

# RESTAURIERUNG UND MUSEUMSTECHNIK

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

---

8

Todor Stambolov - Rolf-Dieter Bleck - Norbert Eichelmann

## KORROSION UND KONSERVIERUNG VON KUNST- UND KULTURGUT AUS METALL I.

Druck: Druckerei Volkswacht Gera, Zweigbetrieb Greiz  
(c) 1987 by Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens, Weimar  
Nachdruck oder fotomechanische Vervielfältigung, auch einzelner  
Teile, ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Herausgebers nicht  
gestattet.

Inhalt	Seite
Vorwort	5
1.    Einleitung	6
2.    Metalle	7
3.    Korrosion	7
3.1.  Einführung	7
3.1.1.  Reaktion von Festkörpern	7
3.1.2.  Physikalische und elektrochemische Erscheinungen	8
3.2.  Oxydation und Anlaufen	8
3.2.1.  Geschwindigkeit der Oxydation	10
3.3.  Naßkorrosion	10
3.4.  Atmosphärische Korrosion	12
3.4.1.  Nasse atmosphärische Korrosion	13
3.5.  Korrosion in Flüssigkeiten	14
3.6.  Untergrundkorrosion	14
3.6.1.  Zusammensetzung des Erdbodens	14
3.6.2.  Korrosionsmechanismus	15
3.7.  Einflüsse von Druck, Spannung und Struktur auf die Korrosion der Metalle	17
3.8.  Inhibition und Passivierung	18
3.9.  Schutzüberzüge	21
4.    Erhaltung	22
4.1.  Von Luft umgebene Gegenstände	22
4.2.  Gegenstände aus Ausgrabungen	22
4.3.  Gegenstände, die aus dem Wasser geborgen wurden	23
4.4.  Reinigung	23
4.4.1.  Reinigen mit alkalischen Lösungen	25
4.4.2.  Reinigen mit sauren Lösungen	25
4.4.3.  Reinigen mit anderen Lösungen	25
4.4.4.  Elektrochemische Reduktion	26
4.4.5.  Ultraschallbehandlung	29
4.5.  Festigung	32
4.6.  Konservierung	32
5.    Kupfer und Kupferlegierungen	33
5.1.  Metallurgie	33
5.2.  Korrosion	35
5.2.1.  Oxydation und Anlaufen	36
5.2.2.  Atmosphärische Korrosion	38
5.2.3.  Korrosion in Flüssigkeiten	41
5.2.4.  Untergrundkorrosion	41
5.3.  Erhaltung von Museumsgegenständen	44
5.3.1.  Edelpatina und bösertige Patina	45
5.3.2.  Kupferminerale in der Kunst und als Korrosionsprodukte	48
5.3.3.  Überblick über Konservierungsmethoden	50
6.    Eisen	55
6.1.  Metallurgie	55
6.2.  Korrosion	57
6.2.1.  Atmosphärische Korrosion	58
6.2.2.  Korrosion in Flüssigkeiten	60
6.2.3.  Kontaktkorrosion	63
6.2.4.  Untergrundkorrosion	63
6.3.  Konservierung	65
6.3.1.  Überblick über die Methoden	70

	Seite
7.       Arbeitsvorschriften	73
7.1.     Kupfer und Kupferverbindungen	73
7.1.1.   Reinigung	73
7.1.1.1. Vollständige Entfernung der Korrosionsprodukte durch saure Lösungen	73
7.1.1.2. Vollständige Entfernung der Korrosionsprodukte durch alkalische Lösungen	74
7.1.1.3. Vollständige Entfernung der Korrosionsprodukte auf elektrolytischem Wege	75
7.1.1.4. Sonstige Reinigungsmittel	75
7.1.1.5. Ultraschallreinigung	75
7.1.2.   Stabilisierung	75
7.1.3.   Erhaltung	76
7.2.     Eisen und Stahl	78
7.2.1.   Reinigung	78
7.2.1.1. Vollständige Entfernung der Korrosionsprodukte	78
7.2.2.   Stabilisierung	80
7.2.3.   Erhaltung	82
8.       Literatur	84

## VORWORT

Vor 12 Jahren erschien als erster Band der vom Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens in Weimar herausgegebenen Reihe "Restaurierung und Museumstechnik" die Arbeit von Todor Stambolov "Korrosion und Konservierung metallener Altertümer und Kunstgegenstände"

Eine umfangreiche Bearbeitung der gleichen Thematik unter besonderer Berücksichtigung der in den letzten Jahren publizierten Entwicklungen auf dem Gebiet der Metallkonservierung und der praktischen Erfahrungen der Weimarer Restaurierungswerkstatt schuf die Voraussetzungen, das Material jetzt in zwei Bänden vorzulegen.

Bei der Gestaltung der Rezeptteile wurde Wert darauf gelegt, solche Rezepturen auszuwählen, die in der Praxis auch von kleineren Restaurierungswerkstätten angewendet werden können und nach unseren eigenen Erfahrungen erfolgreich sein können.

Der interessierte Leser kann sich anhand der zahlreichen Literaturhinweise und der im allgemeinen Textteil besprochenen früher angewandten und modernen Konservierungsmethoden auch über Verfahren informieren, deren Durchführung nur in größeren, gut eingerichteten Restaurierungswerkstätten möglich ist. Weitere Publikationen auf dem Gebiet der Metallkonservierung bietet die als Band 5 dieser Reihe erschienene Bibliographie /25/. Ergänzungen besonders der theoretischen Abschnitte kann man auch in der englischsprachigen Veröffentlichung von Todor Stambolov /216/ finden, die diesem Buch zugrunde gelegt wurde.

Unsere Ausführungen zu Korrosion und Konservierung wurden auch auf Metalle erweitert, die erst in jüngerer Zeit für die Herstellung von Schmuck und anderen Kunstgegenständen, Gebrauchsgegenständen und Werkzeugen zum Einsatz kamen.

Dieses Buch darf nicht als bloße Rezeptsammlung verstanden werden. Es soll vielmehr dem Auszubildenden helfen, eine theoretische und praktische Einführung in die Metallkonservierung zu bekommen und dem praktisch tätigen Restaurator als Nachschlagewerk dienen.

Oktober 1987

Die Verfasser

## 1. EINLEITUNG

Die Korrosion der Metalle ist eine Angelegenheit, welche neben ihrer Bedeutung für Technik und Volkswirtschaft von großer Wichtigkeit bei der Erhaltung von Metallgegenständen ist, welche bei archäologischen Grabungen entdeckt werden oder sich in Museen und privaten Sammlungen befinden. Anders als bei modernen Metallartikeln, die verschiedenen industriellen Standards zu entsprechen haben, müssen metallene Altertümer und Kunstgegenstände gegen zerstörende Einflüsse geschützt werden, um zur Untersuchung und Betrachtung bewahrt zu werden. Diesem Erfordernis widmet sich die vorliegende Übersicht.

Metallurgische, elektrochemische und oberflächenchemische Aspekte der Metallkorrosion werden allgemein besprochen, da es sonst nicht möglich ist, die gegenwärtigen Ansichten über die Ursachen der Metallzerstörung zu verstehen. Wegen Details sollte man jedoch die angeführten Literaturstellen einsehen. Dem Milieu (Luft, Wasser, Boden) wurde wegen seines entscheidenden Einflusses auf die Korrosionsgeschwindigkeit und den Erhaltungsgrad große Aufmerksamkeit geschenkt. Das setzt sich fort in den einzelnen Abschnitten über Kupfer, Kupferlegierungen und Eisen; Metalle, welche seit Jahrhunderten im allgemeinen Gebrauch sind. Die Korrosion dieser Metalle ist beschrieben, wie sie sich der gegenwärtigen Forschung darstellt.

Die Konservierung metallener Altertümer mit ihren Techniken der Reinigung, Festigung, Stabilisierung und Korrosionsverhütungsmaßnahmen ist kompliziert, und eine Kenntnis von den Reaktionen, welche bei der Behandlung an den Metallgrenzen stattfinden, erleichtert ihre ordnungsgemäße Ausführung. Daher sind die Veröffentlichungen, welche in irgendeiner Weise auf diese Mechanismen Bezug nehmen, vollständig überprüft worden.

Wenn es als zu weitschweifig oder lästig empfunden wird, kann man die allgemeine Betrachtung der Korrosions- und Konservierungsprinzipien übergehen. Sie kann zur Auskunft dienen, wenn bei der Beschäftigung mit einem bestimmten Metall in den einzelnen Abschnitten Probleme auftreten.

Einige populäre Konservierungsmethoden werden hier kritisch eingeschätzt in dem Versuch, sie auf den gegenwärtigen Stand des technischen Fortschritts zu bringen und damit effektiver zu machen, als sie zuvor gewesen sind. Mit einigen Ausnahmen sind jedoch alle diese Methoden für die Konservierungswerkstatt noch unentbehrlich und wurden daher mit einigen Korrekturen in die Rezepturverzeichnisse eingefügt, welche sich mit der Reinigung, Festigung und Konservierung der metallenen Altertümer befassen.

## 2. METALLE

Nur edle und halbedle Metalle (Kupfer, Silber, Gold, Platin, Quecksilber) kommen in der Natur teilweise gediegen vor, die anderen wegen ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit als Verbindungen (z. B. Oxide, Sulfide, Silicate, Phosphate), aus denen die reinen Metalle durch metallurgische Prozesse mit mehr oder weniger großem Aufwand gewonnen werden müssen.

Reine Metalle weisen unter anderem folgende physikalische Eigenschaften auf:

- Metalle sind - auch in dünnsten Schichten - undurchsichtig.
- Ihre Farbe ist im allgemeinen silberweiß (Ausnahmen: Kupfer, Gold).
- Kompakte Stücke zeigen auf der Oberfläche den typischen Metallglanz.
- Sie sind bei Raumtemperatur fest (Ausnahme: Quecksilber).
- Metalle sind plastisch verformbar.
- Metalle sind gute Wärmeleiter.
- Metalle leiten den elektrischen Strom gut, wobei sie sich stofflich nicht verändern.
- Geschmolzene Metalle sind meistens miteinander mischbar; die erstarrten Gemische heißen Legierungen.
- Metalle sind in Lösungsmitteln unlöslich.
- Man unterscheidet Leichtmetalle (Dichte  $< 5 \text{ g/cm}^3$ ) und Schwermetalle (Dichte  $> 5 \text{ g/cm}^3$ )

## 3. KORROSION

### 3.1. Einführung

Das Ausmaß an Energie, welche benötigt wird, um Mineralien - technisch als Erze bezeichnet - zu reinen Metallen zu reduzieren, zeigt, daß die letzteren thermodynamisch instabil sind und danach streben, unter Energieabgabe den stabilen Zustand ihrer Verbindungen mit nicht-metallischen Elementen wiederzuerlangen. Dieser Prozeß, welcher **Korrosion** genannt wird, wenn die entstehende Substanz auf dem Metall verbleibt, oder **Erosion**, wenn dies nicht der Fall ist, muß theoretisch bis zum völligen Verschwinden des Metalls fortschreiten, erreicht aber selten dieses Ausmaß. Das ist eine Folge der Wechselwirkung verschiedener Faktoren, welche die Korrosion steuern. Ihr Einfluß auf die Geschwindigkeit der Metallzerstörung ist gewöhnlich kompliziert, aber einzeln betrachtet und unter dem Aspekt der Reaktion fester Körper diskutiert, sind diese Faktoren schon Gegenstand zahlloser Untersuchungen gewesen /66, 89, 90, 179/ und im ganzen ziemlich gut verständlich geworden.

#### 3.1.1. Reaktion von Festkörpern

Es gibt zwei Arten von Festkörperreaktionen. Eine davon umfaßt Reaktionen, die im Inneren der Festsubstanz stattfinden; die andere betrifft Reaktionen, welche an der Oberfläche erfolgen. Zur ersteren gehören Kristallumwandlungen einer festen Substanz wie Sublimation, Schmelzen, Polymorphie, Calcination usw., während die letztere - von Bedeutung für diese Diskussion - drei Kontaktmöglichkeiten beinhaltet, nämlich fest/gasförmig, fest/flüssig und fest/fest.

Die dreidimensionale Struktur eines festen Körpers wird durch dessen Oberflächenbegrenzungen durchbrochen. Die Kristallgittereinheiten bieten so den Anblick vieler Gitterstörungen, und Atome, die sich an einer solchen Oberfläche befinden, verfügen über ungesättigte Valenzen, welche zur Anziehung von Ionen oder Atomen aus der Umgebung führen. Sind die adsorbierten Einheiten die gleichen wie diejenigen, welche das Gitter aufbauen, wächst der Kristall. Wenn sie von verschiedener Art, aber nahezu der gleichen Größe sind, wird die Absättigung der freien Valenzen, die aus dem Festkörper herausgerichtet sind, ohne Störung der Art der Kristallexpansion erreicht; das wird als **Epitaxie** bezeichnet.

Da die normale Umgebung Luft und Wasser sind, ist die gebräuchlichste Weise, freie Valenzen eines Festkörpers abzusättigen, die Adsorption von Sauerstoff- oder Wassermolekülen auf seiner Oberfläche. Die meisten Festkörper sind daher mit Oxid- oder Hydroxidschichten bedeckt (genauer: die Oxide sind im allgemeinen von einer einlagigen Hydroxidschicht bedeckt). Die beteiligten Valenzkräfte sind der Grund für die Bezeichnung **Chemisorption**. Es wird angenommen, daß an der Oberfläche eines Oxidkristalls immer einige Metallatome eine Absorptionsneigung entwickeln, d. h. ihre normale Koordination hinsichtlich einer dichten Oxidpackung ist unvollendet. Dieses Ungleichgewicht ist die Ursache, daß Wassermoleküle (oder andere Dipole) aus der Umgebung an das Oxid gebunden werden. Protonenaustausch zwischen adsorbierten Wassermolekülen und Sauerstoffionen erzeugt Hydroxylionen, welche ihrerseits fähig sind, Wasserstoffionen anzuziehen und anzuhäufen. Wann immer eine solche Anhäufung stattfindet, werden die von der Festkörperoberfläche ausgehenden ursprünglichen Adsorptionskräfte blockiert, und der Kristallcharakter geht verloren. Solche Ablagerungen sind amorph.

Kristalloberflächen mit gesättigten Atomen können noch fremde Atome oder Ionen durch die schwächeren van der Waals'schen Kräfte absorbieren. Daher ist dieser Vorgang als **physikalische Adsorption** bekannt.

### 3.1.2. Physikalische und elektrochemische Erscheinungen

Die Energie, welche benötigt wird, um ein Elektron aus einem einzelnen Metallatom zu entfernen, die **Ionisationsenergie**, ist größer als die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem entsprechenden festen Metall zu entfernen: **Austrittsarbeit**.

Wegen der physikalischen und chemischen Adsorption wird ein Metall entweder von Gas oder einer Flüssigkeit oder einer festen Substanz bedeckt, alles in Abhängigkeit von seiner Umgebung. Es wird so in Verbindung mit anderen Elementen gebracht, welche seine Austrittsarbeit beeinflussen. Zum besseren Verständnis werden zwei neue Begriffe eingeführt: das **Ionisationspotential**, das ist die Leichtigkeit, mit der ein adsorbiertes Metallion ein Elektron aus seinem äußersten Energieniveau verliert, und die **Elektroaffinität**, welche sich auf die Neigung eines Nichtmetallatoms, Elektronen aufzunehmen, bezieht.

Wenn Nichtmetallionen an ein Metall adsorbiert werden, und wenn ihre Elektroaffinität geringer ist als die Austrittsarbeit des Metalls, werden Elektronen das Metall verlassen und das Adsorbat durchdringen. Die Austrittsarbeit wird infolgedessen in dem Maße zunehmen, wie das Metall eine negativ geladene Schicht von adsorbierten Ionen erhält.

Vom elektrochemischen Standpunkt ist solcher Elektronenaustausch der wesentliche Teil der **Oxydations-** und **Reduktionsprozesse**. In diesem Zusammenhang gibt ein Atom oder Radikal, welches der Oxydation unterliegt, Elektronen ab, während mit Reduktion der Gewinn zusätzlicher Elektronen gemeint ist. Ferner müssen die Elektronen, die von einem Atom entfernt werden, an ein anderes elektronenaufnehmendes Atom gebunden werden. Daher können Oxydation und Reduktion nicht unabhängig voneinander vonstatten gehen; sie sind immer miteinander verbunden.

### 3.2. Oxydation und Anlaufen

Viele Metalle bedecken sich mit einem Film aus festen Reaktionsprodukten, wenn sie korrosiven Gasen ausgesetzt sind. Die weitere Diffusion solcher Gase durch solche Filme ist daher der geschwindigkeitsbestimmende Faktor dieser Reaktion.

Ein Film, der durch reaktive Gase auf einer Metalloberfläche entsteht, entwickelt eine Reihe von Farben /59/. Sie werden durch Interferenz des reflektierten Lichtes an der äußeren und inneren Oberfläche des Films hervorgerufen.



In dieser besonderen Weise wirkt auch Sauerstoff auf reine Metalloberflächen unter Bildung von Oxiden ein. Die Zeit, welche in trockener Luft und bei Raumtemperatur für die Bildung der ersten Oxidfilmschicht benötigt wird, und die Zeit bis zur Entwicklung eines sichtbaren Films sind für verschiedene Metalle berechnet worden und in Tab. 1 wiedergegeben. Gewichtsverlust und durch Korrosion bedingte Eindringtiefe werden gewöhnlich in mm/Jahr oder g/m<sup>2</sup>/Tag gemessen /205/.

Tab. 1. Benötigte Zeit zur Bildung der ersten Schicht eines Oxidfilms (I) und zur Entwicklung eines sichtbaren Films (II)

Metall	Sekunden (I)	Jahre (II)
Pb	0,42	90
Zn	0,88	31 x 10 <sup>2</sup>
Cd	0,13	19 x 10 <sup>3</sup>
Cu	1,11	6 x 10 <sup>8</sup>
Sn	0,15	36 x 10 <sup>8</sup>
Fe	0,05	25 x 10 <sup>17</sup>
Ni	0,95	475 x 10 <sup>17</sup>

Die offensichtliche Verschiedenheit in den Geschwindigkeiten des Filmwachstums wurde zuerst durch Pilling und Bedworth erklärt, welche auf der Grundlage experimenteller Befunde feststellten, daß Metalle, welche zur Reaktion mit Gasen neigen, Filme von konstanter Wachstumsgeschwindigkeit nur entwickeln, wenn das Volumen der Reaktionsprodukte kleiner ist als das Volumen des Metalls, das zu ihrer Erzeugung verbraucht wird. Das Verhältnis dieser beiden Volumina nannten sie den Q-Wert des Metalls /59/:

$$Q = \frac{V_o}{n \cdot V_m}$$

wobei V<sub>o</sub> und V<sub>m</sub> die Atom- und Molvolumina des Oxides bzw. des Metalls darstellen, und n gibt die Anzahl der in dem Oxidmolekül vorliegenden Metallatome an.

Metalle mit einem Q-Wert unter 1 erlauben eine konstante Filmwachstumsgeschwindigkeit und korrodieren daher weiter, bis sie völlig zu Mineralien verwandelt sind, wohingegen Metalle mit Q-Werten über 1 Filme bilden, welche die Diffusion behindern und daher als Schutzschichten gegen weiteren Angriff dienen. In Tab. 2 werden die Q-Werte einer Reihe von Metallen angegeben. Metalle mit Werten über 1 neigen zur Filmbildung, welche mit der Zeit abnimmt, die anderen unterliegen vollständiger Oxydation bei konstanter Geschwindigkeit pro Quadrateinheit Oberfläche.

Tab. 2. Q-Werte einiger Metalle

Na 0,58	Ba 0,71	Sn 1,31	Zn 1,44	Mn 1,75	Fe 2,23
K 0,65	Cd 1,19	Al 1,38	Sb 1,50	Co 1,78	
Ca 0,69	Bi 1,29	Pb 1,40	Ni 1,64	Cr 1,97	

Die Q-Wert-Regel gilt übrigens nicht nur für Oxide. Die Halogene greifen ebenfalls alle Metalle langsam an, denn der Q-Wert der Halogenide ist beinahe immer größer als 1. Abweichend von diesem Muster sind Kaliumbromid und -chlorid mit Q-Werten von 0,95 bzw. 0,82, was erklärt, warum Kalium, wenn es in Brom getaucht wird, sofort explodiert, während Natrium (der Q-Wert von Natriumbromid beträgt 1,36) in Brom jahrelang aufbewahrt werden kann.

### 3.2.1. Geschwindigkeit der Oxydation

Das Wachstum eines Oxidfilms auf einer Metalloberfläche pro Zeiteinheit kann nach verschiedenen mathematischen Gesetzmäßigkeiten erfolgen.

Bei Metallen mit einem  $Q$ -Wert unter 1 erfolgt die Filmbildung nach einer linearen Gleichung; die Filmdicke wächst proportional der Zeit, und die Oxydation verläuft vollständig. Bei den anderen Metallen aus Tab. 2 gehorcht die Oxydation bei Raumtemperatur und darunter einer logarithmischen Gleichung. Das bedeutet, daß sich der Oxidfilm anfangs schnell verstärkt, das Wachstum bald verlangsamt und schließlich seine Ausdehnung beendet.

Zusätzlich zu der Tatsache, daß die Metalle bei verschiedenen Temperaturen die Stärken ihrer Oxidfilme nach unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten ausbilden, oxydieren auch die verschiedenen Metalle bei vergleichbaren Temperaturen in verschiedener Weise. Unedle Metalle, welche eine starke Affinität zum Sauerstoff besitzen, verhalten sich gemäß dem Charakter ihrer Oxidfilme. Wenn das Metall bei der betrachteten Temperatur keine Affinität zum Sauerstoff hat, wird das Oxid gar nicht gebildet, oder es zerfällt nach der Bildung in Metall und Sauerstoff, um seine freie Energie zu vermindern. Solche Metalle sind als "edel" bekannt.

Der auf einer Metalloberfläche gewachsene Film stellt sich als eine Struktur von Schichten dar (Abb. 1). Die oberste Lage besteht aus reinem Oxid, gefolgt von einer Schicht aus Metallkörnern, die mit Oxid bedeckt sind, welches gegen chemischen Angriff äußerst resistent ist. Die dritte Schicht enthält Fragmente des zerstörten Metalls (chemisch nicht resistent). Zuletzt kommt die Zone des unveränderten Metalls.

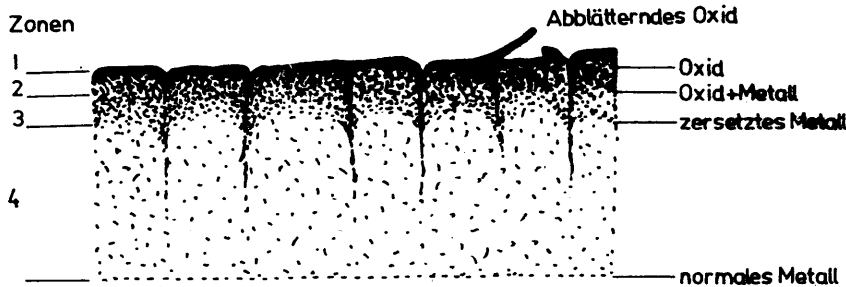


Abb. 1. Das Schichtenwachstum des Oxidfilms auf einer Metalloberfläche /66/

### 3.3. Naßkorrosion

Metalle unterliegen, wenn sie in reines Wasser gebracht werden, wie Salze einer Auflösung bis zur Sättigung. Mit anderen Worten: Dieser Prozeß schreitet voran, bis das Gleichgewicht zwischen der festen Substanz und den gelösten Teilen der betreffenden Substanz, wie es durch seine Dissoziationskonstante definiert wurde, erreicht ist. Das Metall kann nur in Form positiv geladener Ionen in Lösung gehen, wodurch gleichzeitig die Lösung positiv und das verbleibende Metall negativ werden. Die daraus resultierende Polarität ist für ein gegebenes Metall charakteristisch. Unedle Metalle geben hohe und Edelmetalle niedrige Werte.

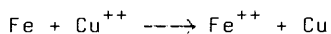
Das Phänomen der Polarität wird unterteilt in die **Elektroaffinität**, welche die Tendenz des Metalls ist, positive Ionen in Lösung zu schicken, und das **Potential**, welches die negative Ladung des Metalls anzeigt, die von dieser Ionenentfernung herrührt. Die Realität weicht jedoch von diesem Idealmodell ab, da die Neigung des Metalls, sich aufzulösen, vom Reinheitsgrad des Wassers bestimmt wird. Wenn zum Beispiel statt reinen Wassers die Lösung eines Salzes des gleichen Metalls vorliegt, kann das Metall

- Ionen freisetzen (negatives Potential), wenn seine Elektroaffinität größer als die Konzentration seiner bereits in Lösung vorhandenen Ionen ist;
- gleichzeitig eine gleiche Anzahl von Ionen aufnehmen und abgeben (kein Potential), wenn seine Elektroaffinität gleich der Konzentration seiner gelösten Ionen ist;
- Ionen aufnehmen (positives Potential), wenn seine Elektroaffinität niedriger ist als die Konzentration seiner eigenen Ionen.

Das Potential zwischen einem Metall, welches in eine Lösung seines Metallsalzes mit einer Ionenkonzentration von 1 Grammion pro Liter eintaucht, wird als **Normalpotential** bezeichnet und in Verbindung mit einer Standardwasserstoffelektrode (eine mit Wasserstoffgas gesättigte Platinelektrode, in eine Normallösung von Schwefelsäure tauchend), deren Normalpotential durch Konvention gleich  $\pm 0,00$  V gesetzt ist, gemessen.

Einige Normalpotentiale sind in Tab. 3 wiedergegeben. Das Vorzeichen bezeichnet die Ladung des Metalls in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode. Eine solche Reihenanordnung der chemischen Elemente nach zunehmendem elektrischen Potential bei einheitlicher Meßanordnung heißt **Spannungsreihe** der Elemente.

Die Spannungsreihe ist ein quantitativer Ausdruck dafür, daß unedle Metalle die edlen aus ihren Lösungen verdrängen. Taucht man beispielsweise einen Eisennagel in eine Kupfersulfatlösung, so überzieht er sich mit einer Kupferschicht. Dafür geht eine äquivalente Menge an Eisenionen in Lösung:



Tab. 3. Normalpotentiale

Gleichgewicht	Volt
$\text{Li} = \text{Li}^+ + e$	- 3,04
$\text{K} = \text{K}^+ + e$	- 2,92
$\text{Ca} = \text{Ca}^{++} + 2e$	- 2,87
$\text{Na} = \text{Na}^+ + e$	- 2,71
$\text{Mg} = \text{Mg}^{++} + 2e$	- 2,37
$\text{Al} = \text{Al}^{+++} + 3e$	- 1,28
$\text{Mn} = \text{Mn}^{++} + 2e$	- 1,18
$\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e$	- 0,76
$\text{Cr} = \text{Cr}^{++} + 2e$	- 0,56
$\text{Fe} = \text{Fe}^{++} + 2e$	- 0,44
$\text{Cd} = \text{Cd}^{++} + 2e$	- 0,40
$\text{Co} = \text{Co}^{++} + 2e$	- 0,29
$\text{Ni} = \text{Ni}^{++} + 2e$	- 0,22
$\text{Sn} = \text{Sn}^{++} + 2e$	- 0,14
$\text{Pb} = \text{Pb}^{++} + 2e$	- 0,13
$\text{Fe} = \text{Fe}^{+++} + 3e$	- 0,05
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$	0,00
$\text{Bi} = \text{Bi}^{+++} + 3e$	+ 0,2
$\text{Sb} = \text{Sb}^{+++} + 3e$	+ 0,2
$\text{As} = \text{As}^{+++} + 3e$	+ 0,3
$\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2e$	+ 0,35
$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e$	+ 0,51
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e$	+ 0,80
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{++} + 2e$	+ 0,80
$\text{Hg} = \text{Hg}^{++} + 2e$	+ 0,85
$\text{Au} = \text{Au}^{+++} + 3e$	+ 1,30
$\text{Pt} = \text{Pt}^{++} + 2e$	+ 1,60

Eine umgekehrte Reaktion findet nicht statt: Taucht man einen Kupferdraht in eine Eisensulfatlösung, so schlägt sich kein Eisen auf dem Draht nieder.

