmitteln als Toluol gelöst werden (z. B. Estern, Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen). Empfohlen wird eine Anwendungskonzentration von 10 % Feststoffgehalt.

Anwendung: Piaflex-Lackfilme sind lichtecht und widerstehen gut chemischen Einflüssen. Witterungs- und Alterungsbeständigkeit sind gut. Diese Harzlösungen sollten nur auf metallisch reine Silberoberflächen aufgetragen werden, die trocken und fettfrei sein müssen.

Von den möglichen Auftragsverfahren für Lackharze - Tauchen, Spritzen, Streichen - ist das Tauchen den anderen Verfahren vorzuziehen. Bei Anwendung des Streichverfahrens ist ein zweifacher Auftrag, besonders bei stark profilierter Oberfläche, notwendig.

Ein Zusatz von 0,05 bis 10 % Benzotriazol verbessert die Schutzeigenschaft des Lackfilmes für Silber.

Ag 10 Anorganische Überzüge

Rezeptur: Bildung von BeO /97/

2,4 g Berylliumsulfat BeSO₄·4H₂O

1000 ml Wasser

pH-Wert auf 5,4 einstellen

Anode: Rostfreier Stahl

Durchführung: 15 Minuten bei 0,005 A/dm² Gleichstrom;
Elektrolyttemperatur 20 °C.

Rezeptur: Bildung von Al₂O₃ /97/

10 g Aluminiumsulfat

1000 ml Wasser

pH-Wert auf 3,34 einstellen

Anode: Rostfreier Stahl
Durchführung: 5 Minuten bei 0,05 A/dm² Gleichstrom;
Elektrolyttemperatur 20 °C.

Rezeptur: Bildung von MgO /97/

10 g Magnesiumsulfat

1000 ml Wasser

pH-Wert auf 9,5 einstellen

Anode: Rostfreier Stahl

Durchführung: 15 Sekunden bei 0,001 A/dm² Gleichstrom; Elektrolyttemperatur 20 °C.

Rezeptur: Bildung von TiO₂ /8/

8 g Titaniumoxosulfat TiOSO₄

1000 ml Wasser

pH-Wert auf 0,8 einstellen

Anode: Rostfreier Stahl

Durchführung: 10 Minuten bei 0,05 A/dm² Gleichstrom;
Elektrolyttemperatur 20 °C.

Anwendung: Auf metallisch reinen Silberoberflächen können durch Elektrophorese dünne, dichte und transparente anorganische Schutzschichten aus einer Mischung des dem Elektrolyten entsprechenden Oxids und Silberoxid gebildet werden. Die Erzeugung einer wirklich schützenden Schicht erfordert eine gründliche Reinigung der Silberoberfläche und genaue Einhaltung des pH-Wertes des Elektrolyten. Eine gut ausgebildete anorganische Schicht schützt Silber für längere Zeit vor dem Anlaufen.

Ag 11 Morpholin /73/

Rezeptur: 1%ige wäßrige Morpholinlösung

Anwendung: Morpholin hat auf Silber inhibierende Wirkung. In Vitrinen aufbewahrtes Silber kann vor dem Anlaufen geschützt werden, wenn eine 1%ige Morpholinlösung in einer offenen Schale zu der Silberware gestellt wird.

Da sich die prozentuale Zusammensetzung der Lösung beim Verdunsten nicht ändert, bleibt das Schutzvermögen bis zum völligen Verbrauch erhalten.

Ag 12 Benztriazol /101/

Rezeptur: 30 g Benztriazol

1000 ml Ethanol

Anwendung: Benztriazol schützt Silber ebenso gut wie Kupfer (vgl. Cu 15) vor dem Anlaufen.

Metallisch saubere Silberoberflächen können durch Aufbringen (Tauchen oder Streichen) der alkoholischen BTA-Lösung gegen den Angriff durch die Umgebungsluft geschützt werden. Um eine optimale Umsetzung zu den schützenden BTA-Silberkomplexen zu erreichen, sollte das Trocknen des behandelten Silbers bei 60 °C erfolgen. Überschüssiges, chemisch nicht gebundenes BTA kann nach dem Trocknen mit einem schwach in Aceton getränkten Wattebausch entfernt werden.

