

RESTAURIERUNG UND MUSEUMSTECHNIK

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

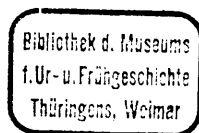
4

Rolf-Dieter Bleck – Marianne Böhmel

CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSENMETHODEN

Joachim Ersfeld – Rolf-Dieter Bleck

ZUM PROBLEM DER ENTSALZUNG METALLENER FUNDOBJEKTE



Druckgenehmigungs-Nr.: A 3210/81

Druck: Druckerei Volkswacht Gera, Zweigbetrieb Greiz

© 1981 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
Rolf-Dieter Bleck - Marianne Böhmel	
Chromatographische Analysemethoden	5
1. Papierchromatographie	6
2. Dünnschichtchromatographie	7
3. Anwendung auf archäologische Objekte	7
Metalle, Korrosionsprodukte - Naturharze, Pech, Teer - Eiweiß, Knochen, Wandmalereien - Fette, Öle, Fettsäuren - Zucker, Honig - Farbstoffe - Kunststoffe	
4. Literatur	19
 Joachim Ersfeld - Rolf-Dieter Bleck	
Zum Problem der Entsalzung metallener Fundobjekte	23
1. Einleitung	23
2. Struktur und Korrosionsverhalten der Rostschicht	25
3. Waschverfahren	28
3.1. Benetzbarkeit der Kapillaren und Hohlräume	29
3.1.1. Eindringvermögen von unten	31
3.1.2. Eindringvermögen von oben	32
3.1.3. Vergleich der Ergebnisse in den Kapillaren (Zeitfaktoren)	34
3.1.4. Vergleich der Ergebnisse in den Glasröhrchen (Zeitfaktoren)	34
3.1.5. Einfluß von Unterdruck	35
3.1.6. Einfluß von Druck	36
3.1.7. Die wirksamsten Anordnungen	36
3.1.8. Zur Löslichkeit von Salzen	37
3.2. Diffusion in das Waschmittel	39
3.2.1. Auslaufverhalten nach unten	41
3.2.2. Diffusionsverhalten nach oben	41
3.2.3. Einfluß der Bewegungsintensität	42
3.2.4. Einfluß von Druck und Unterdruck	43
3.2.5. Entsalzungsversuche mit Wasserdampf	44
3.2.6. Die wirksamsten Auswaschmöglichkeiten	45
3.3. Austrocknungsverhalten	46
4. Elektrolytische Verfahren	50
4.1. Zum Problem der sogenannten elektrolytischen Entsalzung	50
4.2. Passive Elektrolyse	51
4.3. Aktive Elektrolyse	53
5. Schlußfolgerungen aus den Modellversuchen	55
5.1. Empfehlungen für den Ablauf der Entsalzung	55
6. Hinweise auf technische Möglichkeiten der Entsalzung	57
7. Literatur	61

Chromatographische Analysemethoden

Bei der naturwissenschaftlichen Untersuchung von ur- und frühgeschichtlichem Kulturgut stellt sich dem Analytiker das Problem, entweder nur Spuren der nachzuweisenden Substanzen vor sich zu haben oder ein Objekt, bei dem jeder sichtbare Eingriff zur Entnahme von Analysematerial vermieden werden soll. Hierzu bieten sich im physikalischen Bereich völlig oder fast zerstörungsfreie Methoden an, wie zum Beispiel die Röntgenfluoreszenzanalyse, die Neutronenaktivierungsanalyse und einige spezielle spektralanalytische Verfahren. Der Archäochemiker verfügt auf seinem Arbeitsgebiet nicht über zerstörungsfreie Methoden, denn jeder chemische Nachweis basiert auf einer chemischen Reaktion, bei der die Ausgangssubstanz auf chemischem Wege zur Umsetzung gebracht und somit verbraucht wird. Um den Substanzverbrauch möglichst gering zu halten sind die in der analytischen Chemie gebräuchlichen mikrochemischen Methoden hierfür besonders indiziert.

Im folgenden wollen wir auf eigene Erfahrungen und aus der archäometrischen Literatur bekannt gewordene Möglichkeiten hinweisen, die der Einsatz der Chromatographie bei der Lösung archäologischer Fragestellungen bietet. Dabei beschränken wir uns auf die Papierchromatographie (pc) und die Dünnschichtchromatographie (dc). Wir glauben, daß es sich bei diesen Verfahren um Methoden handelt, deren einfache Durchführung es auch einem naturwissenschaftlich interessierten Nichtchemiker gestattet, eigene Untersuchungen an seinem Material vorzunehmen.

Die chromatographischen Arbeitsverfahren haben nach bescheidenen Anfängen vor etwa 100 Jahren erst nach 1945 weitverbreitete Anwendung in vielen Bereichen der angewandten Chemie gefunden und sind dann auch Bestandteil der in der Archäochemie eingesetzten Untersuchungsmethoden geworden.

Die heute nur noch historische Bedeutung des Begriffes "Chromatographie" leitet sich von der Auftrennung von Farbstoffgemischen ab und geht auf die bahnbrechenden Arbeiten des russischen Forschers Tswett zurück, der bereits 1896 herausfand, daß sich Pigmente von Pflanzenblättern nach ihrer Lösung in Petrolether beim Filtrieren durch ein mit Calciumcarbonatpulver gefülltes Glasrohr in ihre Komponenten trennen lassen.

Es handelt sich also bei diesen Analysenverfahren darum, die in Lösung gebrachte Untersuchungssubstanz auf einem Trägermaterial (Papier oder Dünnschichtplatten) wandern zu lassen, wobei die einzelnen Bestandteile unterschiedliche Wegstrecken zurücklegen, die für die jeweiligen Stoffe charakteristisch sind und ihre getrennte Identifizierung mit chemischen Nachweisreagenzien ermöglichen.

Über die technische Durchführung von pc und dc gibt es inzwischen ausgezeichnete Arbeitsanleitungen, auf die wir hier nur verweisen möchten, da wir alle Einzelheiten dieser Laboratoriumsmethoden im Rahmen dieser Darstellung nicht schildern können, sondern den Schwerpunkt auf die bisherigen archäometrischen Anwendungen legen wollen. [S. a. die Monographie von Cramer (1962) und den Leitfaden des VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag (1963); für die Dünnschichtchromatographie gibt es die Monographie von Randerath (1962) und das Laboratoriumshandbuch von Stahl (1962). Einen allgemeinen Überblick über die vielfältigen Methoden chromatographischer Arbeitsweisen gibt Hrapia (1965).]

1. Papierchromatographie

Bei der Papierchromatographie wird die gelöste Untersuchungssubstanz punktförmig auf einen Papierstreifen aufgetragen. Nach dem Auftrocknen der Lösung auf der Startlinie, die man etwa 3 cm vom Rand aufzeichnet, taucht man den Streifen einige Millimeter in eine Schale mit einem für den jeweiligen Fall geeigneten wasserhaltigen organischen Lösungsmittel ein. Beim Eintauchen von Papier in eine Flüssigkeit beginnt diese auf dem Papier hochzusteigen. Zu Beginn ist der Fluß noch turbulent, mit Fortschreiten der Flüssigkeitsfront auf dem Papierstreifen von der Eintauchlinie geht er in eine laminare Form über. Es ist wichtig, daß sich die aufgebrachte Substanz in angemessener Entfernung von der Eintauchlinie befindet, da durch die anfänglich schnelle Strömung Verschiebungen der Gleichgewichte und Verwaschen der Substanzflecke die Folge wären. Man wählt daher einen Abstand von 30 - 35 mm zwischen Startlinie und Eintauchlinie. Das allmähliche Hochziehen des Lösungsmittels in dem Papierstreifen ("aufsteigende Chromatographie") kann 1 - 24 Stunden dauern. Durch gegenseitige Austauschvorgänge zwischen der stationären Phase wasserfeuchte Cellulose und der vorbeilaufenden mobilen Phase Lösungsmittel wandern die einzelnen gelösten Bestandteile mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Nachdem die Lösungsmittelfront weit genug angestiegen ist, nimmt man den Streifen aus dem Chromatographiegefäß heraus und markiert mit Bleistift die Lösungsmittelfront. Wenn es sich nicht um Farbstoffe handelt, dann muß zur Erkennung der Substanz mit einer Reagenzlösung eingesprüht werden, die dann eine charakteristische Färbung hervorruft, die unter Umständen erst bei Betrachtung im ultravioletten Licht erkennbar wird.

Das Verhältnis der Entfernung des Substanzfleckes von der Startlinie zur Entfernung der Lösungsmittelfront von der Startlinie wird als R_F -Wert bezeichnet. Er ist bei der Papierchromatographie häufig ein charakteristischer Zahlenwert (≤ 1) und kann zur Identifizierung mit herangezogen werden. Sicherer ist es jedoch, wenn man neben der Analysesubstanz auf dem gleichen Papierstreifen bekannte Vergleichssubstanzen mitlaufen läßt und dann die Farbe und Lage der Flecke miteinander vergleicht.

Zur Herstellung der Papierchromatogramme haben wir anfänglich das Chroma-Entwicklungsgerät des VEB Glaswerke Ilmenau verwendet, sind dann später aber zu einfacheren Methoden übergegangen. Wir verwendeten je nach der erforderlichen Länge oder Breite der Papierstreifen weite Reagenzgläser mit Gummistopfen oder Einweckgläser. Wichtig ist auf jeden Fall, daß die Streifen (wie auch bei der Dünnschichtchromatographie die Platten) zugfrei in einer lösungsmitteldampfgesättigten Atmosphäre stehen müssen. Man läßt daher die Gefäße vor Beginn der Chromatographie erst einige Zeit mit dem Lösungsmittel stehen, um Kammerfüllung zu erreichen. Dies erzielt man am einfachsten, wenn man die Wand des Gefäßes mit Filterpapier auskleidet, welches in das Lösungsmittel taucht. Nach dem Vollsaugen des Papiers kann mit dem Trennungsgang begonnen werden.

Chromatographiepapiere kann man in großen Bogen beziehen, die man sich vor Gebrauch in den gewünschten Maßen zurechtschneidet. Einfacher ist es für die in Museumelaboratorien anfallenden Untersuchungen, bereits fertig konfektionierte Papierstreifen zu kaufen. *)

Beim Auftragen der Untersuchungslösung ist zu beachten, daß der entstehende Substanzfleck möglichst klein gehalten wird. Man verwendet dazu ein abgebrochenes Schmelzpunktröhrchen oder eine selbstgezogene Glaskapillare. Für das quantitative Auftragen gibt es auch graduierte Auftragspritzen von 50 μl = 0,05 ml Fassungsvermögen, die in 50

*) Man erhält sie in Pappschachteln zu je 100 Stück in den Abmessungen 300 x 40 mm vom VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag (Erzgebirge). Die Typen FN 1 bis FN 8 unterscheiden sich nach Gewicht, Oberflächenbeschaffenheit und Sauggeschwindigkeit. Der von uns am meisten verwendete Typ FN 3 hat eine ungefähre Laufgeschwindigkeit von 90 - 100 mm/30 min.

Skalenteile unterteilt sind, so daß man 0,001 ml Lösung dosieren kann. Der Durchmesser des feuchten Flecks soll nicht über 1,5 cm liegen. Die verwendeten Laufmittel müssen von höchster Reinheit sein.

Zum Aufbringen der Reagenzlösungen werden Glassprüher mit Gummigebläse verwendet (man kann auch die handelsüblichen Haarlackesprüher benutzen).

Zu den vielfältigen Einsatzgebieten der Papierchromatographie gehören u. a. die Aminosäuren (Eiweißbausteine), Zucker, Phosphorsäureester, organische Säuren, Naturfarbstoffe, synthetische Farbstoffe und anorganische Verbindungen. Einer der wesentlichen Vorzüge der pc ist die Möglichkeit ihrer Durchführung unter einfachsten Bedingungen; sie ist daher für den verbreiteten Einsatz im Bereich der Archäometrie hervorragend geeignet.

2. Dünnschichtchromatographie

Später als die Papierchromatographie entwickelte sich die Dünnschichtchromatographie als schnelle und empfindliche Analysenmethode, die die Anwendung der pc vor allem wegen ihrer höheren Empfindlichkeit wieder etwas in den Hintergrund gedrängt hat.

Bei der Dünnschichtchromatographie erfolgt die analytische Trennung der gelösten Substanzen auf Glasplatten vom Format 10 x 20 cm oder 20 x 20 cm, auf die mit einem besonderen, im Handel erhältlichen Streichgerät auf einer Arbeitsschablone etwa 250 µ dicke Schichten eines geeigneten Adsorptionsmittels flüssig aufgetragen werden. Nach dem Auftrocknen der Schicht werden Analysen- und Vergleichssubstanzen punktförmig auf der Startlinie aufgetragen und die Platten in eine Trennkammer gestellt, die etwa 0,5 cm hoch mit einem geeigneten Laufmittel gefüllt ist. Vorher muß die Kammer wie bei der Papierchromatographie mit dem Dampf des Lösungsmittels gesättigt sein. Die wichtigsten Adsorbentien sind Kieselgel, Aluminiumoxid und Cellulosepulver, die für diesen Zweck vom VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau hergestellt werden. Die Trennung der Substanzen erfolgt in den meisten Fällen durch aufsteigende eindimensionale Chromatographie.

Eine wesentliche Vereinfachung der Arbeit ist durch die Verwendung von bereits beschichteten Fertigfolien zu erzielen, die über den Chemiehandel bezogen werden können. Diese dünnen Metallfolien lassen sich mit der Schere bequem auf das erforderliche Format bringen. Als Trennkammern haben sich bei unseren Versuchen geeignete Einweckgläser mit großer Öffnung sehr bewährt. Die Markierung der Startpunkte und der Lösungsmittelfront sowie die Entwicklung mit spezifischen Reagenzien erfolgt analog der papierchromatographischen Methode. Statt Verwendung eines Bleistiftes lassen sich hier die notwendigen Markierungen und Beschriftungen mit einer Präpariernadel anbringen.

Im Vergleich zur pc ist die Nachweisempfindlichkeit bei der dc etwa zehnfach erhöht. Die Laufzeiten betragen in der Regel nur 10 - 30 Minuten. Für Details der Durchführung müssen wir hier wieder auf die Standardliteratur verweisen.

Die Anwendungsbereiche der Dünnschichtchromatographie gleichen weitgehend denen der Papierchromatographie.

3. Anwendung auf archäologische Objekte

Metalle, Korrosionsprodukte

Bei der Identifizierung geringer Mengen anorganischer Elemente, wie sie in archäologischen Metallfunden und deren Korrosionsprodukten vorliegen, erwies sich nach unseren Versuchen die Papierchromatographie als gut geeignete Methode, da der Materialeinsatz sehr gering ist.

Sollte von einem archäologischen Objekte eine quantitative Analyse vorgesehen sein, kann die pc als wichtige Vororientierung eingesetzt werden, um die richtige Auswahl des Trennungsganges vornehmen zu können.

Im allgemeinen ist bisher der Einsatz chromatographischer Methoden für anorganische Analysen noch ziemlich begrenzt. Hinweise finden sich bei Cramer (1962, S. 193 ff.), Randerath (1962, S. 221 ff.) und vor allem Pollard/McOmie (1953).

Aus der archäochemischen Literatur sind kaum Hinweise auf die Analyse anorganischer Materialien bekannt, allenfalls bei der Untersuchung mineralischer Pigmente, für die jedoch meistens bei entsprechender apparativer Ausstattung spektralanalytische Methoden angewendet werden. Für die Trennung und spezifische Anfärbbarkeit der Elemente Antimon, Arsen, Blei, Bismut, Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Thallium mittels dc auf gereinigten Kieselgelplatten liegt uns eine gerichtsmedizinische Studie vor (Künzi 1962). Die dort beschriebene Methode erlaubt eine qualitative Schwermetallionenanalyse in einem Arbeitsgang und ermöglicht auch eine quantitative Auswertung durch Vergleich der Fleckengrößen mit Standards.

In Vorbereitung der Untersuchung von Metallen und deren Korrosionsprodukten begannen wir mit der papierchromatographischen Trennung reiner Metallsalzlösungen. 1%ige Lösungen von Blei(II)-nitrat, Kupfer(II)-chlorid, Zink(II)-chlorid und Zinn(II)-chlorid wurden in Mengen von je 0,005 ml auf FN 3 aufgetragen. Die schmalen Papierstreifen befanden sich mit 2,5 ml Laufmittel in Reagenzgläsern. Als Laufmittel diente Ethanol/5n-Salzsäure 4:1; die Identifizierung erfolgt durch Besprühen mit einer 0,05%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff. Blei bildet einen rosa Fleck am Startpunkt, Kupfer rosa bis violett in der Mitte der Laufstrecke, Zink kräftig rot an der Lösungsmittelfront und Zinn rosa an der Lösungsmittelfront.

Beschlagstücke und Riemenzunge von Erfurt, Kleiner Roter Berg, 6. Jh. (Anal.-Nr. 4235 - 4236). Die metallisch glänzenden Auflagen auf den Eisenobjekten wurden in Säure gelöst und papierchromatographisch untersucht. Laufmittel und Papiersorte wie oben. Entwicklung mit Dithizonlösung. Nachgewiesen wurde Zinn (rosa Fleck unterhalb der Front) und Kupfer (rosa Fleck in der Mitte, $R_F = 0,50$). Blei war abwesend. Zum Vergleich liefen zwei Proben von Blei- bzw. Zinnsalz mit. Es handelte sich um verzinnte Eisengegenstände.

Metallbruchstück einer Perlrandschale von Erfurt, Kleiner Roter Berg, 6. Jh., Grab 41 (Anal.-Nr. 4187). Die Analysesubstanz wurde mit Salzsäure/Wasserstoffperoxid in Lösung gebracht. Chromatographiert wurden zwei Streifen mit Ethanol/5n-Salzsäure 4:1 im Vergleich mit Zinn-, Zink-, Blei- und Kupfersalz auf FN 3-Papier. Die Steighöhe betrug 15 cm. Nachgewiesen wurde nach Besprühen mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon) Kupfer als violetter Fleck in der Mitte, Zink leuchtend rotviolett an der Laufmittelfront, Zinn rosa an der Laufmittelfront, Blei hellrosa am Start mit langer Schwanzbildung; Eisen war nicht eindeutig nachweisbar. Der zweite Streifen wurde mit Oxinlösung (3-Hydroxychinolin) besprüht und unter UV-Licht ausgewertet: Kupfer als gelbgrüner Fleck in der Mitte, Eisen als schwarzer Streifen über dem Kupferfleck, Zinn nach Anrauchen mit Ammoniak hellgelb an der Front, Zink nach Anrauchen mit Ammoniak leuchtend gelb an der Front.

Wie ersichtlich ist, stören sich Zinn und Zink gegenseitig beim Nachweis, da sie sowohl mit Dithizon wie auch mit Oxin jeweils die gleichen Farbreaktionen geben. Allerdings sind die Farbtöne in sich unterschiedlich, und mit einiger Erfahrung gelingt es, auch diese Metalle nebeneinander zu erkennen, vor allem, wenn es sich um echte Messinglegierungen handelt, bei denen das Zink nicht nur als Spur vorliegt. Durch die Wahl eines anderen Laufmittels ändern sich die R_F -Werte beider Substanzen. Im vorliegenden Fall empfiehlt sich ein Gemisch aus 100 ml Butanol, 0,5 g Benzoylacetone und 100 ml 0,1 n-Salpettersäure, von dem nach kräftigem Durchmischen die abgetrennte organische Phase verwendet wird. Mit diesem Laufmittel betragen die R_F -Werte für Zink

0,05 und für Zinn 0,60. Diese Trennung führt man im Anschluß an die vorausgegangene Trennung mit ethanolischer Salzsäure durch. Es wurde wieder Papier FN 3 gewählt bei einer Steighöhe von 15 cm. Neben zwei Streifen mit aufgetragener Analysesubstanz wurde ein Streifen mit Zink und Zinn sowie ein Streifen mit Kupfer und Blei entwickelt. Mit Dithizon oder Oxin wurde das Zinn in der Perlrandschale mit einem R_F -Wert von 0,59 nachgewiesen, das Zink blieb hellgelb am Start.

Es ist also auf diesem Wege möglich, mit einfachen Mitteln und verhältnismäßig schnell eine Entscheidung darüber zu treffen, ob bei einem gelbglänzenden archäologischen Metallfund, meist infolge seines Kupfergehaltes mit grünen Korrosionsprodukten bedeckt, Kupfer, Bronze oder Messing als Grundmaterial vorliegen. Wir wenden diese Methode seit einiger Zeit routinemäßig auf alle derartigen Fundmaterialien an, wobei die Prozedur in Einweckgläsern geeigneter Ausmaße durchgeführt wird.

Die später unter Berücksichtigung dieser Befunde vorgenommene quantitative Analyse eines Bruchstückes der Perlrandschale ergab übrigens 81,75 % Kupfer, 9,90 % Zink, 5,55 % Zinn, 1,41 % Blei und 0,38 % Eisen.

Als Beispiel für eine möglichst zerstörungsfreie Materialaufbereitung empfehlen wir das Abreiben eines Metallstriches an der rauhen Unterseite einer sauberen Porzellanschale o. ä., Auflösen mit 3 Tropfen Salzsäure + 1 Tropfen Salpetersäure und Abspülen in ein Becherglas mit 10 Tropfen destilliertem Wasser.

Wir raten nach unseren bisherigen Erfahrungen auf jeden Fall, an den für verschiedene Laufmittel tabellierten R_F -Werten (z. B. Pollard/McOmie 1953) nur eine grobe Orientierung zu nehmen und in jedem Fall authentische Vergleichssubstanzen mitlaufen zu lassen. Das ist bei der pc schon von großem Wert und bei der dc erst recht unerlässlich.

Wir haben die Möglichkeit, archäologische Metallfunde auf papierchromatographischem Wege qualitativ bzw. semiquantitativ zu analysieren, auch an einigen Fundobjekten nachträglich überprüft, von denen wir bereits in früheren Untersuchungen die Zusammensetzung ermittelt hatten.

Ein Metallfragment aus Henfstedt, Kr. Themar, (Anal.-Nr. 1166) enthielt nach spektralanalytischer Untersuchung¹ Kupfer sehr stark; Zinn, Blei und Eisen mittel; Antimon und Silber schwach; Zink, Silicium, Nickel, Magnesium, Arsen und Bismut in Spuren. Unsere nachfolgende quantitative Analyse hatte seinerzeit ergeben: 97,20 % Kupfer, 1,42 % Zinn, 0,94 % Blei und 0,16 % Eisen.

Die Probe wurde in Salzsäure/Wasserstoffperoxid gelöst und im großen Chromatographietrog bzw. in Einweckgläsern auf Papier FN 3 in salpetersaurem Butanol mit Benzoylacetone bzw. salzsaurem Ethanol entwickelt. Der Nachweis erfolgte mit Dithizon und Ammoniak. Die graugrünen Flecken des Kupfers, rotviolettten des Zinns und rosafarbenen des Bleis waren eindeutig vorhanden und stimmten in ihren R_F -Werten gut mit den authentischen Vergleichsproben überein.

Eine römische oder mittelalterliche Metallprobe vom gleichen Fundort (Anal.-Nr. 1169) hatte sich nach dem spektralanalytischen Befund¹ (Kupfer sehr stark; Zink stark; Zinn mittel; Blei, Silicium, Magnesium, Antimon und Silber schwach; Eisen, Aluminium, Mangan, Nickel, Arsen und Bismut in Spuren) und unserer quantitativen Analyse (73,96 % Kupfer, 20,12 % Zink, 4,37 % Zinn und 0,83 % Blei; Eisen in Spuren) als Messing erwiesen. Die erste Auftrennung wurde wieder mit Ethanol/Sn-Salzsäure 9:1 vorgenommen, wobei Kupfer und Blei klar ermittelt wurden, Zinn und Zink sich wiederum an der Lösungsmittelfront gegenseitig überdeckten.

Eine andere Bronze (Anal.-Nr. 1179) enthielt spektralanalytisch Kupfer sehr stark; Zinn, Blei und Zink mittel; Silicium, Magnesium, Antimon und Silber schwach; Eisen, Aluminium,

¹ Für die Durchführung der Spektralanalysen danken wir Frau Prof. Dr. R. Rautschke, Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Nickel, Arsen und Bismut in Spuren. Unsere quantitative Analyse ergab 85,19 % Kupfer, 9,30 % Zinn, 3,06 % Blei, 0,80 % Zink und 0,17 % Eisen. Mit den Laufmitteln Ethanol/5 n-Salzsäure und Butanol/2 n-Salpetersäure konnten nach Besprühen mit Dithizon Kupfer, Zinn und Blei identifiziert werden.

In einem weiteren Versuch wurde Butanol/2 n-Salpetersäure 1:1 als Laufmittel verwendet. Papier FN 3, Laufstrecke 20 cm. Identifizierung mit Dithizon/Ammoniak. Während im ersten Fall Zinn und Zink sich an der Front überdeckt haben, wandert in diesem Fall nur das Zinn an die Lösungsfrenthfront, während das Zink nur wenig wandert ($R_F = 0,15$) und mit einem Reagenz aus Kupfer(II)-sulfat, Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumthiocyanat als violetter bis schwarzer Fleck identifiziert werden konnte. Mit diesem Nachweisreagenz lassen sich außerdem Kupfer gelb, Eisen hellrot und Cobaltum blau darstellen.

Nachdem nun alle diese Erfahrungen vorlagen, wurde nochmals ein Bruchstück der Perlrandschale aus Grab 41 von Erfurt, Kleiner Roter Berg, (Anal.-Nr. 4187) nach Auflösung in konzentrierter Salzsäure unter Wasserstoffperoxidzusatz mit zwei Laufmitteln papierchromatographisch aufgetrennt. Auf Papier FN 3 wurden jeweils 0,02 ml Lösung aufgetragen und in Einweckgläsern entwickelt. Laufmittel Butanol, geschüttelt mit 2 n-Salpetersäure, organische Phase. Flecken nach Besprühen mit Dithizon/Ammoniak: Zinn blaßviolett ($R_F = 0,72$), Zink rotviolett ($R_F = 0,51$), Kupfer graugrün ($R_F = 0,33$) und Blei rosa ($R_F = 0,28$). Flecken nach Behandlung mit Oxin/Ammoniak im filtrierten UV-Licht: Zinn goldgelb ($R_F = 0,71$), Zink leuchtend gelb ($R_F = 0,49$), Kupfer gelbgrün ($R_F = 0,38$) und Blei gelb ($R_F = 0,28$). Nach Behandlung mit Diammoniumtetrathiocyanatomercurat ist der Zinkfleck schwarz ($R_F = 0,41$).

Im Laufmittel Ethanol/5 n-Salzsäure 9:1 ergaben sich folgende Flecken nach Besprühen mit Dithizon/Ammoniak: Zinn rosaviolett ($R_F = 0,87$), Zink rotviolett ($R_F = 0,83$), Kupfer graugrün ($R_F = 0,60$) und Blei rosa ($R_F = 0,42$). Flecken nach Behandlung mit Oxin/Ammoniak im filtrierten UV-Licht: Zinn goldgelb ($R_F = 0,95$), Zink leuchtend gelb ($R_F = 0,84$), Kupfer gelbgrün ($R_F = 0,55$) und Eisen als schwarzer Rand um den Kupferfleck. Nach Behandlung mit Diammoniumtetrathiocyanatomercurat Zink schwarz ($R_F = 0,83$) und Eisen als rosafarbener Rand um den gelben Kupferfleck.

Da wir bei archäologischen Bronzen auch mit dem Vorliegen von Antimon und Arsen rechnen müssen, haben wir ein Letternmetall aus Blei, Antimon, Arsen und Zinn untersucht. Das Laufmittel bestand aus Butanol, gesättigt mit 3 n-Salzsäure, die Laufstrecke auf FN 3-Papier betrug 16 cm. Versuche mit dem ebenfalls empfohlenen Laufmittel Collidin/0,4 n-Salpetersäure ergaben keine gute Auftrennung. Flecken nach Besprühen mit Dithizon/Ammoniak: Zinn violettrosa ($R_F = 0,88$), Antimon leuchtend rosa ($R_F = 0,84$), Arsen gelb ($R_F = 0,57$) und Blei rosa ($R_F = 0,29$).

Wir untersuchten auch speziell die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn an reinen Salzlösungen, stellvertretend für antike Bronzen, in denen solche Bestandteile vorkommen können. Die Trennung erfolgte papierchromatographisch mit dem Laufmittel wassergesättigtes Acetylaceton/Aceton/konzentrierte Salzsäure 3:1:0,02. Nach dem Entwickeln mit Dithizon in Chloroform treten folgende Färbungen auf: Arsen gelb, Antimon rötlich und Zinn purpurrot. Es wurden an Einzelproben und im Gemisch folgende Mittelwerte erhalten¹:

Arsen	0,21 / 0,20
Antimon	0,37 / 0,45
Zinn	0,93 / 0,77

Die Durchführung von Trennungsgängen ist auch möglich und wird bei Pollard (1953) ausführlich beschrieben.

¹ Wir danken unserer früheren Mitarbeiterin, Frau Dr. H. Schreer, für die Durchführung dieser Bestimmungen.

Analyse von Messingspänen. Laufmittel Butanol, 0,1 n-Salpetersäure, Benzoylacetone auf Papier FN 3. Folgende Bestandteile wurden identifiziert: Zink (mit Dithizon rot an der Front), Zinn (mit Dithizon rot, daneben), Kupfer (mit Rubeanwasserstoff oliv), Blei (mit Dithizon schwach rot) und Antimon (mit Oxin hellgelb am Startpunkt).

Zusammenfassung. Die Papierchromatographie ist für eine schnelle Metallanalyse vor allem dann geeignet, wenn man die Ionen in Lösung schlecht nebeneinander nachweisen kann, zum Beispiel bei Messing, wo sich die Kupfer- und Zinnnachweise durch Niederschlagsreaktion gegenseitig behindern, so daß ein Trennungsgang erforderlich wäre. Andererseits ist die Empfindlichkeit der Methode (angesichts der geringen Substanzmengen) nicht so groß, um auch Elemente unter 1 % noch sicher zu erfassen.

Wir haben auch Versuche zur Metallanalyse auf dc-Platten unternommen. Dazu wurden 25 g Kieselgel G mit 50 ml Wasser geschüttelt und in einer Schichtdicke von 0,25 mm aufgetragen. Nach 12stündigem Trocknen an der Luft wurde eine Stunde bei 110 °C im Trockenschrank aktiviert.

Aufgetragen wurden 1%ige Lösungen von Zinn-, Bismut-, Antimon-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen. Nach der Auftrennung mit Aceton/Benzol 3:1, gesättigt mit Weinsäure und 5 % Salpetersäure (10%ig), wurde mittels Dithizon ermittelt: Zinn, Antimon und Bismut an der Front rot; Kupfer grün in der Mitte und Silber gelb über Kupfer.

Es scheint jedoch, daß die Durchführung anorganischer Analysen im Bereich ur- und frühgeschichtlicher Materialien sich einfacher und eindeutiger auf Chromatographiepapier durchführen läßt, so daß wir keinen Anlaß sahen, die Versuche mit dc-Platten weiter fortzusetzen.

Naturharze, Pech, Teer

Während es bei der Untersuchung metallener archäologischer Objekte und angesichts des für analytische Nachweise meist reichlich vorhandenen Materials darauf ankommt, unter Vermeidung einer weiteren Beeinträchtigung des optischen Eindrucks oder der Beschädigung guterhaltener Objekte mit möglichst geringen Substanzmengen für die Durchführung der Analysen auszukommen, liegen bei den organischen Materialien in den meisten Fällen von vornherein nur Spuren vor, oder es sind anfänglich vorhandene Substanzen durch chemischen oder biologischen Abbau in ihrer Menge soweit reduziert worden, daß sie sich bestenfalls mit mikroanalytischen Methoden nachweisen lassen.

Harze und Balsame sind sehr komplexe und damit schwierig zu analysierende Gemische von Terpenderivaten. Versuche zur chromatographischen Identifizierung haben immer nur Teilerfolge erbracht; bessere Unterscheidungsmöglichkeiten brachte erst der Einsatz der Dünnschichtchromatographie.

Die Trennung erfolgt auf Kieselgel G-Schichten mit Benzen/Methanol 95:5 als Laufmittel. Eine Verbesserung der Auftrennung wird erzielt, wenn nach Durchlaufen der Trennstrecke von etwa 10 cm Länge und erfolgtem Trocknen ein zweiter Durchlauf des Lösungsmittels vorgenommen wird. Man verwendet 3%ige Lösungen in Ethylacetat oder Chloroform und trägt 1 mm³ (= 30 µg) neben authentischen Vergleichsproben auf. Die Entwicklung erfolgt durch Besprühen mit einer Lösung von Antimon(III)-chlorid in Chloroform, wobei bei Tages- und UV-Licht betrachtet wird, danach noch einmal nach zehnmütigem Erhitzen auf 110 °C. Darstellungen von Harzdünnschichtchromatogrammen im sichtbaren und UV-Licht findet man in Stahl(1962, S. 214).

Wegen der analytischen Schwierigkeiten auf chromatographischem Gebiet wurden häufiger Versuche unternommen, die benötigten Aussagen über die Infrarotspektroskopie zu erhalten. In seiner Dissertation hat sich Funke (1969) unter anderem mit Harzkitten an neolithischen Pfeilspitzen und Gräberharzen befaßt. Der Nachweis von Birkenrindenpech erfolgte dabei über die Identifizierung von Betulin mittels Dünnschichtchromatographie

auf Silikagel; Laufmittel n-Hexan/Essigester 4:1. Die Entwicklung wurde mit Antimon(V)-chlorid vorgenommen und ergab eine gelbe Färbung. Bei Funke finden sich Abbildungen von dc-Fingerprints von Birkenrindenpechen, Colophonium, Mumienbalsamierungsmaterial, Amphorenharz, Bronzeknopfkitt, Bienenwachs und Pech.

Der Nachweis von Betulin bzw. Birkenrindenpech auf diesem Wege gelang Rottländer (1977) an Teilen der Keramik von Schussenried.

Wir versuchten, auf dünnschichtchromatographischem Wege eine Unterscheidung verschiedener Harze und Pech vorzunehmen. Als Schicht verwendeten wir Kieselgel, als Laufmittel Chloroform. Die Laufstrecke von 10 cm wurde dreimal durchlaufen. Die Entwicklung erfolgte mit einer Lösung von 25 g Antimon(III)-chlorid in 75 g Chloroform. Untersucht wurden a) Copal westafricana, b) Colophonium, c) roter Bombay-Dammar, d) Gummi-copal-america und e) Pech vom mittelalterlichen Pechofen in Manebach, Kr. Ilmenau (Thür.).