Aus der gleichen Tabelle kann gefolgert werden, welche Metalle sich in Säuren unter Wasserstoffentwicklung auflösen und welche gegen nichtoxydierende Säuren resistent sind: diejenigen über bzw. unter dem Wasserstoff.

Die obenerwähnte Umsatzgleichung zwischen Eisen und Kupfer-(II)-Ionen ist ein Beispiel dafür, daß die Oxydation einer Substanz ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) stets mit der Reduktion einer anderen ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ ) verbunden ist.

Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß der alte Oxydationsbegriff (Verbinden eines Stoffes mit Sauerstoff) und der Reduktionsbegriff (Zurückführung eines Oxids in den elementaren Zustand, Wegnahme von Sauerstoff aus einer Verbindung) eine moderne Erweiterungsdefinition erfahren haben:

**Oxydation** ist eine Abgabe von Elektronen (damit Zunahme an positiver Ladung);

**Reduktion** ist eine Aufnahme von Elektronen (Abnahme an positiver Ladung).

Da bei derartigen Reaktionen Oxydation und Reduktion miteinander gekoppelt sind, faßt man sie unter der Bezeichnung **Redoxreaktionen** zusammen. Die direkte Beteiligung von Sauerstoff ist nicht erforderlich. Entsprechend lauten die erweiterten Definitionen für Oxydationsmittel und Reduktionsmittel:

**Oxydationsmittel** sind Atome, Moleküle oder Ionen, welche Elektronen aufzunehmen vermögen;

**Reduktionsmittel** sind Atome, Moleküle oder Ionen, welche Elektronen abzugeben vermögen.

Eine Stromlieferung wird nicht nur dadurch bewirkt, daß Ionen völlig zu Atomen entladen oder ungeladene Atome in Ionen überführt werden; sie kann auch dann eintreten, wenn nur eine Umladung von Ionen in eine andere Wertigkeitsstufe vor sich geht. So können die in einer Fe(III)-Salzlösung enthaltenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen an der Kathode durch Aufnahme eines Elektrons zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert werden. Auch solche Reaktionen geben Veranlassung zu Potentialen, die man **Redox-Potentiale** nennt.

Die Naßkorrosion beruht auf einer galvanischen Wechselwirkung zwischen ungleichartigen Metallen (oder zwischen einem einzelnen Metall und entgegengesetzt geladenen Punkten auf seiner Oberfläche) und gehorcht den Faradayschen Gesetzen.

### 3.4. Atmosphärische Korrosion

Zusätzlich zu Oxydation und Anlaufen von Metallen in trockener Luft unterscheidet Evans /59/ **feuchte atmosphärische** und **nasse atmosphärische Korrosion**, welche - wie ihre Bezeichnungen ausdrücken - beide an das Vorhandensein von Wasser gebunden sind. Wasser kompliziert die Struktur des auf einem gegebenen Metall wachsenden Films, und das macht die Korrosionsmechanismen weniger durchschaubar und schwieriger zu kontrollieren.

Luft hat ein temperaturabhängiges maximales Aufnahmevermögen für Wasserdampf. Die Sättigungsmenge sinkt mit abfallender Temperatur. Bei Temperaturerhöhung fällt die relative Feuchtigkeit (das Verhältnis von tatsächlich in der Luft vorhandenem Wasser zur maximal möglichen Menge in Prozent); bei Abkühlung wird der sogenannte **Taupunkt** (die relative Luftfeuchte hat 100 % erreicht) unterschritten, und es erfolgt Kondensation von Wasser.

Die Kondensation erfolgt bevorzugt auf Metalloberflächen, da Metalle grundsätzlich bessere Wärmeleiter als andere Objekte sind, schnell erwärmen, aber auch schnell abkühlen. Die relative Luftfeuchtigkeit unterliegt darum an den Metallen großen Schwankungen.

Experimentelle Untersuchungen mit gasförmigen Luftverunreinigungen in feuchter Atmosphäre zeigten, daß Schwefelwasserstoff bereits in einer Konzentration von 1 Volumenteil auf 600 Millionen Volumina Luft Anlaufen hervorruft, während zum Beispiel Kohlendioxid in normaler atmosphärischer Konzentration Metalle nicht angreift, in einigen Fällen sogar schützend wirkt. Als korrosivste atmosphärische Verunreinigung erwies sich Schwefeldioxid; das beruht auf seiner leichten Oxydierbarkeit zu Schwefelsäure. Ammoniak wirkt selektiv: Kupfer und Bronze werden stark korrodiert, Eisen und meist auch Nickelproben blieben unverändert.

Ein weiterer Beschleunigungsfaktor der atmosphärischen Korrosion (und oft sogar der wirkliche Auslöser) ist die Aktivität in der Luft enthaltener Staubteilchen /89/. Staub, der Teilchen von ca. 1  $\mu$  Durchmesser (0,001 mm) enthält, ist bei weitem der häufigste, und Staubteilchen von 15  $\mu$  Durchmesser haben sich als außerordentlich korrosiv erwiesen.

Teilchen von solcher Kleinheit dringen beinahe überall ein und sind bei Reaktionen wegen ihrer enormen spezifischen Oberfläche aktiver als ein Materialklumpen. Darüber hinaus bewirkt der Staub Hygroskopizität und fördert so die Anreicherung und das lange Verweilen von Feuchtigkeit auf einem gegebenen Material in viel höherem Maß als bei Abwesenheit von Staub. Wenn er sich einmal auf einer Oberfläche niedergelassen hat, reagiert der Staub in mehrfacher Weise. Physikalisch wirkt er als Schleifmittel, während er sich in Verbindung mit Feuchtigkeit in ein chemisches Mittel verwandelt, das zu alkalischer (wenn Tone oder Zementstaub beteiligt sind) oder häufiger zu saurer Reaktion (infolge Dissoziation anorganischer Verbindungen wie Sulfiden, Chloriden, Nitraten usw.) Veranlassung gibt. Das macht einen feuchten Staubfilm zu einem elektrischen Leiter, der auf einer Metalloberfläche die notwendigen Voraussetzungen für die Entstehung von Lokalelementen mit schaffen hilft.

Die Herkunft des Staubes ist verschiedenartig. In den Städten sind kohlenbeheizte Anlagen die wichtigsten Quellen. Mahlen, Zerkleinern und Schleifen von Materialien in der Industrie, Sieben, Mischen, Sprühen, Polieren, Textilweberei, Sandstrahlen, Zementherstellung usw. geben reichlich Staubteilchen an die Luft ab.

Menschen und Tiere erzeugen auch Staub /89/. Dieser kann so verschiedene Bestandteile umfassen wie Kosmetika, Teilchen von feinen Haaren, Baumwolle und Wolle, Lederfragmente, Schuppen, kleine Hautteilchen usw., welche - wenn die Staubzufuhr langsam aber konstant ist und der Raum abgeschlossen - eine gefährliche Konzentration erreichen können. Letztere kann zusammen mit Wasserdampf durch Atmen und Hautausscheidungen zu lästigen Konsequenzen besonders unter Museumsbedingungen führen.

Während des Wachstums von metallschützenden Oxidfilmen brechen diese hier und da auf, können sich aber bei Abwesenheit von Staub oder Feuchtigkeit mit unsichtbarem Oxid selbst reparieren. Andererseits siedeln sich Staubteilchen an solchen Bruchstellen an und verursachen durch Dampfabsorption Risse in dem Isolierfilm. Lokalströme, welche dann durch solche Risse fließen, machen sie zu Korrosionsherden. Solche Metallkorrosionen erfolgen bereits ab 40 % relativer Luftfeuchtigkeit /131/.

#### 3.4.1. Nasse atmosphärische Korrosion

Nasse atmosphärische Korrosion erfordert die Anwesenheit von flüssigem Wasser (z. B. Regentropfen) und gehört damit zum Bereich der Korrosion in Flüssigkeiten. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß Salzwassertropfen auf einer Metalloberfläche in besonderer Weise korrodierend wirken, wenn ihre Verweildauer genügend lang ist /60/. In diesem Fall fungiert die Peripherie des Tropfens als Kathode, während sich das anodische Zentrum in das Metall frißt. Wenn der Tropfen abläuft, wird ihn aus thermodynamischen Gründen ein anderer höchstwahrscheinlich an genau derselben Stelle ersetzen und so den thermodynamischen Angriff auf einer begrenzten (und daher äußerst verletzlichen) Stelle fortsetzen.

### 3.5. Korrosion in Flüssigkeiten

würde man unter Korrosion in flüssigem Medium nur die Zersetzung eines Metalles unter Einwirkung eines galvanischen Stroms verstehen, welcher durch das Fest-Flüssig-System kreist, blieben viele Erscheinungen ungeklärt. Vorhersagen über die Metallkorrosion nur anhand der elektrochemischen Spannungsreihe können irreführend und unzuverlässig sein. Die Potentiale, welche die tatsächliche Korrosion beherrschen, sind keine gleichgewichtigen und daher thermodynamisch von den Normalpotentialen verschieden. Durch die sogenannte Polarisierung der Anoden und Kathoden treten Potentialverschiebungen auf.

Steigerung der anodischen Polarisierung führt zu einer Abnahme des galvanischen Stromes infolge der Konzentrierung der Korrosionsprodukte an der Anode, und dies um so mehr, wenn diese Produkte die Anode mit einem unsichtbaren Film umhüllen. Eine verstärkte kathodische Polarisierung führt gleichfalls dazu, den galvanischen Strom zu schwächen. Das geschieht in diesem Falle durch das Abdecken der Kathode mit Wasserstoffgas und/oder die Bildung einer Hülle aus Hydroxylgruppen. Logischerweise bewirken gründliche Belüftung, Flüssigkeitsbewegung und Temperaturanstieg eine Depolarisation der Kathode und fördern so die Korrosion.

### 3.6. Untergrundkorrosion

#### 3.6.1. Zusammensetzung des Erdbodens

Der Boden ist eine aus verwittertem Muttergestein, abgestorbenen organischen Substanzen, Wasser, Luft und Bodenorganismen bestehende Schicht der festen Erdrinde. Jeder der Bestandteile kann in verschiedenen Mengen am Bodenvolumen teilhaben und einen bestimmten Beitrag zur Korrosion metallener Objekte leisten. Die maßgebenden Faktoren für die Untergrundkorrosion sind die Struktur des Bodens, insbesondere die Durchlässigkeit für Wasser und Luft, sowie die Zusammensetzung des Bodenwassers, vor allem der Salzgehalt nach Art und Menge /221/.

Am stärksten wirkt die Untergrundkorrosion, wenn alle Faktoren zusammenwirken.

Zum Verständnis der Korrosionsvorgänge im Boden ist Kenntnis seiner Bestandteile und seines Aufbaus notwendig.

Die **mineralischen Bestandteile** werden nach der internationalen Körnungsskala (Atterberg) in Größenfraktionen unterteilt:

Schutt	(eckig)		
Schotter	(gerundet)	20	mm
Grus	(eckig)		
Kies	(gerundet)	2 - 20	mm
Grobsand		0,2 - 2	mm
Feinsand		0,02 - 0,2	mm
Schluff		0,002 - 0,02	mm
Rohton		0,002	mm

Hinsichtlich der Untergrundkorrosion sind die Sande und Tone von besonderem Interesse.

**Sand** hat eine ausgesprochen körnige Struktur. Meist ist der Hauptbestandteil Quarz. Feldspat, Glimmer, Magnetit und dergleichen können als begleitende Mineralien enthalten sein. Manchenorts treten auch Kalk- oder Dolomitsande auf. Durch die relativ kleine spezifische Oberfläche ist keine große chemische und physikalische Aktivität zu erwarten. Diese mineralischen Bestandteile bilden nur das Bodenskelett, an dem sich aktive Bodenteilchen befestigen können. - **Ton** ist ein Gemenge, das hauptsächlich aus kolloidalen Verwitterungsprodukten

aluminiumhaltiger Mineralien besteht. Häufig enthält er Eisen-, Magnesium- und andere Verbindungen als Verunreinigungen. Aufgrund der kleinen Teilchengröße hat Ton eine große spezifische Oberfläche; sie kann eine Million mal größer als die von grobem Sand sein. An jedem Tonteilchen ist Wasser als Film adsorbiert. Dieser Wasserfilm ist in der Lage, andere Stoffe festzuhalten oder zu lösen. - Ist Ton sandhaltig und durch Eisenoxide gelb bis braun gefärbt, wird von **Lehm** und bei Calciumcarbonat als Gemengeteil von **Mergel** gesprochen /221/.

Die **organischen Bestandteile (Humus)** sind aus pflanzlichen und tierischen Rückständen hervorgegangen. Die sich schwer zersetzenden Teile häufen sich mit der Zeit in einer für einen bestimmten Boden jeweils typischen Art an. Chemisch handelt es sich u. a. um Tannine, Fette, Wachse, Gummi, Harze, Lignin, Celluloserückstände und Proteine /118/.

Das **Bodenwasser** befindet sich in den Poren zwischen den Gemengeteilen und an Teilchen (Ton) adsorbiert. Es bewegt sich je nach Bodenart sehr unterschiedlich und wirkt auch durch die in ihm gelösten oder dispergierten quantitativ und qualitativ differierten Stoffe unterschiedlich korrosiv.

Die **Bodenluft** füllt wie das Wasser Poren und Hohlräume aus. Ihr Anteil am Boden ist abhängig von der Bodenzusammensetzung und nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Charakteristisch ist ein auf der Zersetzung von organischer Materie basierender hoher Kohlendioxidgehalt.

Die **Bodenorganismen** wandeln anfallende organische Rückstände teils in körpereigene Substanzen um, mineralisieren sie und erzeugen organische Stoffe, die wiederum Ausgangsstoffe für die Bildung von Huminstoffen sind.

**Nichtbindige Böden** (Kies, Sand) haben eine ausgesprochene Kornstruktur mit relativ großen Poren. Für Luft und Wasser sind sie gut durchlässig. Regenwasser wäscht diese Böden leicht aus, was einen geringen Gehalt an aggressiven Salzen zur Folge hat /221/.

In **bindigen Böden** (Ton, Lehm, Mergel) finden aufgrund der dichten Packung nur geringe oder keine Wasser- und Luftbewegungen statt. Die Wasseraufnahme erfolgt unter Quellungserscheinungen.

**Schwachbindige Böden** bestehen vor allem aus einem Gemenge von Ton, Schluff und Sanden.

Ausgesprochene **Humusböden** sind vorwiegend organischer Natur (Moorerde, Torf). Die Faulschlamm Böden enthalten dagegen einen beträchtlichen Anteil mineralischer Bestandteile (Ton, Sand). Charakteristisches Merkmal dieser Böden ist ihr hohes Wasserhaltevermögen, das in der schwammigen Struktur der Bestandteile begründet ist. Die Fließgeschwindigkeit des Wassers ist gering. Der darin enthaltene Sauerstoff wird beim Abbau der organischen Stoffe rasch verbraucht, d. h. diese Böden sind sehr sauerstoffarm oder sauerstofffrei. Für die Korrosion von Metallen in diesen Böden ist vorwiegend die Zusammensetzung des Bodenwassers verantwortlich /221/.

### 3.6.2. Korrosionsmechanismus

In **Mergelböden** werden Metallgegenstände wegen der geringen Wasserbewegung und des Mangels an Luft, die zur Oxydation benötigt wird, sowie wegen der Langsamkeit korrosiver Reaktionen im alkalischen Milieu (die meisten Metallhydroxide sind in Wasser schlecht löslich) nicht wesentlich geschädigt.

In den großporigen **Sandböden** können Wasser und Luft gut zirkulieren. Da in humiden Klimaten zudem reichlich Humussäuren eingespült werden, korrodieren in solchem Milieu Metalle schnell und tief.

In trockenen Böden ist der Widerstand der Elektrolyten sehr hoch, während in wassergesättigten Böden die Sauerstoffreduktion an der Kathode vernachlässigt werden kann. Der Boden ist als ein wäßriger Elektrolyt zu betrachten; ein darin eingebetteter Metallgegenstand verhält sich wie ein elektrischer Leiter. Die Kontaktpunkte zwischen Metall und Bodenteilchen sind abhängig von der Teilchengröße, Luftzufuhr und Wassergehalt in den Flächenzwischenräumen. Einige Untersuchungen /131a, 194/ geben eine überzeugende Darstellung der unterirdischen elektrochemischen Zersetzung.

Wenn das Bodenprofil nicht mit Wasser gesättigt ist (Abb.2), d. h. die Lücken zwischen den Bodenkörnchen teilweise mit Wasser gefüllt sind, während der Rest des Raumes für Luft zur Verfügung steht, dann werden wegen des leichten Sauerstoffzuganges zur Metalloberfläche die Stellen der Luft/Metall-Berührung zur Kathode, während die Kontaktstellen von Bodenteilchen und Metall zu Anoden werden. Im Ergebnis wird die Metalloberfläche unter den Bodenkörnern angegriffen.

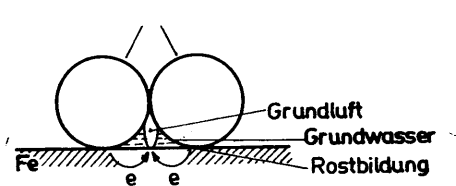


Abb. 2. Metall/Bodenteilchen-Kontaktkorrosion in wasserungesättigten Böden /132/

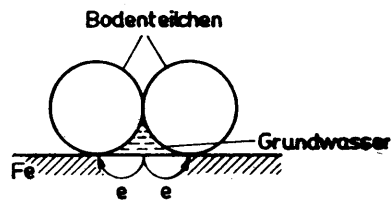


Abb. 3. Metall/Bodenteilchen-Kontaktkorrosion in wassergesättigten Böden /132/

Unter wassergesättigten Bedingungen arbeitet das galvanische Paar anders (Abb. 3). Die Bodenteilchen in Berührung mit dem Metall sind wegen der Oberflächenunregelmäßigkeiten nunmehr die Lieferanten des verbleibenden Sauerstoffs, wobei die Luftzufuhr nun relativ langsam erfolgt. Nichtsdestotrotz funktionieren diese Kontakte kathodisch und erzeugen zwischen jedem Paar von Bodenteilchen anodische Korrosion.

Der dritte Korrosionsablauf bezieht sich auf wasserfreie Poren. Die eingeschlossene Luft macht den Widerstand so hoch, daß der Stromfluß auf Null reduziert wird und keine elektrochemische Korrosion erfolgt (Abb. 4.).

Fe	Element	Sauerstoffkonzentration	Wassergehalt	Widerstand
1	1-2	$c_{O_2}(\min)$	$w(\max)$	$r \ll$
2	Grundwasser			
3	2-3	$c_{O_2}(\text{crit.})$	$w(\text{crit.})$	$r <$
4	3-4	$c_{O_2}(\max)$	$w \approx 0$	$r \infty$

Abb. 4. Drei Wirkungsweisen galvanischer Zellen bei der Untergrundkorrosion.

1-2: Im wassergesättigten Boden steht die Zelle unter kathodischer Kontrolle; geringe Korrosion. 2-3: Im wasserungesättigten Boden steht die Zelle unter anodischer Kontrolle; starke Korrosion. 3-4: Im trockenen Boden steht die Zelle unter Widerstandskontrolle; keine Korrosion /132/.



Die Autoren /131a/ dieser Darstellung interpretierten darüberhinaus Testergebnisse, die sie aus Experimenten mit verschiedenen Metallen in Kontakt mit Glaskugeln erhielten. Es zeigte sich, daß die Polarisierung der Elektroden in ungesättigten und gesättigten Böden einer speziellen Entwicklung unterliegt.

In wasserungesättigten Böden erfolgt der Zutritt des Sauerstoffs zum Metall leicht, selbst durch eine mögliche dünne Wasserschicht. Eine neutrale Reaktion des wäßrigen Elektrolyten erzeugt den sauerstoffreduzierenden Typ der Kathode; bei schwach saurer Reaktion kommt noch Wasserstoffentwicklung hinzu. Wenn eine regelmäßige und reichliche Sauerstoffzufuhr gewährleistet ist, sollte die Korrosion einen maximalen Verlauf nehmen, aber die Polarisierung der Anode, d. h. Abscheidung von Korrosionsprodukten an den Metall/Bodenteilchen-Kontaktstellen, kann den Strom behindern. Das System steht daher unter anodischer Kontrolle. Logischerweise beeinflußt die Größe der Teilchen, welche die Metalloberfläche berühren, die anodische Polarisierung. Sehr kleine Teilchen (Ton) besetzen eine große Fläche der zur Verfügung stehenden Metalloberfläche, was zu einer Vervielfältigung der anodischen Stellen (und der jede von ihnen begleitenden Polarisierung) führt, einer entsprechenden Abnahme der Gesamtfläche der kathodischen Stellen (d. h. eine Herabsetzung der Potentialdifferenz) und infolgedessen zu einer kleinen Stromdichte. Große Teilchen andererseits vermindern die anodische Polarisierung, und das macht körnige Böden besonders korrosiv.

Umgekehrt steigert in einem wassergesättigten Boden die große kathodische Oberfläche, d.h. die große Anzahl sehr kleiner Teilchen, die Stromdichte und verstärkt deshalb die Korrosion.

Naturgegebenheiten sind der einzige Faktor, welcher den Grad der Wassersättigung in Böden und auch die Häufigkeit des reversiblen Überganges von ungesättigten zu gesättigten Bedingungen bestimmt. Diese Variabilität /131a/ wirkt auf vergrabene Metalle zerstörend, da der Wechsel von gesättigtem zu ungesättigtem Zustand die Stromdichte steigert und umgekehrt. Im Herbst pflegt daher die Geschwindigkeit der Untergrundkorrosion sich zu verlangsamen (im Vergleich zum Sommer), während sie im späten Frühling am höchsten ist.

Schaschl/Marsh /194/ sind der Meinung, daß es neben galvanischen Zellen mit Elektroden, die durch eine mikroskopisch kleine Distanz voneinander getrennt sind, andere Zellen gibt, die selbst dann arbeiten können, wenn ihre Elektroden 100 Fuß oder weiter voneinander entfernt sind. Sie nennen dies Elementweitwirkung und beschreiben sie als Sauerstoffreduktionsreaktion.

Die Wirkung hängt auch hier von Unterschieden in der Luftverteilung ab.

### 3.7. Einflüsse von Druck, Spannung und Struktur auf die Korrosion der Metalle

Kaltbearbeitete Metalle unterliegen gewöhnlich der Oberflächenspannung und inneren Kompression, welche sie thermodynamisch instabil machen. Diese Instabilität ist an den Korngrenzen konzentriert, wo Metallatome leichter von einem Korn abgelöst werden können. Das führt zur Bildung von Metallionen, was der Grund dafür ist, daß sich Metalle unter Druck elektropositiv verhalten. In Kontakt mit aggressiven Reagenzien werden sie deshalb mehr angegriffen als Metalle, welche frei von Spannung sind. Der chemische Angriff bevorzugt die Kristallflächen /226/. Solche Metalldeformation gestattet eine Zweiwegkorrosion /35/, d.h. interkristallin und transkristallin. Es gibt noch keine Klarheit darüber, welche der beiden gefährlicher ist. Die interkristalline Korrosion ist innerhalb des Metalls auch ohne das Vorliegen von Haarrissen wirksam, während bei der transkristallinen Korrosion dieses Phänomen nicht beobachtet worden ist. Wenn Risse vorhanden sind, können beide Typen wirken. Das ist immer von einem elektrochemischen Prozeß begleitet. Zwischen Riß und Umgebung bildet sich ein galvanisches Element; der fortschreitende Punkt des Risses ist die Anode,

während der Rest des Metalls in Kontakt mit dem Elektrolyten als Kathode wirkt. Saure Elektrolyte verursachen Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Dieses Wasserstoffgas kann entweder in den Elektrolyten wandern oder in das Metall selbst diffundieren; der letztere Weg ist verantwortlich für die Lockerung der Metallstruktur und weitere Rißbildung. In alkalischen oder neutralen Elektrolyten ist natürlich diese Komplikation ausgeschaltet.

Temperaturzunahme befördert beträchtlich die Spannungsrißbildung, die durch kristalline Korrosion verursacht wird. Mit seltenen Ausnahmen verschärft ein Temperaturanstieg den Korrosionsangriff und führt von lokalen Zentren zu ausgedehnter Korrosion.

### 3.8. Inhibition und Passivierung

Die elektrochemische Art der Korrosion legt Maßnahmen zu ihrer Beschränkung nahe. Die elektrolytische Korrosion kann zum Beispiel an der Kathode oder an der Anode oder an beiden Elektroden blockiert werden. Der Erfolg eines solchen Vorgehens hängt vom Milieu, der chemischen Charakteristik der verwendeten Agenzien, dem Grad der Abschirmung der betreffenden Elektrode und der Dauer der Behandlung ab. Die Modifizierung irgendeines dieser Faktoren kann die so erreichte Restriktion der Korrosion schwächen oder vollständig zerstören.

Passivierung und Inhibierung sind zwei Ausdrücke, die gewöhnlich gebraucht werden, um die Verzögerung oder Aufhebung der Korrosion zu bezeichnen; aber bis jetzt ist noch keine klare Unterscheidung zwischen ihnen definiert worden. In der folgenden Diskussion wird Passivierung die Entwicklung einer Schutzschicht aus Korrosionsprodukten, die aus der chemischen Einwirkung der Umgebung auf das betreffende Metall resultiert, betreffen. Inhibition andererseits wird Abnahme in der Aggressivität der Umgebung durch Abschirmen der Metalloberfläche mittels Inhibitoren bedeuten. Die letzteren verhindern entweder den Korrosionsprozeß oder werden an der Metalloberfläche adsorbiert.

Obgleich keine Einmütigkeit darüber besteht, ob die Natur der Adsorption in diesen Fällen physikalisch oder chemisch ist, wird die tatsächliche Inhibierung durch Schutzfilmbildung auf den Elektroden hervorgebracht. Die Zusammensetzung des Films kann Metalloxide, Schichten von direkt adsorbiertem molekularem Sauerstoff oder einen physikalisch oder chemisch adsorbierten speziellen Inhibitor umfassen. Jede dieser drei Komponenten kann auch eine getrennte Schutzwirkung entfalten /226/.

Ein auf einem Metall wachsender Film wird nur schützen, wenn er ein reiner Elektronenleiter ist; er wird in dieser Hinsicht versagen, wenn er sowohl Elektronen als auch Ionen leitet.

Ein Schutzfilm auf dem Metall wird gewöhnlich an der anodischen Stelle aufgebaut, wo sich die Korrosionsprodukte anzusammeln pflegen. Da dies anodische Polarisierung hervorruft, sendet das Metall weniger Elektronen in Lösung als durch seine Elektroaffinität gefordert würde, und dadurch wird es sozusagen edler. Das wird **Passivierung** genannt /226/.