Um einen dauerhaften Schutz des Silbers zu erreichen, ist ein nachfolgender Lack- bzw. Wachsauftrag erforderlich, da die BTA-Komplexe gegenüber Säuren nicht beständig sind.

BTA ist auch ein sehr guter Dampfphaseninhibitor. Mit BTA getränkte Trägermaterialien (Kunststoffschäume, Papiere, Gewebe) schützen in dichtschließenden Vitrinen, bei der Lagerung in Magazinen oder während des Transportes Silbergegenstände vor dem Anlaufen, wenn sie als Unterlage oder Beigabe zu den Verpackungen verwendet werden.

Ag 13 Chlorophyll /17/

Rezeptur: Saugfähiges Trägermaterial (Papier, Textil usw.) mit öl- oder wasserlöslicher Chlorophyll-Lösung tränken, bis ca. 5 Gewichtsprozent Chlorophyll aufgenommen sind.

Anwendung: Da Chlorophyll selbst sehr geringe Mengen Schwefelwasserstoff aus der Umgebungsluft absorbiert, wird es als Anlaufschutz für Silberwaren verwendet.

Mit Chlorophyll versetztes Trägermaterial kann zur Auskleidung von Ausstellungsvitrinen, als Verpackungsmaterial oder Beigabe zur Verpackung beim Transport oder Lagerung von Silbergegenständen als Anlaufschutz angewandt werden.

11.4. Zinn

11.4.1. Reinigung

Sn 1 Elektrolyse

Rezeptur: Natronlauge 2 - 5%ig
Netzmittel

Anodenmaterial: Edelstahlblech

Anwendung: Korrodiertes Zinn kann sicher durch elektrolytische Reduktion gereinigt werden. Dazu wird der Gegenstand als Kathode geschaltet und im Natronlaugebad mit ca. 1 A/dm² elektrolysiert. Es ist darauf zu achten, daß er nicht stromlos im Bad bleibt.

11.4.2. Erhaltung

Sn 2 Wachse

Rezeptur: AERO 46 und Wachsfluid "S" (handelsübliche Wachsmischungen, in Testbenzin gelöst)

Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse, Bienenwachs und selbstbereitete Wachsmischungen (vgl. Cu 17, Cu 18, Fe 11, Pb 5)

Anwendung: Wie Pb 5.

Auch für Objekte aus Zinn ist es vorteilhaft, wenn das ausgewählte Wachs auf die heiße Metalloberfläche aufgetragen wird. Das dabei in Schmelzfluß übergehende Wachs kann gut in die Poren eindringen.

Abschließend wird mit einer weichen Bürste einmassiert.

Sn 3 Anodische Passivierung

Rezeptur: Natronlauge 0,5%ig

Kathodenmaterial: rostfreier Stahl

Anwendung: Metallisch reine Zinnoberflächen können durch anodische Passivierung mit einer schützenden Zinndioxidschicht versehen werden. Der Gegenstand wird dazu im Natriumhydroxidelektrolyten als Anode geschaltet. Bei Raumtemperatur und einer Stromdichte von 1 - 2 A/dm² wächst die graue Zinndioxidschicht in 2 - 3 Sekunden zu ausreichender Stärke an.

Sn 4 Chromatieren /53, 91, 107/

Rezeptur: 3 g Natriumchromat Na₂CrO₄·2H₂O
10 g Natriumhydroxid
2 g nichtionisches Detergenz
1000 ml Wasser
pH auf 11 - 12 einstellen.

Anwendung: Um eine gleichmäßige Chromatschicht zu erzeugen, muß die Metalloberfläche des Gegenstandes frei von Oxiden und anderen Korrosionsprodukten sein. Der entsprechend vorbehandelte Gegenstand wird für 3 - 5 Sekunden in die auf 90 - 95 °C erhitzte Chromatierlösung getaucht (oder 10 - 15 Sekunden bei 85 - 90 °C). Anschließend ist wiederholt in kaltem und heißem (95 °C) Wasser zu spülen. Erst nach dem Trocknen (maximal 60 °C) ist die schützende Chromatschicht genügend abriebfest (vgl. Cu 16).