Es erscheinen Flecken, die beim Erhitzen auf 110 - 120 °C deutlich violett werden. Beide Copalharze haben gemeinsame Bestandteile an der Front und bei $R_f = 0,72$. Der Bombay-Dammar hat ebenfalls bei $R_f = 0,72$ einen Fleck. Der Copal besitzt eine stark fluoreszierende Substanz am Startpunkt. Colophonium und Pech blieben am Startpunkt sitzen. Das beweist die Ähnlichkeit beider Substanzen. In den Harzpechresten von Manebach (Anal.-Nr. 1395) hatten wir bereits in früheren mikrochemischen Untersuchungen Colophonium ermittelt (Liebermann-Storch-Test auf Abietinsäure) und damit Nadelholz-teerpech nachgewiesen.

Bei der Anwendung des Laufmittels Benzen/Methanol 95:5 erhielten wir bessere Auftrennungen. Colophonium und Harzreste an neolithischen Pfeilspitzen von Dreetz, Kr. Potsdam, ergaben ähnliche Diagramme nach Besprühen mit Antimon(III)-chlorid und Betrachten unter UV-Licht.

Eiweiß, Knochen, Wandmalereien

Denninger (1971) untersuchte die Geschwindigkeit des Verschwindens bestimmter Aminosäuren in eiweißhaltigen Bindemitteln alter Felsmalereien. Er wandte die absteigende Papierchromatographie an und erhielt eine Eichkurve für Albumin, die bis 2000 B. v. zurückreicht. Er nimmt an, daß die Zerfallgeschwindigkeiten von Temperaturschwankungen, Lichtexposition oder Luft verhältnismäßig unbeeinflusst bleiben.

Ursprünglich nachweisbare 10 Aminosäuren gehen durch Zersetzung im Laufe von 1800 Jahren bis auf 0 zurück, mit zunehmender Toleranzbreite. Die folgende Tabelle zeigt die Altersabhängigkeit der identifizierbaren albuminösen Bindemittelbestandteile.

Zahl der Aminosäuren im Chromatogramm	Alter des Bindemittels	Mittleres Alter des Bindemittels	Toleranz (\pm Jahre)
10	5 - 10	10	5
8	10 - 30	20	10
7	35 - 50	40	10
6	40 - 80	60	20
5	80 - 120	100	20
4	120 - 250	200	50
3	300 - 500	400	100
2	600 - 1000	800	200
1	1200 - 1800	1500	300
0	1800	2000 und mehr	

Die pc-Methode erforderte hierfür lediglich 0,1 - 1,0 g der Malerei mit einem Bindemittelgehalt von 10 - 100 mg.

Der zeitabhängige Zerfall der einzelnen Eiweißbestandteile hat auch bei der Untersuchung von Knochen zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt.

Vergleichende Untersuchungen des Aminosäuregehaltes von rezenten, 10, 1000 bzw. 3000 Jahre alten Menschenknochen und 300 000 Jahre alten fossilen Elefantenknochen mittels zweidimensionaler absteigender Chromatographie zeigten eine regelmäßige Abnahme bestimmter Eiweißbestandteile in Abhängigkeit von der Liegezeit (Oekonomidis 1969).

Bei der Untersuchung prähistorischer Knochen mit der gleichen Methodik identifizierte R. Martins di Oliveira Filho 16 Aminosäuren. Abwesend waren Tyrosin, Tryptophan und Phenylalanin (Martins di Oliveira Filho 1972).

In Neuseeland war es möglich, durch Dünnschichtchromatographie von Hydrolysaten vermeintlich pliozäner Seehundsknochen anhand des erhaltenen Aminosäuremusters im Vergleich mit Proben bekannten Alters nachzuweisen, daß dieses Exemplar in Wirklichkeit jünger als 1000 Jahre ist (Weston 1973).

Knight/Lauder untersuchten Knochen im Alter von 0 - 1700 Jahren unter anderem papierchromatographisch und dünnenschichtchromatographisch. Durch Vergleichsproben kamen sie zu dem Schluß, daß beim Nachweis von 7 oder mehr Aminosäuren die Liegezeit der Knochen weniger als 100 Jahre ist, beim Vorliegen von Prolin und Hydroxyprolin sogar weniger als 50 Jahre. Eine Fixierung der vergänglichen Eiweißsubstanzen tritt allerdings auf, wenn die Knochen seinerzeit gekocht worden sind (Knight 1969).

Denninger gibt folgenden Arbeitsgang an: 1 cm² Felswand abkratzen, darin sind etwa 0,005 mg Aminosäuren. Der Aufschluß erfolgt durch Zugabe von 0,5 ml 20%iger Salzsäure, Abschmelzen des Reagenzglases und 24stündiges Erhitzen auf 110 °C. Nach dem Erkalten aufschneiden, im Exsikkator zur Trockne bringen. 3 ml 10%iges Isopropanol zugeben und umschütteln. Mit 4%iger Natronlauge bis pH 7 neutralisieren. Auf Chromatographiepapier FN 3 aufbringen. Laufmittel: 40 ml Butanol/10 ml Eisessig/10 ml Wasser, Dauer 10 - 24 Stunden. Nach Stillstand mit Fön trocknen und mit 0,2 % Ninhydrin (in 95 % Butanol + 5 % 2 n-Essigsäure) besprühen, trocknen und Flecken markieren.

Bei einem Versuch zur Trennung und Identifizierung einzelner Aminosäuren durch aufsteigende Papierchromatographie konnten wir aus einem vorgegebenen Gemisch nach Entwicklung mit Ninhydrin folgende Aminosäuren identifizieren: Phenylalanin, Valin, Asparaginsäure und Prolin. Für die Untersuchung archäologischer Eiweißbestandteile ist es erforderlich, sich für Vergleichsanalysen die wichtigsten Aminosäuren in Reinsubstanz zu beschaffen.

Fette, Öle, Fettsäuren

Bei der Bestimmung von Gefäßinhalten wäre es neben der indirekten Methode der quantitativen Phosphatanalyse von Vorteil, wenn sich Reste originaler Nahrungsmittel heute noch nachweisen ließen. Dem stehen aber die geringe chemisch-physikalische und biologische Beständigkeit derartiger Substanzen entgegen.

Fette sind Ester gesättigter und ungesättigter Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerol. Sie unterliegen daher leicht der Verseifung und anschließend dem Kettenabbau durch die sogenannte β -Oxydation. Ungeachtet dieser relativen Unbeständigkeit konnten an archäologischem Fundmaterial gelegentlich Fettreste nachgewiesen werden.

Den Fettgehalt norddeutscher Urnenscherben untersuchte erstmals Heintzel um 1880. Er konnte aus 500 g gepulverten Scherben durch Extraktion mit Ether/Ethanol 1:2 0,39 g Fettsäure isolieren. Berthelot (1897) fand in einem römischen Gefäß im Infiltrationswasser Glycerol und Fettsäuren. In Gefäßen Ägyptens aus der Zeit vor der I. Dynastie fand Friedel (1897) Palmitinsäure und Dicarbonsäuren (Palmöl?), Gill (1906) in einer mykenischen Vase aus Ägypten Kokosnußöl. Auch Banks/Hilditch (1933) konnten in Materialien aus 3000 - 5000 Jahre alten ägyptischen Gräbern noch Glyceride nachweisen; aus fossilen Knochen ließen sich mit Petrolether Fettreste extrahieren, aus deren ermittelten physikalischen Konstanten eine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Liegezeit ersicht-

war (Gangl 1936). Reste tierischer und pflanzlicher Öle in römischen Lampen entdeckten Pelikan/Sakar (1956).

Von der Zersetzung ehemaliger Fette herrührende geringe Fettsäurereste glaubte v. Stokar nach alkalischer Behandlung von Kulturschichten, anschließendem Ansäuern mit 5%iger Schwefelsäure und Extraktion mit Petrolether isoliert zu haben (v. Stokar 1937 - 1939). Seine Angaben über den Fettnachweis in Erdproben sind aber in manchen, auch technischen Details recht unklar. Sie waren Veranlassung für eigene Untersuchungen auf diesem Gebiet, die wir an geeignetem Fundmaterial seit fünfzehn Jahren durchgeführt haben. Obri-gens finden sich bei v. Stokar keine Hinweise auf Untersuchung der Erdfüllungen von Gefäßen auf Fettreste.

Konkretere Ergebnisse finden sich in neueren Publikationen. Im Meer bei Burgas (Bulga-rien) wurde ein Krug mit einer fettartigen Masse geborgen, die nahezu völlig hydrolysi-ert war, etwa 20 % lagen noch als Glyceride vor, 25 % als Kalium-, Magnesium- und Natriumsalze (Seifen). Die Hauptmenge bestand aus 67,2 % Stearin-, Palmitin- und Myri- stinsäure und 32,8 % ungesättigter Ölsäure (Popov 1960).

In einem unversehrten Flakon in einer steinernen Urne aus einem 1800 Jahre alten römi- schen Grab in Szombathely fand sich ein emulgiertes Fett, das weitgehend hydrolysiert war und große Mengen freie Fettsäuren und Ölsäure enthielt. Triglyceride, die eigent- lichen Bestandteile eines Fettes, waren gar nicht mehr vorhanden, aber noch viele Monoglyceride. Auch hier konnte auf ursprünglich vorhandenes Olivenöl geschlossen wer- den (Jaky 1964).

Ölreste an zwei römischen Gefäßen konnten aufgrund ihres dünnschichtchromatographi- schen Verhaltens untersucht werden. Ein hoher Ölsäureanteil, von dem eigentlich nach so langem Zeitraum eine völlige Zersetzung zu vermuten gewesen wäre, und das gefundene hohe Palmitin-Stearinsäure-Verhältnis ließen eine Füllung mit Olivenöl annehmen (Basch 1972).

Trotz der Einwirkung von Mikroorganismen konnten in Höhlensedimenten und in neolithi- scher Keramik kleine Mengen von mehr oder weniger unverändertem Fett auf gaschromato- graphischem Wege nachgewiesen werden. Die Möglichkeiten, welche die Gaschromatographie bei der Untersuchung von ur- und frühgeschichtlichem Material bietet, sind nicht Gegen- stand unserer Betrachtung. Es ist aber interessant zu wissen, daß diese Befunde durch den Dünnschichtchromatographischen Nachweis des Fettbestandteils Cholesterol gestützt werden konnten (Rottländer 1979).

Bei eigenen Untersuchungen an archäologischem Material hatten wir gelegentlich Veran- lassung, auf das Vorliegen von Fettresten zu prüfen. Mit frisch destilliertem Petrol- ether oder Chloroform als Extraktionsmittel erhielten wir zum Beispiel aus etwa 700 g Material von einer Feuerstelle im paläolithischen Bärenkeller (Anal.-Nr. 73) bei Garsitz-Königsee, Kr. Rudolstadt, 45 mg organische Substanz, aus 1500 g Lehm und Stei- nen vom Bärenkeller, Niveau der Silices (Anal.-Nr. 74), 80 mg Substanz. Die infrarot- spektroskopische Analyse¹ ließ kaum Fettsäuren erkennen (die OH-Schwingungen fehlten), dafür viel aliphatisches CH₂ und CH₃, auch Carbonylschwingungen (1730 cm⁻¹), eventuell Ester als Beimengung (1100 - 1200 cm⁻¹); letztere könnten eventuell Spuren von Fett sein. Insgesamt sind die hier isolierten Substanzmengen allerdings zu gering, um dif- ferenzierte Schlußfolgerungen zum Beispiel auf das Vorliegen eines Bratfeuers oder Herdfeuers zu ziehen.

Erde mit viel Holzkohle aus einem Backofen des 1. Jh. in Gera-Tinz (Anal.-Nr. 87) er- gab nach Extraktion und Eindunsten des Lösungsmittels 62 mg organische Substanz. Im IR-Spektrum fand sich wenig Carbonyl, dafür aber neben aliphatischen Gruppierungen

¹ Wir danken Herrn Dr. G. Kolbe von der Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die Anfertigung und Diskussion der IR-Spektren.

deutlich Aromaten. Dieser Befund ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert. Offenbar ist es möglich, in Holzkohlenresten durch deren konservierende Wirkung Reste von Fett bzw. deren Abbauprodukten zu finden. Es ist bekannt, daß durch thermische Einwirkung (Pyrolyse) aus kettenförmigen Verbindungen aromatische, also ringförmige Kohlenstoffverbindungen gebildet werden können. Einen solchen Vorgang können wir hier vermuten.

Auch aus Holzkohlenresten von einer im Inneren eines Steinringes befindlichen Herdstelle von Oberdorla, Kr. Mühlhausen, (Anal.-Nr. 2134) konnten wir nach Chloroformextraktion organische Substanz isolieren.

Offenbar deuten diese Befunde darauf hin, daß das ursprüngliche Fett bei der Lagerung durch Abbauprozesse teilweise in paraffinähnliche Substanzen übergeht. Es ist erforderlich, unter Einsatz verschiedener Analysemethoden dieser Angelegenheit an datierten Untersuchungsproben weiter nachzugehen.

Um das Verhalten von Fett in Erde zu studieren, haben wir vor über einem Jahr unsterilisierte Gartenerdeproben (ca. 120 g) in 50 ml-Plastedosen mit Schraubverschluß mit jeweils 10 g erwärmtem Schweineschmalz durchtränkt und bei Raumtemperatur mit und ohne Schraubverschluß aufbewahrt. Bei diesen Versuchsbedingungen ist ein unkontrollierbares Diffundieren in tiefere Erdschichten ausgeschlossen, wie es bei archäologischem Material als zusätzlicher Verlustfaktor angenommen werden muß. Dieses Fett läßt sich zur Zeit mittels Chloroform extrahieren und isolieren und gibt auf Papier den charakteristischen transparenten Fleck, allerdings nur schwach ausgeprägt, der bei Substanzen, die aus altem Material isoliert wurden, fehlt. Der Geruch ist deutlich ranzig und deutet auf die begonnenen Abbauprozesse hin. Mit Natronlauge geschüttelt, bildet sich mit dieser Substanz starker Schaum, der durch Seifenbildung aus den Fettsäuren bedingt ist. Damit ist gleichzeitig nachgewiesen, daß die Carbonylgruppenfunktion noch erhalten ist.

Glyceride und Fettsäuren lassen sich papierchromatographisch und dünnschichtchromatographisch auftrennen und identifizieren. Allerdings ist die Durchführung wesentlich komplizierter, da Papier und Platten vorher mit Petroleum oder Undecan hydrophobiert werden müssen. Die Untersuchungen an unseren Fettproben in Erde sollen nach längerer Alterung in Verbindung mit Holzkohlefunden von Herdstellen zu einem späteren Zeitpunkt wieder aufgenommen werden. Die Ergebnisse könnten dann darüber Aufschluß geben, ob die Untersuchung von Erdkernen in Gefäßen künftig mit einiger Aussicht auf Erfolg auf den Nachweis von Fettresten ausgedehnt werden sollte.

Zucker, Honig

Nachdem wir gesehen haben, daß von den aus ur- und frühgeschichtlichen Zeiten erhalten gebliebenen und damit exakt naturwissenschaftlich nachweisbaren Nahrungsmittelbestandteilen Eiweiß und Fette noch bedingt zu ermitteln sind, außerdem Milch und Quark indirekt über die Phosphatbestimmung (Bleck 1976), gelten als weiterer Schwerpunkt historischen Interesses die Kohlenhydrate, wie sie sich beispielsweise im Zucker, Honig, Wein und Bier befinden. Da wir es hier aber mit äußerst unbeständigen organischen Substanzen zu tun haben (jedermann weiß, daß Zuckerlösungen durch alkoholische Gärung alsbald einem chemischen Abbau unterliegen, der zunächst zur Bildung von Ethanol und Kohlendioxid führt, im weiteren Verlauf durch Oxydation zur Essigsäure), erschien es von vornherein als äußerst unwahrscheinlich, in erhaltengebliebenen Erdfüllungen von Gefäßen auf direktem Wege Zuckerreste nachweisen zu können.

Die einschlägigen archäometrischen Publikationen sind daher auch entsprechend spärlich. So schloß Salvi (1950) auf das Vorliegen eines geharzten Weines in einer römischen Amphore durch die Ermittlung der Konstanten der erhaltengebliebenen Harzreste. Andere Autoren stützen sich auf den Nachweis von Tartraten, den Salzen der Weinsäure (Deniges 1910; Specht 1972).

Eigentliche Hinweise auf direkte chemische Zuckernachweise gibt es bei dem Biologen

Grüb (1932) aus den dreißiger Jahren. Er verweist selbst auf die seltene Zufälligkeit solcher Entdeckungen. In Bernsteineinschlüssen (die ja keiner Korrosion ausgesetzt sind), konnte er mit heißer Fehlingscher Lösung Spuren von Glucose und Invertzucker nachweisen. Weitere Nachweise gelangen ihm in Bierbrotresten aus ägyptischer und römischer Zeit; in alten Weinresten erzeugte er noch eine geringe Reduktion von Fehlingscher Lösung, die er dem Vorliegen von Glucose zuschrieb (1931).

Grüb begründete seine Nachweise prähistorischer Honigreste (1935) auf das Vorliegen mikroskopisch nachweisbarer Pollenkörner, deren botanische Herkunft er identifizierte von Hefepilzresten und die beim Erhitzen der Pollenkörner mit Fehlingscher Lösung unter dem Mikroskop an und in diesen nachweisbare Kupfer(I)-oxidabscheidung. Hierzu wäre anzumerken, daß Pollenkörner auch ein Bestandteil des Bienenwachses sind und vermutlich auch ohne anhaftenden Honig eine reduzierende Wirkung auf die nicht allein für Zucker spezifische Fehlingsche Lösung ausüben. Diese ist nämlich ein Gruppenreagenz für Aldehyde. Die Pollenkörner besitzen eine chemisch äußerst stabile Außenwandung (Exine), die ihre hohe Verwitterungsfestigkeit bedingt. Unter den Polleninhaltestoffen können sich je nach Art 0 - 15 % Zucker (meist Glucose und Fructose) befinden. Eine Kupfer(I)-oxidabscheidung in oder an einem Pollenkorn mittels Fehlingscher Lösung kann daher ausschließlich durch dieses selbst bedingt sein.

Fehlingsche Lösung ist eine durch Zugabe von Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) unter Komplexbildung stabilisierte alkalische Kupfer(II)-sulfatlösung, die beim Erhitzen durch reduzierende Gruppen, wie sie im Traubenzucker und Fruchtzucker vorliegen, unter Abscheidung von unlöslichem rotem Cu_2O zersetzt wird. Rohrzucker (der chemisch identisch ist mit Rübenzucker) reagiert hingegen nicht mit Fehlingscher Lösung.

Eine kritische Einschätzung der Behauptungen von Grüb findet sich 35 Jahre später bei Hopf (1965) und umfaßt auch die von ihm angeblich erkannten Hefearten. Die in einem römischen Dolium aus dem Kastell von Alzey von ihm angesprochene Biermaische könnte nach neueren chemischen Analysen und vergleichenden IR-Spektralanalysen mit Honig-, Bier- und Malzproben irgendeine harzige Masse sein, die eventuell als ehemaliger Honig anzusprechen ist.

Auf das ehemalige Vorliegen von Honig wurde indirekt von Jacob (1979) durch den Nachweis von Pollenkörnern in einem Keramikgefäß geschlossen. Der Hinweis, daß das gesiebte Material in heißer Fehlingscher Lösung behandelt und nach dem Zentrifugieren und Auswaschen unter dem Mikroskop nur sehr wenige rotgefärbte Teilchen erkennen ließ, "an die eine Spur von Zucker gebunden war", kann jedoch nicht als schlüssiger Beweis angesehen werden.

Honig ist ein Ausscheidungsprodukt der Bienen, dessen Geruch und Geschmack durch die Nahrung der Bienen bedingt sind. Er besteht zu 70 - 80 % aus einem Gemisch von Frucht- und Traubenzucker und enthält neben 10 - 20 % Wasser 4 - 8 % Rohrzucker, 1 - 1,2 % Eiweißstoffe, Farbstoff, freie Aminosäure, 0,2 - 0,25 % Mineralstoffe; dazu Wachs und Pollen als Verunreinigung. Traubenzucker und Fruchtzucker sind chemisch als Glucose und Fructose bekannt. Aufgrund ihrer reduzierenden Wirkung lassen sie sich chemisch nachweisen. Beide unterliegen der enzymatischen Gärung.

Für uns waren die indirekten biologischen Nachweise nicht von Interesse; wir wollten vielmehr feststellen, ob es nach langer Liegezeit noch möglich ist, Originalsubstanz durch spezifische Reaktionen nachzuweisen. Hierzu bedurfte es zunächst umfangreicher Grundlagenforschungen, welche Methoden und Nachweisverfahren in der Papier- und Dünnschichtchromatographie unter den uns gegebenen arbeitsmäßigen Bedingungen für unsere Zwecke infrage kommen.

Zur Erarbeitung und Einschätzung der geeigneten Methodik wurde mit pc-Analysen begonnen. Es wurden 1%ige Lösungen von Traubenzucker, Bienenhonig und Rohrzucker hergestellt und eine Mischung der drei Substanzen. Damit wurden vier Versuchsreihen durchgeführt, wobei in jedem einzelnen Fall ein anderes Sprühreagenz zur Detektion der Zuk-

kerflecken auf dem Papier angewendet wurde. Als Laufmittel erwies sich schließlich ein Gemisch aus Essigester/Pyridin/Wasser 2:1:2 als am besten geeignet. Die ersten Versuche wurden mit n-Butanol/Pyridin/Wasser 6:4:3 durchgeführt.

Ein Auftrag von 0,01 ml einer 1%igen Bienenhoniglösung in Pyridin erfolgte auf schnelllaufendes FN 8-Papier, die Entwicklung mit Anilin (4 % in Ethanol)/Diphenylamin (4 % in Ethanol)/Phosphorsäure konz. 5:5:1, 5 Minuten auf 80 °C erhitzt. Es bildete sich ein schwachbrauner Fleck mit gelber Fluoreszenz, $R_F = 0,53$.

Wiederholt wurden Vergleichsbestimmungen von Bienenhonig, Traubenzucker und Rohrzucker (dieser ist identisch mit unserem aus Zuckerrüben gewonnenem Produkt) durchgeführt.

Nach Besprühen mit einer Mischung aus 1 g Diphenylamin, 1 ml Anilin und 5 ml Phosphorsäure in 50 ml Aceton und zehnmütiges Erhitzen auf 85 °C auf Papier FN 3 erhielten wir

Bienenhonig: grauer Fleck, im UV braun, $R_F = 0,46$
Traubenzucker: stark grauer Fleck, UV braun, $R_F = 0,38$
Rohrzucker: gelbgrauer Fleck, UV gelb, $R_F = 0,68$

Die Lage des R_F -wertes erwies sich als von der Laufgeschwindigkeit abhängig: je schneller, desto weiter unten sitzt die Substanz (desto kleiner ist der R_F -wert).

1%ige Lösungen in Pyridin, Papier FN 5 (dünn, langsam laufend):

Bienenhonig: rotbrauner Fleck mit gelber Fluoreszenz, 0,69/0,78
Traubenzucker: rotbrauner Fleck mit gelber Fluoreszenz, 0,60/0,71
Rohrzucker: 0,85
Gemisch: rotbrauner Fleck mit gelber Fluoreszenz, 0,69/0,80.

Bei allen Substanzen außerdem graubrauner Fleck im UV. Als Entwickler diente Anilinphtalat: 0,93 g Anilin, 1,66 g o-Phthaleäure und 100 ml wassergesättigtes Butanol, 10 Minuten bei 105 °C.

Im Ergebnis der papierchromatographischen Studien ergab sich für unsere Bedingungen, daß Rohrzucker am besten mit Diphenylamin/Anilin/Phosphorsäure zu erfassen ist, während sich für den Nachweis von Bienenhonig Anilinphtalat bewährt.

Nach diesen Vorarbeiten wurde uns klar, daß es zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit besser sein wird, die Zuckeruntersuchungen auf dünnschichtchromatographischem Wege vorzunehmen. Wir haben daher die gewonnenen Erfahrungen auf die dc-Platten übertragen.

Vergleichende Untersuchungen mit Lösungen von 1 % Traubenzucker in Pyridin, 1 % Honig in Pyridin und 0,1 % Honig in Wasser wurden auf selbstbeschichteten Kieselgelplatten und konfektionierten Silufolien durchgeführt. Die Platten wurden in einigen Fällen mit Natriumacetat gepuffert oder mit Borsäure behandelt (vgl. Randerath 1962). Die Laufstrecke betrug in den meisten Fällen 15 cm (auf 20 cm-Platten). Entwickelt wurde mit Anilinphtalatlösung. In allen drei Fällen waren trotz der aufgetragenen geringen Tröpfchen dieser stark verdünnten Lösungen die Flecken noch deutlich zu erkennen, am stärksten der Fleck der Glucoselösung, am kleinsten der Fleck der 0,1%igen Honiglösung. Die jeweils nebeneinander aufgetragenen Proben zeigten übereinstimmende R_F -Werte, zum Beispiel 0,64/0,62/0,63 oder 0,65/0,67/0,67. Die Laufzeiten lagen bei den Silufolien um 60 Minuten.

Mittels einer Spezialpipette aufgetragene 5 μ l bzw. 10 μ l einer 1%igen Bienenhoniglösung lassen sich noch im UV-Licht nach der Entwicklung erkennen.

Eine Differenzierung zwischen Glucose und Fructose, deren R_F -Werte etwas differieren, war hier nicht erforderlich, da beide reduzierenden Zucker gemeinsam im Honig vorliegen.

Nachdem wir derart einen Einblick gewonnen hatten, wie niedrig die Erfassungsgrenze für Honig auf Dünnschichtplatten liegt, haben wir praktische Bedingungen simuliert, indem wir in den bereits erwähnten Plastedosen von 50 ml Inhalt Erdproben mit jeweils 10 g Honig tränkten.

Wenn man im frischen Zustand durch Extraktion mit heißem Wasser und nachfolgendes Filtrieren den Honig wieder herauslöst, kann man mit diesem Extrakt Fehlingsche Lösung ebenso reduzieren wie mit den vorerwähnten verdünnten Standardlösungen von Glucose bzw. Bienenhonig. Der Zucker ist dann auch im Chromatogramm noch voll nachweisbar. Nach der Tränkung der Erde tritt sehr bald biologischer Abbau unter Schimmelbildung ein. Bei etwa vierwöchiger Lagerung tritt nach dem Kochen mit Fehlingscher Lösung erst nach einigem Stehen noch eine positive Reaktion ein, der chromatographische Nachweis ist gerade noch möglich.

Wir haben nach etwa fünfmonatiger Lagerung in unseren Proben die Nachweise wiederholt. Erde wurde mit wenig Wasser erhitzt und filtriert. Das Filtrat reagierte nicht mehr mit Fehlingscher Lösung, während beispielsweise 2 ml Fehlingsche Lösung mit 1 ml einer 1%igen Lösung von Glucose in Pyridin noch eine stark positive Reaktion geben.

Anschließend versuchten wir, im Vergleich mit den Standardlösungen im Dünnschichtchromatogramm in diesen relativ kurz gealterten Erdproben noch Zuckerspuren nachzuweisen. So wurden auf acetatgepufferte Silufofolie mittels einer abgebrochenen Schmelzpunktkepillare 1%ige Honiglösung, Erdextrakt und 0,1%ige Honiglösung aufgetragen. Als Laufmittel dienten 65 ml Essigsäureethylester + 35 ml einer Mischung aus 2 Raumteilen Isopropanol und 1 Raumteil Wasser. Beide Honigproben ergaben nach Entwicklung und Betrachtung im UV-Licht deutlich wahrnehmbare Flecke mit gleichem R_F -Wert, während der Erdextrakt keinerlei Zucker mehr enthielt. Das gleiche Ergebnis wurde in mehreren Versuchen auf boräureimprägnierter Silufofolie mit dem Laufmittel 60 ml n-Propanol/20 ml Ammoniak/10 ml Wasser sowie auf unbehandelter Silufofolie erzielt.

In allen unter verschiedenen Bedingungen mit authentischem Vergleichsmaterial durchgeführten Untersuchungen war es nicht mehr möglich, Spuren von Honig in der Erde nach fünfmonatiger Lagerung dünnschichtchromatographisch nachzuweisen. Wir können daraus mit Sicherheit folgern, daß ein Nachweis von Zuckerresten in archaischem Material wie Keramikscherben und Erdverfüllungen von Gefäßen nicht mehr möglich ist und alle Bemühungen in dieser Richtung von vornherein zwecklos sind.

Farbstoffe

Farbstoffe lassen sich oft gut auf chromatographischem Wege auftrennen und identifizieren. So kann man den häufig vorkommenden Indigo auf Acetylcelluloseplatten mit Ethylacetat/Ethylalkohol/Wasser 2:1:1 als blauen Fleck mit einem R_F -Wert von ca. 0,5 entwickeln (Hofenk-De Graaff 1974). Es muß in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß eine Unterscheidung des Indigos von dem einheimischen Waid auch auf diesem Wege nicht möglich ist, da beide Farbkomponenten identisch sind. Lediglich beim Indigo scheint es möglich, die auf Java gewonnenen Produkte durch einen zusätzlich auftretenden Fleck herauszuheben.

Organische Farbstoffe findet man zum Beispiel auf alten Textilien. Abgesehen von Küpenfarbstoffen wie Indigo und Purpur liegen die meisten Farben als Metallkomplexe vor. Sie müssen daher zunächst durch Erhitzen mit einem Tropfen Salzsäure in einem Röhrchen hydrolysiert werden, dann wird nach Zugabe von zwei Tropfen Methanol erneut aufgeköcht und auf eine Dünnschichtplatte aufgebracht.

Gelbe Farbstoffe trennt man auf Kieselgelplatten mit Toluol/Ameisensäureethylester/Ameisensäure 5:4:1 und entwickelt mit 1%iger alkoholischer Lösung von 2-Aminoethyl-diphenylborat. Für rote Farbstoffe verwendet man acetylierte Cellulose und als Laufmittel Ethylacetat/Tetrahydrofuran/Wasser 6:35:45, entwickelt mit 1,2%iger alkoholischer Kalilauge und betrachtet im UV-Licht.

Da uns keine organischen Farbstoffe auf urgeschichtlichem Material zur Verfügung standen, haben wir das Prinzip der Auftrennung an dem Farbindikator Neocarmin W untersucht, der zur Identifizierung von Textilien analytisch verwendet wird. Nach papier-

chromatographischer Trennung mit Essigester/Eisessig/Wasser 4:1:1 wurden drei verschiedenfarbene Flecken erhalten: blau (auf der Startlinie, $R_F = 0$), karminrot ($R_F = 0,30$) und gelb ($R_F = 0,68$). Verwendet wurde das dicke Chromatographiepapier FN 8.

Eine gute Übersicht über den Nachweis von Farbstoffen auf alten Textilien gibt Schweppe (1975). Er schildert die Probenvorbereitung unter Verwendung kleiner Fadenstückchen und die Dünnschichtchromatographie auf Fertigplatten aus Polyesterfolie, mit Mikropolyamid beschichtet. Als Laufmittel dient Methyläthylketon/Ameisensäure 95:5.

Kunststoffe

Erste Versuche zur Untersuchung von verschiedenen technischen Kunststoffprodukten hinsichtlich ihres Lösungsvermögens in 44 verschiedenen organischen Lösungsmitteln und ihrer Unterscheidbarkeit auf pc-ähnlichem Wege wurden von Weigel (1962) publiziert. Diese Möglichkeiten wären für Restaurierungsarbeiten von Interesse; die Ergebnisse sind aber in der geschilderten schlichten Versuchsanordnung nicht sehr aussagekräftig. Versuche auf dünnschichtchromatographischem Wege sollten dazu führen, unbekannte Kunststofftypen durch Vergleiche mit authentischen Proben zu identifizieren.

4. Literatur

- Banks, A.; Hilditch, T. P.: Die Zusammensetzung einiger in alten ägyptischen Gräbern gefundener fetthaltiger Materialien. - *Analyst* 58 (1933) S. 165 - 269. Cambridge.
- Basch, A.: Analyses of oil from two Roman glass bottles. - *Israel Expl. J.* 22 (1972) 1, S. 27 - 32. Jerusalem.
- Berthelot, M.: Über verschiedene in antiken Gefäßen enthaltene Flüssigkeiten. - *Compt. rend. Acad. Sci.* 124 (1897) S. 1125 - 1128. Paris.
- Bleck, R.-D.: Anwendungsmöglichkeiten phosphatanalytischer Untersuchungen im Bereich der Ur- und Frühgeschichte. - *Ausgrabungen u. Funde* 21 (1976) 6, S. 259 - 268. Berlin.
- Cramer, F.: *Papierchromatographie*. - Weinheim/Bergstraße, 1962.
- Deniges, G.: Sur la présence de résidus tartariques du vin dans un vase antique. - *Compt. rend. hebdomad. Séances Acad. Sci.* 150 (1910) S. 1330. Paris.
- Denninger, E.: The use of paper chromatography to determine the age of albuminous binders and its application to rock paintings. - *South Afr. J. Sci., Spec. Issue* 2 (1971) S. 80 - 84. Johannesburg.
- Filtrak-Chromatographie-Papiere als Hilfsmittel für die Papierchromatographie. - *Niederschlag (Erzg.)*, 1963.
- Friedel, C.: Sur des matières grasses trouvées dans des tombes égyptiennes d'Abydos. - *Compt. rend. Acad. Sci.* 124 (1897) S. 648 - 653. Paris.
- Funke, H.: *Chemisch-analytische Untersuchungen verschiedener archäologischer Funde*. - Diss. Hamburg, 1969.
- Gangl, J.: The chemical determination of the age of fossil bones. - *Österr. Chem.-Ztg.* 39 (1936) S. 79 - 82. Wien.
- Gill, A. S.: Examination of the contents of a Mycenaean vase found in Egypt. - *Amer. J. Archaeol.* 10 (1906) S. 300. Cambridge.