Diese Bemerkungen beziehen sich auch auf Legierungen, vorausgesetzt, daß die galvanischen Potentiale der beteiligten Metallphasen von gleichem Wert sind. Eine Potentialdifferenz zwischen den Legierungsmetallen beseitigt natürlich die Passivität.

Die Korrosion von Metallgegenständen kann daher mittels inhibierender und passivierender Mechanismen gedrosselt werden, deren Funktionsweise es ist, den Materialaustausch zwischen einem Metall und seiner Umgebung zu trennen.

Inhibierung ist besonders wichtig, wenn korrodierte Metallgegenstände in Bädern gereinigt werden, die saure Lösungen enthalten, obgleich ein ähnliches Bedürfnis nach einem Inhibitor, aber von anderer Zusammensetzung, auch für Metalle wie Kupfer, Blei und Zinn während des Eintauchens in alkalische Reiniger unabdingbar ist.

Eine weitere Anwendung von Inhibitoren betrifft das Verschließen des porösen Korrosionsfilmes, der sich bereits auf einem Metall gebildet hat, ihn auf diese Weise in eine Schutzschicht verwandelnd.

Anorganische Salze (Natriumnitrit, Natriumchromat, Natriumdichromat) sind gute Korrosionsinhibitoren für Metalle in reinem Wasser, in Salzlösung und in Meerwasser. Deshalb werden sie dem Wasser zugesetzt, das in Restaurierungswerkstätten verwendet wird, um gereinigte Gegenstände abzuspolen.

Oxide und andere unlösliche Metallverbindungen induzieren anodische Passivierung. Auch kathodische Passivierung kann durch anorganische Materialien wie Magnesium-, Zink- oder Nickelsalze geschaffen werden /88/. Es sind aber die polaren organischen Inhibitoren, die einen wirksamen kathodischen Schutz bewirken. Diese organischen Inhibitoren neigen dazu, die kathodischen Gebiete zu umhüllen, welche in der Folge keine Wasserstoffionen mehr entladen.

Der Inhibitor wird chemisch an das Metall adsorbiert und verhindert Auflösung des Metalls unter sauren Bedingungen. Organische Verbindungen, welche die funktionellen Gruppen -CN, -CNS, -CNO, -CHO und -CO enthalten, sind als Inhibitoren sehr effektiv.

Naturstoffe, welche die Korrosion inhibieren, sind u. a. Mehl, Gelatine, Leim, sulfonierte Kohlenteeerprodukte, Asphalt und Holzteere.

Synthetische Inhibitoren liegen mittlerweile in großer Auswahl vor, um jeder speziellen Anforderung der Metallindustrie gerecht zu werden. In chemischer Hinsicht sind es vor allem basische Stickstoffverbindungen, Pyridine, Chinidine, Aldehyde, Thioaldehyde und andere schwefelhaltige Verbindungen.

Da die Inhibition von der Übertragung eines Elektronenpaares abhängt, sind Voraussagen zur Wirksamkeit eines Inhibitors im allgemeinen möglich. So werden Amine gut chemisorbiert, und die besten Inhibitoren unter ihnen sind die am wenigsten löslichen. Stufenweise Substitution ihrer Wasserstoffatome durch Alkylgruppen vermindert das Schutzvermögen, und die Einführung einer vierten Alkylgruppe zerstört es völlig. Das resultierende quaternäre Ammoniumsalz wirkt dann als kathodischer Inhibitor.

Im Vergleich mit aliphatischen Aminen sind die aromatischen Amine schlechtere Inhibitoren. Pyridin ist wegen der speziellen Position seines Stickstoffs ein besserer Inhibitor als aromatische Amine /7/, gewährt aber weniger Schutz als Piperidin, welches einen gesättigten Ring besitzt.

Schwefelhaltige organische Verbindungen sind bessere Inhibitoren als Amine, da ihre Verbindungen weniger löslich sind und der Schwefel über zwei Elektronenpaare verfügt, während Stickstoff nur eins besitzt.

Substanzen, welche Doppelbindungen aufweisen, können auch als Inhibitoren wirken. Sie werden an diesen Doppelbindungen chemisorbiert, und polare Gruppen wie Aldehyde, Ketone usw. - falls vorhanden - verstärken die Chemisorption durch Resonanz /44/.

Inhibitorkonzentrationen im Bereich von 0,5 bis 1 % sind in den meisten Fällen ausreichend. Aber Inhibitorkonzentrationen, welche für 24 Stunden schützen, müssen dies nicht notwendigerweise über längere Zeiträume tun.

Die zum Schutz erforderlichen Konzentrationen werden von einem Temperaturanstieg bis auf 70 °C wenig beeinflusst, aber oberhalb dieser Temperatur werden höhere Konzentrationen benötigt.

Die Konzentration aggressiver Ionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), die in der Lage ist, die Inhibierung zu verhindern, steht in Beziehung zur Inhibitorkonzentration. Die Wertigkeit des aggressiven Ions ist bei dieser Beziehung der entscheidende Faktor, d. h. bei Anwesenheit von Chlorid werden niedrigere Konzentrationen eines Inhibitors benötigt als bei Sulfat.

Ein verhältnismäßig neues Mittel zur Verhinderung der Metallkorrosion sind die Dampfphaseninhibitoren (V.P.I.) /12, 17, 169, 183, 218/. Ein Versuch, solche Verbindungen zu klassifizieren, welche die Eigenschaft haben, Metalle durch ihren Dampf zu schützen, wurde von Bennister /17/ vorgelegt. Als geeignete V.P.I. sah er die Amine, organische Nitrite, Amin-"carbonate" und auch die aus Carboxylsäuren nach der Veresterung erhaltenen Produkte an. Die organischen Stickstoffverbindungen werden bevorzugt, denn ihre Flüchtigkeit scheint am geeignetsten für diese Art Inhibierung zu sein.

Das Wesen der Wirkungsweise der V.P.I. ist noch nicht völlig geklärt. Einige Theorien sind in einer Übersicht von Baker /12/ zu finden. So wird angenommen, daß die V.P.I., indem sie an Metalle adsorbiert werden, bereits vorhandenes Wasser verdrängen und danach die Metalloberfläche hydrophob halten. Ein weiterer Faktor zur Vermeidung der Korrosion ist das Fixieren des pH-Wertes an der Grenzfläche Metall/Luft. Neben den erwähnten Schutzmechanismen unterliegen die V.P.I. der Chemisorption; man kann sie deshalb unter die polaren organischen Inhibitoren einreihen. Die chemisorbierten Dampfphaseninhibitoren bilden auf dem Metall eine Schutzschicht, die bei pH 8,0 bis 8,5 optimal und stabil ist. Von Bedeutung ist auch, daß neben dem pH-Erfordernis der Dampfphaseninhibitor das Reaktionsprodukt einer flüchtigen schwachen Base mit einer flüchtigen schwachen Säure sein muß (Dicyclohexylammoniumnitrit, Dicyclohexylammoniumcarbonat, Amylammoniumbenzoat).

Da die V.P.I. guten Schutz gewährleisten, selbst wenn ihre Dämpfe mit feuchter Luft und geringen Schwefeldioxidmengen vermischt sind, und da für eine wirksame Funktion nur sehr geringe Dampfdrucke (0,0002 bis 0,4 mm Hg bei 21 °C) benötigt werden /17/, falls ein abgeschlossener Raum vorhanden ist, können kleine Mengen von ihnen einen anhaltenden Schutz für Jahre bewirken. Das macht sie besonders geeignet für Museen, wo man häufig mit großen Problemen hinsichtlich der Vermeidung des Anlaufens und anderen Korrosionsphänomenen zu tun hat, die das Aussehen in Ausstellungsvitrinen befindlicher Metallobjekte beeinträchtigen.

Es sollte betont werden, daß ein direkter Kontakt zwischen Metall und Inhibitor, d. h. Eintauchen oder Aufsprühen (Aufstreichen) einer Lösung des Inhibitors, die stärkste Chemisorption erzeugt. Es wird daher empfohlen, einen Metallgegenstand vor der Aufbewahrung mit einer Lösung von Dampfphaseninhibitor vorzubehandeln. Das garantiert einen noch längeren Schutz dieses Objektes auch in einer Vitrine, die zusätzlich noch mit einem Dampfphaseninhibitor versehen werden kann.

Mit Inhibitorlösungen imprägnierte und getrocknete Papiere können, auch in Verbindung mit dem feuchtigkeitsregulierendem Silicagel /12/, beim Verpacken und dem Versand von Metallfunden eingesetzt werden /22/.

### 3.9. Schutzüberzüge

Das Bedecken von Metallgegenständen mit Schichten korrosionsresistenter Metalle wie Zinn, Silber oder Gold ist in Museen nicht gebräuchlich; private Sammler schützen jedoch gelegentlich ihre Objekte auf diese Weise. Vor einer solchen Behandlung sind die ästhetischen Konsequenzen gründlich abzuwägen. Instruktionen und Einzelheiten über Metallüberzüge findet man in verschiedenen Publikationen /3, 31, 48, 51, 126, 168, 195/.

Anorganische Überzüge hingegen, welche in Restaurierungswerkstätten häufig angetroffen werden, sind das Ergebnis spezieller chemischer oder elektrochemischer Reaktionen mit dem jeweiligen Metall. Ihre Besprechung erfolgt dort.

Die meisten organischen Überzüge werden wegen optischer Interferenz, Verfärbung, Undurchsichtigkeit und in einigen Fällen auch Irreversibilität der Behandlung gewöhnlich als Konservierungsmittel verworfen. Eine Klasse organischer Überzüge, die mit guter Wirkung verwendet wird /162, 173, 240, 247/, sind jedoch die lösungsmittelartigen Harzlacke. Diese können natürlich oder synthetisch sein und sind in verschiedenen Medien löslich. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibt auf dem Metall ein Harzüberzug /31, 148/.

Der Schutz von Museumsgegenständen mit einem organischen Überzug erfordert viel Aufmerksamkeit. Speziell zusammengestellte Mischungen verschiedener Harze und Weichmacher geben häufig bessere Überzüge, als es bei einzelnen Harzen der Fall ist, da eine dauerhafte und zufriedenstellende Ausführung von den erzielten Eigenschaften wie Festigkeit, Plastizität und Adhäsion am Metall abhängig ist. Ein Lösungsmittelgemisch ist dann geeignet, wenn seine Flüchtigkeit so reguliert ist, daß nach dem Abdunsten ein homogener Harzfilm, frei von Defekten, zurückbleibt.

Vinylharze, z. B. Chlorid-Acetat-Copolymerisate mit einem geringen Zusatz von Maleinsäureanhydrid oder Polyvinylbutyral, eignen sich zwar für Überzüge, doch sind Celluloseester und -ether besser. Ester wie Nitrocellulose oder Celluloseacetatbutyrat /124/ scheinen sehr wirkungsvoll zu sein, doch ist Ethylcellulose beständiger gegen Licht, elektrische Effekte und Wärme /31/. - Acrylharze zeigen eine ähnliche Anwendbarkeit wie Lacke.

Ungeachtet dieser guten Eigenschaften lassen die erwähnten Harze, unter Museumsbedingungen angewandt, viel zu wünschen übrig. Ein derart geschütztes Metallobjekt muß vollständig und dicht von dem Harz überzogen sein, aber es sollte nicht danach aussehen. Das würde die Anwendung sehr dünner Überzüge erfordern. Ein Harzfilm von etwa 10 µ Dicke ruft jedoch Irisieren hervor /98/. Oberhalb einer Dicke von 15 µ verschwindet zwar diese Störung, aber die Durchlässigkeit für Feuchtigkeit bleibt hoch. Ist ein Film der gebräuchlichsten Lackrezeptur, die Nitrocellulose und Esterharz enthält, als 20 - 25 µ dicker Überzug aufgebracht, wird er 20 Tage nach der Lackierung ausreichend dicht gegen Wasser und Dampf /98/.

Von einem Monat alten Überzügen etwa der gleichen Stärke wurde die folgende Feuchtigkeitsdurchlässigkeit bei einer relativen Feuchtigkeit von 90 % und einer konstanten Temperatur von 25 °C berichtet /31/:

Tab. 5. Feuchtigkeitsdurchlässigkeit organischer Überzüge /31/

<u>Überzüge</u>	<u>mg H<sub>2</sub>O / 0,001 Zoll Film / Zoll<sup>2</sup> / 24 h</u>
Cellophan (nicht feuchtigkeitsfest)	300
Vinylacetat	115
Vinylchloracetat	27
Celluloseacetat	300
Nitrocelluloselacke	15 - 87

Von organischen Materialien absorbierte Feuchtigkeit läßt diese Quellen (besonders, wenn sie hydrophile Gruppen enthalten), und dadurch verändert sich auch ihre physikalische Struktur. Die Folge davon ist, daß die organischen Materialien noch durchlässiger für Feuchtigkeit werden. Lösliche Substanzen, unterstützt durch Luftverunreinigung, können dann ein Konzentrationsgefälle durch den Überzug aufbauen. Dieses bedingt einen osmotischen Druck, der in der Lage ist, beträchtliche Feuchtigkeitsmengen durch den organischen Film zu transportieren, so daß sich schließlich unter dem Film Wasser ansammelt und nach einiger Zeit die Schicht abblättert.

Selbst wenn bei Abwesenheit von Feuchtigkeit eine Stärke von 20 - 25  $\mu$  am geeignetsten für einen Überzug ist /98/, bleibt dieser noch empfindlich gegen den Schweiß berührender Finger. Experimentelle Werte haben ergeben, daß mit Nitrocelluloselacken 25  $\mu$  dick behandelte Silber- und Kupfergegenstände noch nach 21 Tagen durch Schweiß angegriffen wurden und auch danach weiterhin gefährdet blieben. Das gleiche galt für Lacke, die Polyesterkombinationen und andere synthetische Harze enthielten.

#### **4. ERHALTUNG**

##### **4.1. Von Luft umgebene Gegenstände**

Objekte von Fundstellen, an denen reichlich Luft vorhanden ist, können in unterschiedlichem Maße korrodiert sein; Feuchtigkeit ist das allgegenwärtige Korrosionsstimulans, welches bestimmt, wie stark die Zerstörung sein wird. Zusätzliche Luftverschmutzung führt zu einem verstärkten Angriff, obgleich Kupfer und seine Legierungen wahrscheinlich im Laufe der Zeit von einer dicken Kruste bedeckt werden, welche auf das darunterliegende Metall etwas schützend wirken kann. Alte chinesische Bronzen sind wegen ihrer höheren Zinn- und Bleigehalte dafür bekannt, daß sie an der Luft eine Schutzpatina entwickeln und so bleiben. Man glaubt, daß dies der Grund für die vielen gut erhaltenen Ritualbronzen ist, die in Gräbern gefunden wurden /1/.

Zinn, Blei und Silber werden unter ähnlichen Bedingungen dunkel und stumpf; es bildet sich auf ihrer Oberfläche eine Schutzschicht aus. Diese hemmt den weiteren Korrosionsangriff, so lange sich die Umgebung nicht ändert /174, 181/.

##### **4.2. Gegenstände aus Ausgrabungen**

Sorgfältige Untersuchung des Zustandes eines Metallartefakts, das ein langes Vergraben-sein überlebt hat, ist aussagekräftiger als Laboruntersuchungen künstlich hervorgerufener Untergrundkorrosion. Zum Beispiel ist ein saurer und poröser Boden mechanisch und elektrochemisch aggressiv, hauptsächlich weil die leichte Drainage in solchem Boden die bereits auf dem Metall gebildeten löslichen Korrosionsprodukte entfernt und damit auch die elektrolytische Lösung an den Stellen, wo galvanische Zellen wirken, unterstützt. Unter diesen Umständen korrodiert Kupfer, und seine Salze machen wegen ihrer Giftigkeit den umgebenden Boden antiseptisch. Organischer Zerfall wird so auf ein Minimum reduziert: Leder, Textilien, Holz u. dgl. bleiben auf Kosten des Kupfers erhalten. Die in diesen Materialien enthaltenen Tannine bleiben so auch bewahrt und können in der Nachbarschaft befindliche Eisenobjekte schützen; auf Blei wirken sie jedoch zersetzlich /15, 19, 42; 95, 130, 196/.

Ohne Tannine löst sich Eisen schneller auf. Seine Salze diffundieren dann in den umgebenden Boden, aber viel langsamer als bei Kupfersalzen wegen des Umstandes, daß sie unter schwach sauren Bedingungen als Rost ausflocken. Nichtsdestotrotz attackieren und zerstören sie nach einiger Zeit cellulosehaltige Materialien wie Holz und andere Fasern pflanz-

licher Herkunft. Cellulose und andere Polysaccharide (aber nicht Lignin) unterliegen in der Nähe rostenden Eisens totaler Zerstörung durch Oxydation, vermutlich infolge der katalytischen Wirkung des  $\text{FeOOH}$ . Im Ergebnis wird die Cellulose allmählich durch Rost ersetzt. Struktur und Bau von Holz oder Fasern bleiben so genau erhalten; eine solche Umwandlung ehemals organischen Material bezeichnet man als Diagenese /61, 74/.

Neutrale oder schwach alkalische Bedingungen und Mangel an Luft begünstigen andererseits organischen Zerfall und fügen so dem Korrosionsprozeß biologische Faktoren hinzu. Biologischer Zerfall führt in vielen Fällen auch zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff, der dann Silber, Blei und möglicherweise Kupfer angreift und schwärzt.

#### 4.3. Gegenstände, die aus dem Wasser geborgen wurden

Dies wird gewöhnlich als ein Spezialfall der Abläufe, wie sie im feuchten Boden vorkommen, angesehen. Nach dem Bergen sind solche Objekte sorgfältig zu entsalzen.

#### 4.4. Reinigung

Erfolgreiche Reinigung erfordert maximale Befeuchtung der zu behandelnden Oberfläche. Ob das erreicht wird, hängt von der Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und der Reinigungsflüssigkeit ab. Wenn sich Tropfen einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche ausbreiten, findet Benetzung statt. Der Grad der Benetzung wird durch den Kontaktwinkel  $\theta$  gemessen (Abb. 5).

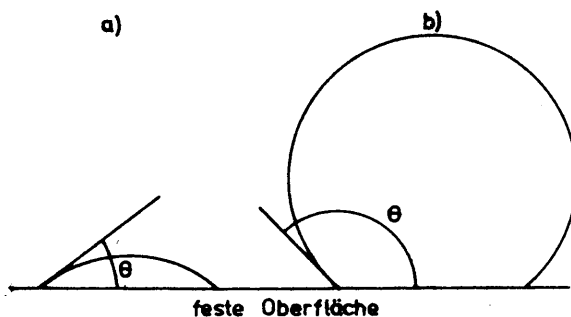


Abb. 5. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper: a) gute Benetzung; b) ungenügende Benetzung.

Gute Benetzung findet nur statt, wenn der Kontaktwinkel  $\theta$  kleiner als  $90^\circ$  ist; bei höheren Werten bildet die Flüssigkeit Tröpfchen, was zu wirksamer Flüssigkeitsabstoßung führt /90, 147, 165/. Der Kontaktwinkel  $\theta$  ist eine Funktion der Oberflächenenergien an der Grenze zwischen Festkörper, Flüssigkeit und Atmosphäre. Daraus ergibt sich die Regel, daß eine Flüssigkeit einen festen Körper nur dann befeuchtet, wenn ihre Oberflächenenergie geringer als die des Festkörpers ist. Infolgedessen werden Metalle, Glas, Keramik, Metalloxide, Silicate und die meisten Mineralien von Wasser benetzt (sie sind hydrophil), während es unpolare organische Verbindungen nicht werden (sie sind hydrophob) /206/. Wenn hydrophile Materialien vorher mit Ölen, Wachsen, Bitumen u. dgl. kontaminiert worden sind, können sie nicht mit reinem Wasser gereinigt werden, da letzteres auf solchen Oberflächen einen Kontaktwinkel über  $90^\circ$  bildet und als zufällig verteilte Tropfen auf ihnen verbleibt. Solche Schwierigkeiten bei der Reinigung werden durch die Anwendung oberflächenaktiver Mittel - **Tenside** - reduziert.

Tenside sind Verbindungen, welche sich an der hydrophob/hydrophilen Grenzschicht anreichern. Ihre Struktur erlaubt es ihnen nämlich, gleichzeitig in Wasser und in Öl löslich

zu sein, d. h. sie bestehen aus einer Kohlenwasserstoffkette (öllösliches oder lipophiles Ende genannt), an die eine wasserlösliche Gruppe gefügt ist (hydrophiles Ende). Die Stärke, mit der jedes dieser Enden von Öl angezogen und andererseits von Wasser abgestoßen wird, bestimmt die Anwendung eines Tensides. So sind Tenside mit einem langen öllöslichen Ende gute Emulsionsbildner; diejenigen mit langem wasserlöslichem und kurzem öllöslichem Ende brauchbare Netzmittel. Ein wirksames Reinigungsvermögen kann aber nur erwartet werden, wenn ein Gleichgewicht zwischen den Einflüssen der beiden Enden erreicht ist /210/. Die Art des wasserlöslichen Endes wird im allgemeinen zur Klassifizierung der Tenside herangezogen /165/.

**Anionische Tenside.** Diese sind in Lösung ionisiert; die öllösliche Kohlenwasserstoffkette wird negativ geladen. Die wasserlösliche Gruppe enthält entweder ein Natrium- oder ein Kaliumion, dessen Abdissoziation dem Tensid die negative Ladung erteilt. Zu dieser Gruppe gehören die herkömmlichen Seifen und viele neue synthetische Produkte.

**Kationische Tenside.** Bei diesen Substanzen wird in saurer Lösung ein Ende der öllöslichen Kette positiv geladen.

**Nichtionische Tenside.** Sie unterliegen in Lösung keiner Ionisierung. Stattdessen besitzen sie organische hydrophile Verknüpfungen, die sich durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen assoziieren.

**Amphotere Tenside.** An ihrer Kohlenwasserstoffkette befinden sich anionische und kationische Gruppen. Ionisierung in saurer Lösung macht diese Tenside positiv, während sie in alkalischer Lösung negativ geladen sind.

Temperaturerhöhung verbessert die Wirkung aller Tenside mit Ausnahme der nichtionischen. Letztere sind nur in kalten Lösungen gut wirksam. Bei erhöhten Temperaturen werden ihre Bindungen mit dem Wasser zerstört, und sie flocken aus, wobei sie die Flüssigkeit trüben (Trübungspunkt).

Das Reinigen ausgegrabener Metallgegenstände ist kompliziert, weil an deren Oberfläche haftende Mischungen von Schmutz und Korrosionsprodukten teilweise oder völlig entfernt werden müssen. Wasser allein ist selten ein wirksamer Reiniger, und selbst wenn es mit Tensiden kombiniert wird, verhält es sich nicht immer wie angenommen. Wahrscheinlich ist dies durch die Vielzahl kolloider Prozesse bedingt, welche die Dispergierung fester Teilchen und die Emulgierung fettiger Substanz beschleunigen, aber auch verhindern können. Diese Mechanismen sind entscheidend für eine wirksame Reinigung /211/. Reinigungsversagen kann auch andere Ursachen haben. Zum Beispiel verhindern anionische Tenside häufig eine wirksame Entfernung von Erdresten. Das gilt besonders, wenn diese Tenside einer beträchtlichen Hydrolyse unterliegen. Ihre Wirksamkeit kann jedoch durch Unterdrückung dieser Hydrolyse mittels Alkalizugabe (pH 10,5 - 11) wiederhergestellt werden /165, 179/. Solche pH-Werte können aber für einige Metalle (Blei, Zinn, Zink, Aluminium) schädlich sein. Die Hydrolyse kann auch zur Ersetzung von Natrium- oder Kaliumionen durch andere Metallionen führen, so daß das Tensid mit ihnen unlösliche Verbindungen bildet. Im Ergebnis wird das wasserlösliche Ende fest an der zu reinigenden Oberfläche befestigt, während das öllösliche Ende an die öligen Bestandteile des Erdreichs gebunden wird. Mit anderen Worten, die Erdreste werden gefestigt, statt entfernt zu werden.

Kationische Tenside haben praktisch keinen Nutzen bei der Metallreinigung. Jedoch werden sie auf dem Wege koordinativer kovalenter Anziehung fest an den Metalloberflächen adsorbiert und sind so gute Korrosionsinhibitoren.



Nichtionische Tenside sind bei weitem die geeignetsten Reinigungsmittel für Metalle, jedoch wirken sie langsam. Außerdem wird ihre Wirksamkeit in Gegenwart von Elektrolyten bei Temperaturen über 50 °C beträchtlich reduziert. Diese Tenside sind gute Schaumbildner; aber diese Eigenschaft ist ohne besonderen Wert, da Schaum - falls überhaupt - eine unbedeutende Rolle bei der Waschwirkung spielt /165/.

Für die Waschwirkung ist auch die Art der Auflagerungen auf dem zu reinigenden Metall von Einfluß. Mineralöl, welches freie Fettsäuren enthält, ist zum Beispiel schwieriger zu beseitigen als reines Mineralöl. Eine weitere Schwierigkeit kann eintreten, wenn feste, inerte Teilchen mit organischer Materie zu Schmutz verbunden sind. Sie können dann die Reinigungswirkung durch Adsorbieren von Waschwittelteilchen und damit Erschöpfen der Reinigungslösung mindern. Sie können aber auch, wenn sie sehr feinpulvrig sind, die Reinigung durch Beschleunigen der Emulgierung des Fettanteils im Schmutz unterstützen /179/. Darüberhinaus peptisieren polykondensierte Tannine, wenn sie in dem organischen Schmutz vorhanden sind, die Tonteilchen in eben diesem Schmutz durch Maskierung der in der Tonstruktur vorhandenen Aluminiumionen /158/.

#### **4.4.1. Reinigen mit alkalischen Lösungen**

Mit alkalischen Reinigern können organischer und anorganischer Schmutz entfernt werden. Sie verseifen und hydrolysieren die organischen Bestandteile des Schmutzes zu kürzeren, löslichen oder dispergierbaren Fragmenten. Alkalische Lösungen quellen auch Ton an und lösen viele anorganische Salze; und sie neutralisieren alle sauren Bestandteile des Schmutzes.

Die alkalischen Rezepturen enthalten verschiedene Chemikalien, jede von ihnen mit einer speziellen Funktion versehen. Natriumhydroxid (NaOH) neutralisiert saures Salz im Schmutz. Natriumsilicat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) unterstützt die kolloidale Kieselsäure, welche Metalloxide und andere Festkörper dispergiert, ihre Wiederabscheidung verhindert und zur gleichen Zeit den Angriff auf Metalle inhibiert. Trinatriumphosphat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), Tetranatriumpyrophosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) und Natriumtripolyphosphat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) werden zugefügt, um bereits entfernte Erde von der Wiederabscheidung auf den Objekten abzuhalten und die Tenside vor der Ausfällungswirkung durch Salze im harten Wasser zu schützen. Anionische Tenside und Korrosionsinhibitoren sind auch in die alkalischen Rezepturen einbezogen /210/.

#### **4.4.2. Reinigen mit sauren Lösungen**

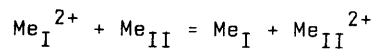
Saure Reiniger finden eine sehr begrenzte Anwendung. Sie enthalten Phosphorsäure, nicht-ionisches Tensid, wasserlösliche organische Lösungsmittel und Inhibitoren, welche die Säurewirkung auf das Metall minimal halten.