12. LITERATUR

1. Allpress, J. G.; Sanders, J. V.: *Phil. Mag.* 107 (1964) 10, S. 827-836. London.
2. Anon.: *Antiquitäten-Zeitung* 11 (1974), S. 10.
3. Archer, W. L.; Stevens, V. L.: Reactivity of aluminium with solvents and additives in coatings. - *J. Coatings Technol.* 54 (1982) 691, S. 47-53. Philadelphia.
4. Bauer, W. P.: Außergewöhnliche Korrosionen an Gold-Kupfer-Silber-Legierungen. - *Österr. Kunst Denkmalpflege* 21 (1967) 2, S. 115-123. Wien.
5. Bertram, F.: *Die Weltkunst* 26 (1956) 24, S. 13. München.
6. Biek, L. I.: Protective coatings for silver. - *Mus. J.* 52 (1952) 2, S. 60-61. London.
7. Bleck, R.-D.: Korrosionsinhibitoren in der Konservierungspraxis. I. Benzotriazol. - *Neue Museumskunde* 18 (1975) 2, S. 137-140. Berlin.
8. Booth, G. H.: *J. Appl. Bact.* 27 (1964) 1, S. 174-181. Reading.
9. Bradley, S. M.: Examination of Tarnprufe impregnated cloth for protection of silver from tarnishing. - *Conservation News* 22 (1983), S. 11. London.
10. Brenner, H.: *Electroplating and Metal Finishing* 6 (1953), S. 371-373. Teddington.
11. Britton, S. C.: The corrosion resistance of tin and tin alloys. - *Tin Research Institute*, Greenford, 1952.
12. Britton, S. C.: *Metaux* 30 (1955), S. 134-138. Saint Germain en Laye.
13. Burbank, J.: *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 5, S. 369-376. New York.
14. Burns, R. M.; Bradley, W. W.: *Protective Coatings for Metals*. - New York, 1962.
15. Caley, E. A.: Coatings and incrustations on lead objects from the Agora and the method used for their removal. - *Studies in Conservation* 2 (1955) 2, S. 49-54. London.
16. Charalambous, D.; Oddy, W. A.: The "consolidative" reduction of silver. - *Conservation Archaeol. Applied Arts, Preprints* (1975 Stockholm Congress). - London, 1975. S. 219-227.
17. Chlorophyll: *Export Review British Drug & Chemical Industries* 16 (1955) 3, S. 59.
18. Chvatal, T.: *Chemische Steinreinigung*. - *Steinmetz + Bildhauer* 1976 (8), S. 502-510. München.
19. Ciriack, G.: *Metalloberfläche* 19 (1965) 11, S. 344-346. München.
20. Cohen, E.: *De Ingenieur* 23 (1908) 30, S. 529-539. Utrecht.
21. Cohen, E.: *Natuur en Techniek* 1931, S. 206-208.
22. Crone, E.: *Bulletin Rijksmuseum* 14 (1966) 2, S. 71-85. Amsterdam.
23. Danemark, E. D. J.: *Franz. Patent* 1,177,193 vom 21. 4. 1959.
24. Desai, M. N.; Rana, S. S.: *Werkstoffe u. Korrosion* 17 (1966) 10, S. 870-875. Weinheim.
25. Dettner, H. W.: *Plating* 48 (1961), S. 285-287. Jenkintown, Pa.
26. Doussy, M.: *The art of restoring antiques*. - London, 1973.
27. Emmerling, J.: Komplexon III - seine Verwendungsmöglichkeiten in der Präparationswerkstatt. - *Neue Museumskunde* 8 (1965) 1, S. 52-60. Berlin.
28. Emmerling, J.: Wie schützt man Edelsteine und Schmucksteine bei Konservierungsarbeiten an Metallgegenständen? - *Neue Museumskunde* 8 (1965), S. 243-250. Berlin.
29. Emmerling, J.: Chlorfreie Pufferlösung für Arbeiten mit Komplexon III. - *Neue Museumskunde* 10 (1967) 1, S. 88. Berlin.
30. Emmerling, J.: Technologische Untersuchungen an eisernen Bodenfinden. - *Alt-Thüringen* 12 (1972), S. 267-320. Weimar.
31. Ersfeld, J.: Das Folieneinschweißen - Objektschutz und Magazinierungshilfe. - *Neue Museumskunde* 17 (1974) 3, S. 184-192. Berlin.
32. Forbes, R. J.: *Studies in Ancient Technology IX*. - Leiden, 1964.
33. France-Lanord, A.: *La Conservation des Antiquités Métalliques*. Musée Lorrain. - Nancy, 1962.
34. Friedemann-Kluge, S.: Skulpturen aus Eisenwerkstoffen und Aluminium im Freien. *Pflege - Korrosion - Herstellung*. - *Berliner Beitr. Archäometrie* 2 (1977), S. 111-128. Berlin-W.
35. Galimberti, C. E.: *Corrosion* 20 (1964) 5, S. 150t-157t. Houston.