- Größ, J.: Die beiden ältesten Weine unserer Kulturwelt. - Dt. Essigind. 35 (1931) S. 305 - 307, 313 - 315. Berlin.
- Zucker aus der Urzeit. - Dt. Zuckerind. 57 (1932) S. 1108 - 1110. Berlin.
- Ober Honigreste aus prähistorischer Zeit. - Forsch. u. Fortschr. 11 (1935) 20/21, S. 260 - 261. Berlin.
- Ein Fund von Honig in einem alamannischen Totenbaum von Oberflacht. - Mannus 27 (1935) S. 239 - 241. Leipzig.
- Heintzel, C.: Fettgehalt norddeutscher Urnenscherben. - Z. f. Ethnol. 25 (1893) S. 401. Berlin.
- Hofenk-De Graaff, J. H.: A simple method for the identification of indigo. - Studies in Conservation 19 (1974) 1, S. 54 - 55. London.
- Hopf, M.: Untersuchungen am Inhalt des römischen Doliums aus Alzey. - Jahrb. d. Röm.-German. Zentralmuseums 10 (1965) S. 68 - 75. Mainz.
- Hrapia, H.: Einführung in die Chromatographie. - WTB 30. - Berlin, 1965.
- Jacob, H.: Pollenanalytische Untersuchungen von merowingerzeitlichen Honigresten. - Alt-Thüringen 16 (1979) S. 112 - 119. Weimar.
- Jaky, H.; Perédi, J.; Palos, L.: Untersuchungen eines aus römischen Zeiten stammenden Fettproduktes. - Fette, Seifen, Anstrichmittel 66 (1964) S. 1012 - 1017. Hamburg.
- Knight, B.; Lauder, I.: Practical methods of dating skeletal remains: a preliminary study. - Medicine, science and the law 7 (1967) S. 205 - 208. London.
- Dating skeletal remains. - Hum. Biol. 49 (1969) 3, S. 322 - 341. Baltimore.
- Künzi, P.; Bäumlner, J.; Im Obersteg, J.: Dünnschichtchromatographie der forensisch wichtigen Metalle. - Dt. Z. f. gerichtl. Med. 52 (1962) S. 605 - 609. Berlin/Heidelberg.
- Martins di Oliveira Filho, R.: Organic matrix of calcified tissues. I. Chromatographic demonstration of amino acids in human prehistoric bones and teeth. - Rev. Fac. Odontol. Univ. Sao Paulo 10 (1972) 2, S. 257 - 264. Sao Paulo.
- Oekonomidis, A.; Pavlopulu-Papakosta, C.; Christomanos, A. A.: Vergleichende Untersuchungen über den Aminosäuregehalt menschlicher Knochen verschiedener Zeitalter sowie fossiler Knochen und Mollusken. - Akademia Athenon. Praktika 43 (1969) 1, S. 454 - 460. Athen.
- Pelikan, J. B.; Sakar, V.: Détermination d'espèce de matière éclairante des lampes romaines. - Archeol. rozhledy 8 (1956) 6, S. 533 - 534, 567 - 575. Prag.
- Pollard, F. H.; McOmie, J. F. W.: Chromatographic methods of inorganic analysis. - London, 1953.
- Popov, A.; Ivanov, S.: Analysis of a fat which was lying on the bottom of the sea for many years. - Izvest. Khim. Inst. Bulgar. Akad. Nauk 7 (1960) S. 341 - 349. Sofia.
- Randerath, K.: Dünnschicht-Chromatographie. - Weinheim/Bergstraße, 1962.
- Rottländer, R.: Chemische Untersuchungen. - Forsch. u. Ber. z. Vor- u. Frühg. in Baden-Württemberg 8 (1977) S. 96 - 97. Stuttgart.

- Rottländer, R. C. A.; Schlichtherle, H.: Food identification of samples from archaeological sites. - *Archaeophysika* 10 (1979) S. 260 - 267. Köln/Bonn.
- Salvi, C.: Colophony from ancient amphorae. - *Pitture e vernici* 6 (1950) S. 104. Mailand.
- Schweppe, H.: Nachweis von Farbstoffen auf alten Textilien. - *Z. f. analyt. Chem.* 276 (1975) 4, S. 291 - 296. Berlin.
- Specht, W.: Der Inhalt der Flasche. - *Münchener Beiträge z. Vor- u. Frühg.* 16 (1972) S. 124 - 128. München.
- Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie. - Berlin, 1962.
- Stokar, W. v.: Über Fette und Fettsäuren und ihre Auswertung für die Vorgeschichte. - *Mannus* 29 (1937) S. 545 - 549. Leipzig.
- Über die Untersuchung organischer Reste aus paläolithischen Kulturschichten. - *Quartär* 2 (1939) S. 147 - 150. Berlin.
- Weigel, K.: Papierchromatographische Grundlagenversuche für Kunstharze. - Gummi, Asbest, Kunststoffe 15 (1962) S. 20 - 36. Stuttgart.
- Weston, R. J.; Repenning, C. A.; Fleming, C. A.: Modern age of supposed Pliocene seal, *Arctocephalus caninus* (*Phocarctos hookeri*), from New Zealand. - *New Zealand J. Sci.* 16 (1973) 3, S. 591 - 598. Wellington.

Zum Problem der Entsalzung metallener Fundobjekte

1. Einleitung

Noch immer ist das Problem der Entsalzung von Bodenfunden - vor allem solcher aus Eisen - nicht gelöst, obwohl zahlreiche Publikationen darauf hinweisen, daß man in vielen Werkstätten und Labors an besseren und zuverlässigeren Verfahren arbeitet.

Bei der früher üblichen Konservierung bis auf den Metallkern wurden die durch den Aufenthalt im Boden vom Objekt aufgenommenen Salze - vorwiegend die als Korrosionskatalysatoren wirkenden Chloride - zusammen mit der Korrosionsschicht entfernt. Auch bei den ehemals häufig praktizierten Ausglühverfahren verblieben kaum noch Chloride im Objekt. Deshalb ist der Erhaltungszustand derartig konservierter Funde im allgemeinen gut. Der optisch-ästhetische Eindruck als Originalrest kann jedoch in den wenigsten Fällen überzeugen, und die Auswertmöglichkeit im Hinblick auf materialkundliche und technologische Untersuchungen ist zumindest stark eingeschränkt. Solche radikale Methoden zur Entfernung der Korrosionsprodukte werden deshalb allgemein abgelehnt.

Heute ist es üblich, mitsamt der Erhaltung der Rostschicht zu konservieren. Das heißt, man entfernt diese nur soweit, bis die durch die Röntgenaufnahme aufgezeigte ehemalige Oberfläche erreicht ist. Bei "Massenware" setzt sich außerdem die Tendenz durch, den Rost vollständig zu belassen und den Fund lediglich mit Hilfe der Röntgenaufnahme zu dokumentieren. Mit dem Erhalten der Rostschicht steigt aber das Risiko erneuter Korrosion.

Durch den Verzicht auf restlose Entfernung der Rostschicht steht die Aufgabe, Verfahren anzuwenden, die für die Metallsubstanz unschädlich sind und die Chloride in den Korrosionsschichten auf ein unwirksames Restniveau reduzieren. Doch bei den bisher angewendeten Verfahren besteht leider zwischen dem theoretischen Anspruch und der konservierungstechnischen Praxis eine Diskrepanz. Ganz offenbar laufen manche Vorgänge am Objekt anders ab, als man voraussetzt und erwartet. Auch der Einsatz von Steuerungs- und Meßsystemen konnte daran nichts wesentlich ändern und verhindern, daß die Gegenstände erneut zu rosten begannen.

Seit einigen Jahren liegen viele Untersuchungen über die Mechanismen verschiedener Entsalzungsmethoden vor. Man kann sie etwa in vier große Kategorien einordnen. Folgende Autoren haben dazu grundsätzliche Arbeiten geliefert.

Reine Waschverfahren: Hierzu hat Appel (1965) eine Anlage vorgestellt, die in technisch perfekter Form den Auswaschvorgang steuert und überwacht. Sie übernimmt die Einzelfunktionen, die der Restaurator beim Auswaschen der Funde sonst selbst verrichten muß. Abgesehen von den technischen und elektronischen Besonderheiten werden folgende Probleme deutlich:

1. Das Waschwasser muß zum Salz in den feinen Höhlungen und Rissen gelangen und es umspülen können.
2. Das gesättigte Wasser muß wieder nach außen diffundieren können.
3. Der von Natur aus sehr langsam ablaufende Diffusionsvorgang muß durch ein möglichst hohes osmotisches Gefälle beschleunigt werden.

Elektrolytische Verfahren: Nach den Arbeiten von Kenttämäa (1938) und Bercé (1955) ist dafür ein Beitrag von Wihr (1977) von Bedeutung, in dem verschiedene Varianten elektrolytischer Entsalzung quantitativ miteinander verglichen werden. Auch Stumpf (1977) hat die chemischen und elektrischen Vorgänge beschrieben. Die Autoren gehen von der Annahme aus, daß im elektrischen Feld eine beschleunigte Abwanderung der Salzionen aus dem Objekt heraus erfolgt.

Chemische Umwandlung der Chloride: North und Pearson (1975) haben eine Methode publiziert, bei der mittels alkalischer Natriumsulfitlösung eine chemische Reduktion der Chloride und anderer Eisenverbindungen zu Hämatit erfolgt und damit bessere Extraktionsbedingungen geschaffen werden. Breale (1972) verwendet als Waschlösung alkoholische Lithiumhydroxidlösung und nimmt an, daß die Chloridionen gegen Hydroxidionen ausgetauscht und, vom Alkohol gelöst, entfernt werden. Hier wird also versucht, die Salze in leichter lösliche Verbindungen zu überführen.

Thermische Verfahren: Rosenberg (1917) hat zum ersten Mal die thermische Behandlung in atmosphärischer Umgebung beschrieben, auf deren Möglichkeit übrigens schon 1887 Hartwich hinwies. Sein Verfahren wurde inzwischen durch das Erhitzen im Wasserstoffstrom ergänzt (Arrhenius 1973). Bei diesen Verfahren will man die im Objekt befindlichen Salze in Verbindungen überführen, die in der Wärme flüchtig sind und in einem heißen Gasstrom vom Objekt weggeführt werden. Sowohl die prinzipielle Anwendbarkeit der thermischen Methoden als auch die technologischen, ökonomischen Probleme und die des Arbeitsschutzes stehen offenbar einer breiten Anwendung hinderlich im Wege.

Trotz der erreichten Fortschritte bei den chemischen und thermischen Behandlungen ist das Gesamtergebnis der Entsalzung unbefriedigend. Da die reinen Wasch- und die elektrolytischen Verfahren den geringsten technisch-ökonomischen und arbeitsschutzmäßigen Aufwand benötigen - deshalb in jeder Werkstatt relativ leicht anzuwenden sind -, lag nahe zu untersuchen, warum die Resultate dieser Verfahren hinter den Erwartungen zurückblieben.

In der musealen Praxis wurde bisher keine befriedigende Antwort auf die Frage nach den wirklichen Abläufen in einzelnen Teilbereichen gegeben. Deshalb wollten wir physikalische und chemische Abläufe an Modellen vergleichen, um bei gleichen, definierten Voraussetzungen die Wirksamkeit zu ermitteln. Denn eine exakte Analyse ist wegen der undurchschaubaren und differenzierten Verhältnisse an den Originalen nicht möglich. Es wäre nur eine Bewertung nach dem k.o.-System denkbar, welche durch wechselnde Aufeinanderfolge mehrerer Verfahren möglich wird: Die Methode, mit der aus dem gleichen Objekt gegenüber allen anderen noch nachweisbare Chloridmengen extrahiert werden können, hat den größten Entsalzungseffekt (wenn man unberücksichtigt läßt, daß vorhergehende Manipulationen den Weg zu diesem Erfolg hätten bereiten helfen. Insofern ist die Reihenfolge von Wichtigkeit.). Es kann also immer nur eine vergleichende Beurteilung von "wirksam" nach "weniger wirksam" vorgenommen bzw. erreicht werden.

Wir räumen ein, daß der beobachtete Effekt in der Praxis - also am Original - möglicherweise geringer ist, nehmen jedoch an, daß die Relationen der getesteten Verfahren annähernd erhalten bleiben.

Für die Versuche werden Anordnungen bzw. Modelle benutzt, an denen der Mechanismus des jeweiligen Verfahrens bei Veränderung verschiedener Parameter sichtbar, möglichst aber meßbar wird, so daß man für jeden Ablauf die günstigste Variante erkennen kann.

Jedes Verfahren wird möglichst in mehrere Einzelstufen gegliedert, wovon man jede Stufe unter verschiedenen Bedingungen modellmäßig durchprüft.

Die nach den Modellversuchen besten Einzelergebnisse werden zu einer Modellreihe für ein Verfahren zusammengefügt.

Das "Optimalverfahren" wird auf seine Durchführbarkeit und Wirksamkeit am Original überprüft (Gegenprobe).

Wenn sich ein brauchbarer Weg anbietet, soll ein ungefährliches, ökonomisch vertretbares, für den Dauergebrauch geeignetes Entsalzungsverfahren mit einer wenig anfälli-

gen Apparatur für einen Langzeittest über mehrere Jahre angewendet werden. Erst dann wird über den Erfolg oder Mißerfolg dieser Arbeit zu entscheiden sein.

2. Struktur und Korrosionsverhalten der Rostschicht

Bei der Beschäftigung mit den verschiedenen Entsalzungstheorien geht man üblicherweise von der Vorstellung aus, daß sich die Chloride und andere Salze in Hohlräumen, Poren und Kapillaren der Rostschicht befinden, in denen sie benetzt und aus denen sie herausgewaschen werden müssen. Unsere Versuche, Salze möglichst schnell zu extrahieren, folgten dieser bildlichen Vorstellung und wurden in Kapillarröhren und in verschlossenen Glasröhrchen als stark vergrößerte Hohlräume vorgenommen. Parallel dazu fanden Untersuchungen der Rostschicht im Hinblick auf ihre Struktur und die Gestalt solcher Hohlräume statt. Die Ergebnisse zwingen uns, unser vorgefaßtes Bild zu erweitern und unsere Aufmerksamkeit nicht nur den Vorgängen an der Grenzschicht Metall-Rost, sondern an allen Kontaktstellen zwischen Metall und eingelagerten Oxiden oder Verunreinigungen zuzuwenden. Die Rostschicht selbst ist als korrosiv weitgehend inaktive Substanz vorwiegend ein Speicher und ein Gerüst, in dem der Austausch von Salzen und Korrosionsprodukten mit der Umgebung in dem Maße abnimmt, wie er sich durch Kristallisation, Verklebung und dadurch Abschirmung nach außen selbst "erstickt". Erst durch das Vorhandensein neuer Bedingungen nach der Ausgrabung (durch das An- oder Abschleifen) reißt die Rostschicht auf, entstehendes Lösungsbestreben, osmotische Abläufe und der Zutritt von Gasen führen zu Reaktionen, die sich unter Einwirkung der Chloride schädlich auswirken. Gleiches trifft auch zu, wenn man durch Entsalzungsversuche diesen relativ stabilen Zustand stört. Deshalb haben diejenigen Restauratoren sicher nicht ganz unrecht, die auf eine ohnehin nicht restlos mögliche Entsalzung überhaupt verzichten. Keine Entsalzung ist immer noch günstiger als eine mangelhafte.

Die Versuchsreihe wurde mit 9 Eisengegenständen unterschiedlicher Art, von verschiedenen Fundorten und aus mehreren Zeitabschnitten durchgeführt. Die Rostschicht jedes Stückes wurde mit dem Korundfräser schichtweise abgetragen, mit Schleifscheibe und Sandpapier glattgeschliffen und in scharfem Luftstrom (Airbrasive) gesäubert. Der optische Eindruck jeder Schicht wurde unter dem Mikroskop beurteilt und fotografisch festgehalten. Danach kam der Gegenstand in die Feuchtkammer, bis sich Veränderungen zeigten. Auch diese wurden fotografisch dokumentiert, ehe die nächste Schicht abgetragen wurde und so fort, bei Gegenständen ohne metallischen Kern bis auf die angenommene Oberfläche, sonst bis auf den metallischen Kern. Dabei konnten wir drei typische Schichtungen feststellen:

1. Oberflächenschicht. Sie ist die anteilig stärkste, ist sehr porös und besteht aus kugelförmigen an- und übereinandergereihten, erhärteten Chlorid- und Rostblasen. Darin und dazwischen sind Kieselkörner und andere mineralische Anteile eingebettet, besser eingebacken. In dieser Schicht, die sich teilweise leicht absprengen läßt, treten vereinzelt Risse und kugelförmige Hohlräume auf. Durchgehende Öffnungen oder Kapillaren konnten nicht festgestellt werden. (Abb. 1) In der Feuchtkammer bildeten sich bei Objekten mit metallischem Kern aus den Rissen heraus Chloridblasen; Gegenstände ohne metallischen Kern blieben unverändert.

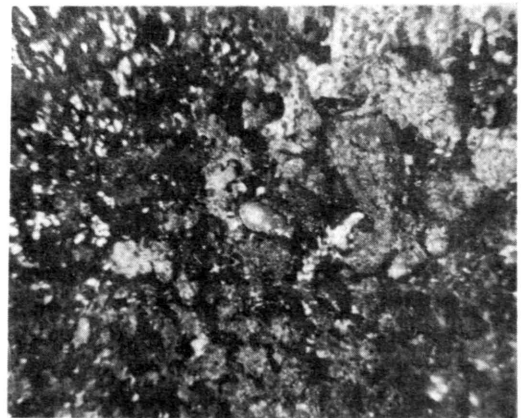


Abb. 1: Oberflächenschicht, 6fach vergrößert

2. Schlierenförmige Gebilde von dunkelbrauner, rostroter und gelblicher Farbe. Die dunkelbraune Substanz scheint fest und dicht und geht in rostrot gefärbte Schlieren über, die wiederum in einer helleren und weicheren Masse auslaufen. Der Übergang ist nicht allmählich oder verschwimmend, sondern jeder Bereich ist für sich scharf abgegrenzt. Die schlierenförmigen Gebilde sind in ungeordneter Richtung gelagert, kommen aus der Tiefe oder liegen in der Fläche. Auf der geschliffenen Fläche findet man feine Risse, sie sind aber nicht dominierend (Abb. 2).

In der Feuchtkammer bilden sich nach 1 - 2 Tagen Chloridblasen (Nachweis mit Silbernitrat) auf den hellen, porösen Stellen, unabhängig von der Lage der Risse. Das heißt: Nur wenn die Risse in dieser hellen Schicht liegen, bilden sich auch darüber Chloridblasen.



Abb. 2: 2. Schicht ("Schlierenschicht"), 6fach vergrößert

3. Im Eisen eingebettete Rostschicht, in der metallisches Eisen und Rost in der Fläche nebeneinander liegen. Hier ist die Blasenbildung sehr lebhaft, besonders wenn Eisenspartikel in der Rostschicht liegen oder auch, wenn nur wenige Rostflecke auf der Eisenfläche vorhanden sind. Auf dem Eisen selbst bildeten sich keine Rostblasen, nur auf den Rostflecken oder an deren Rändern zum Eisen. Sie konnten mit rotem Blutlaugensalz als gelöstes zweiwertiges Eisen identifiziert werden. Hier liegt ein Gemisch von Fe^{++} , Fe^{+++} und NaCl vor.



Abb. 3: 3. Schicht (aktive Korrosionsschicht), 10fach vergrößert

Poren oder Kapillaren konnten bei 100facher Vergrößerung unter dem Stereomikroskop nicht gefunden werden. Als aber für einen Eisennachweis eine Reagenzlösung auf den Rost aufgetropft wurde, stiegen daraus nach wenigen Augenblicken wie eine Perlenschnur Bläschen auf: unter der Hitze- einwirkung der Mikroskopierleuchte sich ausdehnendes Gas aus dem Inneren. Auch unter dem Metallmikroskop Epityp II konnten die Öffnungen nicht wahrgenommen werden, lediglich einige wenige und unregelmäßige Risse. Das gibt eine Vorstellung von den Dimensionen, in denen wir uns bei unseren Auswaschmanipulationen bewegen.

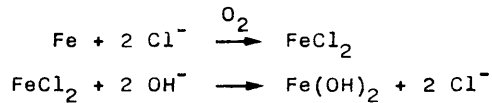
Als optisches Fazit können wir feststellen:

1. Alle Objekte ohne metallischen Kern waren auch in der Feuchtkammer nach 4 Monaten noch ohne Reaktion.
2. Auf allen untersuchten Objekten mit metallischem Kern bildeten sich nach 1 - 5 Tagen in der Feuchtkammer Chloridblasen. Dabei war die Reaktion umso heftiger, je weiter die Korrosionsschicht angegriffen, also abgetragen war.
3. In der kompakten Rostschicht haben wir es nicht mehr mit einem Kapillar- oder Röhrensystem zu tun, in dem der Transport durchgängig von innen nach außen oder umgekehrt erfolgt. Die Salze dringen durch Risse, die infolge mechanischer Beanspruchung

entstanden sind (Temperatur, Austrocknung oder Befeuchtung - je nach vorhergehendem Zustand).

4. Die rostaktiven Bereiche werden nicht durch Poren gekennzeichnet, sondern sie liegen in massiven, schlierenartigen Zonen im Eisen oder mit Eisenkontakt, wobei zwei- und dreiwertiges Eisen und Natriumchlorid vorherrschen.
5. Die reaktionsfreudigen Bereiche sind die scharf abgegrenzten hellen (gelben) und porösen Stellen, während auf den festen dunkelbraunen und rostroten Oxiden sich keine Chloridblasen zeigen.

Die chemische Erklärung für diese Beobachtungen ist folgende: Die Rostbildung ist an das gleichzeitige Vorhandensein von Wasser und Sauerstoff gebunden. Beim elektrochemischen Korrosionstyp ist ein Elektrolyt erforderlich, der bei archäologischen Bodenfunden vor allem aus löslichen Chloriden besteht, die als Natrium-, Kalium- und Magnesiumchlorid aus dem Boden an die Objekte gelangen. Der Angriff erfolgt im unbelüfteten Inneren des Elektrolyttropfens auf das metallische Eisen, welches dabei in zweiwertiger Form in Lösung geht. An der Oberfläche des Tropfens bildet sich eine Rostschicht, wobei durch den Luftzutritt das zweiwertige Eisen mehr oder weniger zur dreiwertigen Stufe oxidiert wird.



Der Rost selbst ist ein Eisenoxidhydrat unterschiedlicher Zusammensetzung mit der allgemeinen Formel $x\text{FeO} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Durch die verschiedenen Zusammensetzungen sind die unterschiedlichen Brauntöne in den Rostschichten bedingt, wobei die allgemeine Regel gilt, daß Verbindungen, die gleichzeitig zwei- und dreiwertiges Eisen enthalten, besonders dunkel sind. Auch tritt durch zunehmende Wasserabspaltung aus dem zunächst gelbbraunen Eisen(III)-hydroxidgel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ eine Farbvertiefung auf.

Da die Rostabscheidung auf der belüfteten Oberfläche der Elektrolyttropfen erfolgt, verbleibt die gelöste Chloridsubstanz im Inneren. Die sich (aus der ursprünglichen Natriumchloridlösung) bildenden Eisensalze gehen durch Hydrolyse und beim Austrocknen in basische Eisenchloride über, für die ebenfalls keine diskreten Formeln angegeben werden können (z. B. $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$).

Die beobachteten hellen Zentren in den Roststellen sind also Chloride und basische Chloride des Eisens bzw. der Alkali- und Erdalkalimetalle unterschiedlicher Zusammensetzung, aus denen sich dann auch folgerichtig ein bei entsprechender Luftfeuchtigkeit erneut einsetzender Korrosionsprozeß mit dem darunter befindlichen Metall entwickelt. Durch die sich dabei bildenden porösen Schichten, die für Chloridionen durchlässig sind, wird das Fortschreiten der Korrosion nicht verzögert. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt hingegen noch zu, da die gebildeten Oxydationsprodukte die weitere Oxydation katalytisch beschleunigen. So kommt es von anfänglich sporadischer Tropfenbildung (durch die Hygroskopizität der beteiligten Salze bedingt) zu immer schnellerem Rosten des Objektes.

Im Gegensatz dazu bilden sich in trockener Luft kompakte Oxidschichten, da das Volumen der Metalloxide im vorliegenden Fall größer als das der äquivalenten Metallmenge ist (Regel von Pilling).

3. Waschverfahren

Die Mechanismen der Waschverfahren sind von North/Pearson (1978) umfassend untersucht und die Ergebnisse exakt begründet worden in der Absicht, bisher unbekannte oder ignorierte Faktoren im Gesamtablauf des Waschens aufzudecken. Trotz der wissenschaftlichen Beweisführung in dieser Arbeit, der Erkenntnisse über die Diffusionsvorgänge im Korrosionsprodukt und der weitgehenden Annäherung einzelner Komponenten an die realen Bedingungen durch Computermodelle hielten wir es für richtig, unsere 1968 begonnenen, rein empirischen Modellversuche und die Beobachtungen am Objekt fortzuführen. Sie können entweder die oben angeführten Aussagen bestätigen - was für uns endlich Obereinstimmung zwischen Theorie, Modellergebnis und praktischer Erfahrung brächte -, oder sie können wenigstens Hinweise geben auf verbesserungswürdige Teilbereiche im Sinne einer Optimierung unserer Arbeit.

Für die Auswaschvorgänge an den Metallobjekten, vor allem an ihren porösen Korrosionsschichten, sind die Wirkungsmechanismen von Diffusion und Adsorption von Bedeutung. Zum besseren Verständnis mancher empirisch gewonnenen Erkenntnisse sollen dafür kurz die naturwissenschaftlichen Gesetzmäßigkeiten dargelegt werden.

Der Transport der zur Lösung gebrachten Salze aus dem Inneren der Objekte nach außen wird durch das Ficksche Diffusionsgesetz wesentlich bestimmt, das man in folgender mathematischen Form schreiben kann:

$$dn = - D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$$

Das besagt, daß die in Richtung des Konzentrationsgefälles $-\frac{dc}{dx}$ abfließende Stoffmenge dn (n = Molzahl) diesem Gefälle auf der Wegstrecke dx proportional ist, ebenso dem vorliegenden Querschnitt q , einem Diffusionskoeffizienten D und der Zeit dt . Die Geschwindigkeit des Herauslösens von Salzen hängt also wesentlich vom Konzentrationsgefälle und dem Querschnitt des Transportweges ab.

Hinsichtlich der Adsorption verhält es sich so, daß die adsorbierte Menge der Größe der vorhandenen Oberfläche proportional ist, d. h., mit ansteigender Korrosion auch das Rückhaltevermögen für die im Inneren befindlichen Salzlösungen ansteigt. Das Verhältnis zwischen der adsorbierten Stoffmenge x und der Konzentration c des gleichen Stoffes in der umgebenden Lösung wird durch eine Gleichung der Form $x = \alpha \cdot c^\beta$ angegeben, wobei α und β für die jeweilige Situation Konstanten sind. Wichtig ist, daß der Wert der Konstanten β immer kleiner als 1 ist, daher ändert sich beim Auswaschen die adsorbierte Stoffmenge langsamer als die Konzentration des Stoffes in der Lösung. Ist zum Beispiel $\beta = 0,5$ und sinkt c auf 0,25, so fällt x nur auf 0,5. Daher lassen sich letzte Spuren generell sehr schwer auswaschen, vor allem, wenn durch Hydrolysevorgänge der Eisensalze mit nachfolgender Ausflockung von Eisenhydroxidgelen die adsorptionsbereite Oberfläche ständig signifikant ansteigt.

Für das Zustandekommen eines effektiven Waschprozesses sind zusammenhängend folgende Stufen von Bedeutung:

1. die Eindring- und Netzfähigkeit des Mediums bis an die Chlorid-Depots (Hin-Diffusion),
2. das Lösungsvermögen dieses Mediums gegenüber den vorliegenden Chloridverbindungen,
3. das Vermögen, die gelösten Salze in der Waschlösung nach außen diffundieren zu lassen (Rück-Diffusion),
4. die Fähigkeit der Waschlösung, die Salze beim Trockenprozeß in der Trockenrichtung - also außen - abzulagern und nicht im Inneren "zu verlieren".

Jede dieser Stufen beinhaltet für sich einen wesentlichen Teilbereich. Wenn nur einer nicht befriedigend arbeitet, kann das Gesamtsystem nicht zufriedenstellend funktionieren.

ren (allerdings sollen wir auch dabei unsere relative Zielstellung nicht außer acht lassen).

Betrachten wir nun das Modellverhalten zu diesen Faktoren.

3.1. Benetzbarkeit der Kapillaren und Hohlräume

Vor der Diskussion über die praktischen Ergebnisse sollen zunächst einige allgemeine Ausführungen zur Benetzbarkeit von Kapillaren und zur Wirksamkeit von Netzmitteln (Tensiden) gemacht werden.

Beim Eintauchen enger Glasröhren in Wasser oder wäßrige Lösungen beobachtet man ein Aufsteigen der Flüssigkeit entgegen der Schwerkraft. Dabei bildet sich in der Röhre ein konkaver Flüssigkeitsspiegel aus, d. h., an der Wandung kriecht die Flüssigkeit noch etwas höher als in der Mitte. Diese speziell im kapillaren Größenbereich auftretende Erscheinung heißt Kapillarität. Für unsere Untersuchungen ist es wichtig zu wissen, daß die kapillare Steigung um so größer ist, je enger das Kapillarrohr ist. Sie wird durch die Oberflächenspannung α der Flüssigkeit hervorgerufen, und es gilt folgende mathematische Beziehung für die Steighöhe

$$h = \frac{2\alpha}{r \varrho g}$$

Sie ist also der Oberflächenspannung direkt proportional und wird geringer, je größer die Dichte ϱ der Flüssigkeit und je größer der Radius r bzw. der Durchmesser der Kapillare ist. Die Oberflächenspannung wird allgemein mit steigender Temperatur kleiner, ebenso die Viskosität.

Wir haben vergleichende Messungen von Oberflächenspannungen durchgeführt, um einen quantitativen Eindruck von dem Einfluß und der Nützlichkeit eines Tensidzusatzes zum Auslaugwasser zu gewinnen. Eine für unsere Zwecke relativ einfache Methode besteht in der Bestimmung der Tropfenzahl pro Milliliter, wenn man die Untersuchungslösungen langsam aus einer Mikrobürette austreten läßt, nach 100 Tropfen die ausgeflossene Menge auf 0,01 ml genau abliest und auf 1 ml umrechnet. Aus mehreren Bestimmungen wurde jeweils der Mittelwert gebildet. Die Untersuchungstemperatur betrug immer 25 °C. Der tabellarisch ermittelte σ -Wert für Wasser von 25 °C ist 71,8 (dyn/cm). Die anderen Oberflächenspannungen errechnen sich dann nach der Formel $\sigma = \sigma' \frac{\varrho' z'}{\varrho z}$, wobei ϱ die jeweilige Dichte und z die Tropfenzahl /ml ist. In unserem Fall war $\sigma = 71,8$, $\varrho' = 1$ und $z' = 30$. Bei den hier untersuchten wäßrigen Lösungen wurde $\varrho = \varrho'$ gesetzt, so daß sich ergibt $\sigma_{25} = 71,8 \times \frac{30}{z}$; bei den methanolhaltigen Lösungen wurde die Dichte gemessen und in die Formel eingesetzt. Als Tenside wurden die handelsüblichen Lösungen von "Fit" und "Mühli" verwendet. Zum Vergleich sind Werte mit dem im hier vorliegenden Bericht nicht in die Betrachtungen einbezogenen Methanol und wäßrigen Methanolgemischen beigelegt.

Lösungsmittel	Tropfen/ml	σ_{25}
Wasser	30	71,8
999 ml Wasser + 1 ml Fit	33	65,3
995 ml Wasser + 5 ml Fit	51	42,4
990 ml Wasser + 10 ml Fit	57	37,8
975 ml Wasser + 25 ml Fit	59	36,6
999 ml Wasser + 1 ml Mühli	37	58,2
995 ml Wasser + 5 ml Mühli	57	37,8
990 ml Wasser + 10 ml Mühli	63	34,2
975 ml Wasser + 25 ml Mühli	66	32,6

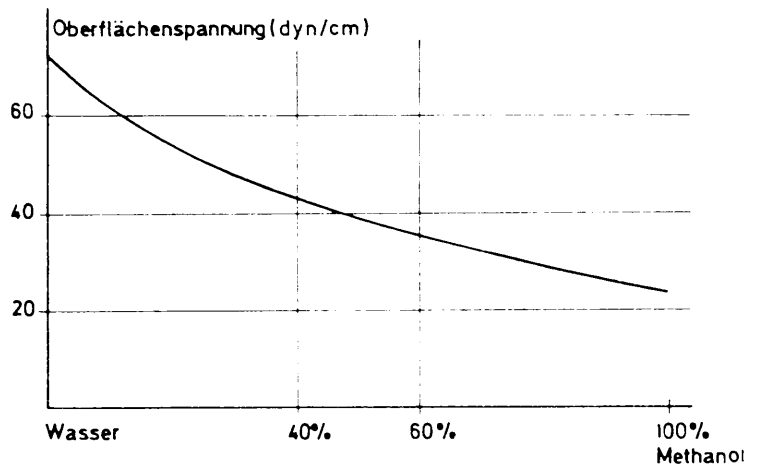
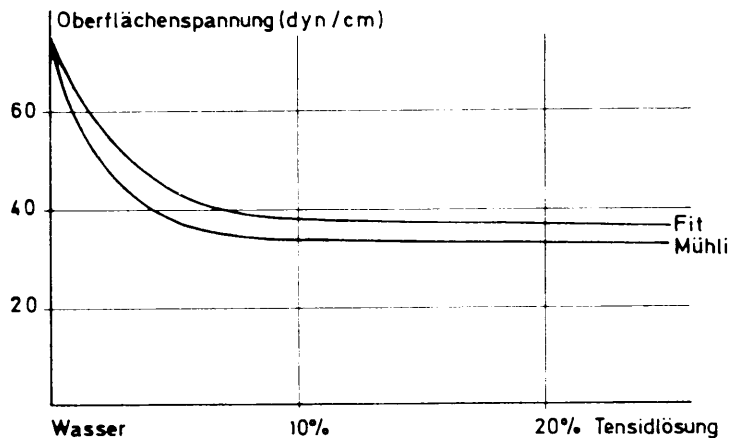
Lösungsmittel	Tropfen/ml	σ_{25}
600 ml Wasser + 400 ml Methanol ($\epsilon = 0,940$)	48	42,3
400 ml Wasser + 600 ml Methanol ($\epsilon = 0,903$)	55	35,5
Methanol ($\epsilon = 0,780$)	72	23,2

Wie man sieht, bewirkt der Tensidzusatz eine asymptotische Abnahme der Oberflächenspannung; ein höherer Zusatz würde keine weitere merkliche Abnahme bewirken. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erfahrungen aus der Textilreinigung, wonach der Zusatz an festem Tensid bei 2 g/l liegen soll. (Abb. 4)

Durch den Zusatz von Tensiden zum Waschwasser lassen sich also Absenkungen der Oberflächenspannung erzielen, wie man sie sonst nur durch Temperaturerhöhung oder Anwendung organischer Lösungsmittel erreichen kann. Versuche, wasserhaltige methanolische Lösungen durch Tensidzusatz weiter zu verbessern, waren nicht erfolgreich, da es zu Ausfällungen der Tensidsubstanz kam.

Bei der Anwendung von Tensiden, auch wenn sie als nichtionogen bezeichnet werden, ist zu beachten, daß die handelsüblichen Lösungen dissoziierende Zusätze enthalten, die einen Einfluß auf das pH oder die Anlegung einer elektrischen Spannung (Elektrolyse) bewirken. Da durch tensidhaltige Lösungen in jedem Fall Fremdstoffen an oder in die zu entsalzenden Objekte gebracht werden, können wir ihre Anwendung nicht generell befürworten, sondern müssen sie auf spezielle Reinigungsprobleme beschränken. Zur Klärung der Waschvorgänge sind hier jedoch auch tensidhaltige Waschlösungen mit einbezogen worden.

Abb. 4:
Abnahme der Oberflächenspannung des Waschwassers durch Zusatz von Tensiden bzw. Methanol



Es war nun zu untersuchen, von welchen Lösungsmitteln und unter welchen Bedingungen kristallines Kochsalz (NaCl) benetzt und in Lösung gebracht wird. Dazu wurden einseitig verschlossene Kapillar- und Glasröhrchen mit verschiedener Öffnungsweite benutzt. Unterschiedliche Medien wirkten bei abweichenden Anordnungen auf das mit Farbindikator (Eosin) versetzte NaCl am Boden der Modelle ein.