#### **4.4.3. Reinigen mit anderen Lösungen**

Saures und alkalisches Reinigen, besonders wenn es mit konzentrierten Lösungen durchgeführt wird, gilt in der Regel für archäologische und museale Objekte als gefährlich. Schwach saure oder alkalische Lösungen sind schlechte Reiniger. Jedoch als Milieu für andere Verbindungen, mit welchen Korrosionsprodukte wirksam entfernt werden können, sind sie sehr geeignet. Hierzu gehören polare organische Verbindungen, welche mit den Metallionen der Korrosionsablagerung Komplexe bilden können; sind diese löslich, wird die Reinigungswirkung beträchtlich gesteigert.

#### 4.4.4. Elektrochemische Reduktion

Aus Tabelle 3 kann gefolgert werden, daß die Korrosionsauflagerung von einem Metall entfernt werden kann, wenn es in eine Elektrolytlösung getaucht wird, die mit einem Metall von negativerem Standardpotential in Kontakt ist. Die so gebildete Potentialdifferenz reduziert die Metallionen in den Korrosionsprodukten zum metallischen Zustand, während das andere Metall nach der Gleichung



oxidiert wird, wobei  $\text{Me}_I$  das korrodierte Metall und  $\text{Me}_{II}$  ebenfalls ein Metall, aber das elektronegativere der beiden, sind.

Dieses Redoxpaar eliminiert die Korrosionsschicht durch Umwandlung ihrer Kationen in Metallpulver und Vereinigung ihrer Anionen mit den durch die Oxydation des anderen Metalls erzeugten Kationen.

Bei der elektrochemischen Reduktion der Metallionen in den Korrosionsprodukten zum metallischen Zustand bilden sich sehr kleine Teilchen von dunkler oder schwarzer Färbung, die sich in Hohlräumen und Rissen entlang der Oberfläche des zu reinigenden Metalles absetzen. Vorbeugungsmaßnahmen können nicht ergriffen werden, und die Ansammlung von reduziertem Metall läßt sich durch nachfolgendes Bürsten nur teilweise entfernen. Sie kann so Verfärbungen verursachen, die den ästhetischen Wert des Objektes beeinträchtigen. In vielen Fällen führt unregelmäßige Reduktion der ungleichmäßigen Metalloberfläche zu unbefriedigenden Ergebnissen bei dieser Art von Reinigung.

#### Elektrolyse

Die chemische Zerlegung eines gelösten oder geschmolzenen Elektrolyten beim Durchgang eines von außen erzeugten elektrischen Stromes wird **Elektrolyse** genannt. Ein Schema dieses Prozesses wird in Abb. 6 gegeben.

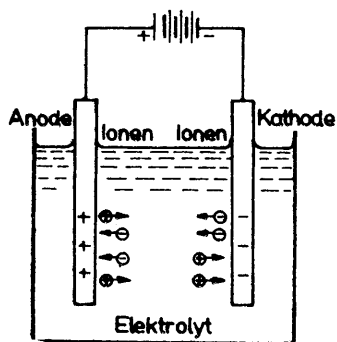


Abb. 6. Ionenwanderung bei der Elektrolyse

Der Metallgegenstand, welcher für die Elektroreinigung vorgesehen ist, wird zur Kathode gemacht und zusammen mit einem anderen elektrischen Leiter (der Anode) in eine Lösung getaucht, die Kalium- oder Natriumhydroxid enthält. Ein elektrischer Strom wird dann bei 3 bis 6 V durch dieses System geschickt, um eine im gewünschten Maß gereinigte korrosionsfreie Metalloberfläche zu erzeugen. Das ist jedoch selten vollständig zu erreichen.

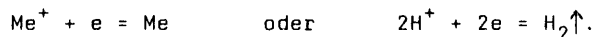
## Elektrolytlösung und Elektroden

Im allgemeinen werden die Alkalihydroxide verwendet, da andere Anionen entweder giftig sind oder den galvanischen Strom in verschiedener Weise aufhalten /210, 243/.

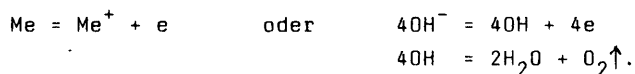
Ein Edelmetall dient als Anode, z. B. Platin oder Edelstahl, oder wahlweise ein guter nichtmetallischer Leiter, gewöhnlich Graphit /114/.

## Elektrolysemechanismen /114/

In der galvanischen Zelle (Abb. 6) bewegen sich die Elektronen von der Anode über den Verbindungsdraht und die Stromquelle zur Kathode, wo sie an die Kationen des Elektrolyten abgegeben werden. Die letzteren werden demzufolge reduziert. Andererseits geben die Anionen Elektronen an die Anode ab, so daß dort Oxydation stattfindet. Die Reaktionen an der Kathode sind



An der Anode finden die folgenden Oxydationen statt:



Die leichten Metalle (z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Aluminium) werden niemals auf der Kathode niedergeschlagen, denn sie sind im oxydierten Zustand stabiler. Deshalb werden an ihrer Statt Wasserstoffionen zu Wasserstoffgas reduziert.

Ganz anders ist das Verhalten der Schwermetalle. Zink, Chromium, Zickel, Zinn usw. werden aus ihrer Lösung auf der Kathode elektroplattiert, vorausgesetzt, der Elektrolyt ist neutral oder alkalisch. Unter sauren Bedingungen, wo die Wasserstoffionenkonzentration hoch ist, werden diese Metallionen durch die bevorzugte Reduktion der Wasserstoffionen zu Wasserstoffgas in Lösung gehalten. Metalle, welche zwischen Wasserstoff und den Edelmetallen eingeordnet sind (z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber; vgl. Tab. 3), werden unabhängig vom pH-Wert aus der Lösung ihrer Ionen bevorzugt vor den Wasserstoffionen zum metallischen Zustand reduziert.

Bei Annäherung an die Kathode werden die Wasserstoffionen an der Grenzschicht Metall/Lösung abgeschieden und an das Metall adsorbiert. Dadurch bildet sich eine Doppelschicht aus, die als Katalysator fungiert. Dieser Vorgang steigert die Potentialdifferenz in Bezug auf die Lösung. Das bedeutet, daß die verbliebenen Wasserstoffionen am Erreichen der Kathode behindert werden, so daß die Wasserstoffgasbildung eine Zunahme der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zelle erfordert (Überspannung) /114, 181/.

An der Anode wird die Dominanz der Metallauflösung gegenüber der Sauerstoffgasentwicklung durch die Natur der Anode bestimmt. An Platin-, Rubidium- oder Graphitanoden werden Hydroxylgruppen oxydiert, woraus Sauerstoffentwicklung resultiert. Diese Reaktion verläuft in Gegenwart von Sulfat-, Nitrat- und Phosphatanionen, hört aber auf, wenn Halogenid-Anionen anwesend sind. Im letzteren Fall werden Chlor, Brom und Iod statt Sauerstoff freigesetzt. Wenn die Anode kein Edelmetall ist, wird die Sauerstoffentwicklung durch die Auflösung der Anode ersetzt. Im Verlauf der Elektrolyse kann eine sich auflösende Elektrode passiviert werden. Das ist durch die Tatsache bedingt, daß Wasserstoffionen viel beweglicher sind als irgendein Metallion und nach ihrer vorhergegangenen Wanderung zur Kathode Hydroxylgruppen und Metallionen in relativ gesteigerter Konzentration um die Anode zurückgelassen werden. Nachfolgend werden sie als unlösliche Metallhydroxide darauf niedergeschlagen. Solche Filme wachsen zu sichtbarer Stärke und bewirken eine gewisse Abnahme in der wirksamen Oberfläche der Anode, was wiederum die Stromdichte ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) steigert und damit

einen Potentialanstieg relativ zur Lösung hervorruft. Das kann der Anode die Eigenschaften eines Edelmetalles verleihen und so die Entladung von Hydroxylionen zu Sauerstoffgas ermöglichen. Wenn die auf der Anode gebildete Schicht ein guter Leiter ist (z. B. Bleidioxid), übernimmt die äußere Oberfläche dieser Schicht die Funktion der Anode statt des Metalles darunter, und Sauerstoffentwicklung findet statt.

Es ist ratsam, zur elektrolytischen Reinigung archäologischer Metallgegenstände statt Eisen eine Platin- oder Edeltsthanode zu wählen oder Metalle wie Blei oder Nickel in alkalischer Lösung zu verwenden. Als Elektrolyt scheinen die Alkalihydroxide am besten geeignet. Sie neutralisieren Chlorid- und Sulfidionen, welche allgegenwärtig sind, soweit es ausgegrabene Gegenstände betrifft, und machen die Reinigung durch Senkung der Wasserstoffüberspannung wirksam.

Temperaturerhöhung und Zusatz von Kolloiden drücken die Überspannung noch weiter herab. Durch Verwendung komplexbildender Mittel können die Metallionen aus der Korrosionsschicht entfernt werden, um sie so an der Abscheidung auf dem Metallgegenstand zu hindern. Rathger /177/ reinigte Bronzen elektrolytisch mit Kaliumcyanid; seine Anwendung sollte jedoch vermieden werden, da Cyanidionen - abgesehen davon, daß sie sehr giftig sind - die Überspannung sehr steigern und außerdem metallisches Kupfer ziemlich rasch auflösen /114, 181/.

#### Elektrokinetische Erscheinungen

Während der elektrolytischen Reinigung eines korrodierten Metalls bewegt sich unter dem Einfluß eines elektrischen Potentials eine flüssige Phase gegen eine feste Phase. Da die Korrosionsprodukte in der Regel heterogen und auch porös sind, können die folgenden Nebenwirkungen im Verlauf einer elektrolytischen Reinigung auftreten:

1. Kolloide (kolloide Metalle und Metallsulfide sind negativ geladen, kolloide Metalloxide und -hydroxide positiv) werden im elektrischen Feld entweder zur Kathode oder zur Anode gezogen entsprechend der Ladung, die sie erhalten haben. Das wird Elektrophorese genannt. Wenn die Wasserstoffionenkonzentration um die Anode für die Peptisation ausreichend hoch wird, werden die Metalloxide und -hydroxide suspendiert und dann wegen ihrer positiven Ladung wieder von der Kathode angezogen; die Reinigung wird dadurch behindert. Eisenhydroxid (vgl. Tab. 4) ist unter solchen Umständen besonders lästig.

2. Wegen ihrer Porosität ist die feste Phase für die flüssige Phase durchlässig, was - da durch einen elektrischen Strom in Bewegung gesetzt - Veranlassung zur Elektroendosmose gibt. Als Ergebnis erhält das Wasser eine positive Ladung in Bezug auf die Korrosionsprodukte, und statt als Medium für ihre Auflösung zu dienen, wandert das elektrisch geladene Wasser tief in die Mikroporen der Korrosionsprodukte sowie des elektrolytisch gereinigten Metalls (der Kathode) und kann so dort zur Austrocknung und Ausfällung von Korrosionsrückständen führen. Wegen dieses Phänomens ist die Reinigung unvollständig und unwirksam und kann später den Kern solcher Nachwirkungen wie Bronzekrankheit oder sulfat-induzierte Eisenkorrosion erzeugen /114, 158, 219/.

#### Methoden und Verbesserungen

Die elektrochemische Reinigung von Objekten in Museen und archäologischen Konservierungsabteilungen wird meistens in Borosilicat-Bechergläsern durchgeführt, wobei der Elektrolyt eine 5 - 10 %ige Natriumhydroxidlösung und das als Reduktionsmittel dienende Metall gepulvertes oder granuliertes Zink ist. Die Zinkmenge muß die zur Reduktion einer äquivalenten Menge des korrodierten Metalls an dem zu behandelnden Objekt benötigte Menge übersteigen. Andernfalls muß man dieses Verfahren wiederholen, bis ein zufriedenstellendes Resultat erzielt ist. Wegen der Heterogenität der Korrosionsschichten sind präzise Berechnungen des

zur Reduktion erforderlichen Metalls selten möglich. Das zu reduzierende Objekt wird in Zinkkörner (oder -pulver) eingebettet und die Natronlauge zugefügt. 24 Stunden später erfolgt eine Überprüfung, ob eine Wiederholung der Behandlung erforderlich ist. Statt Zink kann man auch metallisches Aluminium verwenden. Einwickeln der Objekte in Zink- oder Aluminiumfolie ist nicht zu empfehlen, da beides für eine vollständige Reduktion ungenügend ist und Hohlräume und andere Oberflächenvertiefungen unberührt läßt. Die Reduktion kann durch Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt der Lösung beschleunigt werden.

Für die elektrolytische Reinigung sind Behälter aus einem gegenüber dem Elektrolyten beständigen Material erforderlich. Weicheisen, Keramik, Borosilicatglas oder Polyethylen genügen den Anforderungen. Der Elektrolyt ist gewöhnlich eine Lösung von Natriumhydroxid in einer Konzentration zwischen 1 und 15 %. Als Anodenmaterial kann platinisiertes Titanium, Nickel oder Blei verwendet werden. Der zur Entfernung der Korrosionsmasse benötigte elektrische Strom wird konventionell in Ampere pro Quadratcentimeter Oberfläche angegeben. Weil das aber bei stark korrodierten Oberflächen nicht leicht zu machen ist, wird die Reinigung bei 3 bis 6 Volt so lange durchgeführt, bis das gewünschte Ergebnis erreicht ist.

Um Komplikationen während der elektrolytischen Reinigung weitestgehend auszuschließen, sind folgende Hinweise zu beachten:

1. Vorbehandlung der Objekte. Locker anhaftende Materie (organische Verunreinigungen, festklebende Sandkörner, kohlige Abscheidungen) sorgfältig ablösen, da sonst die Wirksamkeit der elektrolytischen Behandlung beeinträchtigt wird. Deshalb wird gewöhnlich mechanisches Entfernen, Einweichen in Wasser oder Abbürsten dieser Auflagerungen durchgeführt. Das gelegentlich empfohlene Einlegen in verdünnte Salzsäure (1:10) /111/ sollte wegen der korrosiven Wirkung der Chloridionen nicht befolgt werden. Kohlenstoffhaltige Substanz, die ein gutes Bindemittel ist und die meisten Bodenbestandteile zusammenhält, wird am besten mit neutralen Reinigern abgelöst, die Tenside und Komplexbildner enthalten.

Nach der Schmutzentfernung kann man fortfahren, die Stärke der Korrosionsschicht mechanisch oder mit Ablöseflüssigkeiten (Citronensäure, Natriumtartrat oder ein Gemisch aus Ätznatron, Glycerol und Wasser 7:2:50) vor der eigentlichen Elektrolysereinigung zu vermindern.

2. Die an beiden Elektroden während der Elektrolyse gebildeten Gasblasen versprühen Natriumhydroxid in die Raumluft, was gesundheitsschädlich ist. Eine Schaumdecke hält die Gasblasen zurück, so daß im Laufe der Elektrolyse die ätzende Lösung von ihr in den Behälter zurücktropft. Solche Schaumdecken werden von verschiedenen Tensiden gebildet, und ihre Höhe sollte zwischen 2,5 und 7,5 cm liegen. Übermäßig entwickelte Schäume können durch Zugabe eines der vielen Schaumgifte (z. B. Petroleum, Silicone, unlösliche Salze, feiner Spray von kaltem Wasser) wieder gemindert oder gebrochen werden /210/; eine zu dicke Schaumdecke behindert nämlich die Entwicklung der durch den elektrolytischen Prozeß freigesetzten Gase und kann so die Überspannung fördern.

#### **4.4.5. Ultraschallbehandlung**

Nach 1945 erlangte die technische Anwendung des Ultraschalls allgemeine Verbreitung. In der Industrie wird die Reinigung von Metallen mittels Ultraschall vor dem Aufbringen von Überzügen /11, 210/ wegen ihrer schnellen Wirkung und sorgfältigen Entfernung von Verunreinigungen hoch geschätzt. Die Anwendung dieser Technik auf archäologische und museale Objekte ist eine von Restauratoren, die eine radikale Reinigung bevorzugen, akzeptierte Methode geworden, bei der bereits bekannte chemische Reinigungsverfahren eine Beschleunigung und Intensivierung erfahren. Jedoch ist aus den sich damit befassenden Publikationen /115, 159/ zu entnehmen, daß dieses für die Industrie entwickelte Verfahren von Restaurierungswerkstätten oft ohne gebührende Berücksichtigung der besonderen Eigenheiten von Al-

tertümern und Kunstgut angewendet wird.

### Ultraschallwellen

Schallwellen sind mechanische Schwingungen, welche im Gegensatz zu elektromagnetischen Schwingungen zu ihrer Ausbreitung eines elastischen materiellen Mediums (z. B. Luft, Wasser) bedürfen. Der Bereich der vom Menschen hörbaren Schallschwingungen liegt ungefähr zwischen 16 Hz und 16 kHz (Hertz = Schwingungsanzahl pro Sekunde). Jenseits der oberen Hörgrenze beginnt das Gebiet des Ultraschalles, das etwa von 16 bis  $10^7$  kHz reicht. Durch die sehr kleinen Wellenlängen ( $< 1,7$  cm) entstehen im Ultraschallfeld hohe Energiedichten, welche mechanische Wirkungen auslösen können. Die erzeugten Energien liegen dabei etwa zehntausendmal über der eines aus nächster Nähe abgefeuerten Kanonenschusses.

### Reinigen mit Ultraschall

Die Ultraschallerzeugung verläuft nach den gleichen Prinzipien wie die Erzeugung von Schallwellen kleinerer Schwingungszahlen (d. h. größerer Wellenlängen). Feste Körper werden in mechanische Schwingungen versetzt, die sich auf das angrenzende Medium übertragen. Von den zahlreichen Anregungsmöglichkeiten sind diejenigen technisch bedeutungsvoll geworden, bei denen Stäbe oder Platten mittels hochfrequenter elektrischer Schwingungen zu elastischen mechanischen Eigenschwingungen erregt werden. Hierzu erwiesen sich der magnetostriktive und der piezoelektrische Effekt anwendbar.

Unter dem magnetostriktiven Effekt versteht man die Erscheinung, daß stabförmige ferromagnetische Stoffe (z. B. Nickel, Nickellegierungen, Cobalt, Eisen) im magnetischen Feld eine Längenänderung erfahren, die je nach Feldrichtung positiv oder negativ sein kann (Dilatation bzw. Kompression). Häufiger sind zur Zeit Geräte, die nach dem piezoelektrischen Effekt arbeiten. Ausgehend von der Beobachtung, daß bei manchen Kristallen in bestimmten Richtungen durch Druck oder Dehnung elektrische Ladungen auftreten, erreicht man die umgekehrte Erscheinung, wenn man an Stäbe und Platten, in bestimmten Richtungen aus Kristallen herausgeschnitten, ein elektrisches Wechselfeld anlegt. Die dadurch erzeugten schnell aufeinander folgenden Kompressionen und Dilatationen rufen Ultraschallschwingungen hervor. Als Materialien eignen sich unter anderem Quarz, Turmalin, Bariumtitanat und bestimmte Keramiken. Jedes Ultraschallgerät besteht somit aus zwei Teilen, dem Hochfrequenzgenerator und dem Ultraschallgeber /43/ (Abb. 7).

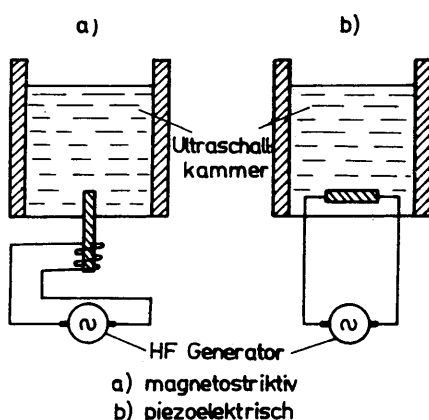


Abb. 7. Schematische Darstellung von zwei Generatoren für Ultraschallwellen. a) magnetostriktiv; - b) piezoelektrisch.

Die Eignung des Ultraschalls für Reinigungszwecke beruht auf seiner intensiven Dispergier- und Emulgierwirkung in Flüssigkeiten, verbunden mit starken mechanischen Rühr- und Schüt-

telbewegungen. Man hat beobachtet, daß die Reinigungswirkungen vorwiegend auf das Phänomen der sog. Kavitationserosion zurückzuführen sind. Allgemein versteht man unter Kavitation das Entstehen von Hohlräumen in einer Flüssigkeit, hervorgerufen durch starke Zugspannungen (z. B. bei der Schiffsschraube), die im nächsten Augenblick mit großer Heftigkeit wieder zusammenbrechen. Beim Durchgang von Ultraschallwellen durch Flüssigkeiten entstehen mikroskopisch kleine Bläschen, die bei ihrem Zerplatzen einige hunderttausend Schockwellen pro Sekunde erzeugen können, wobei Druckkräfte bis zu 100 000 at auftreten. Es bilden sich außerdem aus den in der Flüssigkeit gelösten Gasen Blasen (sog. Pseudokavitation). Die Kavitation tritt besonders bei niederen Ultraschallfrequenzen auf, so daß für die praktische Anwendung der Bereich von 20 - 40 kHz infrage kommt. Die im Ergebnis entstehende Erosion bewirkt eine intensive mechanische Reinigung der Oberfläche des im Bad befindlichen Objektes, die bis in feinste Kapillaren hinein erfolgt, wobei aus diesen die letzten Gasreste entfernt werden und das Reinigungsmittel eindringen kann. Durch den Zusatz von Netzmitteln läßt sich ein noch besserer Erfolg erzielen. Für besonders feine Öffnungen ist bisweilen auch die Anwendung höherer Schallfrequenzen wegen der kleineren Wellenlängen von Nutzen. Neben der Kavitation kommt die Reinigungswirkung - allerdings in untergeordnetem Maße - durch eine Teilchenbeschleunigung zustande, die ein "Abklopfen" des Schmutzes von der Oberfläche weg bewirkt.

Ultraschallreinigung von Metallen ist daher für industrielle Zwecke sehr geeignet, wenn die Metalloberfläche vor dem Aufbringen von Schutzanstrichen von Ölen und dünnen Oxidschichten gereinigt werden muß. Ganz anders ist das Problem bei metallenen Antiquitäten. Diese sind generell mit einer dicken Schicht von Korrosionsprodukten bedeckt, unter der zahlreiche Risse und Schwachstellen zufällig verteilt sind. Längere Einwirkung von Ultraschallstrahlung rauht die Oberfläche mit zahlreichen Narben auf /210/. Die Kavitation unterscheidet nicht zwischen Korrosionsprodukten und Metall, sondern greift sie beide an, obgleich die ersteren wegen ihrer Porosität bevorzugt werden. Wegen des Unterschiedes in der Schallabsorption und -geschwindigkeit von Metall zu Metall ist unvorhersehbar, wie sich eine Legierung oder andere Metallkombination in einem Ultraschallfeld verhalten wird. Zum Beispiel unterscheiden sich die Schallgeschwindigkeiten in Kupfer und Zinn, so daß ultraschallbehandelte Bronzen einer beträchtlichen Kupferverarmung unterliegen. Schäden können auch bei Gold, Silber, Kupfer, Zinn und Blei auftreten /43/.

Es ist deshalb ratsam, bei einer Ultraschallreinigung von Antiquitäten folgende Punkte zu berücksichtigen /11, 210/:

1. Der zu behandelnde Gegenstand sollte in einen Glasbehälter gestellt werden, der mit einem flüssigen Chemikaliengemisch gefüllt ist, welches von sich aus ohne Ultraschallung die Korrosionsprodukte lösen kann. Der Glasbehälter wird dann in den Ultraschalltank gesetzt, der Wasser enthält (Glas wird wegen seiner minimalen Energieabsorption gewählt).
2. Exposition der Hände länger als 30 Sekunden in Ultraschallschwingungen ist schädlich.
3. Maximale Reinigungswirksamkeit wird durch niedrige Konzentrationen und geringe Alkalität der Reinigungsflüssigkeiten erreicht. Tenside sind unentbehrlich, denn sie unterstützen die Kavitation.
4. Wäßrige Lösungen haben die beste Reinigungswirkung bei Temperaturen zwischen 45 - 70 °C. Durch Erwärmen wird allerdings die Kavitationswirkung herabgesetzt.
5. Die Einwirkungsdauer kann zwischen einigen Sekunden und wenigen Minuten liegen. Nach etwa 5 Minuten beginnt die Zerstörung eines festen Körpers durch Ultraschall und setzt sich dann mit der Länge der Beschallungszeit fort.

6. Bei Antiquitäten ist es besser, die Ultraschallreinigung nicht als Hauptbehandlung einzusetzen, sondern als Abschluß nach einer Reinigung mittels Elektrolyse, Komplexbildnern oder anderen Ablösungsmitteln. So wird eine relativ gute Entfernung des Korrosionsmaterials tief in den Spalten erreicht.

#### 4.5. Festigung

Es gibt viele Wege, alte Metallobjekte zu festigen. Zusammensetzen zerbrochener Stücke kann natürlich durch Löten erfolgen /137/, aber angesichts der langen Korrosionsgeschichte besonders von archäologischen Objekten können lokale thermische Manipulationen zu Mißerfolgen führen. Selbst neu hergestellte Metalle zeigen nach dem Löten eine Abnahme ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Druck und Spannung, weil die Wärmebehandlung Strukturveränderungen bewirkt /112/. Darüberhinaus hinterläßt das beim Weichlöten benutzte Flußmittel (früher eine Mischung aus Zink- und Ammoniumchlorid, neuerdings Kolophonium) korrosive Rückstände. Von diesen kann der Chloridrückstand beinahe jedes Metall angreifen; die aminhaltigen Zersetzungsprodukte des Kolophoniumflußmittels (eine Lösung von Kolophonium in vergälltem Alkohol unter Zusatz von 1 - 5 % Aktivierungsmittel) reagieren alkalisch und sind für Kupfer beträchtlich schädlich /125/.

Solche Komplikationen sollen durch Klebstoffe auf der Basis organischer Polymere vermieden und zudem die Metallteile ohne thermische Hilfe miteinander verbunden werden. Der Vorteil besteht darin, daß die unlöslichen Polymere nicht korrosiv wirken /112/. Die synthetischen Klebstoffe werden entweder in etwas Lösungsmittel gelöst oder bestehen aus einem Zweikomponentengemisch /146, 206, 240/.

Einkomponentenklebstoffe für Metalle enthalten chlorierten Kautschuk (Neopren), Polyacrylsäureester, Polystyren - einzeln oder als Gemisch in geeigneten Lösungsmitteln.

Zweikomponentenklebstoffe für Metalle bestehen aus Epoxid- oder Phenolformaldehydharzen. Sie entfalten eine ausgezeichnete Festigkeit, Härte, Kohäsion und Adhäsion, sind jedoch in den üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, was gegen das Grundprinzip der unbedingten Reversibilität verstößt. Jedoch können die Klebeverbindungen durch vorsichtige Anwendung starker Farrentferner angequollen und abgebaut werden, wobei aber Nebenwirkungen auf die Materialien möglich sind.