36. Gerischer, H.: Korrosion 16 (1964), S. 21-27.
37. Gettens, R. J.: The corrosion products of metal antiquities. - Smithsonian Report 1963 (1964), S. 547-568. Washington.
38. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Syst.-Nr. 18. Antimon. - Weinheim, 1950. - 8. Aufl.
39. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Syst.-Nr. 32. Zink. - Leipzig, Berlin, 1924. - 8. Aufl.
40. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Syst.-Nr. 46. Zinn, Teil A. - Weinheim, Bergstraße, 1971. - 8. Aufl.
41. Goldie, W.: Electroplating and Metal Finishing 11 (1963), S. 336-342. Teddington.
42. Hedvall, J. A.: Zerfall und Restaurierung von Kulturdenkmälern. - Naturwissenschaften 53 (1966) 9, S. 213-218. Berlin, Göttingen, Heidelberg.
43. Heinze, K.: Zinnrestaurierung. - Neue Museumskunde (Beilage) 10 (1967) 3, S. 20-21. Berlin.
44. Hess, W.; Dubuis, R.: Techn. Mitt. P.T.T. 4 (1956), S. 172-179.
45. Hett, D.: Die Restaurierung des klassizistischen Bleischmuckes der Bischöflichen Residenz in Passau. - Arbeitsblätter Restauratoren 11 (1978) 2, Gr. 2, S. 103-108. Mainz.
46. Hoar, T. P.: Trans. Faraday Soc. 33 (1937), S. 1152-1167. Aberdeen.
47. Hodges, H.: Artifacts. - London, 1964.
48. Hofmann, F.: Metall 19 (1965) 10, S. 1065-1068. Berlin-W.
49. Hofmann, W.: Blei und Bleilegierungen. - Berlin, 1970.
50. Hücke, J.; Bleck, R.-D.: Chemikalien und Rezepte. - Weimar, 1985. - (Restaurierung u. Museumstechnik; 3). - 3. Aufl.
51. Institut für Museumswesen der DDR: Beleuchtung und Klima in Museen. - Schriftenreihe 14 (1979). Berlin.
52. Jebesen-Marwedel, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. - Berlin-W., 1959.
53. Kalauch, C.: Inf. Klimaschutz 4 (1956) 3, S. 91-96.
54. Kamlet, J. U.S. Patent 2,475,186 (5.7.1949).
55. Kamphof, J. A.: Verslagen en Meded. Overijssels Recht en Geschiedenis 68 (1955), S. 99-108.
56. Kessler, M.: Die Behandlung und Restaurierung der von der Zinnpest befallenen Gegenstände. - Neue Museumskunde 3 (1960), S. 60-63. Berlin.
57. Kramer, W.: Reinigung mittels Ultraschall. - Berliner Jahrbuch f. Vor- u. Frühgesch., Erg.-Bd. 1, S. 41-45. Berlin-W.
58. Krause, E.: Die Konservierung der vorgeschichtlichen Metall-Alterthümer nach den im Kgl. Museum für Völkerkunde üblichen Verfahren. - Z. Ethnol., Verh. 34 (1902), S. 427 bis 444. Berlin.
59. Kurzmann, W.: Die Verhütung der Zinnpest. - Neue Museumskunde 3 (1960), S. 56-60. Berlin.
60. Lane, H.: The reduction of lead. - IIC 1975 Stockholm Congress, Preprints S. 215-217. London.
61. Lewin, A.; Prostakow, M.: Konservnaya Ovoshnosushitelnaya Promishlennost 14 (1959) 11, S. 18-22.
62. Lihl, F.: The cause of tin decay in the sarcophagi of the "Kapzinergruft". - Studies in Conservation 7 (1962) 3, S. 88 bis 106. London.
63. Lilienfield, S.; White, C. E.: J. Amer. chem. Soc. 52 (1930), S. 885-892. Washington.
64. Lowe, J. W.; Teague, G. S.: Paint and Varnish Production 55 (1965) 8, S. 37-48. New York.
65. MacLeod, I. D.; North, N. A.: Conservation of corroded silver. - Studies in Conservation 24 (1979) 4, S. 165-170. London.
66. MacLeod, I. D.: Stabilization of corroded aluminium. - Studies in Conservation 28 (1983) 1, S. 1-7. London.
67. Margival, F.: Les patines des bronzes. - Revue Chimie Industrielle 22 (1912), S. 304-310. Paris.