Die Lösungsmittel waren

1. Wasser in feuchtigkeitsgesättigter Luft (ca. 100 % rel. F, 22 °C)
 - bei 22 °C
 - bei 22 °C mit Tensid (2 % Fitlösung)
 - bei 22 °C bewegt (Rührwerk)
 - bei 22 °C mit Tensid und bewegt
 - bei 80 °C
 - als Wasserdampf
2. Spiritus bei 22 °C
 - bei 22 °C bewegt (Rührwerk)

Außerdem wurde das Eindringverhalten unter Einwirkung von Vakuum untersucht.

Um einen ungefähren Einblick in die Abhängigkeit der Erscheinungen von der Öffnungsgröße und der Hohlraumform zu bekommen, wurden Kapillarröhrchen mit 0,2 mm und 0,5 mm Öffnung und Glasröhrchen, mit durchlocheter Folie verschlossen, Öffnungsgröße 0,5 mm und 1 mm, verwendet. Jeder Versuch lief mit je 5 Modellen parallel in der gleichen Anordnung mit 3maliger Wiederholung. Bei Abweichung von mehr als 10 % erfolgte eine Wiederholung des Versuchs. Die Messungen im Wasserdampf fanden in einer Versuchsanordnung statt, bei der das Modell in einem Kolben mit Rückflußkühler in den Dampfraum eingehängt war. Von allen Ergebnissen ist der errechnete Durchschnitt verwertet.

Das Benetzungsverhalten ist in der Reihenfolge der Einwirkungszeiten nach Stunden geordnet und zueinander in Relation gebracht, wobei der erste Wert als Faktor 1 gilt. Unrealistisch lange Behandlungen wurden abgebrochen.

3.1.1. Eindringvermögen von unten (Öffnung nach unten)

Die Zeiten, welche die Medien bis zur Benetzung des Salzes in Kapillaren mit 0,2 mm und 0,5 mm Öffnungsweite (Verhältnis der Öffnungen wie 1 : 6,25) und in den Glasröhrchen mit 0,5 mm und 1 mm Öffnungsweite (Verhältnis der Öffnungen wie 1 : 4) brauchen.

Kapillaren $\varnothing = 0,2 \text{ mm}$			$\varnothing = 0,5 \text{ mm}$		
Stunden	Faktor	Medium	Stunden	Faktor	Medium
0,7	1	Wasserdampf	1,2	1	Wasserdampf
3,5	5	Wasser 80 °C	4,5	3,8	Wasser 80 °C
120	171	Wasser 22 °C + Tensid	144	120	Wasser 22 °C + Tensid
144	206	100 % rel. F.	648	540	100 % rel. F.
200	Abbruch	sonstige Medien ■	800	Abbruch	sonstige Medien ■

Glasröhrchen $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$			$\varnothing = 1 \text{ mm}$		
Stunden	Faktor	Medium	Stunden	Faktor	Medium
4	1	Wasserdampf	3	1	Wasserdampf
144	36	Wasser 80 °C	48	15	Wasser 80 °C
216	54	Wasser 22 °C + Tensid	168	56	Wasser 22 °C + Tensid
540	135	Wasser 22 °C	216	72	Wasser 22 °C
500	150	100 % rel. F.	1488	496	100 % rel. F.
672	168	Spiritus	1700	Abbruch	sonstige Medien ■

In dieser Anordnung "Öffnung unten" ist auffällig das vergleichsweise hohe Eindring- und Benetzungsvermögen des Wasserdampfes. Es ist bei kleinen Öffnungen (Kapillaren) etwa 4mal größer als bei Wasser von 80 °C, bei größeren Hohlräumen sogar durchschnittlich 25mal. In weitem Abstand folgen bei Kapillaren das Wasser bei Raumtemperatur mit Tensid und dann eine relative Luftfeuchte von 100 % noch vor reinem Wasser. Größere Volumina werden aber eher durch Wasser als durch die hohe Luftfeuchte voll benetzt. Die Anwendung von Spiritus (Alkohol) anstelle von Wasser bringt nicht nur keine Vorteile, sie ist nach diesen Ergebnissen sogar zwecklos.

Hier wird auch eine immer wiederkehrende Beobachtung deutlich: Die Verhältnisse der Zeiten bis zur Benetzung stehen in gar keiner Beziehung zum Verhältnis der Öffnungsgrößen, sowohl bei den Kapillaren als auch bei den Glasröhrchen.

Zeitenverhältnis bei gleichen Öffnungsweiten (Ø 0,5 mm)

Medium	Kapillaren	Glasröhrchen	Verhältnis
Wasserdampf	1,2 Std.	4 Std.	1 : 3,3
Wasser 80 °C	4,5 Std.	144 Std.	1 : 32
Wasser 22 °C + Tensid	144 Std.	216 Std.	1 : 1,5
100 % rel. F.	648 Std.	600 Std.	1,1 : 1
Spiritus	-	672 Std.	-

Zwischen Glasröhrchen und Kapillaren gleicher Öffnungsweite ist ein Zeitunterschied bis zur Benetzung festzustellen. Günstigere Verhältnisse werden (außer einem Fast-Gleichstand bei Luftfeuchte) auf der Seite der Kapillaren gemessen. Kapillaren werden unter diesen Bedingungen eher benetzt als größervolumige Hohlräume mit gleicher Öffnungsweite.

Ergebnis: Die wirksamste Benetzungsmöglichkeit bei untenliegender Öffnung ist Wasserdampf, gefolgt von heißem Wasser. Bei allen anderen hier untersuchten Möglichkeiten vervielfachen sich die Einwirkungszeiten beträchtlich, besonders im kapillaren Bereich bis auf das mehr als Hundertfache.

3.1.2. Eindringvermögen von oben (Öffnung nach oben)

<u>Kapillaren</u> Ø = 0,2 mm			Ø = 0,5 mm		
Stunden	Faktor	Medium	Stunden	Faktor	Medium
1,05	1	Wasserdampf	3	1	Wasserdampf
11,5	11	Wasser 80 °C	16,5	5,5	Wasser 80 °C
62	59	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	264	88	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung
80	76	Wasser 22 °C + Bewegung	312	104	Wasser 22 °C + Bewegung
120	114	100 % rel. F.	360	120	Wasser 22 °C + Tensid
144	137	Wasser 22 °C + Tensid	384	128	Spiritus + Bewegung
384	365	Wasser 22 °C	432	144	Wasser 22 °C
432	411	Spiritus + Bewegung	528	176	100 % rel. F.
550	Abbruch	Spiritus	700	Abbruch	Spiritus

<u>Glasröhrchen</u> $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$			<u>Glasröhrchen</u> $\varnothing = 1 \text{ mm}$		
Stunden	Faktor	Medium	Stunden	Faktor	Medium
4	1	Wasser 80 °C	3,2	1	Wasser 80 °C
8,5	2,1	Wasserdampf	3,2	1	Wasserdampf
30	7,5	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	28	9	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung
36	9	Wasser 22 °C + Tensid	36	11	Wasser 22 °C + Bewegung
40	10	Wasser 22 °C + Bewegung	48	12	Wasser 22 °C + Tensid
48	12	Wasser 22 °C	58	18	Wasser 22 °C
240	60	Spiritus + Bewegung	120	37	Spiritus + Bewegung
400	Abbruch	sonstige Medien *	128	40	Spiritus 22 °C
			200	Abbruch	100 % rel. F.

* siehe Lösungsmittel S. 31

In der Anordnung "Öffnung oben" stehen ebenfalls Wasserdampf und heißes Wasser deutlich vornan. In die Glasröhrchen dringt jedoch das heiße Wasser schneller ein, bei der kleineren Öffnung überraschenderweise sogar doppelt so schnell wie der Dampf. Alle Behandlungszeiten liegen viel dichter beieinander als bei "Öffnung unten". Die Palette der sinnvoll anzuwendenden Verfahren ist größer. Auch hier zeigt sich, daß es nicht lohnt, Alkohol einzusetzen. Auffällig ist, daß die Öffnungsgröße bei gleicher Anordnung auch hier keine gravierenden Zeitunterschiede bedingt. Keinesfalls dem Verhältnis dieser Größen (1 : 6,25 bzw. 1 : 4) folgt

Zeitenverhältnis bei gleichen Öffnungsweiten (0,5 mm) in Stunden

Medium	Kapillaren	Glasröhrchen	Verhältnis
Wasserdampf	3	8,5	1 : 2,8
Wasser 80 °C	16,5	4	4,1 : 1
Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	264	30	8,8 : 1
Wasser 22 °C + Bewegung	312	40	7,8 : 1
Wasser 22 °C + Tensid	360	36	10 : 1
Spiritus + Bewegung	384	240	1,6 : 1
Wasser 22 °C	432	48	9 : 1
100 % relative Luftfeuchte	528	-	-

Im Vergleich der Zeiten bei der Messung an Kapillaren und Glasröhrchen mit gleichen Öffnungsweiten (0,5 mm) stellt man erhebliche Unterschiede fest. In den Kapillaren sind die Einwirkungszeiten bei den Flüssigkeiten um ein mehrfaches länger, am längsten bei kaltem Wasser. Lediglich der Wasserdampf macht eine Ausnahme und kehrt das Verhältnis um: Er benetzt die Kapillaren in fast einem Drittel der Zeit, die er für die großvolumigeren Glasröhrchen benötigt.

Da auch zwischen den Kapillaren das bessere Ergebnis beim geringeren Durchmesser vorliegt (3 Std. bei $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$, 1,05 Std. bei $\varnothing = 0,2 \text{ mm}$) glauben wir, daß Wasserdampf besonders in kleinsten Hohlräumen geeignet ist, lösliche Salze zu benetzen. Auch aus dieser Zusammenstellung kann man die Wirksamkeit von Wasserdampf und heißem Wasser gegenüber den anderen Behandlungen ablesen. Die Effektivität der voranstehenden Verfahren ist insgesamt hier größer, ihre Zeitfaktoren liegen eindeutig unter den Werten der vorigen Aufstellung.

3.1.3. Vergleich der Ergebnisse in den Kapillaren (Zeitfaktoren)

Im Vergleich der Zeitfaktoren, die bei den Benetzungsversuchen gefunden wurden, ergibt sich für die Kapillaren folgendes Bild:

Kapillaren \varnothing 0,2 mm

Öffnung oben		Öffnung unten	
Faktor	Medium	Faktor	Medium
1	Wasserdampf	1	Wasserdampf
11	Wasser 80 °C	5	Wasser 80 °C
59	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	171	Wasser 22 °C + Tensid
76	Wasser 22 °C + Bewegung	206	100 % relative Luftfeuchte
114	100 % rel. Luftfeuchte	Abbruch sonstige Medien ■	
137	Wasser 22 °C + Tensid		
365	Wasser 22 °C	■ Lösungsmittel siehe S. 31	
411	Spiritus + Bewegung		

Kapillaren \varnothing 0,5 mm

Öffnung oben		Öffnung unten	
Faktor	Medium	Faktor	Medium
1	Wasserdampf	1	Wasserdampf
5,5	Wasser 80 °C	3,8	Wasser 80 °C
88	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	120	Wasser 22 °C + Tensid
104	Wasser 22 °C + Bewegung	540	100 % rel. Luftfeuchte
120	Wasser 22 °C + Tensid	Abbruch sonstige Medien ■	
128	Spiritus + Bewegung		
144	Wasser 22 °C	■ Lösungsmittel siehe S. 31	
176	100 % rel. Luftfeuchte		

Beim Vergleich der Kapillaren untereinander ist kein signifikanter Unterschied in den Verhältnissen der Medien zu den Öffnungsgrößen feststellbar.

Beachtlich ist der Zeitunterschied bei dem an zweiter Stelle stehenden heißen Wasser zu den nachfolgenden kalten Medien, der vor allem bei unten liegender Öffnung sehr groß ist: 34,2 bzw. 31 (bei Öffnung nach oben beträgt er 16 bzw. 5,3). In Kapillaren, welche nach unten geöffnet sind, vermögen Wasserdampf und heißes Wasser deutlich noch besser einzudringen als die anderen Medien. Liegt die Öffnung oben, sind die Zeitunterschiede nicht so groß. Dadurch sind hier auch mehr Medien sinnvoll meßbar.

3.1.4. Vergleich der Ergebnisse in den Glasröhrchen (Zeitfaktoren)

Glasröhrchen \varnothing 0,5 mm

Öffnung oben		Öffnung unten	
Faktor	Medium	Faktor	Medium
1	Wasser 80 °C	1	Wasserdampf
2,1	Wasserdampf	36	Wasser 80 °C
7,5	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	54	Wasser 22 °C + Tensid
9	Wasser 22 °C + Tensid	135	Wasser 22 °C
10	Wasser 22 °C + Bewegung	150	100 % rel. Luftfeuchte
12	Wasser 22 °C	168	Spiritus
60	Spiritus + Bewegung		

Glasröhrchen Ø 1 mm

Öffnung oben		Öffnung unten	
Faktor	Medium	Faktor	Medium
1	Wasser 80 °C	1	Wasserdampf
1	Wasserdampf	15	Wasser 80 °C
9	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	56	Wasser 22 °C + Tensid
11	Wasser 22 °C + Bewegung	72	Wasser 22 °C
12	Wasser 22 °C + Tensid	496	100 % rel. Luftfeuchte
18	Wasser 22 °C		Abbruch sonstige Medien *
37	Spiritus + Bewegung		
40	Spiritus 22 °C		

* siehe Lösungsmittel S. 31

Beim Vergleich der Messungen mit Glasröhrchen fällt auf, daß bei Orientierung nach oben das heiße Wasser ohne Rücksicht auf die Öffnungsgröße (mit) die besten Ergebnisse zeigt. Hier spielt offensichtlich auch eine Rolle, daß sich (im Vergleich zu den Kapillaren) im größeren Luftvolumen soviel Expansionsdruck entwickelt, daß die Luft nach oben entweichen und der Flüssigkeit Platz machen kann.

Die Steigerung bei "Öffnung unten" ist viel krasser, sie zeigt erheblich größere Zeitfaktoren und macht deutlich, daß in diesen Modellen das Benetzungsvermögen von unten her schlechter ist als von oben. Sicher kann man das vereinfacht mit dem Luftpolster erklären, das nach oben leichter entweichen kann als nach unten.

3.1.5. Einfluß von Unterdruck

Man kann davon ausgehen, daß die Probleme des Benetzens bzw. Ausfüllens von kleinen und kleinsten Hohlräumen, mit denen der Imprägnierung von Fundobjekten dem Wesen nach gleich sind. Demzufolge ist es auch naheliegend, die Anwendung von Vakuum in diesem Zusammenhang und unter den gleichen Voraussetzungen zu erwägen.

Bei Herabsetzung des Umgebungsdruckes hat die in Poren und Hohlräumen eingeschlossene Luft das Bestreben, sich ebenfalls zu entspannen: Sie entweicht in dem Maße, wie ihr der Strömungs(Reibungs-)widerstand im Objekt und evtl. die umgebende Flüssigkeit den Ausgleich bis zum Werte des herrschenden Vakuums ermöglicht. Außerhalb von Flüssigkeit braucht zwar deren Widerstand nicht überwunden zu werden - es reicht ein geringeres Vakuum aus -, aber es muß technisch die Möglichkeit bestehen, unter Beibehaltung des Unterdruckes die Waschflüssigkeit zuzulassen, bis die Objekte überdeckt sind. Einfacher und schon im einfachen Exsikkator praktikabel ist die Evakuierung mit den in der Flüssigkeit untergetauchten Objekten.

Der Eindringeffekt wird durch die Einwirkung des atmosphärischen Druckes auf die Flüssigkeitsoberfläche bei der nachfolgenden Belüftung wesentlich verstärkt, und dabei erst erfolgt das Eindringen fast schlagartig, was aber auch beträchtliche physikalische Kräfte auf das Objekt wirksam werden läßt.

Dem Verfahren steht eigentlich nur der technische Aufwand entgegen. Die Anforderungen an die Höhe des Unterdruckes sind nicht groß, es reichen schon 300 mm Hg aus. Außerdem kommt hier die Tatsache hinzu, daß bei abnehmendem Druck auch die Siedetemperatur der Waschflüssigkeit sinkt. Immerhin liegt bei obigem Wert die Siedetemperatur des Wassers schon bei ca. 80 °C. Wenn die technischen Voraussetzungen zur Beheizung des Vakuumbehälters bestehen, kann man unter Vakuum die günstige Wirkung heißen Wassers zusätzlich nutzen.

Der Vakuumeffekt ist also insgesamt außerordentlich gut. Die Zeitdauer der Behandlung wird bestimmt

1. vom Evakuieren der Luft, bis optisch kein Aufsteigen von Luftblasen mehr wahrgenommen wird, und
2. von der Nachtränkung, das ist die Zeit, welche bis zum Druckausgleich in den Objekthohlräumen nach der Belüftung notwendig ist (maximal 10 Minuten).

Es muß betont werden, daß hier nur der Eindring- und Benetzungseffekt bewertet wird, der keinen Aufschluß über den eigentlichen Waschprozeß gibt.

3.1.6. Einfluß von Druck

Die Anwendung von Druck zur Erhöhung des Benetzungseffektes ist im Konservierungsbereich nicht bekannt. Immerhin soll eine Beobachtung mitgeteilt werden, die auf einen nicht unerheblichen Einfluß dieses Phänomens hinweist: In einen wassergefüllten Behälter werden Glasröhrchen mit gleicher Öffnungsweite (ca. 1 mm) eingehängt. Sie stecken waagrecht in einer Vinidurplatte, und zwar jeweils drei nebeneinander und im Abstand von je 5 cm zu zwei weiteren Reihen untereinander. Im Boden eines jeden Röhrchens befinden sich 0,5 g wasserfreies Kochsalz, mit etwas Kaliumpermanganat versetzt.

Die erste Reaktion findet in der untersten Reihe statt, wo die niedergeschlagene Feuchtigkeit das Salz einfärbt. Nach etwa der doppelten Zeit beginnt das gleiche in den mittleren Röhrchen, und wenn nach der dreifachen Zeit in der obersten Reihe das Salz benetzt wird, sind die unteren Röhrchen bereits zu einem Teil mit Wasser gefüllt. Schon diese geringe Eintauchdifferenz zwischen den Reihen bewirkt durch den unterschiedlichen Wasserdruck einen erheblichen Unterschied im Benetzungsverhalten. Das steht im Gegensatz zur üblichen Praktik, salzhaltige Funde möglichst hoch im Waschbehälter anzuordnen, um beim Absinken gelösten Salzes ein hohes Konzentrationsgefälle an der Grenze Objekt/Waschflüssigkeit aufrecht zu erhalten. Wenn dieses Bestreben beim Auswaschen begründet sein mag, für das zuerst notwendige Benetzen ist es sicher nicht von Vorteil.

Die einfachste Möglichkeit, die Luft aus solchen Modellhohlräumen zu entfernen, bestand darin, die Unterlage zu erschüttern oder die Flüssigkeit Druckwellen auszusetzen. Vor Jahren geschah das in unserer Restaurierungswerkstatt mit einem Eintauch-Waschgerät bei 50 Hz, später mit der Membrane eines entsprechend hergerichteten KFZ-Schallgebers. Aber auch dabei war bei der nach Höhe unterschiedlichen Anordnung die Luft unten bereits entwichen, ehe sie oben zu entweichen begann. Erst mit dem Einsatz eines Ultraschallgerätes hoben sich die Unterschiede offensichtlich auf.

3.1.7. Die wirksamsten Anordnungen (Vergleich der Ausgangszeiten)

Nachdem wir die Wirksamkeitsfaktoren jeder Anordnung und dabei der Medien zueinander betrachtet haben, werden hier für die besten Ergebnisse ihre tatsächlichen Einwirkungszeiten verglichen und zusammengestellt:

Modell	Anordnung	Medium	Zeit (Std.)
Kapillaren 0,2 mm	Öffnung unten	Wasserdampf	0,7
Kapillaren 0,2 mm	Öffnung oben	Wasserdampf	1,05
Kapillaren 0,5 mm	Öffnung unten	Wasserdampf	1,2
Kapillaren 0,5 mm	Öffnung oben	Wasserdampf	3
Glasröhrchen 1 mm	Öffnung unten	Wasserdampf	3
Glasröhrchen 1 mm	Öffnung oben	Wasser 80 °C	3,2
Glasröhrchen 0,5 mm	Öffnung unten	Wasserdampf	4
Glasröhrchen 0,5 mm	Öffnung oben	Wasser 80 °C	4

Als Konsequenz der ersten Versuchsreihe stellen wir zum Benetzungsverhalten fest:

1. Bei Kapillaren ist das wirksamste Benetzungsmittel Wasserdampf.
2. Die Expositionszeit braucht bei den dünneren Kapillaren geringer zu sein als bei denen mit größerer Weite.
3. Bei Glasröhrchen besteht kein wesentlicher Unterschied in der Einwirkungszeit von Wasserdampf und heißem Wasser; beide sind also gleich wirksam.
4. Glasröhrchen werden im Gegensatz zu den Kapillaren schneller benetzt, wenn sie eine größere Öffnung haben. Wo der Grenzwert für diese Umkehr liegt, wurde nicht untersucht.

Der gute Effekt der heißen Medien ist vermutlich darin begründet, daß die eingeschlossene Luft sich ausdehnt, z. T. entweicht und nun leichter Flüssigkeit einströmen kann. Fast gleiche Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Kapillaren bzw. Röhrchen unter Infrarotlampen erhitzt und unmittelbar in raumtemperierte (tensidierte) Waschlösung bringt. Die mechanische Beanspruchung ist dabei allerdings sehr groß.

Es folgen mit großem Abstand bei Eindringrichtung von unten Wasser 22 °C mit Tensid vor reinem Wasser und feuchtigkeitsgesättigter Luft. Bei Öffnungen auf der Oberseite spielt die zusätzliche Bewegung der Waschflüssigkeit deutlich eine Rolle.

Ergebnis:

Unter Einwirkung von Unterdruck ist mit allen Medien eine spontane Benetzung der von außen zugänglichen Hohlräume möglich.

Unter normalen Druckverhältnissen ist die weitaus schnellste Benetzung von in Kapillaren dieser Größenordnung eingeschlossenen Salzen mit Wasserdampf möglich, wobei der Effekt auf der Unterseite des Objektes doppelt so schnell erreicht ist wie auf der Oberseite.

3.1.8. Zur Löslichkeit von Salzen

Bei allen Versuchen zum Benetzen und Auswaschen der infrage kommenden Salze (eingeschwemmte Chloride aus dem umgebenden Erdboden oder durch chemische Reaktion entstandene Eisenchloride) spielt natürlich auch deren Löslichkeit im jeweiligen Lösungsmittel eine Rolle. Hygroskopische Substanzen sind leichter zu lösen, wenn man im wäßrigen Medium arbeitet; beim Einsatz von Alkoholen zur Lösung der Salze ist zu berücksichtigen, daß mit Vergrößerung des Alkylrestes die Löslichkeit der Salze signifikant zurückgeht. Zwischen den Löslichkeiten der einzelnen Salze in absolutem Methanol oder Ethanol gibt es daher bedeutende Unterschiede, wemgleich auch zu berücksichtigen ist, daß der Wassergehalt in den handelsüblichen Alkoholen die Löslichkeit der Salze etwas heraufsetzt. Für das Verständnis der Auswaschvorgänge machen wir hier Angaben zur Löslichkeit potentieller Salzverunreinigungen in Eisenobjekten, die aus der Fachliteratur ermittelt wurden:

Salz	Löslichkeit in g/100 g	Lösungsmittel
Natriumchlorid	39,5	Wasser (20 °C)
	1,41	Methanol abs. (19,5 °C)
	0,065	Ethanol abs. (18,5 °C)
Kaliumchlorid	34,4	Wasser (20 °C)
	0,5	Methanol abs. (18 °C)
	0,022	Ethanol abs. (25 °C)

Salz	Löslichkeit in g/100 g	Lösungsmittel
Magnesiumchlorid	35,3	Wasser (20 °C)
	16	Methanol (20 °C)
	5,6	Ethanol (20 °C)
Eisen(II)-chlorid	68,5	Wasser (20 °C)
	leichtlöslich	Ethanol
Eisen(III)-chlorid	91,9	Wasser (20 °C)
	143	Methanol (15 °C)
	144	Ethanol (21 °C)
Eisenoxychlorid	keine Löslichkeitsangaben	in Wasser zersetzlich

Aus diesen Zahlenangaben ist zu ersehen, daß beim Ersatz von Wasser durch Ethylalkohol keine Zunahme des Lösungsvermögens eintritt, auch wenn dessen Oberflächenspannung geringer ist. Das Lösungsverhalten von absolutem Methanol ist in den meisten Fällen wesentlich günstiger; in die vorliegenden Untersuchungen wurde es seiner starken Giftigkeit wegen nicht einbezogen.

3.2. Diffusion in das Waschmittel

Wir nehmen an, daß sich nach Benetzung eines salzhaltigen Hohlraumes darin eine stark konzentrierte, evtl. gesättigte Lösung befindet, die nunmehr zum Ausgleich mit der in großem Überfluß vorhandenen Waschlösung tendiert. Für die grundsätzlichen Abläufe scheint es dabei unwesentlich, ob primär die geringere Konzentration (das Waschmittel) in die stärkere diffundiert und der wegen der Erhaltung des Volumens austretende Überschuß einen ständigen Abtransport von gelösten Salzen bewirkt, oder ob wir nur den sekundär ablaufenden, sichtbar zu machenden oder meßbaren Auslaufvorgang für den Vergleich heranziehen. Im Verlaufe unserer Beobachtungen zeigte sich, daß wir aber genau diesem Sekundäreffekt viel mehr Aufmerksamkeit schenken und unsere Vorstellungen über die eigentlichen Diffusionsvorgänge relativieren müssen.

Zur Bestimmung der "Auslaufzeiten" wurden wie vorher Kapillaren mit 0,2 mm und 0,5 mm Durchmesser und folieverschlossene Glasröhrchen mit Öffnungen von 0,5 mm und 1 mm Durchmesser verwendet. Röhrchen und Kapillaren wurden mit gesättigter und mit Eosin eingefärbter Kochsalzlösung gefüllt und wieder in verschiedene Lage sowie in unterschiedliche Medien und Bedingungen gebracht. Die Salzlösung, welche (nach unten) in einem scharf begrenzten Strahl austritt, ist besonders vor einem Prisma ausgezeichnet wahrzunehmen. Außerdem kann man in den Prüfröhrchen sehr gut den Zeitpunkt der Farbeinheitlichkeit bestimmen, weil sich eine deutliche Schichtung zwischen einströmender Waschflüssigkeit und austretender Salzlösung bildet. Alle anfänglichen Versuche, mit dem Punktschreiber eine Auslaufkurve aufzunehmen, welche die von einem Widerstandemesser (Leitfähigkeits-Meßgerät LM 301 des VEB Hydromat Bennewitz) über eine Platin-Meßelektrode gemessene Abnahme des Widerstandes in der Waschflüssigkeit wiedergibt, scheiterten. Wir hatten nicht angenommen, daß sich die Chloridionen so langsam und ungleichmäßig in der Waschflüssigkeit verteilen - selbst dann, wenn das Schutzrohr der Meßelektrode als Behältnis dient - und der Eintritt der Salzlösung mit solcher Zeitverzögerung und räumlich undefinierbar angezeigt wird.

3.2.1. Auslaufverhalten nach unten

Kapillaren $\varnothing = 0,2 \text{ mm}$

$\varnothing = 0,5 \text{ mm}$

Verhältnis der Öffnungen wie 1 : 6,25

min	Faktor	Medium	min	Faktor	Medium	Zeiten- verhältnis
10	1	Wasser 80 °C	1	1	Wasser 80 °C	10 : 1
11	1,1	Spiritus 35 °C	1,2	1,2	Spiritus 35 °C	9,2 : 1
12	1,2	Spiritus 22 °C + Bewegung	2,3	2,3	Spiritus 22 °C + Bew.	5,2 : 1
15	1,5	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	3	3	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	5 : 1
23	2,3	Spiritus 22 °C	3,5	3,5	Spiritus 22 °C	6,6 : 1
31	3,1	Wasser 22 °C + Bewegung	4	4	Wasser 22 °C + Beweg.	7,7 : 1
58	5,8	Wasser 22 °C + Tensid	8	8	Wasser 22 °C + Tensid	7,2 : 1
140	14	Wasser 22 °C	16,4	16,4	Wasser 22 °C	8,5 : 1

Glasröhrchen $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$

$\varnothing = 1 \text{ mm}$

Verhältnis der Öffnungen wie 1 : 4

min	Faktor	Medium	min	Faktor	Medium	Zeiten- verhältnis
1,4	1	Wasser 80 °C	0,7	1	Wasser 80 °C	2 : 1
1,5	1,1	Spiritus 22 °C + Beweg.	1	1,4	Spiritus 22 °C + Bew.	2 : 1
2	1,4	Spiritus 35 °C	1,5	2,1	Spiritus 35 °C	1 : 1
3	2,1	Spiritus 22 °C	2	2,9	Spiritus 22 °C	1,5 : 1
4	2,9	Wasser 22 °C + Tensid + Bewegung	2	2,9	Wasser 22 °C + Tens. + Bewegung	2 : 1
6	4,3	Wasser 22 °C + Bewegung	3	4,3	Wasser 22 °C + Beweg.	2 : 1
6,5	4,6	Wasser 22 °C + Tensid	4	5,7	Wasser 22 °C + Tensid	1,6 : 1
9	6,4	Wasser 22 °C	5	7,1	Wasser 22 °C	

Bei der Betrachtung der Meßergebnisse fällt sofort auf: Die Zeiten sind insgesamt sehr kurz, und die Reihenfolge der Medien hat sich gegenüber den früheren Versuchen verschoben (Wasserdampf scheidet aus, weil keine Werte gewonnen werden können).

1. Während heißes Wasser 3,5 Stunden benötigte, um von unten in die 0,2 mm-Kapillare einzudringen, benötigt die heiße Salzlösung nur 10 Minuten zum Ausfließen. Bei kaltem Wasser mit Tensid ist das Verhältnis 120 Stunden zu 58 Minuten. In den Glasröhrchen mit 1 mm Durchmesser brauchte heißes Wasser 48 Stunden bis zur Lösung des Salzes, aber nur 1 Minute zum Auslaufen als Lösung. Die Steigerungsfaktoren liegen beim Auslaufen viel niedriger als beim Benetzen.
2. Spiritus rückt bei der Auslaufzeit an die zweite Stelle vor, wobei wir hier noch den Unterschied zwischen erwärmtem und zimmertemperaturtem Spiritus gemessen haben. Da der Verlängerungsfaktor zwischen beiden nur etwa 2 beträgt und er fast von bewegtem kaltem Spiritus aufgehoben wird, schließen wir künftig den erwärmten Spiritus aus. Das Risiko und der Aufwand, die mit der Erwärmung verbunden sind, werden vom Effekt nicht gerechtfertigt.
3. Kaltes Wasser mit Tensid, beim Eindringvermögen in Kapillaren auf das heiße Wasser mit ca. 30facher Verlängerung folgend, steht vor reinem kaltem Wasser an vorletzter Stelle, allerdings nur mit einem Verlängerungsfaktor von ca. 7 zu heißem Wasser.

4. Das Verhältnis zwischen Öffnungsweiten und Auslaufzeiten ist bei den Kapillaren im Gegensatz zur Benetzung fast identisch: 1 : 6,25 und 1 : 7,24, bei den Glasröhrchen noch recht abweichend: 1 : 4 und 1 : 1,7.
5. Kapillaren wie Glasröhrchen laufen bei größerer Öffnung schneller aus, wobei aber im Gegensatz zum Eindringvermögen die Kapillaren mit 0,5 mm Durchmesser sich ziemlich genau wie die Glasröhrchen mit der gleichen Öffnung verhalten.
6. Kaltes, bewegtes Wasser mit Tensid braucht eine dreimal so lange Zeit wie heißes Wasser (für die kleine Kapillare nur 1,5mal mehr), ruhend und mit Tensid braucht es 5mal so lange.
7. Kaltes, reines Wasser benötigt für den Auswaschvorgang in Kapillaren ca. 15mal soviel Zeit wie heißes Wasser, in Glasröhrchen ca. 7mal soviel.

Ergebnis: Das günstigste hier erprobte Mittel zum Auswaschen gelösten Natriumchlorids ist heißes Wasser. Mit Spiritus wird nur wenig mehr Zeit benötigt.

Der sehr langsame Konzentrationsausgleich in der Waschlösung hat uns veranlaßt, dieses Phänomen im Zusammenhang mit dem Auslauf genauer zu betrachten.

Wenn man die Größe des Behältnisses reduziert und den Vorgang in einer pneumatischen Wanne von etwa 3,5 l Inhalt beobachtet, kann man an der Färbung der auslaufenden Lösung sehr gut deren Verteilung in der Waschlösung sehen. (Allerdings setzen wir voraus, daß das Färbemittel Eosin vorerst weitgehend mit der Salzlösung beisammenbleibt, was durch Konzentrationsmessungen bestätigt werden konnte.) Dabei fällt folgendes auf:

In kaltem, unbewegtem Wasser fällt der auslaufende Strahl - so fein er auch sein mag - direkt nach unten und quillt erst beim Auftreffen auf den Boden wie eine Wolke auf. Ist der Auslauf beendet, setzt sich die konzentriertere Lösung in scharf begrenzter Schicht unten ab. Wenn Eindellungen von genügendem Fassungsvermögen im Boden sind (Unebenheiten im Glasguß), geschieht das dort. Dieser Zustand bleibt noch viele Tage so erhalten. (Übrigens laufen die am Rande eingehängten Gläschen schneller aus als die in der Mitte. Das ist wohl auf eine Besonderheit des Strömungskreislaufs im Behältnis zurückzuführen: Die Strömung fällt wahrscheinlich am Rande ein und steigt in der Mitte wieder nach oben. Da dieser Effekt immer wieder beobachtet wurde, muß wohl eine gewisse Regel bestehen.)

In heißem Wasser zerfällt der austretende Strahl bald, die konzentriertere Lösung nimmt vom Boden her nach oben gleichmäßig ab; es ist keine Trennung mehr wahrnehmbar. Nach einigen Stunden haben sich bei konstant gehaltener Temperatur die Konzentrationsunterschiede ganz auf. Allerdings verlangsamt sich der Auslaufvorgang zunehmend wegen des immer geringer werdenden Dichteunterschiedes.

In kaltem Wasser mit Tensid ist der Auslauf zuerst spontan. Er verlangsamt sich dann aber sehr, weil durch schnelle Auflösung die Konzentration nach oben rasch zunimmt. Die gefärbte Schicht reicht jedoch nur bis zur Austrittshöhe und vermischt sich nur schwer mit der darüber liegenden Restflüssigkeit.