#### 4.6. Konservierung

Um bei der weiteren Aufbewahrung die Metallgegenstände vor erneuter Korrosion zu bewahren, ist der Wasserdampfgehalt der Luft konstant niedrig zu halten /105/. Das hierfür zu wählende Klimatisierungssystem hängt von den örtlichen Gegebenheiten ab /60, 105/. Trockene Oxidschichten können jede weitere Reaktion zwischen dem Metall und der umgebenden Luft blockieren; Feuchtigkeit zerstört diese Schutzeigenschaft. Der Mechanismus der Filmzerstörung beruht auf elektrolytischer Korrosion und hängt von der Wasserdampfmenge ab, die zur Adsorption an der oxydierten Metalloberfläche zur Verfügung steht. Bei einer relativen Feuchtigkeit von 60 % ist die adsorbierte Wasserschicht monomolekular und deshalb zu dünn, um als Flüssigkeit zu wirken; aber bei einer relativen Feuchtigkeit von  $> 70$  % ist sie dick genug (etwa 0,05 mm) für einen Elektrolyten. Komplizierter wird es, wenn hygroskopische Luftverunreinigungen (z. B. KCl, NaCl,  $\text{NaNO}_3$ ) auch an dem Oxidfilm adsorbiert werden, da sie dort allmählich gelöst werden und durch die Oxidschicht zum Metall diffundieren. Die Aggressivität beginnt immer oberhalb einer kritischen relativen Feuchtigkeit, welche der relativen Luftfeuchtigkeit gleich ist, bei der die gesättigten Lösungen der hygroskopischen Salze im Gleichgewicht mit der Umgebung sind. Da die gewöhnlichen hygroskopischen Luftverunreinigungen ihre kritischen relativen Feuchtigkeiten über 70 % haben, ist es verständlich, weshalb relative Feuchtigkeiten über diesem Wert so beachtlich korrosiv sind. Hinzu kommt.



daß selbst Spuren dieser Substanzen die kritische relative Feuchtigkeit schwer löslicher Salze stark herabsetzen können und damit Korrosion in einer vergleichsweise trockenen Luft verursachen /105/.

Von den gasförmigen Luftverunreinigungen gelten nur die Schwefeloxide als schädlich für Metalle, da kleine Mengen davon in feuchter Luft zur Bildung von Schwefelsäure-Aerosol führen, welches viele Objekte angreift /105/.

Falls es sich nur um Metallgegenstände handelt, ist deshalb trockene und saubere Luft für die Erhaltung sehr geeignet. Wenn aber Materialkombinationen mit Leder, Holz oder Textilien vorliegen oder solche Objekte miteinander ausgestellt werden, dann können diese austrocknen und auf verschiedene Weise geschädigt werden. Wenn eine getrennte Ausstellung oder Aufbewahrung von Objekten aus unterschiedlichen Materialien nicht möglich ist, sollte man für die Metalle in Glasvitrinen ein günstiges Mikroklima schaffen, auch unter Zusatz von Inhibitoren. Eine regelmäßige Kontrolle der Luftfeuchtigkeit ist unerlässlich. Schließlich ist es auch wichtig, daß sich Objekte aus unterschiedlichen Metallen nicht berühren /18/.

## 5. KUPFER UND KUPFERLEGIERUNGEN

Kupfer kommt gelegentlich in gediegener Form vor, als amorphe Massen oder kristalline Blättchen. Gediegenes Kupfer kann durch Hämmern und teilweises Schmelzen zu Schmuck, Waffen und Werkzeugen verarbeitet werden. Die frühesten bekannten Objekte aus natürlichem Kupfer, in der Türkei gefunden, werden auf 7.200 v. u. Z. datiert. Auch in Europa setzt der Gebrauch von Kupfer im Neolithikum ein, aber entsprechend der gesamten Kulturentwicklung erheblich später /204/.

### 5.1. Metallurgie

Aus seinen Erzen wird Kupfer durch thermische Behandlung gewonnen. Nach dem Rösten, wobei der Schwefel in dem Erz verbrennt, wird dieses mit silicathaltigem Mineral und etwas ungeröstetem Erz verschmolzen, um die Verunreinigung Eisen als Schlacke abzutrennen. Der nächste Prozeß ist die Reduktion zum metallischen Zustand.

Gegenstände aus gediegenem Kupfer unterscheiden sich von solchen aus Kupfer, das aus Erzen gewonnen wurde, durch das Fehlen von Kupfer(I)-oxid-Einschlüssen. Diese bilden sich während des Schmelzens, wobei sich aus Kupfer(I)-oxid und Kupfer ein Eutektikum bildet.

Unter einem **Eutektikum** versteht man eine Legierung solcher Zusammensetzung, daß sie wie ein reiner Stoff bei einer einheitlichen Temperatur schmilzt bzw. erstarrt (d. h. ohne Temperaturintervall).

Eine Zunahme des Gehaltes an Kupfer(I)-oxid über 3,5 % steigert progressiv den Schmelzpunkt des Systems (Abb. 8). In diesem Fall zeigt die Mikrophotographie des Kupfermetalles große Kupferkörner, heterogen in einem Eutektikum aus Kupfermetall mit Kupfer(I)-oxid verteilt (Abb. 9, 10). Gehalte an Kupfer(I)-oxid über 0,1 % vermindern die elektrische Leitfähigkeit und natürlich die Duktilität des Systems Kupfer(I)-oxid/reines Metall.

Bronze - eine Legierung aus Kupfer und Zinn - gibt es seit etwa 3.200 v. u. Z. /69/. Um 1.800 v. u. Z. erlangten die Metallurgen offenbar genügend Geschicklichkeit und Wissen, um Bronze gewünschter Härte und Zugfestigkeit nicht nur durch Mischen von Kupfer- und Zinnerzen zu erzeugen, sondern auch durch das Legieren von bereits getrennt hergestellten Kupfer- und Zinnmetallen in Mengenverhältnissen, die zur Verarbeitung zu Waffen, Spiegel, Statuen, Glocken usw. geeignet waren.

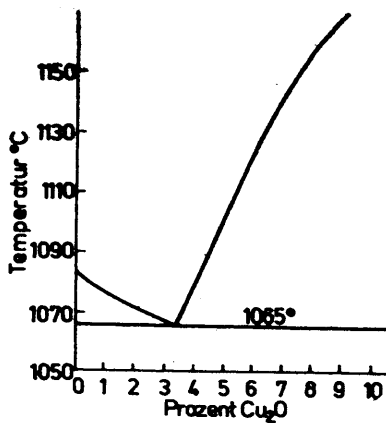


Abb. 8. Gleichgewichtsdiagramm des Systems Kupfer/Kupfer(I)-oxid /246/



Abb. 9. Eutektikum (dunkle Teilchen: Kupfer(I)-oxid; hell: Kupfer) /246/



Abb. 10. Reines Kupfer (hell) + Eutektikum (dunkel) /246/

Vor der Ära der Kupfer-Zinn-Bronzen scheint die Zugabe von Arsen zu den Kupfererzen während des Röstens - bestätigt durch viele archäologische Funde - der einzige Weg zum Härten des Kupfermetalls gewesen zu sein. Das geschah bereits um 4.000 v. u. Z. Jedoch verdampfte während des Röstens ein großer Teil des zugefügten Arsens als Arsentrioxid. Die Legierung blieb deshalb von minderer Qualität, und außerdem schädigte das giftige Arsentrioxid die Metallurgen. Das waren wohl die Ursachen, daß nach 3.500 v. u. Z. die Verwendung von Arsen als Legierungsmetall allmählich aufgegeben und stattdessen Zinn das zur Bronzeherstellung geeignete Metall wurde /204, 220/.

Bronzen, die über 20 Gewichtsprozent Zinn enthalten, sind silberweiß und stark glänzend. Eine Legierung mit 19 - 33 % Zinn ("Speculum") wurde von den Römern zur Herstellung von Spiegeln verwendet /37/. Auch viele chinesische Spiegel bestehen aus Bronzen mit hohem Zinnanteil (24 - 50 Gewichtsprozent) /36/. Bronzen mit Zinnmengen über 25 % sind spröde und zerbrechlich.

Sehr häufig wird der Bronze in geringen Mengen Blei zugesetzt. Diese Praxis begann wohl um 1.000 v. u. Z. und wurde später von den Römern voll entwickelt. Das Blei ist in der Legierung gleichmäßig in Form von Tropfen verteilt, deren Größe von der Bleimenge und der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängt. Durch den Bleizusatz wird das Metall leicht bearbeitbar und gleitfähig. Der weiche, fettige Charakter des suspendierten Bleis erklärt diese Wirkungen. In den meisten Fällen liegt der Bleigehalt unter 2 Gewichtsprozent /36/.

Durch die Zugabe von Zink wird die Gießfähigkeit des Metalls verbessert /246/. Es ist jetzt gut gesichert, daß die Römer zur Zeit des Augustus (30 v. u. Z. - 14 u. Z.) mit der Verwendung von Zink als Legierungspartner für Kupfer begannen, um ein bronzeähnliches Metall zu erzeugen, welches **Messing** genannt wird. Römisches Messing besitzt noch keinen sehr hohen Zinkgehalt. Auch chinesische Schmiede setzten bestimmten Bronzelegierungen Zink zu, um die Verformbarkeit zu verbessern und ein weißliches Aussehen zu erhalten /34/.

Der Zusatz einer kleinen Menge Nickel verzögert die Korrosion, aber da Nickel in Kupfer vollständig löslich ist, hat es keinen Einfluß auf die Bronzemikrostruktur. Mengen über 1 Gewichtsprozent Nickel werden häufig in Bronzegegenständen gefunden, die auf 4.000 - 3.500 v. u. Z. datiert und den Zivilisationen von Sumer, Syrien und dem Indus zugegeschrieben werden /34/. In China wurde Nickel ebenfalls verschiedenen Bronzelegierungen zugefügt in der Absicht, ihnen ein silberartiges Aussehen zu geben /34/.

Arsen ist wegen seiner Vergesellschaftung mit den Sulfidmineralien des Kupfers fast immer in alten Bronzen in winzigen Mengen vorhanden. Während der Reduktion von Kupfererzen zum Metall vereinigt sich das Arsen mit dem in der Schmelze verbliebenen Sauerstoff unter Bildung von Arsentrioxid, welches in Kupfer unlöslich ist und durch nachfolgendes Verdampfen und Sublimation aus dem geschmolzenen Metall entfernt wird. Auf diese Weise wird die Bildung von Kupferoxid vermieden. Ein Arsengehalt bis zu 0,5 Gewichtsprozent härtet das Kupfer /64/. Im Bereich von 8 Gewichtsprozent ist das Verhalten des Arsens dem des Zinns ähnlich, d. h. es bildet Arsenbronzen. Diese sind gut dehnbar und können heiß und kalt ohne Ribbildung bearbeitet werden /33/. Alte ägyptische Bronzen enthalten bis zu 3 % Arsen /186/. Hohe Arsengehalte wurden auch in alten griechischen Bronzen /64/ und in geringerem Ausmaß in syrischen /28/, indischen /241/ und chinesischen /36/ Bronzen entdeckt.

Antimon als Legierungsbestandteil steigert ebenfalls die Härte der Legierung. Es wurde im Laufe der Bronzezeit immer mehr durch das Zinn verdrängt und kommt vor allem in Funden aus zinnarmen, aber antimonreichen Gegenden wie Siebenbürgen und dem Kaukasus vor. Nach Witter ist der Antimongehalt alter europäischer Bronzen nicht beabsichtigt, sondern rein zufällig. Antimon wurde im Altertum - obwohl seine Gewinnung und Verarbeitung schon lange bekannt waren - nicht als ein besonderes Metall erkannt, sondern noch bis zum 16. Jahrhundert für eine Art Blei gehalten.

Einige allgemein verwendete Bronzelegierungen sind:

Münzbronze: 92 - 96 Gewichtsprozent Kupfer.

Geschützbronze und Zahnradbronze: 88 - 92 Gewichtsprozent Kupfer. Bis zu 2 Gewichtsprozent Zink werden häufig zugefügt, um die Fließfähigkeit des Metalls beim Gießen zu steigern.

Lagermetalle: 81 - 87 Gewichtsprozent Kupfer, bis zu 2 Gewichtsprozent Blei.

Glockenbronzen: 75 - 80 Gewichtsprozent Kupfer. Diese Legierungen werden entweder über Dunkelrotglut warmverformt oder nach dem Abschrecken kaltbearbeitet.

Das Hartlöten von Kupfer, Messing und Eisen wird mit speziellen Loten durchgeführt (Tab. 6).

Tab. 6. Hartlote /137/

	Kupfer	Zink	Schmelzpunkt
1	54	46	ca. 880 °C
2	50	50	ca. 875 °C (fest)
3	33	66	ca. 820 °C (weicher und schmelzbarer)
4	66	33	ca. 920 °C (für Eisen)

## 5.2. Korrosion

Kupfer ist ein zähes, duktiles Metall mit hoher thermischer und elektrolytischer Leitfähigkeit. Bei Raumtemperatur wird es langsam von atmosphärischem Sauerstoff unter Bildung von rotem Kupfer(I)-oxid  $\text{Cu}_2\text{O}$  angegriffen. Nachfolgende Sauerstoffeinwirkung verwandelt dieses in schwarzes Kupfer(II)-oxid  $\text{CuO}$ , wobei die Oxydationsgeschwindigkeit von Sauerstoffdruck und Temperatur abhängen. Oberhalb 1000 °C werden beide Kupferoxide zu Kupfer und Sauerstoff zersetzt.

Kupfer tritt in seinen Verbindungen in zwei verschiedenen Wertigkeiten auf: Kupfer(I)- (früher: Cupro-) und Kupfer(II)- (früher: Cupri-) Verbindungen, von denen die Kupfer(II)- Verbindungen die stabilsten sind.

Wegen seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe entwickelt Kupfer aus nicht-oxydierenden Säuren (z. B. Salzsäure, Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure) kein Wasserstoffgas und ist daher in ihnen unlöslich. Bei Sauerstoffzutritt oder in Gegenwart von Oxydationsmitteln wie dreiwertigem Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ), zweiwertigem Kupfer ( $\text{Cu}^{2+}$ ) oder Wasserstoff-

peroxid wird Kupfer dennoch von nichtoxydierenden Säuren langsam gelöst. Nur in oxydierenden Säuren, z. B. Schwefel- oder Salpetersäure, ist Kupfer leicht löslich. Im konzentrierten Zustand oxydieren diese Säuren zunächst Kupfer zu Kupfer(II)-oxid, welches dann mit weiterer Säure unter Bildung des entsprechenden Salzes reagiert, das seinerseits die weitere Auflösung des Kupfers beschleunigt.

Tab. 7. Löslichkeit einiger Kupferverbindungen (Mol/Liter bei Raumtemperatur) /181/

	Kupfer(I)	Kupfer(II)
Chlorid	$1,1 \times 10^{-3}$	gut löslich
Oxid	fast unlöslich	ca. $2 \times 10^{-11}$
Sulfid	$3,1 \times 10^{-7}$	$10^{-7}$

Alle Kupfer(I)-Salze sind farblos, mit Ausnahme des grauen Kupfer(I)-sulfids  $\text{Cu}_2\text{S}$ . An feuchter Luft erhalten jedoch die Kupfer(I)-halogenide (Chlorid, Bromid, Iodid) eine etwas grünliche Färbung. Ein weiterer spezifischer Aspekt der Kupfer(I)-Salze ist ihre Unlöslichkeit in Wasser (Tab. 7).

Die Kupfer(II)-Ionen sind in trockenem Zustand auch farblos. Lösungen von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zeigen jedoch infolge Hydratation eine blaue Farbe.

Salze, die durch Wechselwirkung zwischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen und starken Säuren gebildet werden, sind löslich, aber die aus Reaktionen mit schwachen Säuren erhaltenen sind schwer- oder unlöslich. Gleichfalls sind Verbindungen mit starken Basen, wie das blaue Kupfer(II)-hydroxid, unlöslich. Außerdem hat Kupfer(II)-hydroxid die Neigung, Wasser abzuspalten und Kupfer(II)-oxid zu bilden.

Eine bemerkenswerte Fähigkeit der hydratisierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ist es, mit vielen Substanzen lösliche, stabile Komplexe zu bilden (Chloride, Ammoniak, Glycerol, Zucker, Weinsäure usw.).

### 5.2.1. Oxydation und Anlaufen

Trockener Luft ausgesetztes Kupfer bildet auf seiner Oberfläche zwei Oxide. Das Kupfer(I)-oxid  $\text{Cu}_2\text{O}$  bildet eine Abdeckschicht. Wenn deren Stärke 100 Å nicht übersteigt, besitzt es Schutzeigenschaften, da es den Gitterparametern des darunter liegenden Metalls entspricht. Eine Steigerung von Temperatur und Sauerstoffdruck durchbricht diese Übereinstimmung. Oberhalb 600 °C schützt die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht nicht mehr /91/, sondern reißt, so daß Gase sie durchdringen können. Solches Eindringen ist wegen vorhandener Gitterdefekte auch in einem früheren Stadium möglich, wird aber bei steigender Temperatur viel ausgeprägter. Die Gitterdefekte in einer solchen Schicht scheinen ungleichmäßig innerhalb des Kupfer(I)-oxides verteilt zu sein; ihre Anzahl ist an der  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -Phasengrenze zu vernachlässigen, aber an der  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Phasengrenze beträchtlich /91/. Gitterdefekte sind daher für die kraterartige Zugänglichkeit des Kupfer(I)-oxid-Films verantwortlich, und das könnte erklären, warum eine dünne, rote Schicht von  $\text{Cu}_2\text{O}$  in der Regel Kupfer und seine Legierungen von ihren Korrosionskrusten trennt. Entsprechend der zahlenmäßigen Abnahme der Gitterdefekte schreitet die Korrosionsfront langsamer durch die Kupfer(I)-oxid-Schicht fort, bis ihre Weiterentwicklung schließlich aufhört. Das trägt auch zusätzlich zur starken Haftung des dünnen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Films auf dem Metall bei. Die Bindung zwischen Kupfer(I)-oxid und dem Metall wird durch die größere Duktilität dieses Kupfer(I)-oxides im Vergleich zum Kupfer(II)-oxid  $\text{CuO}$  noch weiter gefestigt. Sie ermöglicht es dem Kupfer(I)-oxid, trotz des Unterschiedes in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer und seinen Oxiden, am Metall zu haften. Die ungenügende Duktilität von Kupfer(II)-oxid scheint daher der Grund zu sein, weshalb dieses Oxid dazu neigt, sich vom darunterliegenden Kupfer(I)-oxid zu trennen und schließlich abzublattern /47/.

Überschüssige Sauerstoffzufuhr führt zur Bildung einer dünnen Schicht von schwarzem CuO auf der Cu<sub>2</sub>O-Schicht. Diese ist wie jedes andere Metalloxid ein Halbleiter. Obgleich die Diffusion von Gasen durch solche Halbleiter noch nicht völlig geklärt ist, ist bekannt, daß im Falle von CuO die Oxydationsgeschwindigkeit, mit der das darunter liegende Cu<sub>2</sub>O in CuO umgewandelt wird, unabhängig vom Sauerstoffdruck ist /91/.

Legiert mit Edelmetallen oder mit Metallen, welche Oxidschutzfilme bilden (z. B. Zinn, Blei, Zink), verhält sich Kupfer in Übereinstimmung mit den Eigenschaften des betreffenden Metalles. Bei Kupfer/Gold-Legierungen zum Beispiel schreitet die Oxydation durch Diffusion von Kupfer aus dem Legierungsinnen nach außen voran, wobei etwas von dem Goldanteil in die Cu<sub>2</sub>O-Matrix eingebettet wird, während der Rest des Goldes an der Grenze Legierung/Kupfer(I)-oxid adsorbiert wird. Die Oxydation von Legierungen mit Zinn, Blei oder Zink zeigt ein ähnliches Verteilungsmuster, obgleich hier nicht die Legierungsmetalle selbst, sondern ihre entsprechenden Oxide teils in den Cu<sub>2</sub>O-Film aufgenommen, teils darunter angereichert werden. Feuchte Atmosphäre verändert die oben beschriebenen Modelle des Filmwachstums auf Kupfer und seinen Legierungen. Wasser aus der feuchten Luft, welches in den Kapillaren der Oxidfilme (dem Netzwerk von Mikrorissen) kondensiert, liefert die Bedingungen für chemische und elektrolytische Reaktionen /190/. Das ist dann die eigentliche Korrosion.

Da der Einfluß des Wassers wesentlich für das Verständnis des durch Korrosion im geschlossenen Raum und im Freien verursachten Schadensausmaßes ist, folgen hier einige Betrachtungen, wie Wasser poröse Materie (zu der auch die Korrosionsprodukte gehören) befeuchtet. Sie sind bei der Auswahl optimaler Schutzmaßnahmen gegen weitere Korrosion von Nutzen.

Weil flüssiges Wasser in engen Röhren eine Oberfläche (Meniskus) einnimmt, die nach oben konkav ist, ist der Dampfdruck darüber geringer als über einer flachen Wasseroberfläche. Das wird aus thermodynamischen Überlegungen gefolgert und gilt für alle Flüssigkeiten, welche Röhrenwände benetzen. Daraus folgt auch, daß die Oberfläche in der Röhre um so konkaver wird, je enger die Röhre ist, und der Dampfdruck auf der Oberfläche um so geringer wird. Das bedeutet, daß wegen der Dampfdruckerniedrigung über konkaven Oberflächen ungesättigte Dämpfe (Luftfeuchtigkeit) in sehr feinen Kapillaren kondensieren (Kapillarkondensation). Der erste Schritt ist das Bedecken der gesamten Kapillarwandung mit einem Wasserfilm, was wiederum nach thermodynamischen Überlegungen zu einer Zunahme der vom Wasser benetzten Fläche und gleichzeitig zur Zunahme der freien Energie des Wassers führt. Jedoch ist in solchen Systemen der stabile Zustand derjenige mit der geringsten freien Energie, so daß infolge der Kondensation aus der feuchten Luft Wasser in die Kapillare gesaugt wird und die befeuchtete Fläche ebenso wie die freie Energie vermindert werden.

Bei Raumtemperatur (20 °C) und relativer Luftfeuchtigkeit von 0 - 100 % findet Kapillarkondensation wie folgt statt:

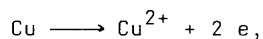
R.F.	100 %	99,9 %	97 %	90 %	80 %	70 %	35 %	0 %
Kap.rad.		1 µ	35 mµ	10 mµ	4,7 mµ	3 mµ	1 mµ	0 mµ

(1 µ = 1 Mikron = 1/1000 mm; 1 mµ = 1 Millimikron = 1/1000 Mikron)

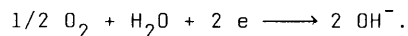
Offensichtlich findet die Kondensation hauptsächlich in Mikrokapillaren statt, denn bei einer relativen Feuchtigkeit von 97 % füllen sich nur Kapillaren mit Radien unter 35 mµ mit Kondenswasser, während bei niedrigeren R.F.-Werten noch engere Kapillaren als einzige der Kondensation zugänglich sind /52/.

### 5.2.2. Atmosphärische Korrosion

Nichtverunreinigte feuchte Luft bildet auf Kupfer rasch eine hellbraune Patina /227/. Arsen verdunkelt diese Patina beträchtlich, wenn es als Verunreinigung vorliegt oder dem Kupfer absichtlich - bis zu 0,4 % - zugefügt wurde. Wenn die Stärke eines solchen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Filmes (dessen Außenseite in schwarzes  $\text{CuO}$  umgewandelt wird) 20 Å übersteigt /102/, verliert er die Tendenz, in Übereinstimmung mit den Metallgitterparametern zu wachsen und beginnt, sein eigenes Gitter aufzubauen. Strukturspannungen sind das Ergebnis dieser Nichtübereinstimmung: Der neue Teil des Films wird aufgebrochen und wegen der Risse porös. Deswegen haftet er schlecht an der darunterliegenden kompakten Ursprungsschicht. Weiteres Wachstum des sekundären lockeren Films schafft zudem neue Spannungen und steigert die bereits existierenden. Es entstehen Spalten, Risse und Löcher, besonders wenn geringe Mengen von Chloridionen vorhanden sind. Unter solchen Umständen kommt es zu direktem Kontakt zwischen metallischem Kupfer und feuchter Luft. Am Grunde dieser Öffnungen, welche auch die dichte  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht durchdringen, findet eine lokale elektrochemische Reaktion statt. Kupfer löst sich dann anodisch nach der Gleichung



während das  $\text{Cu}_2\text{O}$ , welches eine solche blanke Kupferstelle umgibt, als Kathode wirkt, gemäß der Gleichung

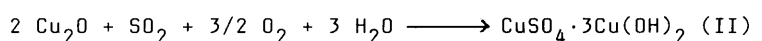
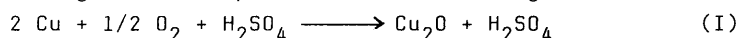


Die Bildung von Hydroxylionen steigert das pH an der Peripherie jeder Lücke, und das begünstigt mit der Absorption von Kohlendioxid aus der Luft die Abscheidung der so erzeugten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen als basisches Carbonat. In solchen Fällen scheint nicht die Malachitvariante  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , sondern vorzugsweise die Azuritvariante  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  gebildet zu werden.

Der Luftverunreinigung ausgesetzt, werden die basischen Carbonate wegen ihrer Instabilität in aggressiver Umgebung allmählich in andere basische Salze umgewandelt. Demgemäß bringt Stickoxid in die Zusammensetzung der Korrosionskruste auf Kupfer das basische Kupfernitrat  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  ein /244/.

Schwefelwasserstoff /228/ und Sulfide sind äußerst korrosiv bei Kupfer und seinen Legierungen. Bereits eine winzige Konzentration (mehr als 1 Raumteil  $\text{H}_2\text{S}$  in 600 Millionen Raumteilen Luft) läßt Kupfer anlaufen oder reagiert mit der Korrosionskruste darauf. Eine wichtige Folge der Sulfidaktivität ist die Förderung von Gitteranomalien. Außerdem kommt eine katalytische Wirkung hinzu, da sulfidhaltige Teilchen, die gegen eine Kupferoberfläche stoßen, die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  provozieren und nachfolgend in die erste Schicht eben dieses  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Filmes eingelagert werden. Hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen, z. B. 52 Teile auf 100.000 Teile, wie sie in städtischem Rauch festgestellt wurden /230/, erzeugen ein relativ stabiles, schwarzes Kupfer(I)-sulfid auf metallischem Kupfer. Auf Oberflächen, die bereits von Kupfer(II)-Verbindungen besetzt sind, wird das ebenfalls schwarze Kupfer(II)-sulfid das bevorzugte Reaktionsprodukt sein. Besonders in Abwesenheit von Säuren bekommt Kupfer(II)-sulfid eine kolloidale Struktur und absorbiert - obgleich in Wasser unlöslich - Feuchtigkeit. An der Luft entsteht dann durch Oxydation Kupfer(II)-sulfat.

Eine andere Luftverunreinigung, das berüchtigte Schwefeldioxid, spielt bei der Korrosion des Kupfers eine größere Rolle. Es reagiert mit Kupfer in feuchter Luft gemäß



Wie beim obenerwähnten Aufstoßen von Sulfiden ist die Wirkung des ursprünglichen Kontaktes von  $\text{SO}_2$  mit der Kupferoberfläche (Reaktion I) nur katalytisch; in diesem Stadium wird nur  $\text{Cu}_2\text{O}$  gebildet. Weitere Adsorption von  $\text{SO}_2$  erzeugt Brochantit, ein smaragdgrünes, unlösliches, basisches Kupfersulfat  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Reaktion II). Die Röntgenanalyse derart korrodierter Oberflächen zeigt einen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Film, der das Metall von dem darüberliegenden ba-

sischen Kupfersulfat trennt. Das bestätigt den Schluß, daß Schichten aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  schützen, wenn sie etwa 20 Å dick sind. Jenseits dieser Grenze verwandelt sich das Kupfer(I)-oxid in eine poröse Abscheidung. Vernon /228, 232, 233/ zeigte, daß 0,9 % übersteigende Mengen an  $\text{SO}_2$  in der Luft einen intensiven Angriff auf Kupfer verursachen und mit steigender relativer Feuchtigkeit bis zu 75 % die Korrosionsgeschwindigkeit rasch ansteigt.