58. Marković, T. et al.: Werkstoffe u. Korrosion 10 (1959) 9, S. 547-555; 11 (1960) 1, S. 22-28; 11 (1960) 2, S. 87-94; 11 (1960) 5, S. 269-271. Weinheim.
69. Maryon, H.: Metalwork and Enamelling. - London, 1959.
70. Mattias, P.; Maura, G.; Rinaldi, G.: The degradation of lead antiquities from Italy. - Studies in Conservation 29 (1984) 1, S. 87-92. London.
71. Mazanetz, G.: Erhaltung und Wiederherstellung von Bodenfunden. - Wien, 1960.
72. Mazanetz, G.: Die Konservierung von Bodenfunden aus Blei. - Mitt.bl. Mus. Österreichs 9 (1960), S. 163-166. Wien.
73. McClure, H. B.: Chemical and Engineering News 22 (1944), S. 416-421. Washington.
74. Melse, J. L.; Baeyens, P.: 46th Ann. Techn. Proc. Golden Jubilee Convention Amer. Electroplaters' Soc. 1959, S. 293-297.
75. Mksic, B. A.; Miller, R. H.: Fundamental principles of conservation protection with vapor phase inhibitors. - Proc. 5th Europ. Symp. Corrosion Inhibitors 1980, S. 217-236. Ferrara.
76. Miles, G.: J. Soc. chem. Ind. 67 (1948) 1, S. 10-13. London.
77. Moncrieff, A.: Industrial Water and Wastes 1961, S. 195-199.
78. Moncrieff, A.: Protecting silver from tarnishing. - IIC-News 4 (1966) 2, S. 6-7. London.
79. Mühlethaler, B.: Kleines Handbuch der Konservierungstechnik. - Bern, 1967.
80. Mühlethaler, B.: Konservierungsprobleme bei korrodierten Alttertümern aus Metall. Blei und Zinn. - Naturwissenschaften 60 (1973), S. 382-386. Berlin, Göttingen, Heidelberg.
81. Myagkova, A. R.; Putilowa, I. N.: J. Appl. Chem. (russ.) 1964, S. 2601-2604. Moskau.
82. Oddy, W. A.; Bimson, M.; Laniece, S.: The composition of niello decoration on gold, silver and bronze in the antique and mediaeval periods. - Studies in Conservation 28 (1983) 1, S. 29-35. London
83. Organ, R. M.: Ion-exchange resin in the treatment of ancient lead objects. - Mus. J. 53 (1953), S. 49-52. London.
84. Organ, R. M.: The reclamation of the wholly mineralized silver in the Ur Lyre. - Application Science Examination Works Art 1965 (1967), S. 126-144. London.
85. Organ, R. M.: The current status of the treatment of corroded metal artifacts. - NBS Special Publ. 479 (1979), S. 107-142.
86. Parès, Y.; Romain Prévot, A.: C. R. Acad. Sci. 260 (1965) 8, S. 2351-2352. Paris.
87. Paul, W.: Werkstoffe u. Korrosion 7 (1956) 4, S. 189-198. Weinheim.
88. Pelikán, J. B.: Die Konservierung völlig durchkorrodierter Eisenfunde. - Museumskunde 32 (1963), S. 137-158. Berlin-W.
89. Plenderleith, H. J.: The Conservation of Antiquities and Works of Art. - London, 1956.
90. Price, L. E.; Thomas, G. L.: J. Inst. Metals 63 (1938), S. 29 bis 57. London.
91. Prostavkov, M. E.: Byull. Nauch.-Tekh. Inform. Ural. Naučh-Issledovatel. Inst. Chernich Metallov 7 (1959), S. 76-82.
92. Rathgen, F.: Die Konservierung von Alttertumsfunden. - Berlin, 1926.
93. Remy, H.: Treatise on Inorganic Chemistry. - Amsterdam, 1956.
94. Ritornello, V.: Ital. Pat. 648,768 (12.11.1962).
95. Rosenberg, G. A.: Antiquités en fer et en bronze, leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation. - Copenhagen, 1917.
96. Salin, E.: La Civilisation Mérovingienne. - Paris, 1957.
97. Sayfullin, S.; Zaytseva, L. V.; Andreyev, I. N.: Zashchita Metallov 2 (1966) 5, S. 571-575.
98. Schikorr, G.; Jeserich, W. D.: Korrosion 16 (1964), S. 79-83.
99. Schikorr, W.: Behavior of zinc in the atmosphere. - Berlin-W., 1965.
100. Scott, D. A.: The deterioration of gold alloys and some aspects of their conservation. - Studies in Conservation 28 (1983) 4, S. 194-203. London.
101. Sease, C.: Benzotriazole. A review for conservators. - Studies in Conservation 23 (1978) 2, S. 76-85. London.