In Spiritus läuft die Salzlösung anfangs ebenfalls schnell aus, verteilt sich jedoch bald. Je mehr Spiritus aber ins Röhrchen eingedrungen ist, umso geringer wird diese Geschwindigkeit. Im Waschbehälter ist die Lösung offenbar weniger konzentriert als wäßrige Salzlösung im kalten Wasser, denn die auch hier noch deutlich sichtbare Farb- grenze liegt dreimal höher als bei Wasser. Die Verzögerung ist sicher ebenfalls auf den schnell abnehmenden Dichteunterschied zurückzuführen.

In warmem Wasser mit Tensid (40 °C) läuft der Strahl nicht sehr intensiv, aber sehr gleichmäßig und zügig bis zur Entleerung der Salzlösung. Diese verteilt sich sofort gleichmäßig in alle Richtungen; wegen der hohen Bewegungsintensität in der warmen Lösung ist kein Farbunterschied und damit keine Konzentrationsdifferenz zu sehen.

Auch der Wechsel Kalt-Warm-Kalt wurde nach der farblichen Reaktion beobachtet. Besonders intensiv ist der Austritt der Salzlösung beim Umschlag von Kalt in Warm. Die Verteilung (und Sättigung) in warmem Wasser ist aber so gleichmäßig, daß der verdünnte Rest im Röhrchen nicht in der gleichen Zeit in kaltem Wasser ausgetauscht werden kann. Die Kaltzeit muß also länger sein als die Warmzeit bzw. das heiße Wasser muß nach spätestens 2 - 3 Durchgängen gewechselt werden.

Diese Beobachtungen zwingen uns zu Kompromissen. Denn die Varianten, die prinzipiell die günstigeren Auslaufzeiten haben, sind auch gleichzeitig die, bei denen sich die Salzlösung am besten in der Waschlösung verteilt. Durch die Abnahme der Konzentrationsdifferenz - wobei sich die Dichten der beteiligten Lösungen angleichen - wird der primäre Vorteil eingeschränkt. Die Konsequenz ist also,

1. entweder die Waschflüssigkeit sehr reichlich zu bemessen (was grundsätzlich anzustreben ist) und das zu entsalzende Objekt möglichst hoch im Behälter anzuordnen, wenn kalte, unbewegte, nicht mit Tensid versetzte Bäder verwendet werden, oder
2. die Waschflüssigkeit sinnvoll zu wechseln, wenn heiße tensidierte oder bewegte Bäder im Einsatz sind.

Welche dieser Möglichkeiten günstiger anzuwenden ist, wird nach den weiteren Untersuchungen deutlicher werden. Allerdings sollten wir auch hier wieder bedenken, daß es in diesem Teilbereich "Auslaufverhalten" um zeitlich stark geraffte, in den Mengenverhältnissen potenzierte Modellabläufe zur Sichtbarmachung und zum Verständnis der Erscheinungen und Relationen geht. Außerdem müssen wir bei der Einschätzung dieses Phänomens natürlich berücksichtigen, daß die Salzlösungen eine höhere Dichte aufweisen als reines Wasser, woraus sich viele der geschilderten Erscheinungen erklären.

Zum Verständnis des Konzentrationsausgleiches werden hier einige Dichten wäßriger Lösungen bei 20 °C angegeben:

10 % Eisen(II)-chlorid	1,09
10 % Eisen(III)-chlorid	1,09
10 % Kaliumchlorid	1,06
5 % Natriumchlorid	1,03
10 % Natriumchlorid	1,07
20 % Natriumchlorid	1,15
25 % Natriumchlorid	1,19

3.2.2. Diffusionsverhalten nach oben

Unsere Versuche, mit den gleichen Modellen und Medien wie vorher den Konzentrationsausgleich nach oben zu messen, waren enttäuschend, obwohl man das eigentlich nach dem im vorhergehenden Abschnitt beobachteten "Trennungverhalten" hätte erwarten müssen. Wir können die Ergebnisse in aller Kürze zusammenfassen: Alle Anordnungen mit der Öffnung nach oben wurden nach zwei Wochen ergebnislos abgebrochen. Die Salzlösung, die in einer Vertiefung eingeschlossen ist und nur von oben zugänglich ist, bleibt da an Ort und Stelle (... solange sie von Flüssigkeit umgeben ist, muß hier schon einschränkend gesagt werden).

Man kann diese Beobachtung auf anschauliche Weise belegen: In eine kleine Petrischale füllt man bis zum Rande eingefärbte Salzlösung. Man stellt sie in einen Glasbehälter und füllt diesen sehr vorsichtig und langsam mit Wasser solange, bis die Schale reichlich untergetaucht ist. Wenn keine Bewegung mehr im Wasser ist, wird etwas Lösung herausgespült sein und das Konzentrat sich scharf abgrenzen. Wenn man das Ganze nicht bewegt, wird es noch viele Wochen dort zu finden sein.

Ein überraschendes Ergebnis brachte ein Versuch an Metallfunden, die im Wasserbad in

der herkömmlichen Weise wochenlang "entsalzt" worden waren. Den Fortgang kontrollierten wir durch die Chloridprobe mit Silbernitrat. Beim Wasserwechsel wurde nur das Wasser abgelassen und durch neues ersetzt, aber die Objekte selbst blieben in ihrer Lage unverändert, "oben" blieb also immer oben. Schließlich war überhaupt kein Niederschlag von Silberchlorid mehr festzustellen. Die Eisengegenstände wurden nun um 180° gewendet, und schon am nächsten Tag war im ersten Waschwasser fast so viel Silberchlorid ausgefällt wie zu Beginn der Prozedur vor Wochen.

Das ist uns Bestätigung der Behauptung, daß auf der Oberseite, bzw. nach oben hin, zumindest ein nur sehr mangelhafter Auswaschprozeß zustande kommt. Dies mag auch ein Grund sein für manche Mißerfolge, bei denen trotz langen Waschens und negativem Chloridtest verbliebene Salze wieder zu Ausblühungen und Abplatzungen in den behandelten Gegenständen führten.

3.2.3. Einfluß der Bewegungsintensität

Zu den Möglichkeiten, sowohl die Benetzungszeiten wie auch die Auslaufzeiten herabzusetzen, gehört auch die Bewegung des umgebenden Mediums. Alle derartigen Versuche wurden mit einem von oben eintauchenden Laborrührwerk bei geringer Umdrehung des Rührstabes ausgeführt. Wie wir gesehen haben, konnten dadurch die Auslaufzeiten bei den Kapillaren in Wasser bedeutend verkürzt werden, nämlich um das etwa 4,5fache. Bei Spiritus und auch bei den Glasröhrchen war der Gewinn deutlich geringer, ebenso beim Eindringvermögen von oben. Er betrug nur um das 1,4fache.

Relevant ist diese Hilfe also beim Auswaschen. Für den Fall, daß sie technisch praktikabel ist, war zu untersuchen, welchen Einfluß die Intensität der Bewegung auf den Effekt hat.

In der Praxis wird die Bewegung des Waschmittels erreicht durch Wasserdurchlauf, Rührwerk mit Rührstab, Magnetrührer oder durch Einblasen von Luft. Wir wollen unsere Beobachtungen mit Rührwerk und Rührstab machen, bei denen wir die Wasserbewegung am leichtesten variieren können. Als Versuchsgefäße dienen wieder einseitig verschlossene Kapillaren und Glasröhrchen mit 0,5 mm Öffnungsweite, in denen sich gesättigte NaCl-Lösung mit Farbindikator (Eosin) befindet.

Es ergeben sich folgende Zeiten bis zum Ausgleich der Flüssigkeiten (die Zeiten, die bei Kapillaren und Glasröhrchen gemessen wurden, sind wegen der unterschiedlichen Volumina nicht miteinander zu vergleichen):

	Kapillaren	Glasröhrchen
ruhendes Wasser 20 °C	16 min	10 min
Wasser fließend bewegt	4 min	7 min
stark bewegt, ohne Schaumbildung	2,2 min	3,8 min
heftig bewegt, mit Schaumbildung	9,2 min	8 min

Die Behauptung, daß Bewegung des Wassers den Austausch erheblich verkürzt, ist deutlich belegt. Zwischen einer fließenden Bewegung und einer starken, sogartigen Bewegung zeigt sich aber noch einmal ein wesentlicher Zeitunterschied. In dem Augenblick aber, wo sich Schaum bildet und an der Öffnung vorbeiströmt, läßt der Effekt sprunghaft nach.

Man kann den Vorgang wohl sehr einfach erklären: Der durch die Bewegung verursachte Sog reißt die Salzlösung vom Behälterrand weg, das weniger viskose Mittel strömt durch den mittleren Bereich der Öffnung hinein. Das geschieht umso heftiger, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist. In dem Moment aber, in dem ein wesentlicher Anteil der Waschflüssigkeit mit Schaum (Luftbläschen) durchsetzt ist, werden beide Vorgänge behindert: Es ist kein Überfluß an Wasser mehr vorhanden für den Wegtransport der Salzlösung, aber auch nicht genügend zum Ersatz der austretenden Lösung. Wir stellen fest: Bewegung för-

dert zwar deutlich den Austausch der unterschiedlich konzentrierten Medien, und zwar zunehmend mit der Intensität der Bewegung; diese Tendenz bricht aber in dem Augenblick ab, in dem sich Schaum bildet.

Wie Waschmittelbewegung technisch erzeugt wird, richtet sich in erster Linie nach der gesamten Anordnung. Der Magnetrührer ist wegen seines geringen Wirkungsgrades nur in kleinen Behältnissen geeignet. Er setzt zudem voraus, daß die zu entsalzenden Objekte nicht dem Boden aufliegen. Das Einblasen von Luft ist zwar mit Kolben- oder Membranpumpen sehr einfach zu bewerkstelligen, aber dadurch kühlt die Flüssigkeit stark ab und durch die erhöhte Sauerstoffzufuhr werden Oxydationsvorgänge an den Objekten aktiviert. Kombinierte Entsalzanlagen arbeiten in der Regel mit Wasserdurchsatz, der in einem geschlossenen Kreislauf stattfindet. Dabei kommt die Bewegung nur durch das Ein- und Auslaufen des Wassers zustande, das keine bedeutende Sogwirkung erzeugt. Hier kann also eine zusätzliche Bewegung sinnvoll sein. Ein offener Durchlauf scheidet wegen des unvermeidbar hohen Wasserverbrauchs ohnehin aus, zumal dann, wenn die Strömungsgeschwindigkeit so groß sein soll, daß sie gleichzeitig den Bewegungseffekt ersetzt. Als einfache, billige und wirksame Motorik eignet sich deshalb ein Laborrührwerk mit von oben eintauchendem Rührstab und regulierbarer Geschwindigkeit.

3.2.4. Einfluß von Druck und Unterdruck

Das günstige Eindringverhalten der Waschflüssigkeit in Hohlräume unter dem Einfluß von Druckunterschieden läßt solches Verhalten auch für den Wascheffekt erwarten. Bereits vor Jahren wurden Druckwellen zur Intensivierung des Waschvorganges mit Hilfe von Schallwaschgeräten im Niederfrequenzbereich (100 Hz) ausgenutzt. Der von den elektromagnetischen Membranen erzeugte Wellenfluß ist in der Lage, nicht allzu fest haftende Fremdstoffschichten und Schmutzteilchen entgegen den Adhäsionskräften vom Reinigungsgut zu trennen und demzufolge auch unterschiedliche Medien miteinander zu vermischen. Wegen der Langwelligkeit und des geringen Schalldruckes reichen diese Kräfte jedoch nicht aus, in kleinen und kleinsten Hohlräumen wirksam zu werden. Außerdem sind das starke Brummen und die auftretenden Erschütterungen unangenehme Begleiterscheinungen.

Grundsätzlich bietet sich deshalb als wirksamere Methode die Anwendung von Ultraschall an. Die Reinigungsverfahren mit Ultraschallwellen nutzen ja die ausgezeichnete Dispergierwirkung besonders im Bereich von 20 000 bis 40 000 Hz als Folge der Kavitation. Kavitation aber ist eine sehr rasche Aufeinanderfolge von Unter- und Oberdruckwellen, die durch Aufreißen von Hohlräumen in der Flüssigkeit und deren unmittelbar darauf folgenden Zusammenbruch gekennzeichnet ist. Dabei werden in den Poren durch die Implosionen kurzzeitig Drücke von mehreren hundert Atmosphären auf die Wandungen wirksam.

Was den Wascheffekt betrifft, ist mit dieser Behandlung im Zusammenwirken mit stetigem Wasserwechsel ein guter Wirkungsgrad sicher. Trotzdem scheidet die Ultraschallbehandlung aus mehreren Gründen als Entsalzungshilfe aus. Die durch die Kavitation hervorgerufene Erosion wird an allen Grenzflächen zwischen Materialien unterschiedlicher Härte stark wirksam. Darauf beruht die ausgezeichnete mechanische Reinigungswirkung, die man zum Entfernen von Oxiden sowie von Schmutz- und Zunderschichten ausnutzt. Diese Kräfte sind aber nicht exakt zu lokalisieren, so daß auch bei nur kurzer Einwirkungszeit (Sekunden bis wenige Minuten) keine gezielte und absehbare Behandlung möglich ist. Wahrscheinlich wird bei korrodierten Metallfunden die mechanische Einwirkung schon das unkontrollierbare Abspalten der Auflagerungen (oder Einlagen) bewirkt haben, bevor durch den Dispergierereffekt in diesen Schichten oder an ihren Grenzflächen zum Metall der notwendige Verdünnungsgrad der Salzlösung erreicht oder etwa feststellbar wäre. Im Ergebnis der Ultraschallbehandlung läge - wenn noch genügend zusammenhängendes Metall vorhanden ist - zum Schluß ein entsalztes, aber auch entkorrodiertes Metallobjekt vor, oder aber

ein nach seiner Härtestruktur und Bindungsfähigkeit aberodiertes Oxidstück. Außerdem können Ultraschallwellen auf inhomogenen Metallobjekten, wie sie uns in Bodenfunden oft vorliegen, unabsehbare Veränderungen der Oberfläche bewirken. Geschmiedete Gegenstände (Messer, Schwerter) können bis in die Textur freigelegt sein. Außerdem ist es in der Praxis mehrfach vorgekommen, daß gehärtetes Material, z. B. Federn, nach der Beschallung wie Zunder auseinanderbrach.

Aus all diesen Gründen lehnen wir eine Ultraschallbehandlung für diese Aufgabenstellung ab, gleich, ob es sich um Tauchwannen oder Eintauchschallgeber handelt, ob die Beschallung direkt im Bad erfolgt oder mittelbar in einem besonders eingehängten Flüssigkeitsbehälter.

Auslaufversuche unter herabgesetztem Druck zeigten keine signifikanten Abweichungen gegenüber den Normalbedingungen. Die Wirkung des Vakuums scheint sich darauf zu beschränken, das Eindringen von Flüssigkeit in Hohlräume zu erleichtern. Es hat sicher keinen besonderen Einfluß darauf, die Diffusion zu beschleunigen. Wenn solche - von uns nicht feststellbaren - Erscheinungen wirklich vorliegen sollten, so stehen sie jedenfalls in keinem Verhältnis zum Aufwand.

3.2.5. Entsalzungsversuche mit Wasserdampf

Weder aus der Literatur, noch aus der Praxis sind uns bisher Versuche zur Entsalzung von metallenen Funden mit Wasserdampf bekannt geworden. Dabei muß man annehmen, daß Wasser nicht nur als Nebel gutes Benetzungsvermögen besitzt, sondern erst recht als gesättigter Dampf (wir nutzen es ja auch für die Feuchtraumprobe). Das in feinsten Tröpfchen vorliegende Wasser mit dem bei hoher Temperatur guten Lösungsvermögen, die große Beweglichkeit der Moleküle, die durch die große Hitze vorhandene Austreibungstendenz von Gasen (Luft) aus den Hohlräumen sowie das Vorhandensein des Dampfdruckes scheinen alles Gründe dafür zu sein, von Wasserdampf einen besseren Wirkungsgrad zu erwarten als von Wasser.

Deshalb ist in der Reihe der Medien, mit denen das Eindring- und Benetzungsvermögen getestet werden sollte, Wasserdampf einbezogen worden. Wie wir gesehen haben, werden damit tatsächlich um ein vielfaches kürzere Einwirkungszeiten erreicht. Es war uns aber nicht möglich, innerhalb der Auslaufversuche eine Anordnung zu finden, mit der vergleichbare Werte ermittelt werden können. Wenn aber nicht die Möglichkeit besteht, das Benetzen mit Wasserdampf vom Auswaschvorgang ebenfalls unter Dampfeinwirkung zu trennen, bleibt nur der Vergleich zu bereits auf anderem Wege behandelten Objekten.

Wir gehen davon aus, daß gespannter Dampf, wie er sich z. B. in einem Schnellkochtopf mit etwa 0,7 atü befindet, in die Poren eines im hochgehängten Einhängkorb liegenden, korrodierten Objektes eindringt und dort Salze in Lösung bringt. An dem Objekt, das ja um ein geringes niedriger temperiert ist, kondensiert ständig der Wasserdampf und verdünnt fortlaufend die austretende Lösung, welche nach unten in das Wasserbad tropft. Das Salz sammelt sich dort, während immer wieder "reiner" Dampf auf das Objekt einwirkt. Zur Messung des Reinheitsgrades muß der Vorgang jedesmal unterbrochen und das abgekühlte Wasser auf Chloride geprüft werden.

Wir haben folgende Versuche gemacht:

1. Korrodierte Eisenfunde wurden in destilliertes Wasser von 70 °C gebracht. Jeden Tag erfolgte Wasser- und Lagewechsel. Nach drei Wochen waren schließlich keine Chloride mehr nachweisbar, so daß die Stücke nach weiteren drei Sicherheitstagen in den Schnellkochtopf gebracht werden konnten. Schon eine zweistündige Behandlung mit Wasserdampf hatte wieder Chloride zur Lösung gebracht. Nach zwei weiteren, jeweils einstündigen Behandlungen war kein Nachweis mehr möglich.

2. Eisenfunde vom gleichen Fundort und der gleichen Art wie unter 1. wurden ohne jegliche andere Vorbehandlung im Schnellkochtopf der Dampfeinwirkung ausgesetzt. Nach dreimaligem, jeweils zweistündigem Kochen verlief der Chloridnachweis negativ. Die Objekte blieben drei Tage trocken liegen, dann wurden sie erneut in den Schnellkochtopf gebracht. Nach vier weiteren Behandlungen war dann kein Chlorid mehr nachzuweisen, auch nicht nach einer nochmaligen Pause von drei Tagen.
3. Aus einer halbautomatischen Probewaschanlage, welche mit Naß/Warm-Trocken/Kalt-Intervallen im geschlossenen Kreislauf arbeitet, wurden die Objekte nach 5 Tagen und negativem Chloridtest noch einmal im Schnellkochtopf bedampft. Wieder fanden sich Spuren, aber nach einer weiteren, einstündigen Behandlung waren keine Salze mehr festzustellen.

Wir sind sicher, daß das Herauswaschen einer Salzlösung aus metallischen Fundobjekten mittels Dampf besonders wirksam ist. Außerdem ist es schonender für die Objekte als das Kochen in destilliertem Wasser. Wir wissen aber nicht, ob nur das bessere Eindringvermögen oder ob der eigentliche Waschvorgang die größere Rolle dabei spielt.

Außerdem müssen wir vorgreifend eine Tatsache einbeziehen, welche eigentlich für den Trocknungsprozeß von Bedeutung ist und dort genauer untersucht wird: Die kurzen Intervalle zwischen den einzelnen Bedampfungen haben zur Folge, daß die heißen Objekte bis zum vollzogenen Wasserwechsel auf ihrer Oberfläche abtrocknen und abkühlen. Dabei findet ein intensiver Transport der Salze von innen nach außen mit Ablagerung auf der Oberfläche statt. Diese Salze werden vom nächsten Dampfbad sofort aufgenommen und abgespült, ohne daß sie durch die Bewegungsmechanik in der Gesamtwaschlösung "herausgewaschen" worden wären. Immerhin können wir feststellen, daß das Bedampfen möglicherweise solche Nebeneffekte provoziert oder sie einbezieht, so daß dieses Verfahren wirksam, vergleichsweise schnell, schonend für die Objekte und für kleinere Mengen von Fundgut praktikabel ist (z. B. in einem großen Schnellkochtopf). Wir wenden es seit zweieinhalb Jahren bis zur Inbetriebnahme eines Komplexverfahrens so an. Eine endgültige Aussage über die Wirksamkeit wird in weiteren 2 - 3 Jahren möglich sein. Bisher haben wir keine Schadensfälle feststellen können. Für umfängliche Arbeiten kann man sich übrigens eines Dämpfers bedienen, wie er in landwirtschaftlichen Betrieben gebraucht wird.

3.2.6. Die wirksamsten Auswaschmöglichkeiten

Die unter dem Aspekt der Rückdiffusion konstatierten Einzelergebnisse rücken jeweils eine Möglichkeit als für den Gesamtprozeß besonders geeignet in den Vordergrund. Im Hinblick auf den vollständigen Auslaugvorgang ist es jedoch auch möglich, eine an späterer Stelle stehende Anordnung vorzuziehen, weil sie sich technisch besser einordnen bzw. durchführen läßt, oder weil sie im Zusammenhang mit vorherigen Manipulationen ein günstigeres Resultat liefert. Es ist also nicht von vornherein gewährleistet, daß das Aneinanderfügen der Optima auch durchführbar oder rentabel oder sinnvoll ist. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Möglichkeit von Kombinationen und das Eingehen auf das technisch jeweils Machbare. Fassen wir nun die positiven Ergebnisse aus den Einzelabschnitten zusammen:

Auswaschmittel: An erster Stelle steht der Wasserdampf. Da wir aber nicht unterscheiden können, ob diese Wirkung auf einem günstigen Benetzungseffekt oder auf einer guten Auswaschwirkung beruht, müssen wir beide Möglichkeiten hier addiert sehen. Als flüssiges Medium wirkt heißes Wasser am besten. Ihm folgt in der Auswaschzeit der Spiritus. Unter der Bedingung, daß er bewegt wird, benötigt er die zweifache, unbewegt die dreifache Zeit. Kaltes, bewegtes Wasser mit Tensidzugabe hat etwa die gleiche Wirkung wie unbewegter Spiritus. Wegen seiner Kosten und der Feuergefahr heben sich die Vorteile aber wieder auf und er scheidet (auch bei den weiteren Betrachtungen) aus. Wir können also drei Methoden in folgender Reihenfolge empfehlen: Auswaschen mit Wasserdampf, Aus-

waschen in heißem Wasser und Auswaschen in kaltem Wasser mit Tensid und Bewegung.

Hinweise für den Waschablauf: Die Objekte sollen stets hoch gelagert werden. Heißes Wasserbad fordert Wasserwechsel mit der Notwendigkeit, stets ein neues, aufgeheiztes Bad zur Verfügung zu haben. Im kalten Wasser mit Tensid ohne Wasserbewegung ist häufiger Wasserwechsel notwendig. Im Wechselbad Heiß-Kalt muß die Kaltphase länger dauern als die Heißphase. Bei Behandlung mit Wasserdampf muß die Möglichkeit bestehen, die Objekte innerhalb des Behältnisses über dem Wasserbehälter zu lagern, z. B. im Einsatz eines Schnellkochtopfes.

Lagerung im Bad: Da die Salzlösung im wesentlichen nach unten austritt, muß man von Zeit zu Zeit das Fundgut umdrehen. Eine Unterbringung in Trommelgefäßen oder Trommelsieben ist zu aufwendig, da sie nur zusammen mit einem Füllmittel (z. B. Glas- oder Hartschaumkugeln) möglich wäre, damit die Gegenstände nicht unkontrolliert gegeneinander stoßen und die Oberfläche dabei Schaden nimmt.

Bewegung: Im heißen Bad ist es nicht notwendig, die Waschflüssigkeit zusätzlich zu bewegen, bei kalten Waschverfahren muß sie bewegt werden. Bei Wechselbädern ist Bewegung während der Kaltphase anzustreben.

Druck und Unterdruck: Da wir einen beschleunigenden Effekt durch Druck (Ultraschall) wegen zahlreicher Nachteile nicht in Anspruch nehmen wollen und vom Unterdruck keine Vorteile erwarten, verzichten wir darauf, sie anzuwenden.

Für die Rückdiffusion sind also Anordnungen in dieser Reihenfolge wirksam:

1. Auswaschen im Dampfbereich eines Dampftopfes. Nach jeweils 2 Stunden Wasserwechsel, Wenden des Waschgutes und Chloridprobe.
2. Auswaschen in Wechselbädern Heiß-Kalt mit Umsetzen des Waschgutes, Wenden vor jeder Heißphase, Chloridprobe nach der Kaltphase. In der Kaltphase evtl. zusätzlich Bewegung des Bades. Warmzeit 1 Stunde, Kaltzeit 3 Stunden.
3. Auswaschen im Wasserbad mit aufsteigender und absteigender Temperatur. Erhitzen des Waschwassers mit dem darin befindlichen Waschgut, 1 Stunde 60 - 80 °C, darauf lange Abkühlungsphase mit Wasserbewegung. Am Ende der Kaltphase nach etwa 3 Stunden Chloridprobe, Wasserwechsel, Wenden der Objekte.
4. Auswaschen in heißem Wasser. Nach jeweils 3 Stunden Umsetzen und Wenden des in einem Sieb befindlichen Waschgutes in einen anderen Heißwasserbehälter. Chloridprobe.
5. Auswaschen in kaltem Wasser mit Tensid, Bewegung und täglichem Wasserwechsel. Vor dem Wechsel Wenden des Waschgutes und Chloridprobe (vorher Blindprobe mit der Tensidlösung!).

3.3. Austrocknungsverhalten

Für das Austrocknen der gewaschenen Objekte sind zwei Teilbereiche von Bedeutung, welche sich aber gegenseitig beeinflussen. Der eine ist der Abtrockeneffekt auf der Außenseite, die auf großer Fläche ihre Feuchtigkeit an die umgebende Luft oder an ein Trockenmittel abgibt. Der andere betrifft die Feuchtigkeit, die in Hohlräumen eingeschlossen ist und nur durch feine und feinste Öffnungen herausdringen kann. Durch diese Poren kann bei Normaltemperaturen der Dampfdruck solch kleiner Feuchtigkeitsmengen nur sehr schwer zur Verdunstung führen. Aus der Praxis wissen wir, daß Objekte völlig trocken schienen, nachdem sie lange Zeit erwärmt wurden. Wenn aber Teile abgesprengt oder zerbrochen wurden, fand man noch mit Wasser angefüllte Hohlräume vor. Offenbar ist der Rückweg für die Feuchtigkeit schwerer zu bewältigen als der Hinweg, wobei man allerdings auch die Möglichkeit einbeziehen muß, daß sich die Poren infolge der Wassereinwirkung durch Bildung von Eisenhydroxiden weiter verengt haben können.

Man hat in vielfältiger Weise versucht, die bekannten Trockenverfahren auch nach dem Entsalzungsprozeß nutzbar zu machen. Am häufigsten wird wohl die Konvektionstrocknung angewendet, um die Feuchtigkeit von erwärmter Luft aufnehmen zu lassen. Aber gerade hier sind die meisten Fehlschläge zu erwarten. Denn der für diese Trockenart charakteristische spontane Wärmeabfall zum Objektinneren läßt die Oberfläche schnell abtrocknen, aber damit "reißt der Faden" auch ab, d. h., es gibt keine gleichmäßig verdunstende Schicht, die auch die Feuchte aus Vertiefungen "mitzieht". Es ist, als müßte ein flaches Rinnsal von leicht geneigter Fläche ablaufen. Sobald der Fluß abreißt, zieht sich der Rest aufgrund der Kohäsion und seiner Oberflächenspannung zurück und zusammen.

Wirksamer ist schon die Strahlungstrocknung mittels kurzwelligerer Infrarotstrahlung. Der größte Teil der zugefügten Energie wird unter der Oberfläche des Objektes, also in seinem Inneren, in Wärme umgesetzt, die wesentlich besser eine Austrocknung von innen nach außen bewirkt. Da aber auch bei dieser Trockenart noch etwa 35 % der Energie als Kontakt- und Konvektionswärme abgegeben werden, ist der Abtrockeneffekt auf der Oberfläche immer noch sehr groß, sie ist bereits trocken, ehe die gewünschte Tiefenwirkung erreicht ist.

Die Trennung von Innen- und Außenfeuchtigkeit, wie sie durch Konvektions-, Kontakt- und Strahlungstrocknung bewirkt wird, versucht man mit den Möglichkeiten der Sorptions-trocknung zu verhindern. Wir wenden sie in zwei Formen an: als direkte Sorption, hier wird die Feuchtigkeit durch ein (saugendes) Trockenmittel aufgenommen und als indirekte Sorptionstrocknung, wobei das Wasser mit einem leicht verdunstenden Mittel (Alkohol) gemischt wird, mit dem zusammen es schneller verdunstet. Das Einlegen von waschnassen, gereinigten Metallen in säurefreie Holzsägespäne und das Alkoholbad sind solche Verfahren.

Um einen ungefähren Überblick zu bekommen, in welchen zeitlichen Relationen Trocknung in Hohlräumen stattfindet, haben wir 15 mm lange Kapillaren mit 0,2 mm Öffnungsweite, in denen sich Natriumchloridlösung befand, unter verschiedenen Bedingungen ausgetrocknet. Aus dem Schema Abb. 5 erkennen wir, daß die Orientierung der Öffnung nach oben

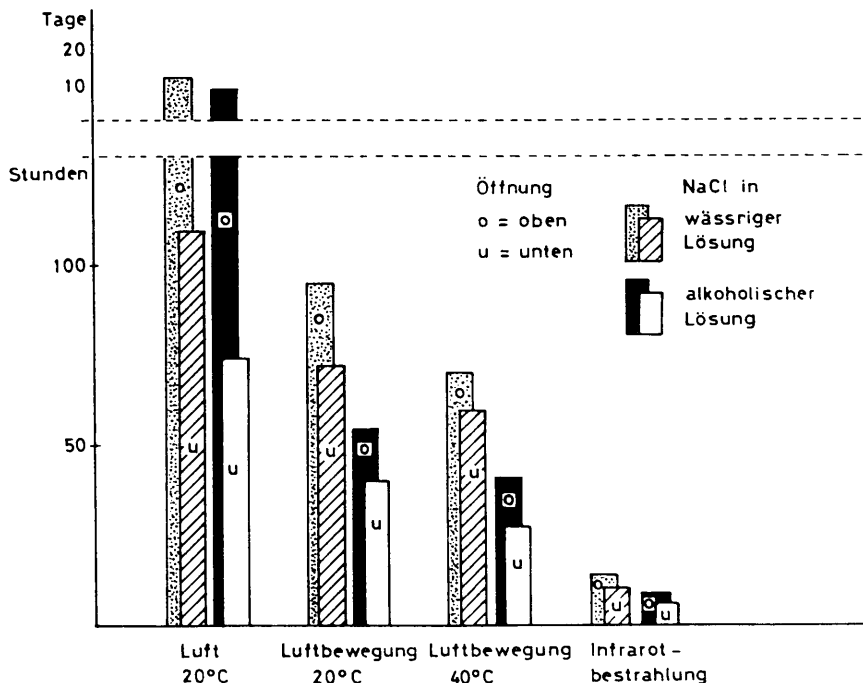
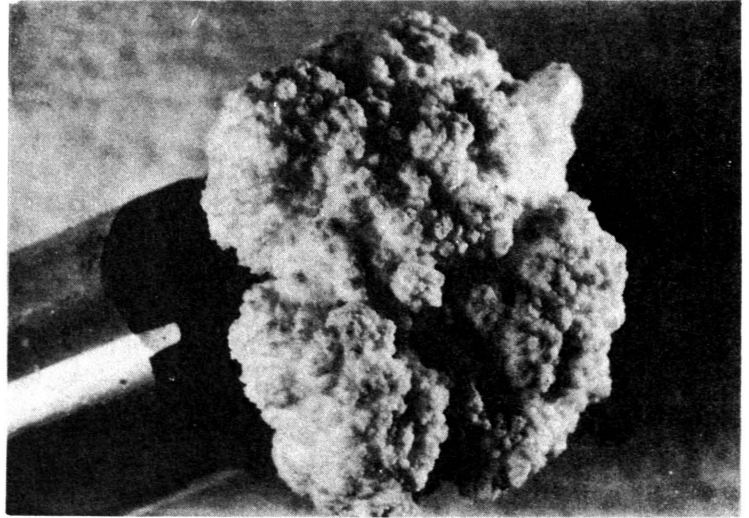


Abb. 5: Das Austrocknungsverhalten in Kapillaren

oder unten wieder von Bedeutung ist. Bei allen vier Anordnungen ist die Zeit bis zur Austrocknung kürzer, wenn die Öffnung sich unten befindet. Diese Erscheinung nimmt ab mit steigender Wirksamkeit (oder Spontanität) der Trocknungsart. Die Bewegung der Luft oder deren zusätzliche Erwärmung, im Versuch mit einem Fön erzeugt, verkürzen auch bei diesen kleinen Kapillaröffnungen die Zeit beträchtlich. Die Infrarotbestrahlung liefert die günstigsten Werte. Zum Versuch wurden die Röhren in eine Platte aus einem Gips-Sandgemisch eingegossen. Auch diese Zeit kann man weit unterbieten, wenn es gelingt, mit einem saugfähigen Mittel z. B. Filterpapier an die Flüssigkeit heranzukommen, wobei sie sofort aufgesogen wird. Man muß aber untersuchen, ob die Lösungsmittel Wasser und Spiritus in der Lage sind, das NaCl bei der Verdunstung mit nach außen zu transportieren, oder in wie weit sie es im Hohlraum zurücklassen.

Im Zusammenhang damit ergab sich ein Hinweis auf ein Phänomen, das wir bisher nie in unsere Überlegungen einbezogen hatten: Bei den Messungen an Glasröhren blieben einige, welche mit Salzlösung gefüllt waren, kopfunter in einem Gestell stehen. Nach zwei Tagen war das Wasser - etwa 2 ml - vollständig verdunstet, aber nicht etwa, weil es von seiner Oberfläche weg in die Luft verdampft, sondern mit der Salzlösung "herausgekrochen" war. Es war durch den Salzrand, der sich an der Öffnung gebildet hatte, hindurchgedrungen und hatte beim



Verdunsten ständig neues Salz außen abgelagert. Sämtliches in der Lösung

Abb. 6: Aus einem Glasröhrchen mit durchloch-ter Membrane beim Trockenvorgang herauskristallisiertes Kochsalz

enthaltene Salz befand sich - über den Mundrand und einen mehrfach geschlungenen Gummiring hinweg und die Wandung hinauf - in Form eines Blumenkohls außerhalb des Gefäßes. Hier war drastisch demonstriert, wie man auch ohne Auswaschen die Salze restlos von innen nach außen befördern kann, was ja übrigens am Stopfenrand von Natronlaugeflaschen oder bei jeder Trockenperiode auf salpeterhaltigem Mauerwerk deutlich zu beobachten ist.