Vernon/Whitby /229, 230, 231/, die die Zusammensetzung und den Mechanismus der Bildung grüner Patina auf Kupfergegenständen in ländlichen, städtischen und Küstenbezirken Englands untersuchten, fanden, daß die Patina hauptsächlich aus basischem Kupfersulfat bestand mit höherem Gehalt an basischem Kupferchlorid in rein maritimer Atmosphäre. Basisches Kupfercarbonat war wegen seiner Instabilität in einer an sauren Gasen reichen Atmosphäre in allen Patinaproben nur in geringen Mengen vorhanden. Vernon/Whitby stellten auch fest, daß keine Verbindungen der im metallischen Kupfer anzutreffenden Verunreinigungen, mit Ausnahme des Bleis, in die Patina gelangt waren. Im allgemeinen sind Bleiverbindungen weniger löslich als Kupferverbindungen und daher durch Regen schwer auszuwaschen; das erklärt, weshalb der Bleianteil in der Patina höher war als in der Kupferlegierung /229, 230, 231/.

Das Altern der Korrosionsprodukte bestimmt ihre Färbung und ihr Schutzvermögen. Ein dunkles oder schwarzes Aussehen ist charakteristisch für die frühen Stufen der Bildung und gewöhnlich durch die Assoziation rußiger Materie mit den Oxiden und Sulfiden des Kupfers bedingt. Ob Sulfide vorhanden sind, hängt natürlich von der Art der Luftverunreinigung ab. In weniger als 50 Jahren, sagen die Autoren, wandelt sich diese dunkle Farbe allmählich in grün, und die Entwicklung schreitet voran, bis eine grüne Gesamtfärbung erreicht ist.

Basisches Kupfersulfat bildet den Hauptbestandteil der grünen Patina. Daneben können auch basisches Kupfercarbonat, basisches Kupferchlorid und die blaue Modifikation von Kupfer(II)-sulfid (Covellin) in kleineren Mengen vorhanden sein. Eine über 70 Jahre alte grüne Ablagerung wurde für schutzbildend gehalten, denn weder die abgelagerte Patina noch das darunterliegende Metall waren irgendeiner wahrnehmbaren Veränderung unterworfen. Eine Bestätigung dieser Feststellung ist in einer neueren Publikation /139/ zu finden, in welcher eingeschätzt wird, daß mit einer ähnlichen Abscheidung basischer Kupfersalze bedecktes Kupfer mit der Geschwindigkeit von 1 Mikron pro Jahr korrodiert. Es wird auch erwähnt, daß die schöne grüne Färbung solcher Ablagerungen nicht durch hydratisierte Kupferverbindungen bedingt war, sondern von rostähnlichen Eisenverunreinigungen auf den blaugrünen Kristallen der Kupferhydroxosalze.

Die Behauptung, daß Krusten aus basischem Kupfersulfat Kupfer und seine Legierungen vor weiterer Korrosion schützen, ist von zahlreichen Experten diskutiert worden. Der Grund für diese Zweifel war die Beobachtung, daß viele Skulpturen und Ornamente im Freien auch nach 70 Jahren oder später korrodierten, einige von ihnen in alarmierender Weise. Die komplexe Untersuchung derartiger Objekte ergab, daß die korrosive Kruste hauptsächlich das basische Kupfersulfat Brochantit  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  enthielt, nur selten und in viel geringerer Menge auch das weniger hydratisierte basische Kupfersulfat Antlerit  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Außerdem enthielten die Krusten Zinndioxid, Bleisulfat, Kalk, Gips, Kupfer(II)-sulfid (Chalkosin), Kupfer(II)-oxid, hydratisierte Eisensalze, Sand und Ton. Diese heterogene Schicht erwies sich im Gegensatz zu dem, was Vernon/Whitby beobachtet hatten, als stark porös und bildet daher keine Korrosionsbarriere.

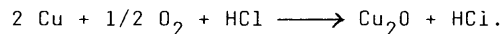
Die Kruste auf den untersuchten Gegenständen war weitgehend in grüne und schwarze Flecken aufgeteilt. Die mit schwarzen Korrosionsprodukten (hauptsächlich Kupfer(I)-sulfid) bedeckten Flächen verhielten sich als Kathoden und die mit grünen Korrosionsprodukten (basisches Kupfer(II)-sulfat) als Anoden, eine gut bekannte Wechselwirkung bei galvanischen Korrosionszellen. Wegen dieses elektrochemischen Phänomens wurde unter den grünen Flecken das Metall angeätzt, unter den schwarzen Flecken konserviert. Wann immer eine große schwarze

Fläche neben einem grünen Fleck zu liegen kam, ging das Ätzen in Lochfraß über, so daß die grüne Patina, statt die Skulptur zu schützen, ein sich vertiefendes Loch bedeckte.

Ein weiterer Aspekt dieser unauffälligen Korrosion ist, daß die poröse Kruste nach der Einwirkung von Regen- oder Kondenswasser ungleichmäßig befeuchtet und auch ungleichmäßig mit Sauerstoff versorgt war. Infolgedessen entstanden neben den galvanischen Zellen, die zwischen schwarzen und grünen Flächen wirkten, an Stellen unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration in der Kruste weitere Lokalelemente. Das führte zu vermehrter Korrosion des Metalls und zur Porositätszunahme der Kruste. Daher die kontinuierliche und starke Korrosion unter der kompakten Oberfläche /4, 120, 138, 185/.

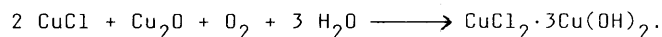
Die Kritiker der Grünpatina-Schutz-Theorie stimmen jedoch darin überein, daß die grüne Kruste auf unlegiertem Kupfer in der Tat für alle praktischen Zwecke unbegrenzt schützt. Das Paradoxon, daß Bronze und Messing, der gleichen Luftverunreinigung ausgesetzt, im Gegenteil unter der grünen Kruste fortfahren zu zerfallen, wird durch strukturelle Charakteristika der fraglichen Legierungen erklärt.

Hohe Chloridkonzentrationen in der Umgebung sind ebenfalls für die Bildung von Korrosionsschichten wichtig. Feitknecht /62/ zeigte, daß Chlorid (in diesem Fall HCl-Gas) ebenso wie  $\text{SO}_2$  im Kontakt mit Kupfer bei der Bildung einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht nur als Katalysator fungierte:



Nach der anfänglichen Bildung wuchs die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht weiter und konnte bis zu 1000 Å dick werden. Sie bestand aus winzigen Kristallen und war porös (im Gegensatz zur ohne Katalysator erzeugten Oxidschicht), so daß das Eindringen von HCl-Gas ebenso wie der Kontakt dieses Gases mit dem darunter liegenden Metall nicht behindert wurde. An der Grenzschicht Kupfer/Kupfer(I)-oxid katalysierte das HCl-Gas weiterhin die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bildung, während an der Grenzschicht Kupfer(I)-oxid/Chlorwasserstoffgas Kristalle von CuCl auftreten. Die Bildungsgeschwindigkeit des letzteren hing von der Orientierung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalle und dem HCl-Gasdruck ab.

Wassertropfen bildeten auf dieser porösen Mischung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und CuCl Lokalelemente, durch deren Wirkung zu den übrigen Korrosionsprodukten noch das unlösliche, grüne, basische Kupferchlorid  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  hinzukam:



Wegen seiner kompakten Struktur setzt basisches Kupferchlorid die Korrosion des Kupfers weitgehend herab. Gemäß den von Wiederholt /244/ gesammelten Daten beträgt die Geschwindigkeit der Kupferkorrosion in maritimer Atmosphäre nur 3,8  $\mu$ /Jahr.

Spuren von Carbonsäuredämpfen in der Atmosphäre sind ebenfalls schädlich. Vernon /233/ zeigte, daß aus 0,5 n- und 2 n-Lösungen von Essigsäure freigesetzte Dämpfe nach 14monatiger Einwirkung eine grüne Ablagerung auf Kupfer erzeugten. Man glaubt, daß die ursprünglichen Verbindungen der Essigsäure mit Kupfer für die Bereitstellung von Metallionen verantwortlich sind, welche sich nachfolgend mit kohlendioxidreicher Feuchtigkeit vereinigen und basische Carbonate bilden. So liefert eine Mischung aus basischem Kupfercarbonat und basischem Kupferacetat eine Korrosionsschicht, welche wegen des sehr gut löslichen normalen Kupferacetates keinen Schutz verleiht. In der Tat verhält sich das letztere wie die Chloride, indem es in ähnlicher Weise Lochfraß bewirkt ("bösaartige Patina" oder "Bronzkrankheit") /159, 181/.

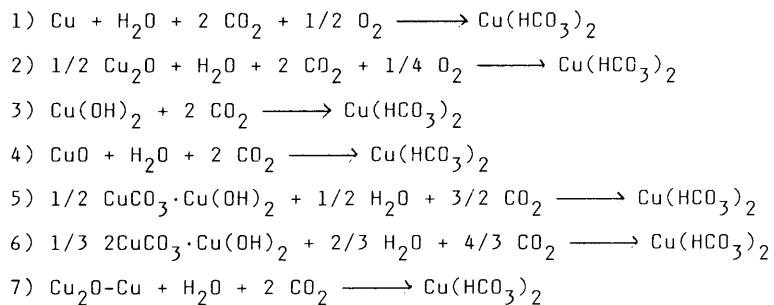
Zu ähnlicher Korrosion von Kupfer und seinen Legierungen kommt es in Dämpfen, die Ameisensäure enthalten. Diese Säure wird entweder aus Hölzern freigesetzt oder ist das Ergebnis



der Oxydation von Formaldehydgas, das aus gewissen Klebstoffen und Lacken emittiert wird. In Museen, bei denen zur Herstellung von Ausstellungsvitrinen Holz oder Sperrholz verwendet werden, kann Ameisensäure in Konzentrationen vorhanden sein, die zum Verfärben von Kupfer und mehr noch von Messing und Bronze führen. Dieselben Nachteile haben Holzspanplatten, weil sie nicht unerhebliche Mengen Formaldehydgas ausscheiden. - Auch der Dampf von p-Dichlorbenzen, dem üblichen Bestandteil von Mottenschutzmitteln, kann Ursache aktiver Bronze-  
korrosion sein /96/.

### 5.2.3. Korrosion in Flüssigkeiten

Ives/Rawson /102/ diskutierten verschiedene Reaktionen, nach denen Kupfer korrodierte, wenn es in Kontakt mit reinem Wasser gebracht wurde:



Sauerstoff und Kohlendioxid müssen notwendigerweise zur Verfügung stehen, und deshalb sind ihre Gehalte im Wasser geschwindigkeitsbestimmend, ausgenommen natürlich Reaktion 7), da diese anaerobisch ist. Die Auflösung von Kupfer und Kupfer(I)-chlorid nimmt bis zu einem gewissen Grade ab, weil bei den Reaktionen 3) bis 6) schwach lösliche Verbindungen gebildet werden. Ihre Abscheidung würde die Reaktionen 1) und 2) hemmen und so das darunterliegende Metall etwas schützen. Während Sauerstoffgas in Wasser die Auflösung von Kupfer(I)-oxid bewirkt, trägt unter anaerobischen Bedingungen (Reaktion 7) auch die Gegenwart von metallischem Kupfer zur Auflösung von Kupfer(I)-oxid bei. Dieses wird im Festzustand als stabil angesehen, ausgenommen in Fällen, wo sehr niedrige Kohlendioxidpartialdrucke vorliegen.

Offensichtlich ist Kohlendioxid unentbehrlich für das Auftreten starker Kupferkorrosion, und unter schwach belüfteten Verhältnissen wenigstens teilweise für die laminierte Struktur der Korrosionskruste auf Kupfer verantwortlich. Andererseits hat auch Sauerstoff einen bedeutenden Einfluß auf die Auflösung des Kupfers. Wenn Sauerstoff in dem Gasgemisch in Konzentrationen von 20 % vorliegt, verwandelt sich die rosa Färbung des Kupfers in schwarz, ein Zeichen für die kontinuierliche Umwandlung von Kupfer(I)-oxid in Kupfer(II)-oxid.  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, im Vergleich zu  $\text{Cu}^+$ -Ionen leichter löslich, können auf diese Weise als Kupferhydrogencarbonat  $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$  entfernt werden.

### 5.2.4. Untergrundkorrosion

In schweren, dichten Böden korrodieren Kupfer und Kupferlegierungen nur schwach, in porösen, wasserführenden Sandböden dagegen stark. Hier können solche Objekte restlos aufgelöst werden; zurück bleibt eine etwas höhere Kupfersalzkonzentration. Legierungsmetalle wie Blei, Nickel, Cobalt und Zink folgen höchstwahrscheinlich einer ähnlichen Art des Zerfalls. Zinn, obgleich es korrodiert, weicht von den obenerwähnten Metallen ab, indem es an seiner Stelle verbleibt, selbst wenn es völlig zu Zinn(IV)-dioxid umgewandelt ist.

Betrachten wir eine Bronze aus einem sandigen Boden, mit einer gutausgebildeten Patina aus Kupfer(I)-oxid und Zinn(IV)-dioxid versehen. Diese stammt aus der Zeit der Benutzung; ist dies nicht der Fall, wird sie der Sauerstoff im Boden bald hervorgerufen haben. Im Boden ist das Gemisch aus Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser hauptverantwortlich für die Korro-

sion /73-75, 132-135/. Dabei löst sich Kupfer(I)-oxid auf. Risse im Oxidfilm begünstigen die Aktivität von Lokalelementen, was zur Anhäufung von basischem Kupfercarbonat führt. Letzteres ist eine relativ stabile Verbindung, neigt aber in Kontakt mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen zur Auflösung, da unter sauren Bedingungen Eisen(III)-hydroxid und Aluminium(III)-hydroxid bei viel niedrigeren pH-Werten als dem für die Abscheidung von Kupfer(II)-hydroxid benötigten ausfallen. Infolgedessen verursachen dreiwertige Eisen- und Aluminiumionen, die durch Ton- oder Humusteilchen in die Nachbarschaft eines Bronzeobjektes gebracht wurden, einen Niederschlag von Eisen(III)- und Aluminiumhydroxiden auf Kosten der festen Kupfer(II)-Verbindungen, welche so ihren Platz verlassen müssen und in die Umgebung wandern. Diese Wanderung ist in hohem Grade vom Charakter der unmittelbaren Umgebung des Bronzeobjektes bestimmt. Cellulosematerialien beispielsweise absorbieren leicht Kupferverbindungen und können so für eine sehr lange Zeit mit all ihren strukturellen Details konserviert werden /2, 74/. Analysen von ausgegrabenem Holz haben 2,5 - 25 % CuO ergeben /74/. Wenn Sulfide die Eisensalze begleiten, dann wird in der Korrosionsschicht auf dem Objekt ein seltenes Mineral namens **Bornit** ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) gebildet /163/. In gleicher Weise absorbieren Knochen und Elfenbein Kupfer(II)-Salze unter Bildung des basischen Kupfer(II)-phosphats **Libethinit**  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  /75/. Wenn sich jedoch am Bronzeobjekt Teile aus Knochen oder Elfenbein befinden, erfolgt eher ein umgekehrter Prozeß, d. h. die durch Zersetzung dieser Materialien freigesetzte Phosphorsäure bildet Libethinit auf der Bronze. Elfenbein ist ein eiweißartiges, knöchernes Netzwerk, angefüllt mit Calciumhydroxophosphat  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ , das nur unter sauren Bedingungen löslich ist. Die Verteilung von Libethinit zeigt in solchem Fall eine hohe Konzentration um die Knochensubstanz.

Natürlich erfordern solche Reaktionen ein saures Milieu (Humus). Kalkhaltige Böden sind im Gegensatz dazu beinahe nicht-korrosiv. Kohlendioxid und Wasser erzeugen hier das lösliche Calciumhydrogencarbonat, eine Verbindung, welche Bronze in wenigstens zweifacher Hinsicht vor der Korrosion schützt. Als Salz einer schwachen Säure reagiert seine wäßrige Lösung alkalisch, und durch Bindung von aktivem Kohlendioxid verhindert es eine übermäßige Auflösung von Kupfer(I)-Verbindungen /75/. Außerdem schlägt es sich bei pH-Werten über 8 als Carbonat nieder (auch auf Bronzegegenständen), und unter nachfolgenden sauren Bedingungen löst es sich anstelle der Kupfer(II)-Verbindungen.

Es ist auch erwähnenswert, daß die im Humus vorhandene Mikrofauna sich von diesem ernährt, wobei sie Schwefelwasserstoff freisetzt. Wenn dieses Gas in ausreichender Konzentration vorliegt, sind Sulfidbildungen in der Bronze patina zu erwarten. Bei nachfolgender Oxydation werden sie in lösliche Sulfate umgewandelt. Nochmals wird ihre Entfernung einige Flächen des Metalls freilegen, und das unterstützt das Wiederauftreten der bisher besprochenen Reaktionen.

Ruß oder andere poröse inerte Substanzen /19/, die das Bronzeobjekt vor dem Vergraben bedecken, werden wegen ihrer Unveränderlichkeit von den Korrosionsprodukten angehoben. Auch die Fähigkeit der Tonteilchen, mit ihrer Umgebung Ionen auszutauschen, muß erwähnt werden; dies trägt zur weiteren Zerstörung des Metalls bei.

Im Verlauf dieser Kupferkorrosion oxydiert auch das Zinn in der Bronze, aber das Zinndioxid bleibt unbeweglich. Anwesenheit von Schwefelwasserstoff führt wahrscheinlich zu einer gelblichen Abscheidung von Zinn(IV)-sulfid, welches sich nach darauffolgender Oxydation zum Sulfat zersetzt, wobei sein Zinngehalt als Ablagerung von weißem, hydratisiertem Zinndioxid zurückgewonnen wird. Die Hydratation ergreift schließlich das gesamte Zinndioxid; in diesem Zustand ist es unter der Bezeichnung Zinnsäure bekannt. Sie ist eine amorphe Masse, die aus sehr kleinen Teilchen besteht und deshalb eine sehr große spezifische Oberfläche und außerordentliche Adsorptionskapazität hat. Materialtransport durch ihre Masse hindurch ist auch möglich. Alkalische Bedingungen veranlassen die Freisetzung von Wasserstoffionen aus der Zinnsäure, und das kann - wenn der Prozeß weit genug fortgeschritten

ist - ihre Teilchen gleichmäßig negativ aufladen. Wegen der gegenseitigen Abstoßung würden sie dann dispergieren. Aber eine solche Dispersion findet selten statt, weil die für diese Aufladung erforderliche Ammoniakkonzentration in Böden kaum anzutreffen ist. Deshalb steigt die Menge an Zinnsäure im Verhältnis zum Kupferbestandteil der Bronze kontinuierlich, welcher zudem wegen seiner beträchtlichen Löslichkeit in die Umgebung abwandert. Demzufolge erhält mit fortschreitender Korrosion nur die immobile Zinnsäure die ursprüngliche Form des Bronzegegenstandes /75, 104/ (Arsen und Antimon weisen ein ähnliches Verhalten auf; aber mit einigen Ausnahmen /182/ ist ihre Menge in Bronzelegierungen zu gering und daher für den hier angesprochenen Vorgang irrelevant).

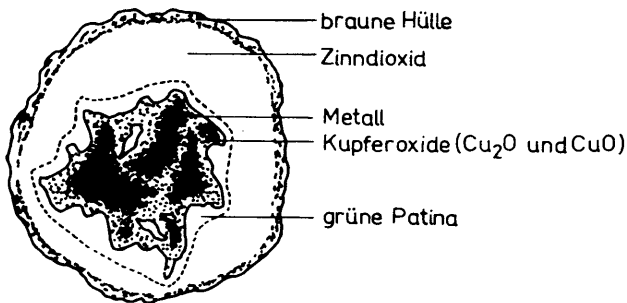
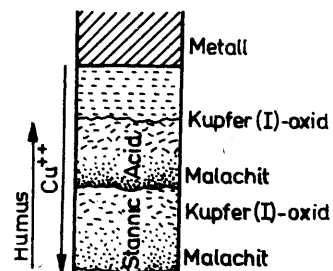


Abb. 11. Schematischer Schnitt durch ein zylindrisches Bronzeobjekt, das durch Untergrundkorrosion zerstört ist /75, 104/.

Die äußere braune Korrosionshülle, in welche das Objekt manchmal eingeschlossen ist, bildet den Beweis für die adsorptive Eigenschaft der Zinnsäure; in den meisten Fällen enthält sie Humus, Eisensalze und Tonmineralien, entweder mechanisch aneinander gekittet oder als Komplexverbindungen. Darunter liegt eine ungefärbte Matrix aus Zinnsäure. Diese dicke Schicht kann in verschiedene Unterschichten aufgeteilt werden, und nicht weniger als 75 sind auf gewissen Gegenständen gefunden worden /226/. Die Unterschichten bestehen aus alternierenden Blättchen von rotem Kupfer(I)-oxid und grünem Malachit. Versuche, dieses Phänomen durch Wechsel von Temperatur, Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlendioxid im Boden zu erklären, sind wenig erfolgreich gewesen, auch die Bemühungen, diese Straten zur Datierung zu verwenden /66/.

Von einem chromatographischen Standpunkt aus sind jedoch diese Straten etwas verständlicher. Ähnlich wie beim Adsorptionsmittel Kieselgel wandert das an der Grenzfläche Kupferoxid/Zinnsäure angesammelte, gelöste Kupfer(II)-hydrogencarbonat durch die Textur der Zinnsäure (Abb. 12), bis alles davon in den Poren der Zinnsäuremasse adsorbiert ist. Das auf diese Weise getränkte Zinnsäurebad erhält wegen der Bildung von Malachit allmählich von seiner Front nach innen eine grüne Färbung. Im Gegensatz zu der früher erwähnten Malachitanhäufung beim Wachstum korrosiver Krusten fehlt hier die schützende Kompaktheit des Malachits, denn dieser wird jetzt von der Zinnsäure festgehalten. Als Folge dessen wird das Eindringen von Huminsäuren, Wasser, Kohlendioxid und Sauerstoff durch die Front des malachithaltigen Bandes nicht behindert. Wegen seines Polyphenolgehaltes neigt der Humus dazu, Sauerstoff zu absorbieren, und dabei werden die verbliebenen Kupfer(II)-Ionen unter der Front zu rotem Kupfer(I)-oxid reduziert.

Abb. 12. Eine hypothetische Darstellung der Schichten bei der Bronzekorrosion



Alkalische Bedingungen entlang der Korngrenzen in der Zinnsäure, die von Malachit besetzt sind, fördern wegen ihrer Hydroxylgruppen noch weiter die reduzierende Wirkung der Polyphenole. Soweit Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser vorhanden sind, ist die Bildung roter und grüner Bänder aus den anfänglichen sowie den nachfolgenden Kupfer(I)-oxid-Abscheidungen zu erwarten, wobei sich die Blättchen der Korrosionskruste vervielfachen. Der Rhythmus ihres Auftretens ist jedoch noch nicht bekannt.

Wann immer inerte Teilchen das blanke Metall eines vergrabenen Bronzegegenstandes berühren werden auch die von Markovic et al. /132-135/ vermuteten Lokalelemente zur Blättchenbildung der Korrosionsprodukte beitragen, da die alternierende Wirkung dieser Lokalelemente die Reduktion einiger Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer(I)-oxid möglich macht, ohne die Anwendung von Reduktionsmitteln wie den Polyphenolen. - Die Korrosion vergrabener Bronze beginnt entlang den Korngrenzen der Legierung und schreitet daran fort.

Messing widerspiegelt in großem Ausmaß die korrosive Verletzlichkeit der Bronze. In Ergänzung des Abschnittes über die Metallurgie des Kupfers folgt hier eine Liste von Materialien, welche Messing angreifen: Ammoniumchlorid, -hydroxid und -nitrat; Bier; Calciumhydroxid; Eisenchloride und -sulfate; Essigsäure; Kaliumchlorid und -hydroxid; Kupfersulfat; Kohlenteer; Magnesiumchlorid; Milch, Milchsäure; Natriumcarbonat, -chlorid, -hydroxid, -sulfat und -silicat; Nickelchlorid und -sulfat; Fettsäuren und pflanzliche Öle; Phosphorsäure; Pikrinsäure; Quecksilber und seine Salze; Salpetersäure; Salzsäure; Schwefelsäure 40 - 95 %; Zuckerlösung /47/.

### 5.3. Erhaltung von Museumsgegenständen

Äußere Veränderungen infolge Korrosion von Kupfer und Kupferlegierungen sind seit langem Studienobjekt vieler Experten. Einer der ersten Autoren, welcher die Wichtigkeit physikochemischen Herangehens an die Behandlung ausgegrabener Bronzegegenstände betonte, war Rosenberg /191/. Er nahm die Mühe auf sich, alle möglichen Oberflächenunregelmäßigkeiten zu registrieren, die von ihm auf lange Zeit vergrabenen Bronzen beobachtet wurden. Er war jedoch in erster Linie mit der Reinigung dieser Objekte befaßt; sein Interesse an den Korrosionsmechanismen war nur sekundär.

Rathgen /177/ scheint der erste gewesen zu sein, der den Zerfall metallener Kunstgegenstände systematisch untersuchte. Seine umfassende Literaturübersicht zur "Bronzekrankheit" enthielt sogar Beobachtungen über den mikrobiologischen Angriff auf Bronzen.

Die Kristallstruktur von Bronzekorrosionsprodukten wurde dann von Gettens untersucht. Dieser fand, daß die Korrosionsprodukte auf Bronzen /79/ Hinweise zur erforderlichen Konservierungsbehandlung geben können und auch insofern interessant sind, als sie manchmal seltene, noch nicht bekannte Mineralien enthalten. Gettens diskutierte auch den Mechanismus der Bronzekorrosion /78/ und berichtete zusammen mit Organ über Methoden zur radikalen Entfernung von Korrosionskrusten auf Bronzealtertümern.

Organ /149/, Fink /65/, Kalish /107/ und Geilmann /74, 75/ schlugen unabhängig voneinander Reaktionsmechanismen für den schweren Angriff von Salzlösungen auf Bronzen vor. Diese Autoren erklärten, daß viele Schäden an archäologischen Bronzegegenständen eine Folge der vereinigten Einwirkung von Feuchtigkeit und löslichen Chloriden sind.

Die Stratifikation von Korrosionsschichten auf Bronze wurde von Fink/Polushkin /66/, Geilmann /194/ und Jedrzejewska /104/ untersucht, die der Ansicht waren, daß die Kupferkomponente in Bronze angegriffen und zu löslichen Kupfersalzen zersetzt wird, während die Zinnkomponente, obwohl sie chemischen Veränderungen unterliegt, wegen ihrer chemischen Natur immobil bleibt und daher die Originalform des Objektes bewahren kann.