102. Selimkhanov, I. R.: Sur l'étude du fragment de vase de Tello appartenant au musée du Louvre et le problème de l'utilisation de l'antimoine dans l'antiquité. - Laboratoire Recherche Musées France - Annales 1975, S. 45-52.
103. Sjoukes, F.: Corrosion of zinc. - Electroplating 28 (1975) 9, S. 23-25. Teddington.
104. Smithells, C.: Metal Reference Book. - London, 1962.
105. Šrámek, J.; Jakobsen, T. B.; Pelikán, J. B.: Corrosion and conservation of a silver visceral vessel from the beginning of the 17th century. - Studies in Conservation 23 (1978) 3, S. 114-117. London.
106. Stather, F.; Lauffmann, R.: Metallschädigungen durch freie Fettsäuren und Lederschädigungen durch fettsaure Metallverbindungen. - Collegium 787 (1935), S. 541-545.
107. Strauch, A.: Galvanotechnisches Fachwissen. - Leipzig, 1983.
108. Thomas-Goorieckx, D.: Bull. Inst. Roy. Patrimoine Artistique 6 (1963), S. 69-78. Brüssel.
109. Thomson, G.: Annual exposure to light within museums. - Studies in Conservation 12 (1967) 1, S. 26-36. London.
110. Tödt, F.: Korrosion und Korrosionsschutz. - 2. Aufl. - Berlin, 1961.
111. Tylecote, R. E.: Metallurgy and Archaeology. - London, 1962.
112. Varady, E.: Atmospheric corrosion resistance of zinc and uses of zinc. - Metallurgia Italiana 60 (1968) 6, S. 557-560. Milano.
113. Wagner, C.: Trans. Faraday Soc. 34 (1938), S. 851-859. Aberdeen.
114. Weitzel, F. L. J.: Chemische Grabfunde wecken Zweifel: Wie alt ist Aluminium wirklich? - Aluminium 62 (1986) 12, S. 888-892. Düsseldorf.
115. Werner, A. E.: Einige Probleme bei der Konservierung antiken Silbers. - Arbeitsblätter f. Restauratoren 2 (1969) 1, Gr. 3, S. 4-10. Mainz.
116. Wiederholt, W.: Taschenbuch des Metallschutzes. - Stuttgart, 1960.
117. Wolf, E.; Bonilla, C.: Trans. Electrochem. Soc. 79 (1949), S. 307-329. New York.
118. Zimmer, W.: Korrosion der Metalle. Ursachen und Verhütung. - 2. Aufl. - Leipzig, 1970.
119. Aitchison, L.: A History of Metals I/II. - London, 1960.
120. Baxter, W. T.: Jewelry, gem cutting and metalcraft. - New York, 1950.