Die Kriechfähigkeit der austretenden Salzlösung wird auch aus Abb. 7 deutlich. Die Lösung dringt sogar unter die Gefäßbeschriftung, die mit Fettstift aufgebracht ist, und hebt sie vollkommen vom Glas ab. Es handelt sich nicht um ein Aufsaugen oder Auflösen der Fettschicht, denn die Schrift befindet sich nur auf der Außenseite der Salzkruste. (Abb. 7)

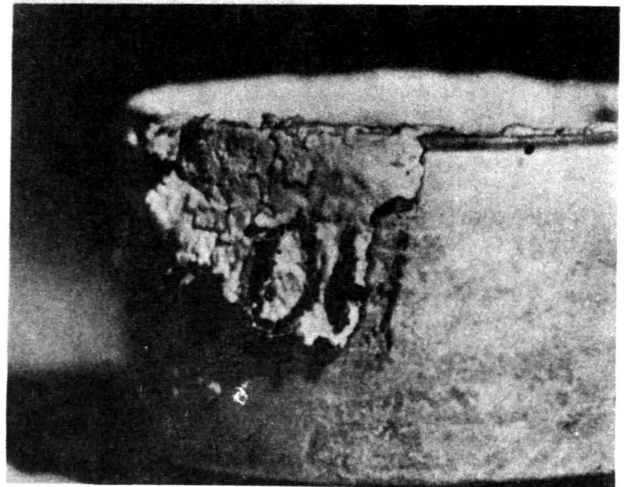


Abb. 7: Von herausgewandelter, verdunstender Salzlösung abgehobene Gefäßbeschriftung

Ohne auf diese Vorgänge im einzelnen eingehen zu können, halten wir es aber für wichtig, diesen Effekt zu nutzen. Wir haben deshalb beobachtet, unter welchen Bedingungen er zustande kommt:

1. Die eingeschlossene Flüssigkeit muß bis an die Verdunstungsfläche heranreichen, d. h., die Porenwandung muß bis an den Porenaustritt benetzt sein. Diese Bedingung ist weitgehend erfüllt bei bedampften oder in heißem Wasser behandelten Objekten sowie in leicht tensidiertem Waschwasser.
2. Die Objekte müssen allmählich abtrocknen können. Der Flüssigkeitsfilm darf nicht durch spontane Trocknungsmethoden abgerissen sein. Insofern sind auch die "wirksamen" Trocknungen mit dem (Heiß-)Luftstrom nicht die günstigsten. Als optimal schätzen wir eine Situation ein, in der ein erwärmtes, durchnäßtes Objekt, bedampft oder aus dem heißen Wasser kommend, diese Bedingungen langsam verlassen kann und infolge des Wärme- und Dampfdruckpotentials alle Energie von innen nach außen abgibt. Man wird also den Dampftopf öffnen und die Objekte abdampfen lassen, oder sie aus dem heißen Wasser nehmen und im Sieb über dem Topf langsam abdampfen lassen.
3. Aus der Behandlungssituation heraus werden an der Oberseite der Objekte im allgemeinen weniger Salze heraustreten als unten (die Oberseite trocknet z. B. meist schneller ab). Deshalb ist es notwendig, eine Behandlung - auch die Trocknung - zu wiederholen und die Objekte zu wenden.
4. Die gleichen Versuche mit methanol- und ethanolgelöstem Natriumchlorid verliefen negativ oder unbefriedigend. Wahrscheinlich ist es der höhere Dampfdruck, der den Alkohol aus seiner Lösung verdampfen läßt, ehe er das Salz weitertransportieren kann, vielleicht spielt auch das geringere Lösungsvermögen eine Rolle (100 g Wasser lösen bei 20 °C 35,9 g NaCl, 100 g Methanol aber nur 1,4 g).
5. Der beschriebene Effekt ist nicht nur in einräumigen Kapillaren wirksam, sondern auch in einer porösen Substanz: Man schneide aus Schwamm mit der Rasierklinge kleine Würfel von etwa 10 mm Kantenlänge. Diese Schwämmchen drückt man sehr intensiv und wiederholt in Salzlösungen, bis sie damit vollgesogen sind. Auf eine Präpariernadel gesteckt, läßt man sie langsam an der Luft austrocknen. Die völlig trockenen Würfel werden halbiert und man wird sehen: Aus der wäßrigen Salzlösung ist das Salz in einer gleichmäßig starken Schicht ringsum an den Außenflächen abgesetzt worden. Aus der alkoholischen Salzlösung dagegen sind die Salzkristalle überall im Schwamm verteilt geblieben.

Die geschilderten Beobachtungen bestätigen sich auch am originalen Objekt. Es ist sicher, daß in einem Teil der Hohlräume zwar Salze zur Lösung gebracht, aber nur ungenügend ausgewaschen werden. Insofern ist die Nutzung dieses Transportmechanismus wirksamer als das Auswaschen (Diffundieren) bis zum Ausgleich der verschiedenen konzentrierten Lösungen.

Zum üblichen Ablauf einer Entsalzung (Benetzen und Lösen der Salze - Auswaschen der Salze - Trocknen) müßte also sinnvoll aus der Endbehandlung Trocknen der Vorgang, den man vielleicht mit "Ausschwitzen" charakterisieren könnte, an das Auswaschen angefügt oder darin einbezogen werden. Daraus ergibt sich also die Reihenfolge

Benetzen und Lösen der Salze (evtl. mit "Aufheizen" des Objektes)
Auswaschen der Salze und "Aufheizen" des Objektes
Ausschwitzen noch vorhandener Salze bei Abkühlung des Objektes
Abwaschen ausgetretener Salze
Trocknen

(Nach kalten Bädern ist die Tendenz des Salzaustreibens nicht groß. Deshalb sollte man zumindest erwähnen, daß durch einen Saugeffekt von außen nachgeholfen werden kann. Aus dem Bereich der Steinkonservierung sind seit langem bereits Methoden im Gebrauch, bei

denen man durch Auflegen von Kompressen die Salze aus dem Stein in das Saugpapier oder in den Stoff zieht. Bei korrodierten Metallen ist es allerdings schwieriger, innigen Kontakt zwischen Kompressen und Oberfläche herzustellen. Wir haben deshalb Versuche gemacht mit feinstem Zellulosepulver als Brei, in den das Objekt fest eingepackt wurde. In vielen Fällen ließen sich in der Packungsschicht wieder Chloride nachweisen. Das Verfahren ist jedoch sehr zeitaufwendig und umständlich.)

4. Elektrolytische Verfahren

Die Entsalzung archäologischer Eisenfunde durch Behandlung mit destilliertem Wasser wird von einigen Restaurierungswerkstätten durch eine zusätzlich angelegte Gleichspannung ergänzt. Ziel unserer Untersuchung war es zu ermitteln, ob eine Verbesserung des Entsalzungsprozesses durch elektrolytische Methoden erzielt werden kann.

4.1. Zum Problem der sogenannten elektrolytischen Entsalzung

In der einschlägigen Literatur beziehen sich alle Autoren letztlich auf Kenttämäa, der 1938 eine Arbeit unter dem Titel "Das elektrolytische Reinigungsverfahren bei der Konservierung von im Boden gefundenen Metallgegenständen" publizierte.

Er gibt ein Verfahren an, "das als elektrolytisches Reinigungsverfahren bezeichnet werden könnte, weil bei ihm die Löslichkeit der Salze mittels des elektrischen Stromes gesteigert wird und diese von den Altertümern abgelösten Salze als Elektrolyte wirken". Es wurde erstmals 1926 bei der Entrostung von zwei Kanonen angewandt, für deren normalen Auswaschprozeß weder geeignete Behälter noch Hebevorrichtungen vorhanden waren. Die Kanone wurde außen mit einer Lage von 1 cm feuchtem Gewebe und dann 1 mm starkem Bleiblech umwickelt. Innen wurde eine mit Bleiblech und feuchtem Gewebe umhüllte Holzstange eingeführt. Es wurde eine Spannung von 120 V angelegt. Die an der Anode sich bildende weiße Bleikorrosionsschicht beruhte nach Meinung Kenttämäas "allem Anschein nach auf den negativen Ionen der vom Kanonenrohr abgelösten Salze". Er gibt weder eine wissenschaftliche Beweisführung noch in seiner gesamten Publikation auswertbare Analyseergebnisse. Die Behandlungsdauer betrug 12 Stunden; anschließend wurde mit heißem destilliertem Wasser gespült, mittels Gebläselampe getrocknet und mit Paraffin getränkt. Anfangs wurde zum Auslaugen Leitungswasser verwendet, ab drittem Mal destilliertes Wasser. Als Stromquelle diente ein Akkumulator, manchmal auch nur eine Taschenlampenbatterie; in einem anderen Fall wurde von 2 V auf 22 V gesteigert. Eine 4,5 Volt-Taschenlampenbatterie reichte ihm manchmal einen Monat lang aus.

Bei den verschiedenen angegebenen Entsalzungsbeispielen wurde neben der Entwicklung von Gasblasen an den Elektroden auch die Bildung von Gasblasen an der Oberfläche der Gegenstände beobachtet, und ein gelblich-brauner Niederschlag (Eisenhydroxide) schied sich ab.

Kenttämäa kam mit wenigen Wasserwechseln und sehr kurzen Auslaugzeiten (manchmal 3 Stunden) aus. Als allgemeine Regel postuliert er, daß die Entsalzung als praktisch beendet gelten kann, wenn das Auslaugewasser nach Ablauf bestimmter Zeitabstände zweimal gewechselt worden ist.

Die Arbeit Kenttämäas bringt keine Beweise für den Vorzug der Methode gegenüber dem bloßen Auslaugen und für seine Behauptung, "daß die Elektrolyse in besonders hohem Maße die Lösung der Salze aus den Gegenständen fördert". Die Löslichkeit von Salzen in Wasser hat nichts mit der An- oder Abwesenheit einer Gleichstromspannung zu tun. Die von Kenttämäa angegebenen Formeln für die Vorgänge an den Elektroden sind konfus.

Bercé (1955) nahm diese Methode wieder auf, wobei er die Variante einer kathodischen Schaltung des zu entsalzenden Objektes beschrieb. Die Behauptung, daß die in Wasser löslichen Bestandteile der Rostschicht hierbei in Wasser gelöst und zu Kationen und Anionen dissoziiert werden, ist zumindest mißverständlich, denn beispielsweise liegt Kochsalz NaCl bereits in fester Kristallform in Ionenbindung vor, und die bei der Auflösung in dem Dielektrikum Wasser erfolgende Trennung von Anionen und Kationen ist ein bei jedem Lösen von Salzen in Wasser üblicher Vorgang, ohne daß hierfür Strom bzw. Gleichspannung erforderlich oder förderlich wären.

Durch Bercé hat die Methode dann Eingang in verschiedene Restaurierungswerkstätten gefunden, wobei offenbar die geläufige Tatsache, daß in wäßriger Lösung von Natriumchlorid bei angelegter Gleichspannung eine Elektrolyse erfolgt, als ausreichende theoretische Begründung für die Prozedur genommen wurde.

Schließlich hat Wihr (1972) den Versuch unternommen, die Vorzüge des elektrolytischen Verfahrens auch zahlenmäßig zu stützen. Der Verfasser erwähnt, daß die Methoden von Kenttämä und Bercé keine ausreichende Chloridfreiheit ergeben, was bereits nicht für die sogenannte elektrolytische Entsalzung spricht. Hingegen werden neue Verfahren der "Mittelleiter"- und kathodischen Entsalzung vorgelegt. Die angegebenen Chloridwerte lassen nach der erforderlichen Umrechnung auf die insgesamt ausgelaugte Chloridmenge, ihre Menge pro Stunde und schließlich pro 100 g Objekteinwaage und auch unter Berücksichtigung der angelegten Spannungen keine deutlichen Unterschiede erkennen. Vergleichszahlen ohne Strom und Restchloridbestimmungen im Objekt fehlen. Eine Begründung für die erhoffte schnellere und vollständigere Entsalzung beim "Mittelleiterverfahren" ist nicht ersichtlich.

4.2. Passive Elektrolyse

Bei der passiven Elektrolyse ("Mittelleiterverfahren") befindet sich das Objekt stromlos zwischen zwei Gleichstromelektroden in destilliertem Wasser. Die Frage ist nun: Wird der geschwindigkeitsbestimmende Diffusionsvorgang vom Inneren des Objektes nach außen durch ein angelegtes elektrisches Feld in destilliertem Wasser als Medium beschleunigt?

Durch einen einfachen Versuch konnten wir den Einfluß eines elektrischen Feldes in reinem Wasser augenfällig demonstrieren. Wenn man in einem U-Rohr eine bis zur Hälfte eingefüllte 0,003 n-Kaliumpermanganatlösung in beiden Schenkeln mit der gleichen Menge farbloser 0,0003 n-Kaliumnitratlösung überschichtet (hierzu gibt es eine spezielle Apparatur) und oben in die Kaliumnitratlösung je eine Elektrode eintaucht, dann beginnt nach Anlegen einer Spannung die rotviolette Front des Permanganations zur Anode zu wandern, wodurch die Meniskuslagen ihren Gleichstand verlieren. Aus der Höhendifferenz in den Schenkeln, der Zeit, Spannung und dem Elektrodenabstand läßt sich unter anderem die Wanderungsgeschwindigkeit des Permanganations (oder anderer Ionen) berechnen. Diese Wanderungsgeschwindigkeiten sind übrigens recht klein, worüber häufig falsche Vorstellungen bestehen. Daraus ist wohl zum Teil die Überbewertung elektrolytischer Methoden herzuleiten. In früheren Versuchen fanden wir zum Beispiel bei 100 V Spannung $2,2 \times 10^{-3}$ cm/s, das entspricht 7,9 cm/h, und bei 40 V Spannung $7,8 \times 10^{-4}$ cm/s, das sind 2,8 cm/h. Bei der uns diesmal zur Verfügung stehenden Apparatur betrug bei 60 V Gleichspannung die Meniskusedifferenz nach 30 Minuten etwa 20 mm.

Nun wurde das Experiment so abgewandelt, daß die Kaliumpermanganatlösung mit destilliertem Wasser überschichtet war und die Elektroden folglich bei gleicher angelegter Spannung nicht in einen Elektrolyten, sondern in destilliertes Wasser tauchten. Eine ähnliche Situation liegt vor, wenn das zu entsalzende Objekt in destilliertem Wasser (denn einen korrosionsbegünstigenden Elektrolyten will man ja nicht wieder in das Objekt ein-

bringen) zwischen den beiden Elektroden hängt; meistens wird dann darüber hinaus auch eine viel geringere Spannung angelegt: Die letzten Empfehlungen sprechen von 2 - 4 V. Bei der geschilderten Versuchsanordnung hatten sich bei 60 V die Grenzflächen nach 60 Minuten noch nicht wahrnehmbar gegeneinander verschoben; nur durch die Diffusion begannen sie zu verwaschen.

Hieraus ist die mangelnde praktische Wirkung der angelegten Gleichspannung selbst auf ein gelöstes, aber noch nicht im Lösungsmittel verteiltes Salz ersichtlich. In der Konservierungspraxis befinden sich aber die Salze, auf die es hier ankommt, zudem noch im Inneren korrodierter Objekte. Erst wenn die gesamte Lösung Elektrolyte enthält, kommt ein Stromfluß und damit eine Elektrolyse zustande.

Bei den folgenden Versuchsreihen, wo unter gleichen Bedingungen passive Methoden mit der aktiven Elektrolyse (kathodische Schaltung der Objekte) verglichen wurden, legten wir bei den Originalfunden besonderen Wert auf quantitative Chloridbestimmungen, nicht nur im Waschwasser, sondern auch im Objekt.

Die quantitativen Chloridbestimmungen wurden wie folgt durchgeführt: In wäßriger Lösung nach Einengen auf 150 ml und Filtration Titration nach Volhard (Zugabe von 10 ml $n/10$ -AgNO₃ aus Bürette und Rücktitration mit $n/10$ -NH₄-SCN. Vorher Zusatz von 4 ml halbkonz. HNO₃ und 3 ml Eisen(III)-ammoniumsulfat als Indikator.). In der Korrosionsschicht nach Pulvern, Absieben und Einwiegen der Probe, Übergießen mit 10 ml konz. HNO₃ und 20 ml H₂O, nach Stehen über Nacht gravimetrische Bestimmung als AgCl. Bei festen Eisenstücken wurde die Probe mit HNO₃ (1:2) übergossen, einige Zeit stehen gelassen und nach Verdünnen im Filtrat das Chlorid gravimetrisch bestimmt.

Elektrolytisches Verfahren, Modell passiv zwischen den Elektroden

Verwendet wurden Glasröhrchen von 2 ml Inhalt, verschlossen mit einer gelochten Membrane (Lochdurchmesser 1 mm) aus Polyethylenfolie, gefüllt mit gesättigter Kochsalzlösung, mit Eosin oder Phenolphthalein markiert.

Es zeigt sich, daß der Lösungsaustausch der freihängenden Röhrchen mit der Badflüssigkeit (Leitungswasser) nur durch Schwerkraft bzw. Diffusion bedingt ist. Für den Ablauf ergeben sich durch die angelegte Spannung von 30 V weder beschleunigende noch verzögernde Wirkungen.

Die Untersuchungsergebnisse über den Wirkungsgrad passiver und aktiver elektrolytischer Entsalzungsversuche an Fundobjekten sind im Abschnitt 4.3. tabellarisch zusammengestellt.

Für weitere experimentelle Untersuchungen wurden zylindrische, verschraubbare Aluminiumröhrchen (Tablettenbehälter) von ca. 35 ml Fassungsvermögen verwendet, die in der Deckelmitte mit einem winzigen Loch versehen und mit 10%iger Natriumchloridlösung gefüllt wurden. Als Elektroden benutzten wir Kohlestäbe. Für die vergleichenden Untersuchungen dienten Glasgefäße gleicher Dimensionen und gleicher Füllhöhe mit destilliertem Wasser. Je eine Aluminiumröhre (Länge 65 mm, Durchmesser 25 mm) wurde gefüllt, waagrecht in die Mitte der beiden Behälter gelegt und in einen davon senkrecht zur Längsachse der Aluminiumröhre die Elektroden eingetaucht. Die Spannung lag bei 6 V. Die im Verlauf von 6 - 8 Stunden ausgetretenen Chloridmengen titrierten wir nach Volhard. Die Ergebnisse brachten keine Hinweise, daß die herausdiffundierten Chloridmengen durch das elektrische Feld erhöht werden. Stattdessen konnte eine andere Beobachtung gemacht und weiter verfolgt werden:

An den den Elektroden zugewandten Teilen der im Wasser liegenden Kapsel schieden sich Gasblasen ab, während diese Erscheinung im bloßen destillierten Wasser ohne Gleichspannung nicht auftrat. Ein Vertauschen der beiden Kapseln erwies, daß die Gasblasenentwicklung auf das Elektrolysegefäß beschränkt blieb. Legte man die Röhre in Richtung der beiden Elektroden, trat die Gasblasenentwicklung nur an Deckel- und Bodenfläche auf. Nach einiger Zeit wurde dann auch regelmäßig das Wasser im Behälter getrübt. Diese

Trübung konnte nur vom Metall der Kapsel herrühren, welches also offensichtlich teilweise zu Metallionen oxidiert wurde und dann sekundär zu dem wenig löslichen Aluminiumhydroxid hydrolysierte.

Um diesen auffälligen Vorgang am Eisen zu studieren, wurde ein Blechstreifen U-förmig gebogen und zwischen die beiden Elektroden gebracht: Nach Auffüllen mit Wasser und Anlegen einer Gleichspannung von 6 V trat an dem der Kathode zugewandten Teil eine Oxidation des Eisens auf, die sich in der Bildung brauner Eisenhydroxide bemerkbar machte. Am anderen Ende blieb das Metall blank.

Diese Beobachtungen sind auf Influenz zurückzuführen: Ein elektrisches Feld ruft in einem eingelagerten Leiter ein influenziertes Feld hervor mit gleicher Feldstärke, aber entgegengesetzter Richtung. Das Innere des influenzierten Leiters ist deshalb feldfrei. Das der Kathode benachbarte Ende des Metallgegenstandes wird so zur Anode, was gleichzeitig einen Angriff auf das Metall bedeutet. Im "Mittelleiterverfahren" stromlos in Wasser liegende Metallgegenstände erfahren also im Feld eine Ladungstrennung, wodurch die auftretenden Erscheinungen der Elektrolyse (Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an den Aluminiumkapseln, Auflösung des Metalls an der anodischen Seite) an den Objekten verständlich werden.

In einem anderen Versuch legten wir einen korrodierten, stabförmigen Eisenfund quer zu den beiden Kohleelektroden. Hierbei war ebenfalls an der der Kathode zugewandten Seite (die also Anode ist) das Abschwemmen von Eisenhydroxid zu beobachten. Man kann sicher davon ausgehen, daß der bei der elektrolytischen Entsalzung auftretende Eisenhydroxidschlamm nicht nur auf gelöste und dann hydrolysierte Eisensalze zurückzuführen ist, sondern ebenso auf einen anodischen Angriff am noch nicht korrodierten Metallkern.

Die im Inneren der Aluminiumkapsel herrschende Feldfreiheit (Faradayscher Käfig) macht es zugleich verständlich, daß die austretende Salzmenge allein vom Phänomen der Diffusion abhängig ist.

Das Geschirrspülmittel Fit (siehe 3.1.) erwies sich übrigens bei der Untersuchung als ungeeignet für einen Zusatz zum Elektrolysebad, da es hierbei schwerlösliche Zersetzungsprodukte bildet und vor allem sulfathaltig ist. Sulfationen reagieren aber in ähnlicher Weise aggressiv wie Chloridionen.

4.3. Aktive Elektrolyse

Unter der "aktiven Elektrolyse" versteht man die kathodische Schaltung des zu entsalzenden Objektes im Elektrolysebad. In den meisten Fällen wird in der Literatur unter der elektrolytischen Behandlung von Fundgegenständen die kathodische Schaltung verstanden, welche ursprünglich nicht als spezielles Entsalzungsverfahren empfohlen wurde, sondern zu einer Wiederherstellung des metallischen Zustandes der Objekte durch die reduzierende Wirkung auf die Korrosionsprodukte bei der Wasserstoffabscheidung führen sollte. Diese Reinigungsmethode für Metallfunde hatte Krefting 1892 in die Museumspraxis eingeführt, und das brachte dann Kenttämäa (1938) auf den Gedanken, die Elektrolyse als Mittel zur Entsalzung einzusetzen.

Elektrolytisches Verfahren, Anoden gegenüber dem kathodisch geschalteten Modell, 30 V Spannung

Verwendet wurden Glasröhrchen von 2 ml Inhalt, verschlossen mit durchlochter Membrane (Lochdurchmesser 1 mm) aus Polyethylenfolie, und Kohlensäurepatronen aus Eisen, mit Aluminiumblech verschlossen und gleicher Öffnung.

Am kathodisch geschalteten Objekt entwickelt sich Wasserstoff, der beim Modellversuch durch Stauung in der Kapillare den Stromfluß unterbricht. Durch diese Situation wird auch die normale Auslaugung durch Diffusion eingeschränkt.

Die Kathode wurde am Boden des Glasröhrchens eingekittet. Durch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode im Inneren des Röhrchens wurde bei allen Versuchen der Stromfluß unterbrochen, besonders schnell bei der Anordnung mit der Öffnung nach unten.

Beim Versuch mit den kathodisch geschalteten Patronen, die mit konzentrierter Natriumchloridlösung gefüllt waren, zeigte sich die Wasserstoffentwicklung an der Außenseite der Patrone.

Die Versuche haben insgesamt gezeigt, daß durch die Wasserstoffentwicklung am Objekt ein anfänglich vorhandener Stromfluß wieder unterbrochen und damit unwirksam wird.

Elektrolytisches Verfahren, Modell im kathodisch geschalteten, verzinkten Maschen- drahtkorb gegenüber der Anode

Auch hier blieb das Modell von der angelegten Spannung unbeeinflußt.

Versuche mit Originalobjekten

Hierzu dienten korrodierte Eisengegenstände von annähernd gleicher Masse mit annähernd gleichstarken Korrosionsschichten vom selben Fundort.

Die Ausbeute bei kathodischer Schaltung der Proben wurde mit den Ergebnissen stromloser bzw. spannungsloser Entsalzung in Wasser verglichen (Kontakt an einer angefeilten Metallstelle). Die erzielten Ergebnisse mit erstmals auch Gesamt- und Restchloridbestimmungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Wenn man die verbliebenen Chloridmengen in beiden Gruppen vergleicht, sieht man keine signifikanten Unterschiede. Bei der hier vorliegenden geringen Anzahl von Proben ist der in der Korrosionsschicht verbliebene Restchloridgehalt, dessen Höhe für die künftige Korrosion entscheidend ist, nach elektrolytischer Behandlung sogar höher als nach bloßem Wässern. Auf keinen Fall haben sich Vorteile durch die elektrolytische Behandlung gegenüber der einfachen Entsalzung im Wasserbad ergeben.

Nach Abschluß unserer Arbeiten erschien eine theoretische und praktische Untersuchung der "elektrolytischen Entsalzung" von Eisenfunden durch Höhn (1980), der ebenfalls zeigen konnte, daß durch die passive Elektrolyse keine Verbesserung des Entsalzungsgrades erzielt werden kann.

Untersuchungsreihe über den Wirkungsgrad der elektrolytischen Entsalzungsmethode

	Gesamt- gewicht g	davon Metall g	Korrosions- schicht g %	NaCl-Geh. d. Kor.schicht mg %	entfernte Chloridmenge mg %	verbliebene Chloridmenge mg %	verblieb. NaCl-Geh. Kor.schicht %
O	57,0	39,0	18,0 = 31,6	107,7 = 0,6	82,8 = 76,9	24,9 = 23,1	0,2 %
Ξ	57,3	49,3	8,0 = 14,0	42,0 = 0,5	31,5 = 75,0	10,6 = 25,0	0,1 %
O	58,0	46,0	12,0 = 20,7	91,2 = 0,8	75,6 = 82,9	15,6 = 17,1	0,1 %
E	52,5	38,5	14,0 = 26,7	52,0 = 0,4	42,0 = 80,8	10,0 = 19,2	0,1 %
O	60,9	48,3	12,6 = 20,7	140,6 = 1,1	135,0 = 96,0	5,6 = 4,0	0,0 %
E	49,0	36,0	13,0 = 26,5	33,0 = 0,3	23,0 = 69,7	10,0 = 30,3	0,1 %
C	58,0	42,0	16,0 = 27,6	24,6 = 0,2	15,9 = 64,6	8,7 = 35,4	0,1 %
E	49,2	43,0	6,2 = 12,6	26,9 = 0,4	25,0 = 92,9	1,9 = 7,1	0,0 %
C	48,8	40,0	8,8 = 18,0	25,7 = 0,3	22,3 = 86,8	3,6 = 13,2	0,0 %

5. Schlußfolgerungen aus den Modellversuchen

Wir glauben, daß wir aus den Modellversuchen auf einige Tatsachen schließen können, die der wirksamen Entsalzung innerhalb eines Verfahrens hinderlich sind. Dafür ist ein Beispiel das weitgehende Unvermögen konzentrierter Salzlösungen, sich am korrodierten Objekt nach oben hin auszugleichen, weshalb die Notwendigkeit besteht, die Objekte zu wenden. Ein anderes ist der Trugschluß, man müsse das Objekt aus dem kalten Bad möglichst schnell in der Wärme austrocknen lassen ohne zu beachten, daß dadurch schon ein Teil der Salze sich wieder auf der Oberfläche ablagert, aber noch mehr herausgetrieben würden, wenn das vom Bad erwärmte Objekt von innen her seine Wärme und seine Salzeinlagerungen abgeben könnte, um dann noch einmal abgewaschen zu werden. Vor allem aber sind wir überzeugt, daß mit den üblichen kalten Waschbädern nur ein sehr geringer Effekt zu erreichen ist. Kaltes, noch dazu ruhendes Wasser ist weder in der Lage, kleine Hohlräume in einer sinnvollen Zeit zu benetzen, noch den Waschprozeß effektiv zu gestalten.

Mit der von uns vorgeschlagenen Verwendung von Wasserdampf haben wir im Versuch und in der Praxis über die Wirkung heißen Wassers hinaus schnellere und bessere Ergebnisse erzielen können. Das führen wir besonders auf das sehr gute Eindring- und Benetzungsvermögen zurück, dem offensichtlich im ganzen Entsalzungsprozeß die größte Bedeutung zukommt. Denn wenn man erst an die eng eingeschlossenen Salze herankommt, muß es auch möglich sein, den geschaffenen Zugang für den Rückweg zu nutzen.

Nach jahrzehntelangen Versuchen und Bemühungen zur Nutzung des elektrolytischen Effektes für den Entsalzungsprozeß sind wir zu dem Schluß gekommen, daß sich der Aufwand für eine solche Behandlung nicht lohnt. Die vermeintlichen positiven Befunde sind auf andere Ursachen zurückzuführen (z. B. Badwechsel), und an metallischem Eisen findet sogar ein anodischer Angriff statt unter Bildung von Eisenhydroxid. Die Beobachtung, daß bereits gewaschene und getrocknete Objekte in der folgenden elektrolytischen Auslaugung wieder Chloride zutage förderten, sind nach unserer Feststellung darauf zurückzuführen, daß diese Chloride bei der Trocknung ausgetrieben wurden bzw. sich abgelagert haben (nicht durch Elektrolyse) und schon durch einen einfachen Waschvorgang gelöst werden könnten. Hier wird deutlich, daß bei der Aufeinanderfolge mehrerer Arbeitsprozesse die Wirkung nicht aus der vermuteten Manipulation zu stammen braucht, was uns zu Fehlschlüssen verleiten kann.

5.1. Empfehlungen für den Ablauf der Entsalzung

In Auswertung der Ergebnisse aus den einzelnen Versuchsabschnitten ist es möglich, für die gegebene Situation eine ökonomisch vertretbare, technisch machbare und im Hinblick auf die anfallende Objektmenge und -art sinnvolle Gesamtlösung zusammenzustellen. Dazu einige Hinweise:

Vor der Entsalzung eines metallenen Objektes

Man entscheidet, ob eine Entsalzung überhaupt notwendig ist. Alle durchkorrodierten Gegenstände werden lediglich gut getrocknet und, wenn es der Rostzustand erfordert, imprägniert.

Zeigt das Röntgenbild uncharakteristische metallische Reste, ist zu klären, ob diese für metallkundliche Untersuchungen verwendet werden sollen. Ist das nicht der Fall, hat eine Entsalzung kaum einen Sinn.

Auf dem Röntgenbild erkennt man, ob die Korrosionsschicht bis auf die ehemalige originale Oberfläche abgetragen werden kann. Dies sollte dann, wenn nur irgend möglich, vor der Entsalzung geschehen. Wird geschliffen, ist es ratsam, den Schleifstaub vor

dem Bad unter scharfem Luftstrom (Airbrasive), besonders an den Rosträndern zum Metall, aus den Vertiefungen zu blasen.

Soll die Rostschicht auf dem Metallkern verbleiben, ist es nicht sehr sinnvoll, erst zu imprägnieren und lose Rostflächen vor der Behandlung auf dem Untergrund festzukleben. Denn gerade diese Grenzflächen sind für eine Korrosion Aktivzonen, die des Wasserzutritts bedürfen. Wenn es aber nicht möglich ist, das Ganze für das Waschen zu bandagieren, sollte man trotzdem lieber auf das Entsalzen verzichten und für sichere Aufbewahrung bei relativer Luftfeuchte ständig unter 50 % sorgen, dann wird ohnehin kein Schaden eintreten.

Das Benetzen

Es ist der wesentliche Initiator des Entsalzungs Vorganges. Wir erwägen drei Möglichkeiten: Wenn es irgend geht, soll man die Wechselwirkung Unterdruck-Druck bei der Vakuumeinwirkung nutzen. Dabei tauchen die Objekte vollkommen in ein (tensidiertes) Wasserbad bei Zimmertemperatur ein. Auf die Nachtränkung muß unmittelbar die Waschbehandlung folgen, die Objekte dürfen zwischenzeitlich nicht abtrocknen.

Für den kontinuierlich ablaufenden Betrieb kann es praktischer sein, die Objekte im Wasserdampf zu benetzen, in dem sie für den weiteren Fortgang auch bleiben könnten. Wenn sie aber in ein Wasserbad überführt werden sollen, muß man ebenfalls darauf achten, daß sie nicht abtrocknen.

Die dritte Möglichkeit ist das heiße Wasser. Man muß dann aber etwa die fünffache Zeit vorsehen (und das setzt unbedingt das Wenden der Objekte voraus). Erst nach dieser Zeit beginnt in den riskanten Bereichen der Austausch mit der Umgebungsflüssigkeit.

Der Waschvorgang

Er erfordert bei allen Bädern ein starkes Konzentrationsgefälle. Es muß also reichlich Waschflüssigkeit zur Verfügung stehen. Bei ruhenden Bädern kann man von einer Wassermenge ausgehen, die dem Fünffachen des Objektgewichtes entspricht, bei durchlaufenden Bädern vom Zehnfachen. In dieser Menge werden die gelösten Chloride so stark verdünnt, daß sie auch ohne Ionenaustausch während des gesamten Waschprozesses die Konzentration kaum beeinflussen und deshalb auch keine signifikanten Chloridmengen auf dem Objekt zurücklassen. Im Durchlauf ist es aber sinnvoll, Schwebeteilchen in einem Dederonfilter zurückzuhalten.

Im Durchlauf ist es nicht notwendig, die Objekte hoch zu lagern. Sie sollten aber nie auf dem Boden liegen (Anordnung in Sieben, auf denen sie auch besser gewendet werden können).

Nach jedem Bad muß Zeit gelassen werden für den Ausschwitzprozeß. Die jeweils erreichbare Entsalzung ist erst dann abgeschlossen, wenn im Prüfwasser keine Chloride vorhanden sind. Wechselbäder mit auf- und absteigender Temperatur kann man auch in folgender Weise wirken lassen: Zufließendes heißes Wasser heizt die Objekte auf. Dann wird das Wasser abgelassen, die Gegenstände schwitzen beim Abkühlen langsam aus. Bevor sie abtrocknen können, wiederholt man den Vorgang.

Das Waschwasser

Das Waschwasser soll möglichst sauerstoffarm sein und wird deshalb abgekocht oder im Vakuum entgast. Eine inhibitorische Wirkung zur Verhinderung neuer Rostbildung während des Entsalzens erreicht man durch Zugabe von Natriumhydroxid. North und Pearson (1975) verwenden eine 2%ige Lösung von NaOH in Wasser, um Eisenartefakte viele Monate sicher darin aufzubewahren. Wir haben diesen Hinweis aufgegriffen und untersucht, wie weit die Konzentration herabgesetzt werden kann, um diesen inhibitorischen Effekt noch zu nutzen, denn immerhin ist eine 2%ige Waschlauge, noch dazu bei erhöhter Temperatur, wegen

ihrer Ätzwirkung nicht ungeranlich. Wir stellten fest, daß eine 0,025%ige NaOH-Lösung noch in der Lage ist, Eisengegenstände ein Jahr lang sicher vor erneutem Rosten zu bewahren. Erst bei 0,01 % konnten wir wieder Rostbildung wahrnehmen. Deshalb setzen wir pro 10 Liter Waschwasser etwa 3 g Ätznatron zu.