Leoni/Panseri, Bearzi /16/ und andere /6/ verwiesen auf den Zustand sehr alter Bronzestatuen, die dem Einfluß verunreinigter Atmosphäre ausgesetzt waren. Sie machten Vorschläge zur Klärung der Korrosionsmechanismen.

### 5.3.1. Edelpatina und bösartige Patina

Die korrosive Kruste, welche Objekte aus Kupfer oder Kupferlegierungen bedeckt, hat hinsichtlich Färbung und Textur einen gewissen ästhetischen Eigenwert; daher ihr populärer Name Patina. Dieser Begriff umfaßt verschiedene Farben, welche sich aus der Textur und der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsprodukte ergeben, welche Kupfer, Zinn, Blei, Zink und andere Legierungsbestandteile entwickeln. Patina ist somit das Resultat der Einwirkung der Umgebung auf Kupfer oder seine Legierungen. Die Römer nannten sie "aerugo" oder "Bronzierung", während die Chinesen den Namen "hsiu", d. h. Rostung, gebrauchten /37/.

Der Geschmack in Hinsicht auf die Färbung der Patina wechselte gemäß den ästhetischen Normen, die zu einer bestimmten Zeitperiode vorherrschten.

In der antiken Welt variierte die Farbe der Bronzen höchstwahrscheinlich von rot über rotbraun nach braun. Die alten Griechen pflegten auch ihre Bronzen mit Öl anzustreichen oder einem Lack, der mit Bitumen getönt war. Letzterer erteilte den Bronzen ein goldenes Aussehen, das noch besser als tatsächliche Vergoldung war, da es einen antiken Goldschimmer verlieh, den die Vergoldung nicht hatte. Gute Erhaltung erforderte, daß die Bronzeobjekte wiederholt gereinigt und lackiert werden mußten.

Die Römer folgten entweder jener Tradition, die rotbraune Patina durch systematische Reinigung und Lackierung zu erhalten, oder vergoldeten ihre Bronzen.

In der byzantinischen Periode wiesen die Bronzegegenstände, hauptsächlich Skulpturen, ein goldfarbened Aussehen auf, welches nach Meinung einiger Experten entweder durch Vergolden erzeugt oder durch hohen Kupfergehalt und geeignete Wartung bedingt war.

Während der Renaissance waren zum Zwecke der Oberflächenverschönerung von Bronzekunstwerken die durchscheinenden, rötlichbraunen Lacke die typischsten. Dunkle Lacke wurden höchstwahrscheinlich verwendet, um Gußfehler und Reparaturen zu verbergen.

Vom 19. Jahrhundert an wurde echte Kunstpatina (sattes Kastanienbraun, Dunkelbraun, Schwarz und alle Schattierungen von Grün und Blau) entwickelt und in großem Maße praktiziert /100/.

Form und Farbe der Patina werden durch Umwelteinflüsse bzw. vorsätzliche Einwirkungen geprägt. So nimmt in sumpfigen und torfigen Böden die Patina olivfarbige Tönungen an, und wenn in der Nachbarschaft Eisen vorhanden ist, zeigt die Patina eine rostfarbene Tönung /50/. In nichtverunreinigter Luft im Freien oder noch besser in geschlossenen Räumen, wie Gräbern, geht die Patinierung sehr langsam vor sich. Die Patina erscheint dann als dünne, glatte, dunkelgrüne Schicht, welche die Originalform des Objektes nicht verfälscht: **Edelpatina** /66, 136/. Feuchte, reine Luft ist wesentlich für die Ausbildung der schönen, emailartigen Edelpatina. Schwefelsäure-Aerosole machen die Patina durch Bildung des hellgrünen basischen Kupfersulfates blaß /229-231/, während Schwefelwasserstoff sie dunkel oder schwarz verfärbt /136/. Arsen erteilt der Patina eine matte Färbung, steigert aber ihre Schutzeigenschaften. Außerdem bewirkt beträchtlicher Bleizusatz eine matte, olivfarbene Patina; eine Tönung, welche wahrscheinlich durch die Bildung von gemischtem basischem Blei-Kupfer-Sulfat bedingt ist /36, 64/. Eine mattglänzend schwarze Patina, die nach bisherigen Beobachtungen ausschließlich auf alten Spiegelbronzen mit hohem Silbergehalt wächst, besteht aus Kupfer(I)-oxid  $Cu_2O$  mit einem dünnen Film von Kupfer(II)-oxid  $CuO$ . Sie wird nach ihrem Vorkommen als "spiegelschwarze Patina" bezeichnet /37/.

Frost kann die Patina auf Bronzen spalten, indem sie an Punkten schwachen Kontaktes mit dem darunterliegenden Metall abblättert. Besonders an diesen Stellen setzt beim Tauen die Korrosion wieder ein. Solch alternierender Angriff schädigt die Glätte der Patina. Unter Frosteinwirkung bersten 91 % aller mit Wasser gefüllten Poren, die Mikroporen der Patina.

Nach dem Auftauen wird die Patina weiter geschädigt. Das Wasser löst einige Bestandteile der Patina und fördert auf diese Weise die elektrochemische Korrosion. Darüberhinaus bildet Schwefeldioxid in Gegenwart von Eisen mit Wasser Schwefelsäure, welche mit der Patina reagiert und Sulfate bildet. Diese Salze, die die Poren ausfüllen, behalten nur die Hydratationsmenge, welche mit der Feuchtigkeit der umgebenden Luft auf einem Niveau liegt. Jede Veränderung dieses Gleichgewichtes muß durch eine entsprechende Veränderung der Menge des Kristallisationswassers ausgeglichen werden. Wechsel, besonders Feuchtigkeitszunahme, üben einen großen Hydratationsdruck auf alle Porenwände aus. Sobald dieser Druck die Widerstandsfähigkeit der Porenwände überschreitet, bricht die Textur der Patina auf. Eine nachfolgende Volumenvergrößerung des hydratisierten Sulfates, verursacht durch Aufnahme von weiterem Dampf aus der Umgebung, besetzt dann den so geschaffenen Raum. Jede Senkung der Feuchtigkeit in der umgebenden Luft muß zu einem ähnlichen Verlust an Hydratationswasser führen. Der oberflächliche Teil der Sulfatabscheidung trocknet und erhält sein Kapillarnetzwerk wieder, durch welches weitere Sulfatlösung aus dem Inneren der Patina gesaugt wird. Die Abscheidung wird ein weiteres Mal dicht und ist zu neuer Hydratation und Expansion bereit. Es ist bemerkenswert, daß auf diese Weise sehr verdünnte Lösungen wäßriger Sulfate, die in porösen Schichten zirkulieren, schließlich schweren Schaden verursachen. So ist eine 0,1 %ige Natriumsulfatlösung in dieser Hinsicht ganz destruktiv, hauptsächlich über die Bildung des hydratisierten  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

In Gebirgsgegenden mit besonders reiner Luft wird die Bildung von Edelpatina gefördert /136/. So werden Bronzen, die etwa 10 Gewichtsprozent Zinn enthalten, von einer sehr gut aussehenden Patina bedeckt. Bleigehalte von weniger als 3 % und kleine Zinkmengen beeinflussen nicht das Aussehen solcher Patina; große Zinkmengen geben ihr ein künstliches Aussehen /136/. Polieren mit Fett /136/ oder Leder /177/ stimuliert die Patinabildung, indem die Fettsäuren in diesen Materialien mit den Metallsalzen unter Seifenbildung reagieren.

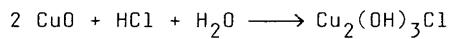
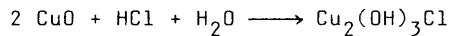
**Blaue Patina** auf Bronze ist das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen der Bronze und einer ammoniakhaltigen Umgebung (vorzugsweise im Boden). Sie besteht aus basischem Kupfercarbonat, gemischt mit Ammoniak, Zinnsäure und basischem Bleicarbonat. Die Patina ist tief im Metall verwurzelt; da sie sehr zerbrechlich ist, blättert sie jedoch leicht ab.

**Grüne Patina** besteht aus basischem Kupfercarbonat; oft sind etwas basisches Kupferchlorid und basisches Kupfersulfat mit eingeschlossen.

**Schwarze Patina** verdankt ihre Färbung dem großen Gehalt an Kupfer(II)-oxid; aber gleichmäßig schwarze Patina stammt vermutlich von Bleisulfid und auch in geringem Maße von Kupfersulfid. Nach Margival /136/ ist der sehr geringe Bleigehalt griechischer Bronzen die Ursache, daß unter ihnen nur selten schwarz patinierte zu finden sind. Demgegenüber gibt es eine Menge schwarze - bleireiche - römische Bronzen. Die schwarze Patina auf japanischen Bronzen entstand durch den schwarzen Kupfer(II)-oxid-Film, der hier künstlich durch Erhitzen des Objektes erzeugt wurde /136/.

Gelegentlich treten auf ausgegrabenen Bronzen hellgrüne Flecken auf, die radial und in die Tiefe wachsen, wobei sie das Metall darunter in lochfraßähnlicher Weise verbrauchen. Das Phänomen ist als **bösartige Patina** oder **Bronzekrankheit** bekannt. Bereits 1860 wurde durch chemische Analysen ermittelt, daß Chloride die Ursache dieser Schädigung sind /177/.

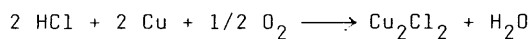
Fink /65/ fand, daß die "Krankheit" schon durch ein Körnchen Salz (NaCl) in 1 ml Wasser ausgelöst werden konnte. In Gegenwart von Feuchtigkeit und Kohlendioxid breitete sich der Fleck weiter aus. Unter der Annahme, daß sich das beteiligte Chlorid immer wieder regeneriert, wurde folgender Ablauf formuliert.



Gettens /78/ und Organ /160/ nahmen später an, daß direkt auf dem Bronzemetal eine Schicht von Kupfer(I)-chlorid war, welches sich in Kontakt mit Luft zu Kupfer(I)-oxid und Kupfer(II)-chlorid umwandelt /191/:



Darüberhinaus wirkt das Kupfer(I)-chlorid während des Korrosionsprozesses autokatalytisch /159/:



Jede zusätzliche Feuchtigkeitzufuhr führt dann unter diesen Umständen zur Bildung von schwarzem Kupfer(II)-oxid und basischem Kupfer(II)-chlorid, welches instabil, völlig porös und deshalb nichtschützend ist.

Zinn wurde in der betrachteten Patina zuerst zu  $\text{Sn}^{2+}$  oxydiert, und dann bildeten die Zinnionen mit Chlorid Zinn(IV)-chlorid, welches im alkalischen Milieu als Zinnsäure ausgefällt wurde.

Die Annahme von Fink, daß basisches Kupfercarbonat durch die Zersetzung von basischem Kupferchlorid unter dem Einfluß von Kohlendioxid gebildet wird, steht jedoch nicht in Übereinstimmung mit Ives/Rawson /102/. Diese hatten festgestellt und durch Daten gestützt, daß im Falle der Naßkorrosion Natriumchlorid in die Kupfer(I)-oxid-Schicht eindringt und sie dabei schwächt. Risse in der Oxidschicht führen dann zu galvanischer Lokalelement-Korrosion (Metall/Oxid), in deren Verlauf die Oxidschicht den in der Umgebung vorhandenen Sauerstoff reduziert und so Hydroxylradikale erzeugt. Unterstützt von Kohlendioxid schlagen dann diese Hydroxylgruppen die gleichzeitig gebildeten Metallionen als basisches Kupfercarbonat nieder.

Des weiteren widerspricht die Existenz einer Kupfer(I)-chlorid-Schicht direkt auf dem Metall /78, 160/ dem von Feitknecht /62/ gelieferten Beweis, daß selbst bei maximaler Chloridkonzentration auf dem Metall zuerst ein Kupfer(I)-oxid-Film gebildet wird. Da die Chloridmenge in Böden selten wenige Prozente übersteigt /226/, erscheint der diesen Salzen zugeschriebene radikale Angriff auf Kupfer /87, 206/ strittig. Außerdem ist die Löslichkeit von Kupfer(I)-chlorid so gering (etwa 0,1 g/l), daß die aus seiner Auflösung resultierende Salzsäure /191/ wegen der starken Verdünnung höchstens bei der Bildung von Kupfer(I)-oxid als Katalysator wirken könnte /62/. Schließlich rechtfertigen die Ausfällungsmechanismen basischer Kupferverbindungen nicht die Annahme, daß ihre Struktur das Durchsickern korrosiver Reagenzien gestatten würde. Tatsächlich zeigten Vernon/Whitby /229-231/ und später Wiederholt /244/, daß das Gegenteil der Fall ist und ein Gemisch von basischem Kupferchlorid und -sulfat Bronzen unter maritimen Bedingungen vollkommen schützt.

Die Oxydation von Zinn und nachfolgende Bildung von Zinn(IV)-chlorid muß auch mit einiger Zurückhaltung betrachtet werden, da unter natürlichen Umständen ein solcher Prozeß nicht in Betracht kommt (zu seiner Herstellung wird eine Chlorgasbehandlung von Zinnblechschnitzeln benötigt). Außerdem scheidet sich die aus der Wechselwirkung zwischen Zinn(IV)-chlorid und einer alkalischen Lösung resultierende Zinnsäure nicht - wie angenommen wird - ab,

sondern bleibt als kolloide Dispersion in Lösung, und das steht wiederum im Gegensatz zu der beobachteten formbewahrenden Kompaktheit der Zinnsäure.

Evans /59/ betrachtet nach Erwägung dieser widersprechenden Erklärungen "Bronzekrankheit" als Wechselwirkung zwischen löslichen und unlöslichen Kupferverbindungen. Nach seiner Meinung kann die Bildung unlöslicher basischer Kupferverbindungen (Carbonate, Chloride, Sulfate, Phosphate) nicht gleichförmig fortschreiten, wenn die Kupferoxidschichten auf Bronze in Kontakt mit einer Umgebung sind, welche zur Bildung löslicher Kupfersalze befähigte Säuren enthält. Ist zum Beispiel Dampf von Essigsäure oder anderen organischen Säuren vorhanden, wird an verschiedenen Stellen in der Ablagerung der basischen Kupferverbindungen auch Kupferacetat (oder das entsprechende Salz) gebildet. Wenn dieses den Reagenzien ausgesetzt wird, die die basischen Kupferverbindungen ausfällen, wandelt es sich ebenfalls oberflächlich in diese Verbindungen um. In solchem Fall fehlt der Schicht unlöslicher basischer Kupferverbindungen ein stabiles Fundament, denn sie ist jetzt von dem Oxidfilm, der das Metall direkt bedeckt, durch das lösliche Kupferacetat getrennt. Feuchtigkeit verursacht dann durch teilweise Auflösung des Kupferacetates Risse in der Schicht der basischen Kupferverbindungen und macht sie für aggressive Agenzien durchlässig. Der Essigsäuredampf setzt die Bildung löslicher Salze fort, und der Prozeß wiederholt sich, wobei die Essigsäure jedesmal zurückerhalten wird, wenn ihr lösliches Salz als unlösliche basische Kupferverbindung abgeschieden wird. Die Chloridionen sind nach dieser Ansicht nicht die unmittelbare Ursache des Angriffs, aber sie unterstützen das Ausbrechen der "Bronzekrankheit" durch Beeinträchtigung der Kristallstruktur der unlöslichen Ablagerungen und machen sie so porös und für Luft und Feuchtigkeit zugänglich /102/.

Wie überzeugend die Hypothese von Evans über Bronzekrankheit sein mag, sie bleibt auf die besonderen Fälle beschränkt, bei denen die Salze schwacher, hauptsächlich organischer Säuren die treibende korrosive Kraft sind; und solche Salze sind gemäß den Analysenberichten nur selten in archäologischen Bronzen zugegen. Inzwischen sind Organs Definition dieses Phänomens und seine Kinetik weitgehend anerkannt. Also ist anzunehmen, daß Chloride die primäre Korrosionsursache archäologischer Bronzen sind /30/.

### 5.3.2. Kupfermineralien in der Kunst und als Korrosionsprodukte /79, 80/

Neben der oft geschätzten ästhetischen Wirkung von mikrokristallinen Mineralbildungen auf alten Bronzen wurden einige Kupfermineralien, sofern sie in größere, Stücken vorhanden sind, wegen ihrer schönen Farbe zu Skulpturen und Schmuckeinlagen verarbeitet. Hierzu gehört vor allem der Malachit. Malachit (Chrysocoll, Berggrün) und der leuchtend blaue Azurit (Bergblau) dienten als Pigmente in der Malerei, sowohl in Europa als auch besonders in China und Japan /81, 82/.

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung kann man die auf Kupfer und Kupferlegierungen anzu-treffenden Kupfermineralien einteilen in:

#### Oxide

**Cuprit**  $\text{Cu}_2\text{O}$  liegt unter den grünen und blauen Korrosionsprodukten der Patina. Er ist rot, manchmal orange und kristallin. Die "Spiegelschwarzpatina" auf chinesischen Bronzen besteht vermutlich aus kristallinem Cuprit mit einer dünnen Schicht Tenorit darüber.

**Tenorit** (Schwarzkupfererz)  $\text{CuO}$  wird ansonsten unter den Korrosionsprodukten der Bronzen nur selten erwähnt. Eisengraue bis schwarze, metallglänzende Kristalle.



## Carbonate

**Malachit**  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , häufig als glatte dunkelgrüne, kompakte Schicht auf Bronzen.

**Azurit**  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , leuchtend blau bis dunkelindigo, manchmal als dünne, emailartige Schicht, häufiger blaue Kristallaggregate in Malachitflächen.

**Chalkonatronit**  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , blaugüne Kristalle, als Korrosionsprodukt erstmals 1955 von Gettens und Frondel im Inneren einer ägyptischen Bronzefigur entdeckt.

## Chloride

**Atacamit**  $\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{Cu(OH)Cl}$ , nach dem natürlichen Vorkommen in der Atacamawüste in Nordchile, grün bis schwärzlichgrün, häufig vergesellschaftet mit dem blaßgrünen **Paratacamit** gleicher chemischer Zusammensetzung, aber anderer Kristallstruktur. Als Hydrolyseprodukt des Nantokits ist er Ausdruck der "Bronzekrankheit" und daher auf Bronzen weitverbreitet.

**Botallacit**  $\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{Cu(OH)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ein weiteres basisches, grünlich-blaues Kupferchlorid, bisher noch sehr selten als Korrosionsprodukt nachgewiesen.

**Nantokit**  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , blaßgraue, wachsartige Substanz, zuerst in Nantoko (Chile) gefunden. Wahrscheinlich Ausgangsprodukt für die Bildung von Atacamit und Paratacamit (Bronzekrankheit). An feuchter Luft Zerfall zu rotem Kupfer(I)-oxid und basischen Kupfer(II)-chloriden.

## Sulfate

**Brochantit**  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$ , ein leuchtend grünes basisches Kupfersulfat, bildet sich durch den Einfluß sulfathaltiger Wässer oder schwefeldioxidverunreinigter Luft.

**Connellit**, ein seltenes, leuchtend blaues Mineral der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Cu}_{19}(\text{SO}_4)\text{Cl}_4(\text{OH})_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wurde durch Röntgenbeugungsanalyse auf latènezeitlichen Bronzen im Gemisch mit anderen Kupfermineralien nachgewiesen.

## Sulfide

Diese selten vorkommenden Korrosionsprodukte können in sulfathaltigen Wässern durch reduzierende Bakterien gebildet werden. Erwähnenswert sind der indigoblaue **Covellin**  $\text{CuS}$  und der schwarze **Chalcocin**  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

## Nitrate

In Japan wurde ein grünes basisches Kupfernitrat der Formel  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$  identifiziert; die mineralogische Bezeichnung steht noch aus.

## Phosphate

**Libethenit**  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , blaugrünes basisches Kupferphosphat, entsteht beim Kontakt von Bronzen mit Knochen- und Hornmaterial.

### 5.3.3. Überblick über Konservierungsmethoden

#### Reinigung

Rosenberg /191/ schlug folgende Methode zur Reduktion von Korrosionsprodukten auf kleinen, gebogenen Bronzegegenständen vor. Diese Objekte mußten in bedeckten Glas- oder Porzellan-gefäßen in angefeuchtete Zinnspäne eingebettet und darin etwa 24 Stunden belassen werden. Wenn der Grad der Reduktion unbefriedigend war, mußte die Behandlung wiederholt werden. Die verwendeten Zinnspäne konnten mit Wasser abgespült und wieder verwendet werden. - In Anbetracht der geringen Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Zinn (Tab. 3) konnte von dieser Methode nur eine partielle Reduktion der Kupfersalze erwartet werden. Außerdem bleibt Zinnsäure, der andere Bestandteil der Patina, unverändert.

Für große Bronzegegenstände empfahl Rosenberg /191/ das Einwickeln in Aluminiumfolie. Vor dem Einwickeln mußten die Objekte mit einem heißen Brei bedeckt werden, der als Elektrolyt zwischen Aluminium und Bronze dient. Hierzu wurden 1 Teil japanischer Agar-Agar, 80 Teile Wasser und 6 Teile Glycerol gemischt und auf 100 °C erhitzt. Die auf diese Weise verpackten Objekte wurden 2-4 Tage in feuchter Atmosphäre belassen, z. B. in einem Exsikkator mit etwas Wasser am Boden. Nach Beendigung der Reduktion der Patina wurden Folie und Klebgemisch durch Eintauchen in heißes Wasser entfernt.

Diese Reinigungsmethode ist ein Weg, um die Schwierigkeiten zu vermeiden, welche die gewöhnliche elektrochemische Reduktion begleiten. Denn bei letzterer wird das reduzierte Metall aus den Korrosionsprodukten am Metallkörper befestigt, während das Metallpulver oder die Feilspäne, d. h. die Reduktionsmittel, oxydiert werden und auch an dem Metall haften: zwei Rückstände, welche anschließend nur unter Schwierigkeiten von dem Objekt entfernt werden können. Beim Anwenden eines Breies wandern die Reduktionsprodukte in diesen Brei und lassen sich leichter entfernen.

Zur lokalen Reduktion auf großen Bronzegegenständen verwendete Rosenberg /191/ eine Paste folgender Zusammensetzung: 200 Teile Zinn- oder Zinkpulver oder 150 Teile Aluminiumpulver wurden mit 8 Teilen tierischem Leim vermischt. Diese Mischung wurde dann in 10 Teilen heißem Wasser und 4 Teilen Glycerol gelöst.

Nach Rathgen /177/ pflegte Krefting /116/ die korrodierten Bronzen in Zinkfolie einzuwickeln und dann in eine 5 %ige Lösung von Natriumhydroxid einzutauchen. Er reinigte auch Kupfermünzen, indem er sie auf perforierten Zinkplatten anordnete. Die Zinkplatten mit den Münzen wurden übereinander gelegt und 15-18 Stunden in die gleiche 5 %ige Natriumhydroxidlösung getaucht. Zusätzlich reduzierte Kisa /177/ die Korrosionsanhäufung auf Kupfermünzen, indem er sie 3-10 Sekunden mit einer Zange in geschmolzenes Blei tauchte. Finkener /177/ entfernte die Patina durch elektrolytische Reduktion, welche er in einer 2 %igen Kaliumcyanidlösung bei 1-2 Volt durchführte.

Kreftings Methode ist ohne mehrmalige Wiederholung selten wirksam. Kisas Verfahren beinhaltet das Erhitzen der Metallreste, und das ist immer riskant. Finkeners Methode ist wegen der Giftigkeit der Cyanide und chemischen Nebenreaktionen mit dem Cyanidion abzulehnen.

Plenderleith /173/ schrieb anstatt Kaliumcyanid eine 5 %ige Natriumhydroxidlösung für die elektrolytische Reduktion vor und ersetzte die von Finkener verwendete Platinanode durch eine aus Edelstahl. Er war darüberhinaus der Meinung, daß jegliches Eisen von der Stahlelektrode, das während der Reduktionen auf den Objekten abgeschieden wurde, hinterher leicht zu entfernen sei. Nach seiner Ansicht sind Graphitanoden als Ersatz nicht geeignet, weil in alkalischen Lösungen der Klebstoff, der die Graphitteilchen zusammenhält, zum Zerfall neigt und sich als Folge ein schwarzer Niederschlag auf dem Objekt absetzt. Versuche, die

Ablagerung anschließend zu entfernen, schlugen gewöhnlich fehl, da der Graphit - ein gutes Schmiermittel - gerade durch die Bemühungen, ihn abzubürsten, in die Poren des Objektes getrieben wurde.

Plenderleith /173/ diskutierte ferner die Extraktion der Chloride aus der Korrosionsschicht auf Kupfer durch Einlegen des Objektes in eine 5 %ige Natriumsesquicarbonatlösung. Wiederholte Behandlung mit diesem Salz stabilisierte nach seiner Ansicht die Patina, aber nicht so sehr durch die komplette Extraktion der Chloride, sondern durch das Verfüllen der Patinaporen mit basischem Kupfercarbonat, dessen Bildung das Natriumsesquicarbonat beförderte. Er beschrieb auch das Ablösen der Patina mit Rochellesalz (Kaliumnatriumtartrat) und stellte zwei Verfahren vor:

Das erste beinhaltet die Auflösung von 14 g/l Natriumhydroxid und 32 g/l Rochellesalz in 1 Pinte (= 568 ml) kalten Wassers. Die Bronze muß in diese Lösung eingetaucht werden, bis die meisten Kupfer(II)-Verbindungen aufgelöst sind. Die verbliebenen Kupfer(I)-Verbindungen werden dann mit einer 10 %igen Schwefelsäurelösung entfernt.

Das zweite Rezept erfordert die Zugabe von 100 ml Wasserstoffperoxid zu 20 Volumina der bereits beschriebenen Natriumhydroxid/Rochellesalz-Lösung.

Die nachfolgende Behandlung mit Schwefelsäure wurde somit unnötig. Oxydation der Kupfer(I)-Verbindungen durch Wasserstoffperoxid sowie das Entfernen der Kupfer(II)-Verbindungen konnten auf diese Weise in einem Arbeitsgang ausgeführt werden.

Die Rolle des Natriumsesquicarbonates  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei der Einwirkung auf die Chloride in Bronze patina ist unklar. Jedoch ist festgestellt worden, daß die Chloride die Patina verlassen, wenn das Objekt in eine 5 %ige Natriumsesquicarbonatlösung getaucht wird. Lösungen dieser Substanz sind schwach alkalisch und neutralisieren die Salzsäure, die beim Angriff der Chloride auf Kupfer und Kupfer(I)-oxid freigesetzt wird:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl}$ . Darüber hinaus reagiert Natriumsesquicarbonat wegen seiner Hydrogencarbonatgruppe mit Kupfer und bildet basisches Kupfercarbonat (Malachit), welches das Metall bedeckt und die Poren in der Patina auffüllt; zwei zweifellos schützende Effekte. Zum Entfernen der Chloride aus einem Bronzeobjekt ist häufiger Wechsel der 5 %igen Natriumsesquicarbonatlösung erforderlich. Wenn die Lösung wöchentlich gewechselt wird, dauert die Entsalzung einige Jahre bis zur Vollendung; wenn täglich, ein paar Wochen /157/.

Organ /161/ schlug ein Schnellverfahren vor, um Kupfer(II)-Verbindungen von einem korrodierten Objekt abzulösen. Taucht man das Objekt in eine Mischung aus 120 g Natriumhydroxid und 40 ml Glycerol auf 1 Liter Wasser, wird die Patina bald bis auf die rote Kupfer(I)-oxid-Schicht abgetragen. Danach schreitet die Reinigung langsam fort, abhängig von der Oxydationsgeschwindigkeit der Kupfer(I)-Salze. Die Reinigungswirkung dieser Mischung wird einem Komplexbildungsmechanismus zugeschrieben.