Das Abtrocknen

Obwohl die Prozedur damit abgeschlossen sein sollte, sind wir dennoch nicht unbedingt sicher, ob nicht auch danach noch einmal Salz an die Oberfläche gelangt ist. Viele Neuausblühungen an Objekten, bei denen man mit Sicherheit in der Probeflüssigkeit des letzten Bades keine Chloride mehr nachweisen konnte, sind wahrscheinlich auf diesen Nachschub zurückzuführen. Wir haben dem zwar durch Einfügen des Ausschwitzens entgegengewirkt, sind aber aus den bekannten Gründen ja nie bis zum völligen Abtrocknen des Gegenstandes gegangen. Es kann also nur von Vorteil sein, wenn nach dem Trocknen die Objekte noch etwa eine Woche bei Normalfeuchte und Normaltemperatur verbleiben und ein Testobjekt noch einmal in Prüfflüssigkeit gebracht wird. In diesem Zusammenhang soll auch darauf hingewiesen werden, daß abgetrocknete, warme Gegenstände begierig Feuchtigkeit aufnehmen wollen. Man darf sie deshalb nie im warmen Zustand in Folie einschweißen oder in einem Arbeitsraum mit hoher Luftfeuchte zwischenlagern.

6. Hinweise auf technische Möglichkeiten der Entsalzung

Während unserer Arbeiten haben wir zur Erprobung der Entsalzungsabläufe einige Versuchsanordnungen verwendet, die sich durchaus auch im laufenden Betrieb einer kleinen bis mittleren Restaurierungswerkstatt nutzen oder für die konkreten Belange abwandeln lassen.

Zur Benetzung im Vakuum werden die Objekte im Vakuumschrank, in einer Vakuumröhre oder im Exsiccator untergebracht. Vorteilhaft ist ein großer, beheizbarer Vakuumkessel mit Warmwasserzu- und -ablauf, in dem auch die Waschphase durchgeführt werden kann. Bestehen solche Möglichkeiten nicht, scheidet diese Behandlung zwangsläufig aus.

Die Benetzung im gespannten Dampf ist technisch gut zu realisieren. Die einfachste Lösung sind handelsübliche Schnellkochtöpfe, in denen man Objekte bis etwa 30 cm Länge unterbringen kann. Wir haben diese Töpfe auf einem Elektroheizer mit mehreren Kochplatten stehen. Das ist sicher, sauber, gut zu warten und leicht zu handhaben. Längere, schmale Gegenstände, z. B. Schwerter, kann man in einem aufrechtstehenden Aluminiumblechrohr mit Abdeckung benetzen, unter das ein Elektrokochtopf geschoben wird. An der Innenseite des Deckels werden Haken angebracht, an denen die Objekte an Schnüren oder in Netzen angehängt werden. Das Rohr ist gegen Umfallen mit Wandschellen gesichert. Der Elektrokochtopf wird angehoben und ein Postament darunter gesetzt, damit er dicht anschließt. Viele Objekte oder große Gegenstände kann man gut in einem entsprechend hergerichteten Dämpfer, wie er in landwirtschaftlichen Betrieben zur Zubereitung des Futters verwendet wird, bedampfen.

Beim Waschvorgang wird der Einhängkorb in regelmäßigen Zeitabständen aus dem Bad genommen und über dem Behälter abgestellt. Dazu schiebt man entweder einen Rost unter oder man befestigt den Korb an einer Kette, mit der er über einen einfachen Hebelzug herausgehoben werden kann. Die Zeitabstände müssen so gewählt werden, daß die zu entsalzenden Objekte vollkommen die Temperatur der Badflüssigkeit angenommen haben. Über der warmen Dampfphase werden sie ausschwitzen und oberflächlich abtrocknen. Damit ist auch der Zeitpunkt zum Wenden und zum neuerlichen Eintauchen gegeben. Von Nachteil ist, daß man den Ablauf ständig überwachen und vor allen Dingen fortlaufend von Hand bedienen muß.

Eine technisch bessere Lösung ist, nicht die Körbe aus dem Wasser zu heben, sondern die Flüssigkeit in Intervallen aus dem Behälter zu pumpen und damit gleichzeitig einen Strömungseffekt zu bewirken. Als Pumpe für den Ab- oder Rücklauf verwenden wir eine handelsübliche Sicco-Waschlaugenpumpe WP 1 (Hersteller VEB Elbtalwerk Heidenau). Sie faßt in ihrem Auffangbehälter 5 Liter. Sobald mehr Wasser zufließt, pumpt sie bei 70 °C 20 l/min (bei 20 °C 14 l/min) bei einer Förderhöhe von ca. 1 m ab. Da eine Zuflußmenge von 25 l/min bewältigt wird, reicht sie für alle unsere Vorhaben aus. Wesentlich ist, daß die Pumpe selbsttätig einschaltet, wenn sich im Behälter mehr als 5 l Wasser befinden oder wenn durch Zulauf aus einem größeren Behälter der Wasserspiegel über diese Grenzhöhe steigt, und daß sie bei ausgeleertem Behälter abschaltet.

Mit diesem Gerät haben wir die Möglichkeit, einfache Umwälzanlagen weitgehend bedienungsfrei aufzubauen, die mit unterschiedlichem Wirkungsgrad den Wechsel von heißem Bad mit einer Abkühlungs- und Ausschwitzphase ermöglichen. Als Beispiel stellen wir 5 solche Anordnungen vor, die man beliebig dimensionieren oder abwandeln kann. Als Wasserbehälter haben wir rechteckige Plasteeimer mit etwa 15 Liter Fassungsvermögen benutzt. Für den Ablauf schlägt man mit dem Loch Eisen Öffnungen ein, in die von innen Gummistopfen eingepaßt werden. Diese Stopfen werden mit dem Korkbohrer zur Aufnahme eines Gummischlauches aufgebohrt, den man mit einer Schlauchklemme nach Bedarf abquetschen kann. Als Fundekorb verwenden wir ebenfalls Plasteeinsätze, wozu sich besonders handelsübliche eckige, gitterartige Körbe eignen. Zum Beheizen dienen 1000 W-Tauchsieder, die mit Laborklemmen in genügendem Abstand von den Plasteflächen gehalten werden.

1. Die zu entsalzenden Objekte hängen im Pumpenbehälter, der hier als Arbeitsbehälter dient. Das Washwasser wird im darüberstehenden Auffangbehälter aufgeheizt und läuft in dünnem Strahl in den Pumpenbehälter. Es steigt über die Funde und wird, wenn die Schalthöhe erreicht ist, schnell nach oben abgepumpt. Die Abtrocknungszeit wird bestimmt von der Menge des zufließenden Wassers, das die Objekte wieder erreicht und umspült. Der Zulauf muß also sehr langsam eingestellt werden, was aber zu Lasten der Badtemperatur geht. Nachteilig ist ferner, daß die Objekte sehr ungleich lange gewaschen werden, besonders wenn sie kompakt sind oder nicht waagrecht im Bad liegen (wegen des langsam aufsteigenden Wassers liegen die unteren Teile länger im Wasser als die oberen). (Abb. 8)

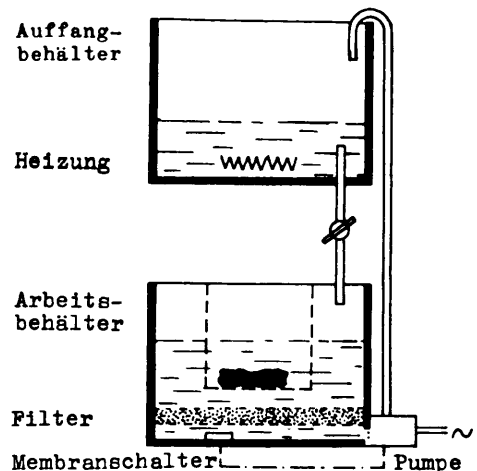


Abb. 8: Schema einer einfachen Wasch-anlage mit kontinuierlichem Zulauf

Intervallbeispiel:

Zulauf in den Arbeitsbehälter	5 min
Ablauf aus dem Arbeitsbehälter	10 s
Tauchzeit	3 - 4 min
Trockenzeit	ca. 2 min
Temperatur max. am Objekt	48 °C nach 4 Durchläufen
Wassermenge	ca. 8 Liter

2. Einen starken Durchlaufeffekt erreicht man, wenn bei sonst gleicher Anordnung der Auffangbehälter nicht allmählich ausläuft, sondern wenn das Wasser durch einen bis kurz über die Heizung eintauchenden Schlauch schnell abgehebert wird. Zwischen der Heizung und dem Überlauf muß soviel Wasser abfließen können, daß die Pumpe sicher anspricht. Die Zeit, in der die Objekte "trocken" liegen und die das zufließende

Wasser bis zum Erreichen des Korbbodens benötigt, ist sehr kurz. (Abb. 9)

Intervallbeispiel:

Zulauf in den Arbeitsbehälter	2 min
Ablauf aus dem Arbeitsbehälter	15 s
Tauchzeit	1 - 2 min
Trockenzeit	= 1 min
Temperatur max. am Objekt	55 °C nach 4 Durchläufen
Wassermenge	ca. 10 Liter

3. Zur Verlängerung der Heizzeit muß man nach anfänglich starkem Abhebern einen zeitlich verzögerten Zulauf anfügen. Die abgeheberte Wassermenge überspült schnell die Objekte. Das dann noch durch das Ablaufrohr zufließende Wasser läßt schließlich nach der Verzögerungszeit die Pumpe ansprechen.

(Abb. 10)

Intervallbeispiel:

Zulauf in den Arbeitsbehälter	2 min + 5 min
Ablauf aus dem Arbeitsbehälter	15 s
Tauchzeit	7 - 8 min
Trockenzeit	1 min
Temperatur max. am Objekt	55 °C nach 5 Durchläufen
Wassermenge	ca. 10 Liter

4. Die bisher beschriebenen Anlagen haben kurze Intervalle und ermöglichen deshalb nur eine kurze Trockenzeit. Es wurde deshalb eine Anordnung mit größerer Zeitverzögerung und räumlich günstigeren und variableren Bedingungen aufgebaut. Sie besteht aus einem Laborgestell aus Alu-Winkelschienen, in das die Behälter und die Pumpe

platzgünstig eingepaßt sind. Auch hier dienen rechteckige Plastebehältnisse als Auffang-, Aufwärm- und Arbeitsbehälter. Den Arbeitsbehälter kann man bei Bedarf gegen einen längeren, schmalen Behälter austauschen. Er ist jetzt von der Pumpe getrennt. Der Behälter für den Wasservorrat (der Auffangbehälter) wird ergänzt durch einen Aufwärmbehälter. Die Funktion ist folgende: Die Objekte hängen, wieder in einem Korb, im Arbeitsbehälter. Aus dem Auffangbehälter mit einem Dederonsieb als Schwebstofffilter am Boden läuft das Wasser - durch den Knebel oder die Schlauchklemme reguliert - in den Aufwärmbehälter. In diesem taucht die Heizung in eine ständig vorhandene Vorratsmenge Wassers ein. Der Wasserspiegel steigt langsam an, bis das aufgeheizte Wasser den Überlauf erreicht und schnell in den Vorratsbehälter abgehebert wird - die Funde tauchen ein. Inzwischen läuft der Auffangbehälter weiter aus, bis schließlich der Überlauf im Aufwärmbehälter wieder zustande kommt und soviel Wasser in den Arbeitsbehälter abgibt, daß auch dort der Überlauf anspricht

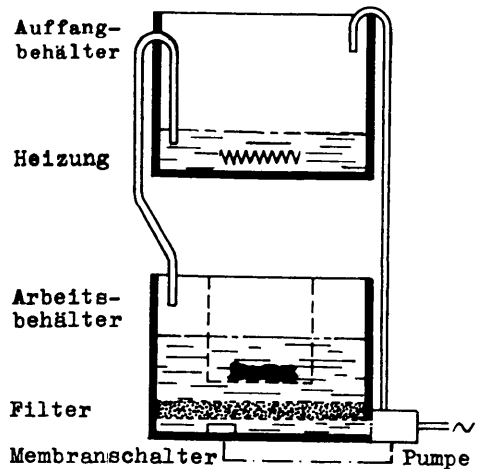


Abb. 9: Schema einer Waschanlage mit beschleunigtem, periodischem Zulauf

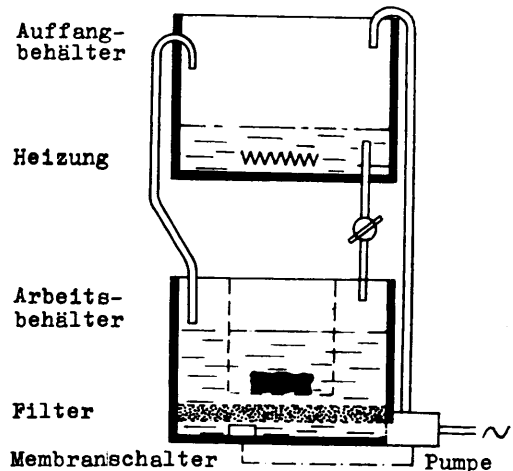


Abb. 10: Schema einer Waschanlage mit kombiniertem kontinuierlichem und periodischem Zulauf

und der Wasserinhalt bis kurz unter den Boden des Einhängekorbes in den Pumpenbehälter abhebert. Die Pumpe fördert wieder nach oben und der Vorgang schließt sich zum Kreislauf.

Wenn einmal die Eintauchtiefe der Schläuche und der Ablauf aus dem Auffangbehälter richtig eingestellt und in Übereinstimmung mit der Wassermenge gebracht sind, läuft die Apparatur ohne Wartung den ganzen Tag über, man muß nur die verdampfte Wassermenge nachfüllen.

Bei der größeren Wassermenge ist eine höhere Heizleistung erforderlich. Wenn sie im Aufwärmbehälter nicht wirksam werden kann, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, einen zweiten Heizer (Tauchsieder) im Arbeitsbehälter zu installieren, in dem ja immer eine gewisse Wassermenge unter dem Korb verbleibt. (Abb. 11)

Intervallbeispiel:

Zulauf in den Arbeitsbehälter 2 min

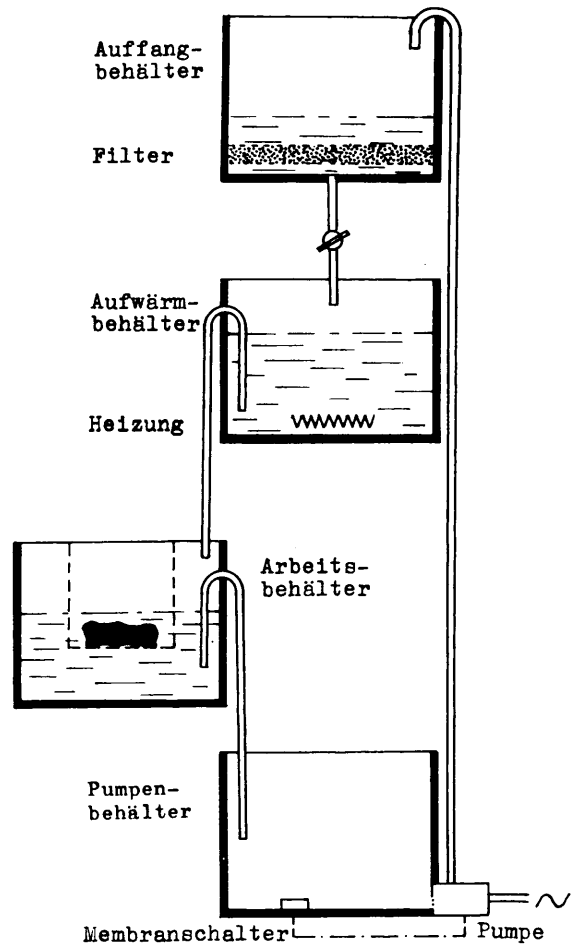


Abb. 11: Vorschlag für eine kontinuierlich arbeitende Waschanlage mit großem Regelbereich

Ablauf aus dem Arbeitsbehälter	3 min
Tauchzeit	12 - 15 min
Trockenzeit	8 - 10 min
Temperatur max. am Objekt	76 °C nach 5 Durchläufen
(2 x 1000 W)	

5. Einen Aufbau, der die Verwendung größerer Behältnisse erlaubt und bei dem die Zulaufzeit und die Trockenzeit in größeren Abständen eingestellt werden können, zeigt die nächste Abbildung. (Abb. 12) Die Anordnung ist grundsätzlich die gleiche wie bei der vorigen Anlage, aber die Auslösung des Abpumpvorganges geschieht hier anders. Sie wird durch einen Schalter im Aufwärmbehälter bewirkt, der sich dort unterhalb des Auslaufpunktes vom Heberrohr befindet. Er spricht also vor dem Hebern an, und zwar so lange vorher, wie der regulierbare Zulauf aus dem Auffangbehälter bis

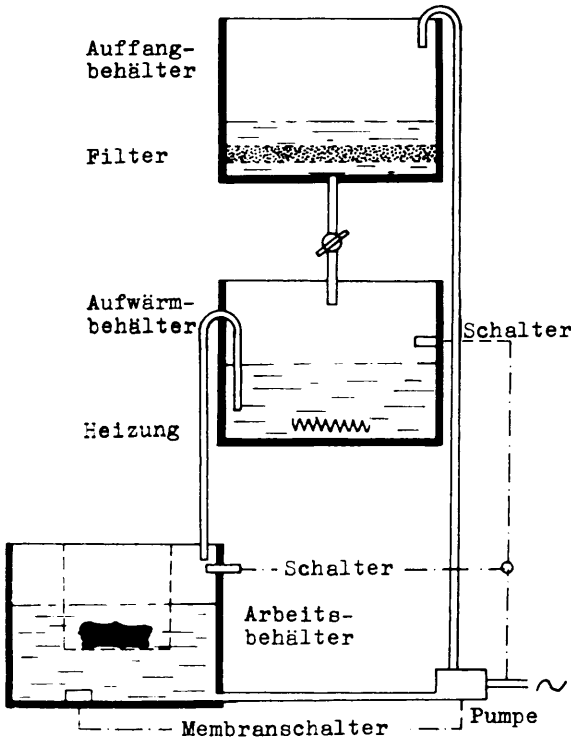


Abb. 12: Vorschlag für eine stationäre Waschanlage mit stabilen Schaltzeiten und Überlaufsicherung

zur Auffüllung braucht. Er legt die Pumpe an den Stromkreis, diese pumpt das Wasser aus dem Arbeitsbehälter in den Auffangbehälter und schaltet sich aus, wenn die Bodenmembrane nicht mehr ausreichend belastet ist. Wenn der Überlauf im Aufwärmbehälter erreicht ist, hebert sich das Wasser bis auf eine Restmenge für die Heizung ab. Da der Schalter nicht mehr angesprochen ist, liegt auch die Pumpe nicht am Stromkreis und kann nicht anlaufen. Die Zeiten werden also bestimmt von der Zulaufmenge in den Aufwärmbehälter (= Tauchzeit) und dem Abstand zwischen Schalter und Überlauf (= Trockenzeit). Als Überlaufsicherung schaltet man dem Schalter einen zweiten im Arbeitsbehälter parallel. Dieser schließt die Pumpe dann an den Stromkreis, wenn die zulässige Wasserhöhe im Arbeitsbehälter überschritten wird. Da in diesem Falle die Bodenmembran sich ohnehin schon im Schaltzustand befindet, wird sofort abgepumpt. Diese Anordnung wird sich für einen festen Nachbau eignen, denn sie ist auch bei größeren Toleranzen in der Wassermenge auf stabilere Schaltzeiten einzustellen. Als Pumpe kann auch hier die Waschlaugenpumpe des Sicco-Gerätes von einem Elektrofachmann entsprechend hergerichtet und mit den Schaltern zusammen installiert werden.

7. Literatur

- Appel, H. J.: Elektronische Steuerung einer chemischen Anlage. - *Archaeo-Physika* 1 (1965) S. 123-174. Köln/Graz.
- Arrhenius, O.; Barkman, L.; Sjöstrand, E.: Conservation of old rusty iron objects. - *Korrosionsinstitutet Bulletin* 61 E (1973) S. 1-33. Stockholm.
- Bercé, R.: Die Metallkonservierung im Lichte der Korrosionsbekämpfung. - *Archaeologia Austriaca* 18 (1955) S. 1-15. Wien.
- Bresle, A.: Painting on rust - an old problem in a new light. - *Korrosion och Ytskydd* 7 (1972) S. 27-29. Helsingborg.
- Höhn, E.G.: Versuche zur "elektrolytischen Entsalzung" von Eisenfunden. - *Arbeitsblätter für Restauratoren* 13, Gruppe 1 (1980) S. 149-159. Mainz.
- Kenttämää, M.: Das elektrolytische Reinigungsverfahren bei der Konservierung von im Boden gefundenen Metallgegenständen. - *Finska Fornminnesföreningens Tidskrift* 42 (1938) S. 3-30. Helsinki.
- North, N.A.; Pearson, C.: Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron. - *ICOM Committee for Conservation* 75/13/3 (1975) S. 1-14. Venedig.
- Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts. - *Studies in Conservation* 23 (1978) S. 174-186. London.
- 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.
- Stumpf, P.: Elektrolytische Entsalzung - immer noch aktuell. - *Arbeitsblätter für Restauratoren* 10, Gruppe 1 (1977) S. 90-102. Mainz.
- Wihr, R.: Elektrolytische Metallentsalzung. - *Arbeitsblätter für Restauratoren* 5, Gruppe 1 (1972) S. 31-48. Mainz.

RESTAURIERUNG UND MUSEUMSTECHNIK

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

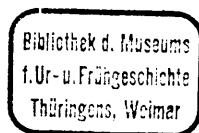
4

Rolf-Dieter Bleck – Marianne Böhmel

CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSENMETHODEN

Joachim Ersfeld – Rolf-Dieter Bleck

ZUM PROBLEM DER ENTSALZUNG METALLENER FUNDOBJEKTE



Druckgenehmigungs-Nr.: A 3210/81

Druck: Druckerei Volkswacht Gera, Zweigbetrieb Greiz

© 1981 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
Rolf-Dieter Bleck - Marianne Böhmel	
Chromatographische Analysemethoden	5
1. Papierchromatographie	6
2. Dünnschichtchromatographie	7
3. Anwendung auf archäologische Objekte	7
Metalle, Korrosionsprodukte - Naturharze, Pech, Teer - Eiweiß, Knochen, Wandmalereien - Fette, Öle, Fettsäuren - Zucker, Honig - Farbstoffe - Kunststoffe	
4. Literatur	19
 Joachim Ersfeld - Rolf-Dieter Bleck	
Zum Problem der Entsalzung metallener Fundobjekte	23
1. Einleitung	23
2. Struktur und Korrosionsverhalten der Rostschicht	25
3. Waschverfahren	28
3.1. Benetzbarkeit der Kapillaren und Hohlräume	29
3.1.1. Eindringvermögen von unten	31
3.1.2. Eindringvermögen von oben	32
3.1.3. Vergleich der Ergebnisse in den Kapillaren (Zeitfaktoren)	34
3.1.4. Vergleich der Ergebnisse in den Glasröhrchen (Zeitfaktoren)	34
3.1.5. Einfluß von Unterdruck	35
3.1.6. Einfluß von Druck	36
3.1.7. Die wirksamsten Anordnungen	36
3.1.8. Zur Löslichkeit von Salzen	37
3.2. Diffusion in das Waschmittel	39
3.2.1. Auslaufverhalten nach unten	41
3.2.2. Diffusionsverhalten nach oben	41
3.2.3. Einfluß der Bewegungsintensität	42
3.2.4. Einfluß von Druck und Unterdruck	43
3.2.5. Entsalzungsversuche mit Wasserdampf	44
3.2.6. Die wirksamsten Auswaschmöglichkeiten	45
3.3. Austrocknungsverhalten	46
4. Elektrolytische Verfahren	50
4.1. Zum Problem der sogenannten elektrolytischen Entsalzung	50
4.2. Passive Elektrolyse	51
4.3. Aktive Elektrolyse	53
5. Schlußfolgerungen aus den Modellversuchen	55
5.1. Empfehlungen für den Ablauf der Entsalzung	55
6. Hinweise auf technische Möglichkeiten der Entsalzung	57
7. Literatur	61

Chromatographische Analysemethoden

Bei der naturwissenschaftlichen Untersuchung von ur- und frühgeschichtlichem Kulturgut stellt sich dem Analytiker das Problem, entweder nur Spuren der nachzuweisenden Substanzen vor sich zu haben oder ein Objekt, bei dem jeder sichtbare Eingriff zur Entnahme von Analysematerial vermieden werden soll. Hierzu bieten sich im physikalischen Bereich völlig oder fast zerstörungsfreie Methoden an, wie zum Beispiel die Röntgenfluoreszenzanalyse, die Neutronenaktivierungsanalyse und einige spezielle spektralanalytische Verfahren. Der Archäochemiker verfügt auf seinem Arbeitsgebiet nicht über zerstörungsfreie Methoden, denn jeder chemische Nachweis basiert auf einer chemischen Reaktion, bei der die Ausgangssubstanz auf chemischem Wege zur Umsetzung gebracht und somit verbraucht wird. Um den Substanzverbrauch möglichst gering zu halten sind die in der analytischen Chemie gebräuchlichen mikrochemischen Methoden hierfür besonders indiziert.

Im folgenden wollen wir auf eigene Erfahrungen und aus der archäometrischen Literatur bekannt gewordene Möglichkeiten hinweisen, die der Einsatz der Chromatographie bei der Lösung archäologischer Fragestellungen bietet. Dabei beschränken wir uns auf die Papierchromatographie (pc) und die Dünnschichtchromatographie (dc). Wir glauben, daß es sich bei diesen Verfahren um Methoden handelt, deren einfache Durchführung es auch einem naturwissenschaftlich interessierten Nichtchemiker gestattet, eigene Untersuchungen an seinem Material vorzunehmen.

Die chromatographischen Arbeitsverfahren haben nach bescheidenen Anfängen vor etwa 100 Jahren erst nach 1945 weitverbreitete Anwendung in vielen Bereichen der angewandten Chemie gefunden und sind dann auch Bestandteil der in der Archäochemie eingesetzten Untersuchungsmethoden geworden.

Die heute nur noch historische Bedeutung des Begriffes "Chromatographie" leitet sich von der Auftrennung von Farbstoffgemischen ab und geht auf die bahnbrechenden Arbeiten des russischen Forschers Tswett zurück, der bereits 1896 herausfand, daß sich Pigmente von Pflanzenblättern nach ihrer Lösung in Petrolether beim Filtrieren durch ein mit Calciumcarbonatpulver gefülltes Glasrohr in ihre Komponenten trennen lassen.

Es handelt sich also bei diesen Analysenverfahren darum, die in Lösung gebrachte Untersuchungssubstanz auf einem Trägermaterial (Papier oder Dünnschichtplatten) wandern zu lassen, wobei die einzelnen Bestandteile unterschiedliche Wegstrecken zurücklegen, die für die jeweiligen Stoffe charakteristisch sind und ihre getrennte Identifizierung mit chemischen Nachweisreagenzien ermöglichen.

Über die technische Durchführung von pc und dc gibt es inzwischen ausgezeichnete Arbeitsanleitungen, auf die wir hier nur verweisen möchten, da wir alle Einzelheiten dieser Laboratoriumsmethoden im Rahmen dieser Darstellung nicht schildern können, sondern den Schwerpunkt auf die bisherigen archäometrischen Anwendungen legen wollen. [S. a. die Monographie von Cramer (1962) und den Leitfaden des VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag (1963); für die Dünnschichtchromatographie gibt es die Monographie von Randerath (1962) und das Laboratoriumshandbuch von Stahl (1962). Einen allgemeinen Überblick über die vielfältigen Methoden chromatographischer Arbeitsweisen gibt Hrapia (1965).]

1. Papierchromatographie

Bei der Papierchromatographie wird die gelöste Untersuchungssubstanz punktförmig auf einen Papierstreifen aufgetragen. Nach dem Auftrocknen der Lösung auf der Startlinie, die man etwa 3 cm vom Rand aufzeichnet, taucht man den Streifen einige Millimeter in eine Schale mit einem für den jeweiligen Fall geeigneten wasserhaltigen organischen Lösungsmittel ein. Beim Eintauchen von Papier in eine Flüssigkeit beginnt diese auf dem Papier hochzusteigen. Zu Beginn ist der Fluß noch turbulent, mit Fortschreiten der Flüssigkeitsfront auf dem Papierstreifen von der Eintauchlinie geht er in eine laminare Form über. Es ist wichtig, daß sich die aufgebrachte Substanz in angemessener Entfernung von der Eintauchlinie befindet, da durch die anfänglich schnelle Strömung Verschiebungen der Gleichgewichte und Verwaschen der Substanzflecke die Folge wären. Man wählt daher einen Abstand von 30 - 35 mm zwischen Startlinie und Eintauchlinie. Das allmähliche Hochziehen des Lösungsmittels in dem Papierstreifen ("aufsteigende Chromatographie") kann 1 - 24 Stunden dauern. Durch gegenseitige Austauschvorgänge zwischen der stationären Phase wasserfeuchte Cellulose und der vorbeilaufenden mobilen Phase Lösungsmittel wandern die einzelnen gelösten Bestandteile mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Nachdem die Lösungsmittelfront weit genug angestiegen ist, nimmt man den Streifen aus dem Chromatographiegefäß heraus und markiert mit Bleistift die Lösungsmittelfront. Wenn es sich nicht um Farbstoffe handelt, dann muß zur Erkennung der Substanz mit einer Reagenzlösung eingesprüht werden, die dann eine charakteristische Färbung hervorruft, die unter Umständen erst bei Betrachtung im ultravioletten Licht erkennbar wird.

Das Verhältnis der Entfernung des Substanzfleckes von der Startlinie zur Entfernung der Lösungsmittelfront von der Startlinie wird als R_F -Wert bezeichnet. Er ist bei der Papierchromatographie häufig ein charakteristischer Zahlenwert (≤ 1) und kann zur Identifizierung mit herangezogen werden. Sicherer ist es jedoch, wenn man neben der Analysesubstanz auf dem gleichen Papierstreifen bekannte Vergleichssubstanzen mitlaufen läßt und dann die Farbe und Lage der Flecke miteinander vergleicht.

Zur Herstellung der Papierchromatogramme haben wir anfänglich das Chroma-Entwicklungsgerät des VEB Glaswerke Ilmenau verwendet, sind dann später aber zu einfacheren Methoden übergegangen. Wir verwendeten je nach der erforderlichen Länge oder Breite der Papierstreifen weite Reagenzgläser mit Gummistopfen oder Einweckgläser. Wichtig ist auf jeden Fall, daß die Streifen (wie auch bei der Dünnschichtchromatographie die Platten) zugfrei in einer lösungsmitteldampfgesättigten Atmosphäre stehen müssen. Man läßt daher die Gefäße vor Beginn der Chromatographie erst einige Zeit mit dem Lösungsmittel stehen, um Kammerfüllung zu erreichen. Dies erzielt man am einfachsten, wenn man die Wand des Gefäßes mit Filterpapier auskleidet, welches in das Lösungsmittel taucht. Nach dem Vollsaugen des Papiers kann mit dem Trennungsgang begonnen werden.

Chromatographiepapiere kann man in großen Bogen beziehen, die man sich vor Gebrauch in den gewünschten Maßen zurechtschneidet. Einfacher ist es für die in Museumelaboratorien anfallenden Untersuchungen, bereits fertig konfektionierte Papierstreifen zu kaufen. *)

Beim Auftragen der Untersuchungslösung ist zu beachten, daß der entstehende Substanzfleck möglichst klein gehalten wird. Man verwendet dazu ein abgebrochenes Schmelzpunktröhrchen oder eine selbstgezogene Glaskapillare. Für das quantitative Auftragen gibt es auch graduierte Auftragspritzen von 50 μl = 0,05 ml Fassungsvermögen, die in 50

*) Man erhält sie in Pappschachteln zu je 100 Stück in den Abmessungen 300 x 40 mm vom VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag (Erzgebirge). Die Typen FN 1 bis FN 8 unterscheiden sich nach Gewicht, Oberflächenbeschaffenheit und Sauggeschwindigkeit. Der von uns am meisten verwendete Typ FN 3 hat eine ungefähre Laufgeschwindigkeit von 90 - 100 mm/30 min.

Skalenteile unterteilt sind, so daß man 0,001 ml Lösung dosieren kann. Der Durchmesser des feuchten Flecks soll nicht über 1,5 cm liegen. Die verwendeten Laufmittel müssen von höchster Reinheit sein.

Zum Aufbringen der Reagenzlösungen werden Glassprüher mit Gummigebläse verwendet (man kann auch die handelsüblichen Haarlackesprüher benutzen).

Zu den vielfältigen Einsatzgebieten der Papierchromatographie gehören u. a. die Aminosäuren (Eiweißbausteine), Zucker, Phosphorsäureester, organische Säuren, Naturfarbstoffe, synthetische Farbstoffe und anorganische Verbindungen. Einer der wesentlichen Vorzüge der pc ist die Möglichkeit ihrer Durchführung unter einfachsten Bedingungen; sie ist daher für den verbreiteten Einsatz im Bereich der Archäometrie hervorragend geeignet.

2. Dünnschichtchromatographie

Später als die Papierchromatographie entwickelte sich die Dünnschichtchromatographie als schnelle und empfindliche Analysenmethode, die die Anwendung der pc vor allem wegen ihrer höheren Empfindlichkeit wieder etwas in den Hintergrund gedrängt hat.

Bei der Dünnschichtchromatographie erfolgt die analytische Trennung der gelösten Substanzen auf Glasplatten vom Format 10 x 20 cm oder 20 x 20 cm, auf die mit einem besonderen, im Handel erhältlichen Streichgerät auf einer Arbeitsschablone etwa 250 µ dicke Schichten eines geeigneten Adsorptionsmittels flüssig aufgetragen werden. Nach dem Auftrocknen der Schicht werden Analysen- und Vergleichssubstanzen punktförmig auf der Startlinie aufgetragen und die Platten in eine Trennkammer gestellt, die etwa 0,5 cm hoch mit einem geeigneten Laufmittel gefüllt ist. Vorher muß die Kammer wie bei der Papierchromatographie mit dem Dampf des Lösungsmittels gesättigt sein. Die wichtigsten Adsorbentien sind Kieselgel, Aluminiumoxid und Cellulosepulver, die für diesen Zweck vom VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau hergestellt werden. Die Trennung der Substanzen erfolgt in den meisten Fällen durch aufsteigende eindimensionale Chromatographie.

Eine wesentliche Vereinfachung der Arbeit ist durch die Verwendung von bereits beschichteten Fertigfolien zu erzielen, die über den Chemiehandel bezogen werden können. Diese dünnen Metallfolien lassen sich mit der Schere bequem auf das erforderliche Format bringen. Als Trennkammern haben sich bei unseren Versuchen geeignete Einweckgläser mit großer Öffnung sehr bewährt. Die Markierung der Startpunkte und der Lösungsmittelfront sowie die Entwicklung mit spezifischen Reagenzien erfolgt analog der papierchromatographischen Methode. Statt Verwendung eines Bleistiftes lassen sich hier die notwendigen Markierungen und Beschriftungen mit einer Präpariernadel anbringen.

Im Vergleich zur pc ist die Nachweisempfindlichkeit bei der dc etwa zehnfach erhöht. Die Laufzeiten betragen in der Regel nur 10 - 30 Minuten. Für Details der Durchführung müssen wir hier wieder auf die Standardliteratur verweisen.

Die Anwendungsbereiche der Dünnschichtchromatographie gleichen weitgehend denen der Papierchromatographie.

3. Anwendung auf archäologische Objekte

Metalle, Korrosionsprodukte

Bei der Identifizierung geringer Mengen anorganischer Elemente, wie sie in archäologischen Metallfunden und deren Korrosionsprodukten vorliegen, erwies sich nach unseren Versuchen die Papierchromatographie als gut geeignete Methode, da der Materialeinsatz sehr gering ist.

Sollte von einem archäologischen Objekte eine quantitative Analyse vorgesehen sein, kann die pc als wichtige Vororientierung eingesetzt werden, um die richtige Auswahl des Trennungsganges vornehmen zu können.

Im allgemeinen ist bisher der Einsatz chromatographischer Methoden für anorganische Analysen noch ziemlich begrenzt. Hinweise finden sich bei Cramer (1962, S. 193 ff.), Randerath (1962, S. 221 ff.) und vor allem Pollard/McOmie (1953).

Aus der archäochemischen Literatur sind kaum Hinweise auf die Analyse anorganischer Materialien bekannt, allenfalls bei der Untersuchung mineralischer Pigmente, für die jedoch meistens bei entsprechender apparativer Ausstattung spektralanalytische Methoden angewendet werden. Für die Trennung und spezifische Anfärbbarkeit der Elemente Antimon, Arsen, Blei, Bismut, Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Thallium mittels dc auf gereinigten Kieselgelplatten liegt uns eine gerichtsmedizinische Studie vor (Künzi 1962). Die dort beschriebene Methode erlaubt eine qualitative Schwermetallionenanalyse in einem Arbeitsgang und ermöglicht auch eine quantitative Auswertung durch Vergleich der Fleckengrößen mit Standards.

In Vorbereitung der Untersuchung von Metallen und deren Korrosionsprodukten begannen wir mit der papierchromatographischen Trennung reiner Metallsalzlösungen. 1%ige Lösungen von Blei(II)-nitrat, Kupfer(II)-chlorid, Zink(II)-chlorid und Zinn(II)-chlorid wurden in Mengen von je 0,005 ml auf FN 3 aufgetragen. Die schmalen Papierstreifen befanden sich mit 2,5 ml Laufmittel in Reagenzgläsern. Als Laufmittel diente Ethanol/5n-Salzsäure 4:1; die Identifizierung erfolgt durch Besprühen mit einer 0,05%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff. Blei bildet einen rosa Fleck am Startpunkt, Kupfer rosa bis violett in der Mitte der Laufstrecke, Zink kräftig rot an der Lösungsmittelfront und Zinn rosa an der Lösungsmittelfront.

Beschlagstücke und Riemenzunge von Erfurt, Kleiner Roter Berg, 6. Jh. (Anal.-Nr. 4235 - 4236). Die metallisch glänzenden Auflagen auf den Eisenobjekten wurden in Säure gelöst und papierchromatographisch untersucht. Laufmittel und Papiersorte wie oben. Entwicklung mit Dithizonlösung. Nachgewiesen wurde Zinn (rosa Fleck unterhalb der Front) und Kupfer (rosa Fleck in der Mitte, $R_F = 0,50$). Blei war abwesend. Zum Vergleich liefen zwei Proben von Blei- bzw. Zinnsalz mit. Es handelte sich um verzinnte Eisengegenstände.

Metallbruchstück einer Perlrandschale von Erfurt, Kleiner Roter Berg, 6. Jh., Grab 41 (Anal.-Nr. 4187). Die Analysesubstanz wurde mit Salzsäure/Wasserstoffperoxid in Lösung gebracht. Chromatographiert wurden zwei Streifen mit Ethanol/5n-Salzsäure 4:1 im Vergleich mit Zinn-, Zink-, Blei- und Kupfersalz auf FN 3-Papier. Die Steighöhe betrug 15 cm. Nachgewiesen wurde nach Besprühen mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon) Kupfer als violetter Fleck in der Mitte, Zink leuchtend rotviolett an der Laufmittelfront, Zinn rosa an der Laufmittelfront, Blei hellrosa am Start mit langer Schwanzbildung; Eisen war nicht eindeutig nachweisbar. Der zweite Streifen wurde mit Oxinlösung (3-Hydroxychinolin) besprüht und unter UV-Licht ausgewertet: Kupfer als gelbgrüner Fleck in der Mitte, Eisen als schwarzer Streifen über dem Kupferfleck, Zinn nach Anrauchen mit Ammoniak hellgelb an der Front, Zink nach Anrauchen mit Ammoniak leuchtend gelb an der Front.

Wie ersichtlich ist, stören sich Zinn und Zink gegenseitig beim Nachweis, da sie sowohl mit Dithizon wie auch mit Oxin jeweils die gleichen Farbreaktionen geben. Allerdings sind die Farbtöne in sich unterschiedlich, und mit einiger Erfahrung gelingt es, auch diese Metalle nebeneinander zu erkennen, vor allem, wenn es sich um echte Messinglegierungen handelt, bei denen das Zink nicht nur als Spur vorliegt. Durch die Wahl eines anderen Laufmittels ändern sich die R_F -Werte beider Substanzen. Im vorliegenden Fall empfiehlt sich ein Gemisch aus 100 ml Butanol, 0,5 g Benzoylacetone und 100 ml 0,1 n-Salpettersäure, von dem nach kräftigem Durchmischen die abgetrennte organische Phase verwendet wird. Mit diesem Laufmittel betragen die R_F -Werte für Zink

0,05 und für Zinn 0,60. Diese Trennung führt man im Anschluß an die vorausgegangene Trennung mit ethanolischer Salzsäure durch. Es wurde wieder Papier FN 3 gewählt bei einer Steighöhe von 15 cm. Neben zwei Streifen mit aufgetragener Analysesubstanz wurde ein Streifen mit Zink und Zinn sowie ein Streifen mit Kupfer und Blei entwickelt. Mit Dithizon oder Oxin wurde das Zinn in der Perlrandschale mit einem R_F -Wert von 0,59 nachgewiesen, das Zink blieb hellgelb am Start.

Es ist also auf diesem Wege möglich, mit einfachen Mitteln und verhältnismäßig schnell eine Entscheidung darüber zu treffen, ob bei einem gelbglänzenden archäologischen Metallfund, meist infolge seines Kupfergehaltes mit grünen Korrosionsprodukten bedeckt, Kupfer, Bronze oder Messing als Grundmaterial vorliegen. Wir wenden diese Methode seit einiger Zeit routinemäßig auf alle derartigen Fundmaterialien an, wobei die Prozedur in Einweckgläsern geeigneter Ausmaße durchgeführt wird.

Die später unter Berücksichtigung dieser Befunde vorgenommene quantitative Analyse eines Bruchstückes der Perlrandschale ergab übrigens 81,75 % Kupfer, 9,90 % Zink, 5,55 % Zinn, 1,41 % Blei und 0,38 % Eisen.

Als Beispiel für eine möglichst zerstörungsfreie Materialaufbereitung empfehlen wir das Abreiben eines Metallstriches an der rauhen Unterseite einer sauberen Porzellanschale o. ä., Auflösen mit 3 Tropfen Salzsäure + 1 Tropfen Salpetersäure und Abspülen in ein Becherglas mit 10 Tropfen destilliertem Wasser.

Wir raten nach unseren bisherigen Erfahrungen auf jeden Fall, an den für verschiedene Laufmittel tabellierten R_F -Werten (z. B. Pollard/McOmie 1953) nur eine grobe Orientierung zu nehmen und in jedem Fall authentische Vergleichssubstanzen mitlaufen zu lassen. Das ist bei der pc schon von großem Wert und bei der dc erst recht unerlässlich.

Wir haben die Möglichkeit, archäologische Metallfunde auf papierchromatographischem Wege qualitativ bzw. semiquantitativ zu analysieren, auch an einigen Fundobjekten nachträglich überprüft, von denen wir bereits in früheren Untersuchungen die Zusammensetzung ermittelt hatten.

Ein Metallfragment aus Henfstedt, Kr. Themar, (Anal.-Nr. 1166) enthielt nach spektralanalytischer Untersuchung¹ Kupfer sehr stark; Zinn, Blei und Eisen mittel; Antimon und Silber schwach; Zink, Silicium, Nickel, Magnesium, Arsen und Bismut in Spuren. Unsere nachfolgende quantitative Analyse hatte seinerzeit ergeben: 97,20 % Kupfer, 1,42 % Zinn, 0,94 % Blei und 0,16 % Eisen.

Die Probe wurde in Salzsäure/Wasserstoffperoxid gelöst und im großen Chromatographietrog bzw. in Einweckgläsern auf Papier FN 3 in salpetersaurem Butanol mit Benzoylacetone bzw. salzsaurem Ethanol entwickelt. Der Nachweis erfolgte mit Dithizon und Ammoniak. Die graugrünen Flecken des Kupfers, rotviolettten des Zinns und rosafarbenen des Bleis waren eindeutig vorhanden und stimmten in ihren R_F -Werten gut mit den authentischen Vergleichsproben überein.

Eine römische oder mittelalterliche Metallprobe vom gleichen Fundort (Anal.-Nr. 1169) hatte sich nach dem spektralanalytischen Befund¹ (Kupfer sehr stark; Zink stark; Zinn mittel; Blei, Silicium, Magnesium, Antimon und Silber schwach; Eisen, Aluminium, Mangan, Nickel, Arsen und Bismut in Spuren) und unserer quantitativen Analyse (73,96 % Kupfer, 20,12 % Zink, 4,37 % Zinn und 0,83 % Blei; Eisen in Spuren) als Messing erwiesen. Die erste Auftrennung wurde wieder mit Ethanol/Sn-Salzsäure 9:1 vorgenommen, wobei Kupfer und Blei klar ermittelt wurden, Zinn und Zink sich wiederum an der Lösungsmittelfront gegenseitig überdeckten.

Eine andere Bronze (Anal.-Nr. 1179) enthielt spektralanalytisch Kupfer sehr stark; Zinn, Blei und Zink mittel; Silicium, Magnesium, Antimon und Silber schwach; Eisen, Aluminium,

¹ Für die Durchführung der Spektralanalysen danken wir Frau Prof. Dr. R. Rautschke, Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

RESTAURIERUNG UND MUSEUMSTECHNIK

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

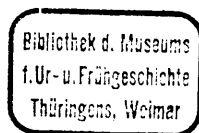
4

Rolf-Dieter Bleck – Marianne Böhmel

CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSENMETHODEN

Joachim Ersfeld – Rolf-Dieter Bleck

ZUM PROBLEM DER ENTSALZUNG METALLENER FUNDOBJEKTE



Druckgenehmigungs-Nr.: A 3210/81

Druck: Druckerei Volkswacht Gera, Zweigbetrieb Greiz

© 1981 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
Rolf-Dieter Bleck - Marianne Böhmel	
Chromatographische Analysemethoden	5
1. Papierchromatographie	6
2. Dünnschichtchromatographie	7
3. Anwendung auf archäologische Objekte	7
Metalle, Korrosionsprodukte - Naturharze, Pech, Teer - Eiweiß, Knochen, Wandmalereien - Fette, Öle, Fettsäuren - Zucker, Honig - Farbstoffe - Kunststoffe	
4. Literatur	19
 Joachim Ersfeld - Rolf-Dieter Bleck	
Zum Problem der Entsalzung metallener Fundobjekte	23
1. Einleitung	23
2. Struktur und Korrosionsverhalten der Rostschicht	25
3. Waschverfahren	28
3.1. Benetzbarkeit der Kapillaren und Hohlräume	29
3.1.1. Eindringvermögen von unten	31
3.1.2. Eindringvermögen von oben	32
3.1.3. Vergleich der Ergebnisse in den Kapillaren (Zeitfaktoren)	34
3.1.4. Vergleich der Ergebnisse in den Glasröhrchen (Zeitfaktoren)	34
3.1.5. Einfluß von Unterdruck	35
3.1.6. Einfluß von Druck	36
3.1.7. Die wirksamsten Anordnungen	36
3.1.8. Zur Löslichkeit von Salzen	37
3.2. Diffusion in das Waschmittel	39
3.2.1. Auslaufverhalten nach unten	41
3.2.2. Diffusionsverhalten nach oben	41
3.2.3. Einfluß der Bewegungsintensität	42
3.2.4. Einfluß von Druck und Unterdruck	43
3.2.5. Entsalzungsversuche mit Wasserdampf	44
3.2.6. Die wirksamsten Auswaschmöglichkeiten	45
3.3. Austrocknungsverhalten	46
4. Elektrolytische Verfahren	50
4.1. Zum Problem der sogenannten elektrolytischen Entsalzung	50
4.2. Passive Elektrolyse	51
4.3. Aktive Elektrolyse	53
5. Schlußfolgerungen aus den Modellversuchen	55
5.1. Empfehlungen für den Ablauf der Entsalzung	55
6. Hinweise auf technische Möglichkeiten der Entsalzung	57
7. Literatur	61

Chromatographische Analysemethoden

Bei der naturwissenschaftlichen Untersuchung von ur- und frühgeschichtlichem Kulturgut stellt sich dem Analytiker das Problem, entweder nur Spuren der nachzuweisenden Substanzen vor sich zu haben oder ein Objekt, bei dem jeder sichtbare Eingriff zur Entnahme von Analysematerial vermieden werden soll. Hierzu bieten sich im physikalischen Bereich völlig oder fast zerstörungsfreie Methoden an, wie zum Beispiel die Röntgenfluoreszenzanalyse, die Neutronenaktivierungsanalyse und einige spezielle spektralanalytische Verfahren. Der Archäochemiker verfügt auf seinem Arbeitsgebiet nicht über zerstörungsfreie Methoden, denn jeder chemische Nachweis basiert auf einer chemischen Reaktion, bei der die Ausgangssubstanz auf chemischem Wege zur Umsetzung gebracht und somit verbraucht wird. Um den Substanzverbrauch möglichst gering zu halten sind die in der analytischen Chemie gebräuchlichen mikrochemischen Methoden hierfür besonders indiziert.

Im folgenden wollen wir auf eigene Erfahrungen und aus der archäometrischen Literatur bekannt gewordene Möglichkeiten hinweisen, die der Einsatz der Chromatographie bei der Lösung archäologischer Fragestellungen bietet. Dabei beschränken wir uns auf die Papierchromatographie (pc) und die Dünnschichtchromatographie (dc). Wir glauben, daß es sich bei diesen Verfahren um Methoden handelt, deren einfache Durchführung es auch einem naturwissenschaftlich interessierten Nichtchemiker gestattet, eigene Untersuchungen an seinem Material vorzunehmen.

Die chromatographischen Arbeitsverfahren haben nach bescheidenen Anfängen vor etwa 100 Jahren erst nach 1945 weitverbreitete Anwendung in vielen Bereichen der angewandten Chemie gefunden und sind dann auch Bestandteil der in der Archäochemie eingesetzten Untersuchungsmethoden geworden.

Die heute nur noch historische Bedeutung des Begriffes "Chromatographie" leitet sich von der Auftrennung von Farbstoffgemischen ab und geht auf die bahnbrechenden Arbeiten des russischen Forschers Tswett zurück, der bereits 1896 herausfand, daß sich Pigmente von Pflanzenblättern nach ihrer Lösung in Petrolether beim Filtrieren durch ein mit Calciumcarbonatpulver gefülltes Glasrohr in ihre Komponenten trennen lassen.

Es handelt sich also bei diesen Analysenverfahren darum, die in Lösung gebrachte Untersuchungssubstanz auf einem Trägermaterial (Papier oder Dünnschichtplatten) wandern zu lassen, wobei die einzelnen Bestandteile unterschiedliche Wegstrecken zurücklegen, die für die jeweiligen Stoffe charakteristisch sind und ihre getrennte Identifizierung mit chemischen Nachweisreagenzien ermöglichen.

Über die technische Durchführung von pc und dc gibt es inzwischen ausgezeichnete Arbeitsanleitungen, auf die wir hier nur verweisen möchten, da wir alle Einzelheiten dieser Laboratoriumsmethoden im Rahmen dieser Darstellung nicht schildern können, sondern den Schwerpunkt auf die bisherigen archäometrischen Anwendungen legen wollen. [S. a. die Monographie von Cramer (1962) und den Leitfaden des VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag (1963); für die Dünnschichtchromatographie gibt es die Monographie von Randerath (1962) und das Laboratoriumshandbuch von Stahl (1962). Einen allgemeinen Überblick über die vielfältigen Methoden chromatographischer Arbeitsweisen gibt Hrapia (1965).]

1. Papierchromatographie

Bei der Papierchromatographie wird die gelöste Untersuchungssubstanz punktförmig auf einen Papierstreifen aufgetragen. Nach dem Auftrocknen der Lösung auf der Startlinie, die man etwa 3 cm vom Rand aufzeichnet, taucht man den Streifen einige Millimeter in eine Schale mit einem für den jeweiligen Fall geeigneten wasserhaltigen organischen Lösungsmittel ein. Beim Eintauchen von Papier in eine Flüssigkeit beginnt diese auf dem Papier hochzusteigen. Zu Beginn ist der Fluß noch turbulent, mit Fortschreiten der Flüssigkeitsfront auf dem Papierstreifen von der Eintauchlinie geht er in eine laminare Form über. Es ist wichtig, daß sich die aufgebrachte Substanz in angemessener Entfernung von der Eintauchlinie befindet, da durch die anfänglich schnelle Strömung Verschiebungen der Gleichgewichte und Verwaschen der Substanzflecke die Folge wären. Man wählt daher einen Abstand von 30 - 35 mm zwischen Startlinie und Eintauchlinie. Das allmähliche Hochziehen des Lösungsmittels in dem Papierstreifen ("aufsteigende Chromatographie") kann 1 - 24 Stunden dauern. Durch gegenseitige Austauschvorgänge zwischen der stationären Phase wasserfeuchte Cellulose und der vorbeilaufenden mobilen Phase Lösungsmittel wandern die einzelnen gelösten Bestandteile mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Nachdem die Lösungsmittelfront weit genug angestiegen ist, nimmt man den Streifen aus dem Chromatographiegefäß heraus und markiert mit Bleistift die Lösungsmittelfront. Wenn es sich nicht um Farbstoffe handelt, dann muß zur Erkennung der Substanz mit einer Reagenzlösung eingesprüht werden, die dann eine charakteristische Färbung hervorruft, die unter Umständen erst bei Betrachtung im ultravioletten Licht erkennbar wird.

Das Verhältnis der Entfernung des Substanzfleckes von der Startlinie zur Entfernung der Lösungsmittelfront von der Startlinie wird als R_F -Wert bezeichnet. Er ist bei der Papierchromatographie häufig ein charakteristischer Zahlenwert (≤ 1) und kann zur Identifizierung mit herangezogen werden. Sicherer ist es jedoch, wenn man neben der Analysesubstanz auf dem gleichen Papierstreifen bekannte Vergleichssubstanzen mitlaufen läßt und dann die Farbe und Lage der Flecke miteinander vergleicht.

Zur Herstellung der Papierchromatogramme haben wir anfänglich das Chroma-Entwicklungsgerät des VEB Glaswerke Ilmenau verwendet, sind dann später aber zu einfacheren Methoden übergegangen. Wir verwendeten je nach der erforderlichen Länge oder Breite der Papierstreifen weite Reagenzgläser mit Gummistopfen oder Einweckgläser. Wichtig ist auf jeden Fall, daß die Streifen (wie auch bei der Dünnschichtchromatographie die Platten) zugfrei in einer lösungsmitteldampfgesättigten Atmosphäre stehen müssen. Man läßt daher die Gefäße vor Beginn der Chromatographie erst einige Zeit mit dem Lösungsmittel stehen, um Kammerfüllung zu erreichen. Dies erzielt man am einfachsten, wenn man die Wand des Gefäßes mit Filterpapier auskleidet, welches in das Lösungsmittel taucht. Nach dem Vollsaugen des Papiers kann mit dem Trennungsgang begonnen werden.

Chromatographiepapiere kann man in großen Bogen beziehen, die man sich vor Gebrauch in den gewünschten Maßen zurechtschneidet. Einfacher ist es für die in Museumelaboratorien anfallenden Untersuchungen, bereits fertig konfektionierte Papierstreifen zu kaufen. *)

Beim Auftragen der Untersuchungslösung ist zu beachten, daß der entstehende Substanzfleck möglichst klein gehalten wird. Man verwendet dazu ein abgebrochenes Schmelzpunktröhrchen oder eine selbstgezogene Glaskapillare. Für das quantitative Auftragen gibt es auch graduierte Auftragspritzen von 50 μl = 0,05 ml Fassungsvermögen, die in 50

*) Man erhält sie in Pappschachteln zu je 100 Stück in den Abmessungen 300 x 40 mm vom VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag (Erzgebirge). Die Typen FN 1 bis FN 8 unterscheiden sich nach Gewicht, Oberflächenbeschaffenheit und Sauggeschwindigkeit. Der von uns am meisten verwendete Typ FN 3 hat eine ungefähre Laufgeschwindigkeit von 90 - 100 mm/30 min.

Skalenteile unterteilt sind, so daß man 0,001 ml Lösung dosieren kann. Der Durchmesser des feuchten Flecks soll nicht über 1,5 cm liegen. Die verwendeten Laufmittel müssen von höchster Reinheit sein.

Zum Aufbringen der Reagenzlösungen werden Glassprüher mit Gummigebläse verwendet (man kann auch die handelsüblichen Haarlackesprüher benutzen).

Zu den vielfältigen Einsatzgebieten der Papierchromatographie gehören u. a. die Aminosäuren (Eiweißbausteine), Zucker, Phosphorsäureester, organische Säuren, Naturfarbstoffe, synthetische Farbstoffe und anorganische Verbindungen. Einer der wesentlichen Vorzüge der pc ist die Möglichkeit ihrer Durchführung unter einfachsten Bedingungen; sie ist daher für den verbreiteten Einsatz im Bereich der Archäometrie hervorragend geeignet.

2. Dünnschichtchromatographie

Später als die Papierchromatographie entwickelte sich die Dünnschichtchromatographie als schnelle und empfindliche Analysenmethode, die die Anwendung der pc vor allem wegen ihrer höheren Empfindlichkeit wieder etwas in den Hintergrund gedrängt hat.

Bei der Dünnschichtchromatographie erfolgt die analytische Trennung der gelösten Substanzen auf Glasplatten vom Format 10 x 20 cm oder 20 x 20 cm, auf die mit einem besonderen, im Handel erhältlichen Streichgerät auf einer Arbeitsschablone etwa 250 µ dicke Schichten eines geeigneten Adsorptionsmittels flüssig aufgetragen werden. Nach dem Auftrocknen der Schicht werden Analysen- und Vergleichssubstanzen punktförmig auf der Startlinie aufgetragen und die Platten in eine Trennkammer gestellt, die etwa 0,5 cm hoch mit einem geeigneten Laufmittel gefüllt ist. Vorher muß die Kammer wie bei der Papierchromatographie mit dem Dampf des Lösungsmittels gesättigt sein. Die wichtigsten Adsorbentien sind Kieselgel, Aluminiumoxid und Cellulosepulver, die für diesen Zweck vom VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau hergestellt werden. Die Trennung der Substanzen erfolgt in den meisten Fällen durch aufsteigende eindimensionale Chromatographie.

Eine wesentliche Vereinfachung der Arbeit ist durch die Verwendung von bereits beschichteten Fertigfolien zu erzielen, die über den Chemiehandel bezogen werden können. Diese dünnen Metallfolien lassen sich mit der Schere bequem auf das erforderliche Format bringen. Als Trennkammern haben sich bei unseren Versuchen geeignete Einweckgläser mit großer Öffnung sehr bewährt. Die Markierung der Startpunkte und der Lösungsmittelfront sowie die Entwicklung mit spezifischen Reagenzien erfolgt analog der papierchromatographischen Methode. Statt Verwendung eines Bleistiftes lassen sich hier die notwendigen Markierungen und Beschriftungen mit einer Präpariernadel anbringen.

Im Vergleich zur pc ist die Nachweisempfindlichkeit bei der dc etwa zehnfach erhöht. Die Laufzeiten betragen in der Regel nur 10 - 30 Minuten. Für Details der Durchführung müssen wir hier wieder auf die Standardliteratur verweisen.

Die Anwendungsbereiche der Dünnschichtchromatographie gleichen weitgehend denen der Papierchromatographie.

3. Anwendung auf archäologische Objekte

Metalle, Korrosionsprodukte

Bei der Identifizierung geringer Mengen anorganischer Elemente, wie sie in archäologischen Metallfunden und deren Korrosionsprodukten vorliegen, erwies sich nach unseren Versuchen die Papierchromatographie als gut geeignete Methode, da der Materialeinsatz sehr gering ist.

Sollte von einem archäologischen Objekte eine quantitative Analyse vorgesehen sein, kann die pc als wichtige Vororientierung eingesetzt werden, um die richtige Auswahl des Trennungsganges vornehmen zu können.

Im allgemeinen ist bisher der Einsatz chromatographischer Methoden für anorganische Analysen noch ziemlich begrenzt. Hinweise finden sich bei Cramer (1962, S. 193 ff.), Randerath (1962, S. 221 ff.) und vor allem Pollard/McOmie (1953).

Aus der archäochemischen Literatur sind kaum Hinweise auf die Analyse anorganischer Materialien bekannt, allenfalls bei der Untersuchung mineralischer Pigmente, für die jedoch meistens bei entsprechender apparativer Ausstattung spektralanalytische Methoden angewendet werden. Für die Trennung und spezifische Anfärbbarkeit der Elemente Antimon, Arsen, Blei, Bismut, Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Thallium mittels dc auf gereinigten Kieselgelplatten liegt uns eine gerichtsmedizinische Studie vor (Künzi 1962). Die dort beschriebene Methode erlaubt eine qualitative Schwermetallionenanalyse in einem Arbeitsgang und ermöglicht auch eine quantitative Auswertung durch Vergleich der Fleckengrößen mit Standards.

In Vorbereitung der Untersuchung von Metallen und deren Korrosionsprodukten begannen wir mit der papierchromatographischen Trennung reiner Metallsalzlösungen. 1%ige Lösungen von Blei(II)-nitrat, Kupfer(II)-chlorid, Zink(II)-chlorid und Zinn(II)-chlorid wurden in Mengen von je 0,005 ml auf FN 3 aufgetragen. Die schmalen Papierstreifen befanden sich mit 2,5 ml Laufmittel in Reagenzgläsern. Als Laufmittel diente Ethanol/5n-Salzsäure 4:1; die Identifizierung erfolgt durch Besprühen mit einer 0,05%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff. Blei bildet einen rosa Fleck am Startpunkt, Kupfer rosa bis violett in der Mitte der Laufstrecke, Zink kräftig rot an der Lösungsmittelfront und Zinn rosa an der Lösungsmittelfront.

Beschlagstücke und Riemenzunge von Erfurt, Kleiner Roter Berg, 6. Jh. (Anal.-Nr. 4235 - 4236). Die metallisch glänzenden Auflagen auf den Eisenobjekten wurden in Säure gelöst und papierchromatographisch untersucht. Laufmittel und Papiersorte wie oben. Entwicklung mit Dithizonlösung. Nachgewiesen wurde Zinn (rosa Fleck unterhalb der Front) und Kupfer (rosa Fleck in der Mitte, $R_F = 0,50$). Blei war abwesend. Zum Vergleich liefen zwei Proben von Blei- bzw. Zinnsalz mit. Es handelte sich um verzinnte Eisengegenstände.

Metallbruchstück einer Perlrandschale von Erfurt, Kleiner Roter Berg, 6. Jh., Grab 41 (Anal.-Nr. 4187). Die Analysensubstanz wurde mit Salzsäure/Wasserstoffperoxid in Lösung gebracht. Chromatographiert wurden zwei Streifen mit Ethanol/5n-Salzsäure 4:1 im Vergleich mit Zinn-, Zink-, Blei- und Kupfersalz auf FN 3-Papier. Die Steighöhe betrug 15 cm. Nachgewiesen wurde nach Besprühen mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon) Kupfer als violetter Fleck in der Mitte, Zink leuchtend rotviolett an der Laufmittelfront, Zinn rosa an der Laufmittelfront, Blei hellrosa am Start mit langer Schwanzbildung; Eisen war nicht eindeutig nachweisbar. Der zweite Streifen wurde mit Oxinlösung (3-Hydroxychinolin) besprüht und unter UV-Licht ausgewertet: Kupfer als gelbgrüner Fleck in der Mitte, Eisen als schwarzer Streifen über dem Kupferfleck, Zinn nach Anrauchen mit Ammoniak hellgelb an der Front, Zink nach Anrauchen mit Ammoniak leuchtend gelb an der Front.

Wie ersichtlich ist, stören sich Zinn und Zink gegenseitig beim Nachweis, da sie sowohl mit Dithizon wie auch mit Oxin jeweils die gleichen Farbreaktionen geben. Allerdings sind die Farbtöne in sich unterschiedlich, und mit einiger Erfahrung gelingt es, auch diese Metalle nebeneinander zu erkennen, vor allem, wenn es sich um echte Messinglegierungen handelt, bei denen das Zink nicht nur als Spur vorliegt. Durch die Wahl eines anderen Laufmittels ändern sich die R_F -Werte beider Substanzen. Im vorliegenden Fall empfiehlt sich ein Gemisch aus 100 ml Butanol, 0,5 g Benzoylacetone und 100 ml 0,1 n-Salpettersäure, von dem nach kräftigem Durchmischen die abgetrennte organische Phase verwendet wird. Mit diesem Laufmittel betragen die R_F -Werte für Zink

0,05 und für Zinn 0,60. Diese Trennung führt man im Anschluß an die vorausgegangene Trennung mit ethanolischer Salzsäure durch. Es wurde wieder Papier FN 3 gewählt bei einer Steighöhe von 15 cm. Neben zwei Streifen mit aufgetragener Analysesubstanz wurde ein Streifen mit Zink und Zinn sowie ein Streifen mit Kupfer und Blei entwickelt. Mit Dithizon oder Oxin wurde das Zinn in der Perlrandschale mit einem R_F -Wert von 0,59 nachgewiesen, das Zink blieb hellgelb am Start.

Es ist also auf diesem Wege möglich, mit einfachen Mitteln und verhältnismäßig schnell eine Entscheidung darüber zu treffen, ob bei einem gelbglänzenden archäologischen Metallfund, meist infolge seines Kupfergehaltes mit grünen Korrosionsprodukten bedeckt, Kupfer, Bronze oder Messing als Grundmaterial vorliegen. Wir wenden diese Methode seit einiger Zeit routinemäßig auf alle derartigen Fundmaterialien an, wobei die Prozedur in Einweckgläsern geeigneter Ausmaße durchgeführt wird.

Die später unter Berücksichtigung dieser Befunde vorgenommene quantitative Analyse eines Bruchstückes der Perlrandschale ergab übrigens 81,75 % Kupfer, 9,90 % Zink, 5,55 % Zinn, 1,41 % Blei und 0,38 % Eisen.

Als Beispiel für eine möglichst zerstörungsfreie Materialaufbereitung empfehlen wir das Abreiben eines Metallstriches an der rauhen Unterseite einer sauberen Porzellanschale o. ä., Auflösen mit 3 Tropfen Salzsäure + 1 Tropfen Salpetersäure und Abspülen in ein Becherglas mit 10 Tropfen destilliertem Wasser.

Wir raten nach unseren bisherigen Erfahrungen auf jeden Fall, an den für verschiedene Laufmittel tabellierten R_F -Werten (z. B. Pollard/McOmie 1953) nur eine grobe Orientierung zu nehmen und in jedem Fall authentische Vergleichssubstanzen mitlaufen zu lassen. Das ist bei der pc schon von großem Wert und bei der dc erst recht unerlässlich.

Wir haben die Möglichkeit, archäologische Metallfunde auf papierchromatographischem Wege qualitativ bzw. semiquantitativ zu analysieren, auch an einigen Fundobjekten nachträglich überprüft, von denen wir bereits in früheren Untersuchungen die Zusammensetzung ermittelt hatten.

Ein Metallfragment aus Henfstedt, Kr. Themar, (Anal.-Nr. 1166) enthielt nach spektralanalytischer Untersuchung¹ Kupfer sehr stark; Zinn, Blei und Eisen mittel; Antimon und Silber schwach; Zink, Silicium, Nickel, Magnesium, Arsen und Bismut in Spuren. Unsere nachfolgende quantitative Analyse hatte seinerzeit ergeben: 97,20 % Kupfer, 1,42 % Zinn, 0,94 % Blei und 0,16 % Eisen.

Die Probe wurde in Salzsäure/Wasserstoffperoxid gelöst und im großen Chromatographietrog bzw. in Einweckgläsern auf Papier FN 3 in salpetersaurem Butanol mit Benzoylacetone bzw. salzsaurem Ethanol entwickelt. Der Nachweis erfolgte mit Dithizon und Ammoniak. Die graugrünen Flecken des Kupfers, rotviolettten des Zinns und rosafarbenen des Bleis waren eindeutig vorhanden und stimmten in ihren R_F -Werten gut mit den authentischen Vergleichsproben überein.

Eine römische oder mittelalterliche Metallprobe vom gleichen Fundort (Anal.-Nr. 1169) hatte sich nach dem spektralanalytischen Befund¹ (Kupfer sehr stark; Zink stark; Zinn mittel; Blei, Silicium, Magnesium, Antimon und Silber schwach; Eisen, Aluminium, Mangan, Nickel, Arsen und Bismut in Spuren) und unserer quantitativen Analyse (73,96 % Kupfer, 20,12 % Zink, 4,37 % Zinn und 0,83 % Blei; Eisen in Spuren) als Messing erwiesen. Die erste Auftrennung wurde wieder mit Ethanol/Sn-Salzsäure 9:1 vorgenommen, wobei Kupfer und Blei klar ermittelt wurden, Zinn und Zink sich wiederum an der Lösungsmittelfront gegenseitig überdeckten.

Eine andere Bronze (Anal.-Nr. 1179) enthielt spektralanalytisch Kupfer sehr stark; Zinn, Blei und Zink mittel; Silicium, Magnesium, Antimon und Silber schwach; Eisen, Aluminium,

¹ Für die Durchführung der Spektralanalysen danken wir Frau Prof. Dr. R. Rautschke, Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.