Um die Kupferchloride ohne Zerstörung der Patina auf einem Objekt nur partiell zu entfernen, tauchte France-Lanord /70/ ihn in einen mit destilliertem Wasser gefüllten Behälter, und indem er ihn zur Kathode machte und über einen Draht und ein Milliampereometer mit einer Anode aus Platin oder Gold verband, erreichte er die beabsichtigte Entsalzung. Der infolge der Auflösung der Chloride zwischen den Elektroden fließende schwache Strom wurde gemessen und gegen die Zeit aufgetragen. Sobald diese Kurve nicht mehr anstieg, sondern flach blieb, wurde das verwendete Wasser, welches zu dieser Zeit zu einer Chloridlösung geworden war, so oft gegen frisches Wasser ausgetauscht, bis kein Strom mehr mit dem Milliampereometer registriert werden konnte.

Es ist besser, wenn saure oder alkalische Ablösemittel für korrodiertes Kupfer und seine Legierungen unter Zusatz von etwas Korrosionsinhibitor verwendet werden. Unerwünschter Metallangriff, der bei diesen Mitteln gelegentlich auftritt, wird auf diese Weise verhindert.

Forbes /68/ reinigte Bronzen mit einer Citronensäurelösung unter Zusatz von Thioharnstoff als Inhibitor (Cu 1). Nach Desai/Shah /45/ reicht die Zugabe von Gelatine oder Agar aus, die speziell von Maleinsäure oder Citronensäure verursachte Korrosion von Kupfer zu verhindern. Für alkalische Reiniger empfohlen Desai/Rana /46/ zur vollständigen Korrosionsinhibierung unter anderem  $\beta$ -Naphthol und Furfurol (Cu 5). In die gleiche Gruppe der für alkalische Reiniger geeigneten Inhibitoren gehört auch das Benzotriazol (1 %) /142/.

#### Stabilisierung

Organ /161/ empfahl zur Stabilisierung der von "Bronzekrankheit" angegriffenen Patina die Anwendung von Silberoxid. Nach dieser Technik werden die Flecken, an denen die "Krankheit" ausbricht, bis zum Kupfer(I)-chlorid ausgehöhlt und das Innere der Hohlräume mit einer wäßrigen Silberoxidpaste "verplombt". Der Zweck dieser Behandlung ist, Kupfer(I)-chlorid wenigstens teilweise in unlösliches Silberchlorid zu überführen und das darunter befindliche Kupfer(I)-chlorid vor der feuchten Luft zu versiegeln. Ohne Wasser können die für die Bronzekrankheit verantwortlichen Reaktionen nicht stattfinden. - Unglücklicherweise ist Silberchlorid ein elektronischer und elektrolytischer Leiter, und dies macht es nach Meinung von Fischbeck /67/ nur zu einem bedingten Schutz für die darunter liegenden Schichten.

Eine wirksame Methode zur Stabilisierung archäologischer Bronzen wurde von Thouvenin /219/ entwickelt. Sie setzt die korrodierten, porösen Bronzen Ammoniakdämpfen aus; dabei macht sie Gebrauch von dem besseren Eindringvermögen von Gasen in poröse Materialien. Unter dem Einfluß des Ammoniaks bilden sich aus den unlöslichen basischen Kupfersalzen in der Patina wasserlösliche, kornblumenblaue Kupfertetramminkomplexe, die dann ausgewaschen werden. Da nicht restlos entfernte Chloride und Ammoniumsalze Ursache neuer Korrosion sein können, müssen sie abschließend inaktiv gemacht werden. Daher sollte durch Einlegen der Objekte in Aceton auf chemischem Wege eine Stabilisierung der verbliebenen Verbindungen erreicht werden.

Bleck /21/ überarbeitete diese Methode und stellte fest, daß die behaupteten Reaktionen mit Aceton nicht eintreten. Es mußte daher für die Abschlußbehandlung eine andere Lösung gefunden werden. Als erfolgreich in doppelter Hinsicht erwies sich die Anwendung von Formalin nach der Ammoniakbehandlung /21/: Der im Formalin enthaltene Formaldehyd reagiert mit Ammoniumionen und den Ammoniakliganden in dem blauen Kupferkomplex unter Kondensation zu dem wasserlöslichen, unschädlichen Hexamethylentetramin (Urotropin).

Gelöste, aber nicht vollständig ausgewaschene Kupfer(II)-Ionen reagieren in wäßriger Lösung mit Formaldehyd unter Ausfällung des blauen, unlöslichen Kupfer(II)-hydroxids  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Diese Verbindung spaltet leicht Wasser ab. Die derart behandelten Bronzen erlangen bei der Wärmetrocknung ein braunes bis schwarzes Aussehen infolge der Bildung von Kupfer(II)-oxid  $\text{CuO}$ .

Madsen /127/ berichtete 1967, daß er die Bronzekrankheit, welche bei einigen archäologischen Objekten aufgetreten war, mit einer 3 %igen Lösung von Benzotriazol in technischem Ethylalkohol geheilt hatte.

Die Benzotriazolbehandlung hat als vielversprechende Konservierungsmaßnahme vor allem für Kupfer und Kupferlegierungen raschen Eingang in die Restaurierungspraxis gefunden und ist seither Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Publikationen geworden /25/.

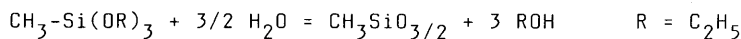
Benzotriazol (engl. benzotriazole)  $C_6H_4NHN_2$  ist ein im Handel erhältliches gelblich-weiße, Pulver. Es ist in Wasser schwach löslich (1 Gewichtsprozent bei 20 °C), besser in Ethylalkohol, Isopropylalkohol (40 Gewichtsprozent bei 25 °C) und Benzen. Es hat einen niedrigen Dampfdruck,  $8 \times 10^{-6}$  Torr bei 20 °C, was seine Anwendung als ausgezeichneten Dampfphaseninhibitor für blankes, unangelaufenes Kupfer, Bronze und Messing möglich macht.

An feuchter Luft oder in wäßriger Lösung reagiert Benzotriazol als schwache Base und bildet mit Kupfer-, Silber-, Zink-, Nickel- und Cobaltsalzen schwerlösliche Komplexsalze, die erstmals 1944 von Canonica /32/ beschrieben wurden. Ihre Darstellung und Eigenschaften wurden auch von Bleck /22/ untersucht. Es zeigte sich eine gute Wärmebeständigkeit; teilweise sind die Verbindungen in Säuren und Laugen löslich.

In Berührung mit blankem Metall wird das Benzotriazol (BTA) an der Metalloberfläche chemisch adsorbiert. Die in ihrem Aufbau polymeren Kupfer-BTA-Komplexe, die sich mit einwertigem und zweiwertigem Kupfer bilden, besitzen fadenartige oder netzförmige Strukturen und schaffen eine sehr feste physikalische Barriere, die in der Tat das Metall darunter abschirmt. Gase und Dämpfe wie Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Essigsäure, Formaldehyd (der an der Luft zu Ameisensäure oxydiert wird), können nicht durch die Barriere von Kupfer-Triazol-Komplexen dringen und das blanke Kupfer anlaufen lassen. Die Stärke der Benzotriazol-Abschirmung auf Kupfer ist derart, daß selbst wasserdampfgesättigte Luft, die 40 ppm Schwefelwasserstoff enthält, Kupfer nicht anlaufen läßt.

Strukturuntersuchungen von einwertigen und zweiwertigen Kupfer-Triazol-Komplexen zeigten, daß sie Einschlüsse von Sauerstoff (bis zu 19 %) sowie wechselnde Mengen Chlorid und Sulfat enthalten. Das erklärt, warum das pragmatische Herangehen von Madsen an die Behandlung der Bronzkrankheit mit Benzotriazol - einem Korrosionsinhibitor, von dem zu dieser Zeit nur bekannt war, daß er blankes Kupfer schützt - sich als so universell erfolgreich erwies. Vergleichende Untersuchungen zur Wirksamkeit von Benzotriazol als Festigungsmittel für Patina sind noch im Gang /21, 41, 89, 113, 127, 128, 201, 236/.

Aus der unbestreitbaren Tatsache, daß für die korrosive Wirkung von Kupfer(I)-chlorid in der Patina Feuchtigkeit vonnöten ist, entstand die Idee, daß die "Bronzkrankheit" spontan geheilt werden könnte, wenn die Patina wasserabstoßend gemacht würde. In dieser Absicht wurde um 1970 ein wasserabweisendes Mittel ausgewählt, nämlich ein methylierter Siliconester (Methyltriethoxysilan). Dieses Produkt besitzt eine Viskosität, die geringer als die von Wasser ist, und dringt überall ein, wo auch Wasser eindringt. Darüberhinaus vereinigt es sich mit der Feuchtigkeit, um in Methylsilicagel (ein stark hydrophober Niederschlag) und Alkohol, welcher verdunstet, zu zerfallen gemäß der Gleichung



Messungen zeigen, daß die Siliconester, nachdem sie die Poren durchdrungen haben, mit den an den Wänden dieser Poren adsorbierten Wasserschichten reagieren, hierbei hydrolysieren und sich schließlich als Abscheidung verfestigen, welche die Poren wasserabstoßend macht, so daß sich in ihnen kein Wasser aus feuchter Luft niederschlagen kann. Unter solchen Bedingungen ist Kapillarkondensation unwahrscheinlich, die Wasserzufuhr unterbunden und das Kupfer(I)-chlorid unbeweglich gemacht. Beim Erhärtungsprozeß verbrauchen die Siliconester selbst jene Feuchtigkeit in den Poren, die unter normalen Bedingungen anderweitig nicht zu entfernen ist, wobei die Poren trocknen /209/.

Die Ergebnisse der Behandlung chloridbefallener Bronzen mit methylierten Siliconestern sind bisher positiv, aber auch negativ gewesen; der Grund für diese Widersprüche konnte noch nicht geklärt werden /214/.

Es gibt dennoch einige Anzeichen dafür, daß die methylierte Silicagelschicht selbst porös ist, so daß trotz der hydrophobisierenden Behandlung das hygroskopische Kupfer(I)-chlorid noch genügend Feuchtigkeit aus der feuchten Luft absorbieren kann, um reaktiviert zu werden /140/.

Die Idee, bösertige Bronzepatina mit Siliconestern zu behandeln, ist ungeachtet der vorerwähnten Nachteile beachtenswert, da diese Chemikalien eine starke Affinität zu Metallen und Metallsalzen haben. Außerdem sind sie in der Lage, die poröse, bröckelnde Patina mit einer Art "flüssigem Sand" zu imprägnieren, der nach der Tränkung erhärtet und damit die Patina verfestigt. Man sollte daher die Siliconester als relevante Festigungsmittel betrachten.

Besonders die neuen Siliconestertypen, oligomere Alkoxysiloxane genannt, verdienen in dieser Hinsicht Interesse. Sie sind mäßig polymerisierte Produkte, praktisch nicht flüchtig. Deshalb bewahren sie in den Poren ihre anfängliche Menge, so daß sie während des Erhärtungsprozesses - im Gegensatz zu den früheren Siliconestern - eine Silicagelschicht von starker hydrophober und kompakterer Natur bilden /192/.

Weitere Techniken zur Festigung der Patina wurden von Organ /162/ diskutiert.

### Erhaltung

Überzüge aus Wachsen, Paraffin, Vaseline, Celluloselack ebenso wie Einschließen der Metallgegenstände in Glaskästen, die mit hygroskopischen Materialien versehen sind, wurden bereits von Rathgen /177/ in Betracht gezogen und verwendet.

Kiriyonov /111/ berichtete später, daß er die gereinigten archäologischen Objekte mit einer 3 %igen Lösung von Polyvinylbutyral in Alkohol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel überzog. Andere Restauratoren erprobten und verwendeten zu diesem Zweck verschiedene neue synthetische Materialien /148, 240/.

Die vorgenannten organischen Materialien erteilen zwar dem fraglichen Objekt wasserabstoßende Eigenschaften, sollten aber nicht mit den Techniken der Korrosionsinhibierung verwechselt werden, wie sie oben beschrieben wurden. Filme aus Wachsen, Paraffin, Vaseline und dergleichen schützen nur, wenn sie in dicken Schichten aufgebracht werden; dünne sind nicht luft- und wasserdicht. Dicke Schichten verderben aber das Objekt ästhetisch, indem sie es fettig und stumpf erscheinen lassen. Synthetische Materialien andererseits haben auch Nachteile. Alle diese Mittel sind jedoch trotz ihrer begrenzten Wirkung in bestimmten Fällen recht nützlich.

Bis auf das blanke Metall gereinigte Bronzeskulpturen (Cu 4) lassen sich mit gutem Erfolg schützen, wenn man sie nach dem Abspülen mit Wasser und Trocknen mit einer Mischung aus 20 Teilen Essigsäure und 100 Teilen Knochen- oder Olivenöl bestreicht. Das muß im Laufe einer Woche mehrmals wiederholt werden, wobei nach jeder Behandlung mit einem Wolltuch kräftig abgerieben wird. Man nimmt an, daß sich nach einiger Zeit auf dem Objekt durch das Öl eine schützende Kupferseife bildet.

Wenn nach der Reinigung die Objekte mit einem organischen Überzug bedeckt werden, der etwa 1 % Benzotriazol enthält, bleiben sie einige Jahre gegen Anlaufen oder andere Korrosionsmittel geschützt. Ein solcher Schutzüberzug ist der "Incralac"-Lack, basierend auf dem Acrylharz Paraloid B 44 von Rohm & Haas, einem Copolymeren von Ethylacrylat und Methylmethacrylat, gelöst in Toluol. Incralac enthält zusätzlich als Korrosionsinhibitor etwa 1,5 % Benzotriazol und epoxidiertes Sojabohnenöl als Verlaufmittel. Nach einigen Jahren wird der Schutzlack auf Skulpturen im Freien rissig und unlöslich, da er einen fünf-

mal so großen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie Kupferlegierungen besitzt und durch lange UV-Exposition eine vernetzte Struktur erhält. Eine Neukonservierung macht sich erforderlich.

Benztriazol kann darüber hinaus unabhängig als Dampfphaseninhibitor wirken und Kupfer und seine Legierungen effektiv gegen Korrosion schützen, ohne direkt auf das Objekt aufgebracht worden zu sein. Natürlich muß für diese Art des Schutzes der Benztriazoldampf in unmittelbarer Nähe des Metallgegenstandes emittiert werden; das erreicht man durch Ausrüsten der Ausstellungsvitrinen und der verschiedenen Verpackungsmaterialien mit festem Benztriazol. Eine bewährte Applikationsform besteht darin, daß man mit alkoholischer BTA-Lösung getränkte und luftgetrocknete Papierstreifen in den Aufbewahrungsbehälter (z. B. verschweißte Folienbeutel) legt.

## 6. EISEN

### 6.1. Metallurgie

Eisen ist im reinen Zustand ein glänzendes, weiches Metall (Härte nach Mohs 4-5; weicher als Kupfer, Cobalt, Nickel), wird aber als solches selten verwendet.

Eisen bildet im kristallinen Zustand als allotropes Metall temperaturabhängig verschiedene Modifikationen aus. Sie werden als  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe und  $\delta$ -Fe bezeichnet. Bis 911 °C hat Eisen eine kubisch-raumzentrierte Elementarzelle ( $\alpha$ -Fe). Zwischen 911 °C und 1392 °C ist die Elementarzelle des Eisens kubisch-flächenzentriert ( $\gamma$ -Fe). Oberhalb 1392 °C nimmt es wieder die kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur an ( $\delta$ -Fe). Der Schmelzpunkt reinen Eisens beträgt 1536 °C. Bis 769 °C (Curie-Punkt) ferromagnetisch, darüber paramagnetisch. Diese Eigenschaftsänderung ist nicht an eine Änderung der Gitterstruktur gebunden.

Wenn Kohlenstoff in die Elementarzelle des  $\gamma$ -Eisens eintritt und in ihrem Zentrum und in der Mitte der Zellkanten Stellung bezieht, wird der  $\gamma$ -Mischkristall **Austenit** gebildet, welcher nur stabil ist, wenn eine begrenzte Anzahl der verfügbaren Positionen (bis zu 8 Atomprozent Kohlenstoff) von Kohlenstoffatomen besetzt ist. In gleicher Weise wird, wenn Kohlenstoffatome in die Elementarzelle des  $\alpha$ -Eisens eingelagert werden, eine übersättigte Lösung gebildet (**Martensit**), und diese ist wie alle übersättigten Lösungen instabil. Nur durch Reduzierung der Anzahl der Kohlenstoffatome kann ein stabiler Zustand erreicht werden. **Zementit**, abweichend vom obigen System, ist eine Verbindung aus Eisen und Kohlenstoff. Sie wird gebildet, wenn Eisen mit Kohlenmonoxid CO auf 225 °C erhitzt wird, zerfällt sich aber bei höheren Temperaturen /181/. Direkte Vereinigung von Eisen und Kohlenstoff führt jedoch nicht zu Zementit.

Das Phasendiagramm von Eisen/Kohlenstoff-Legierungen ist in Abb. 13 wiedergegeben. Obgleich vereinfacht, zeigt es, daß der Schmelzpunkt des Eisens (1536 °C) durch Zugabe von Kohlenstoff entlang der Linie AC erniedrigt wird, an deren Ende die eutektische Verbindung, häufig **Ledeburit** genannt, bei 1147 °C mit einem Kohlenstoffgehalt von 4,3 Gewichtsprozent erstarrt. Bei einem niedrigeren Kohlenstoffgehalt als 4,3 Gewichtsprozent trennt sich die feste Lösung **Austenit** von der Eisenschmelze. So reichert die Austenitabscheidung die Schmelze mit Kohlenstoff an. Weil aber zur gleichen Zeit der Austenit selbst auch mit Kohlenstoff angereichert wird, erreicht diese Phase am Punkt E in Abb. 13 Sättigung in Bezug auf Kohlenstoff (2,06 Gewichtsprozent), wird instabil, und mit weiterer Zunahme des Kohlenstoffgehaltes wird eine andere Legierung - Ledeburit - gebildet.

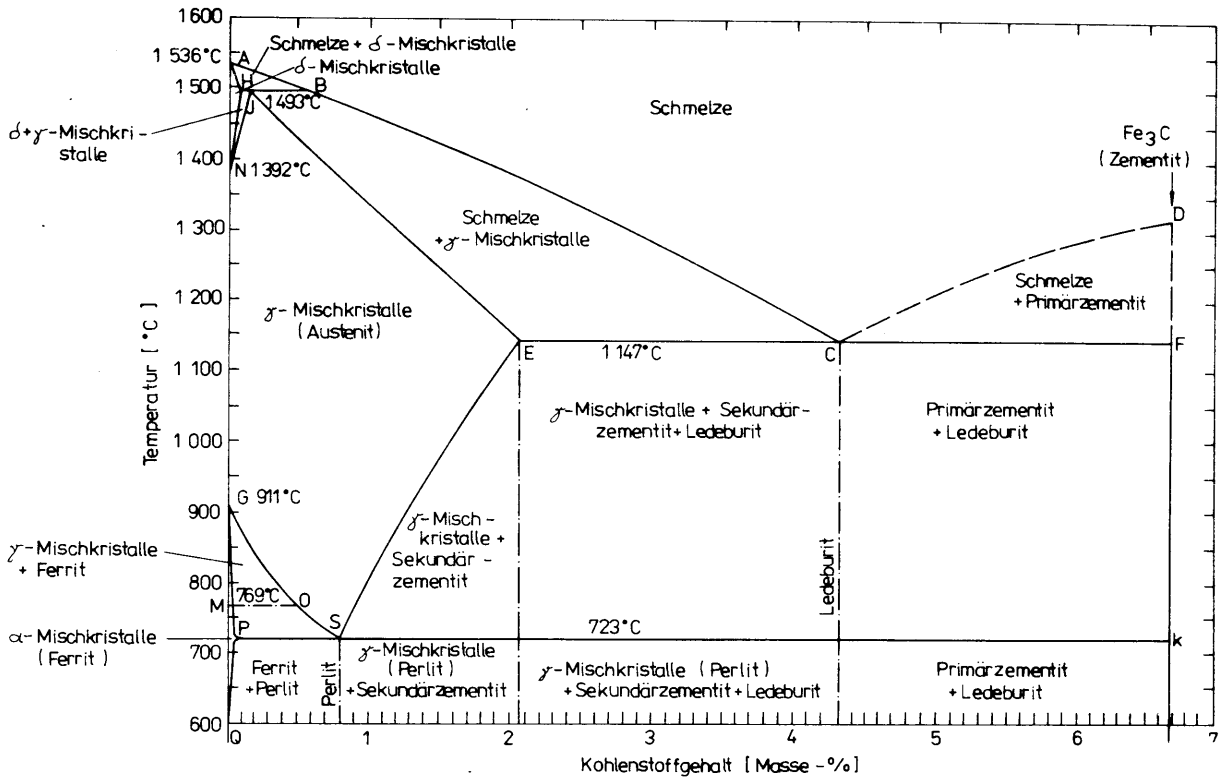


Abb. 13. Phasendiagramm der Eisen/Kohlenstoff-Legierungen (vereinfacht)

Austenit ist nur bei hohen Temperaturen stabil. Durch rasches Abkühlen besteht er in der festen Lösung fort; langsame Abkühlung verwandelt ihn in ein Gemisch aus **Ferrit** und **Perlit**. Beim schroffen Abkühlen bildet sich teilweise ein an Kohlenstoff stark übersättigtes, tetragonal-raumzentriertes **Martensit** ( $\alpha$ -Eisen), welches durch seine extreme Härte charakterisiert ist.

Aus einer Schmelze, die mehr als 4,3 Gewichtsprozent Kohlenstoff enthält, scheidet sich die Verbindung Zementit ab. Diese ist instabil: Langsames Abkühlen oder längeres Erhitzen auf 1000 °C verwandelt sie in Eisen und Graphit, wobei der letztere in sehr feinverteilter Zustand abgeschieden wird ("Temperkohle").

Die technischen Eisenlegierungen sind sowohl durch ihren Kohlenstoffgehalt als auch durch den Gehalt an Silicium, Mangan und anderen Elementen definiert. So befördert Silicium in Mengen bis zu 2,5 Gewichtsprozent die Abscheidung von Graphit, senkt die Bildung von Zementit und verleiht dem Eisen Härte und Elastizität, während Mangan die Zementitbildung befördert, die Graphitausscheidung hemmt und daher das Eisen nur mechanisch fest, aber nicht elastisch macht. Eisen, welches 4 Gewichtsprozent Chromium enthält, behält seine Härte bei Rotglut, und mit 12-15 Gewichtsprozent Chromium wird es rostfrei. Außerdem widersteht Eisen, das mit 0,15 - 0,3 % Kupfer oder 0,25 - 0,3 % Nickel oder Cobalt legiert ist, der atmosphärischen Korrosion.

Ein hoher Phosphorgehalt, d. h. 0,5 Gewichtsprozent übersteigend, macht das Eisen sehr hart, brüchig und porös. Alte aus dem Meer geborgene Guß- und Schmiedeeisenobjekte, die beträchtliche Phosphormengen enthalten, sind infolge des tiefen Eindringens von Chloriden über Poren und Risse stark korrodiert /57/.



In der Praxis enthält das durch Reduktion aus seinen Erzen erzeugte Eisen Beimengungen von Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan und anderen Elementen. **Roheisen (Gußeisen)** enthält 2-5 % Kohlenstoff. Es ist nicht schmiedbar, sondern spröde. **Schmiedbare Stähle** enthalten zwischen 0,02 und 2,06 % Kohlenstoff und wenig Beimengungen. Da sie in der Hitze allmählich erweichen, lassen sie sich schmieden und zusammenschweißen. Man unterscheidet zwischen dem nicht härtbaren **Schmiedeeisen** (bis 0,35 % Kohlenstoff, zäh und weich) und **Stahl** (0,35 bis 2,06 % Kohlenstoff, härter als Schmiedeeisen und elastisch). Stahl läßt sich durch Erhitzen und anschließendes Abschrecken härten.

Formbarkeit und Plastizität des Stahls werden durch Temperaturerhöhung gesteigert. Die richtige Schmiedetemperatur hängt vom Kohlenstoffgehalt des Stahls ab; sie fällt mit dessen Zunahme /101/. Die oberen Grenzwerte, die nicht überschritten werden dürfen, ohne den Stahl unbrauchbar zu machen, sind in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7: Grenzwerte für Schmiedetemperaturen /101/

Kohlenstoffgehalt (%)	Schmiedetemperatur (°C)
0,05	1400
0,1	1350
0,2	1320
0,3	1290
0,4	1270
0,5	1240
0,6	1210
0,7	1170
0,8	1150
0,9	1120
1,0	1100
1,1	1080
1,2-1,5	1050

Temperaturen beim Erwärmen des Stahls lassen sich in der Praxis an den Glühfarben erkennen (Tab. 8).

Tab. 8: Glühfarben des Stahls

Bezeichnung	ca. Temperatur (°C)
Schwarzbraun	550
Braunrot	600
Dunkelrot	700
Kirschrot	800
Hellrot	900
Gelbrot	1000
Dunkelgelb	1100
Hellgelb, Gelbweiß	1200
Weiß	1300

## 6.2. Korrosion

Das chemische Verhalten des Eisens kann aus Tabelle 3 hergeleitet werden, wo gezeigt ist, daß Eisen wegen seines Wasserstoffentwicklungsvermögens in nichtoxydierenden wie oxydierenden Säuren löslich ist. In ionogener Form kann Eisen als Eisen(II)- oder Ferro-, Eisen(III)- oder Ferri- und Eisen(VI)- oder Ferrat-Ion vorliegen. Die ersten beiden Ionen sind Kationen, während das letztere eine anionische Struktur  $(FeO_4)^{2-}$  besitzt. Da sie ziemlich instabil sind, verlieren die Ferrate ihren Sauerstoff und gehen in Eisen(III)-

ionen über. Die Eisen(II)-Ionen sind gleichfalls instabil. Sie sind mit hellgrüner Färbung leicht löslich. Im Gegensatz zu den Ferraten absorbieren sie jedoch Sauerstoff und gehen in die weniger löslichen gelblichen Eisen(III)-Ionen über; dabei reagieren sie als Reduktionsmittel. So wird unter normalen Bedingungen die Bildung dreiwertiger Eisenverbindungen durch Sauerstoffentwicklung oder Oxydation begünstigt. In Kontakt mit Wasser bekommen diese Verbindungen infolge Hydratation und nachfolgender Ausfällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  eine rotbraune Farbe. Eisen(III)-hydroxid ist schwach alkalisch und scheidet sich aus Lösungen von Salzen des dreiwertigen Eisens mit schwachen Säuren als brauner Niederschlag ab. Bei Eisensalzen mit starken Säuren können aus diesem Niederschlag  $\text{OH}^-$ -Gruppen abdissoziieren, wobei sich diese Teilchen positiv aufladen und dann als Kolloid dispergieren. Starke Säuren beschleunigen diese Abdissoziation von Hydroxylgruppen, so daß sich Eisen(III)-hydroxid in ihnen vollständig löst. Durch Trocknen oder Erhitzen wird Eisen(III)-hydroxid zunehmend unlöslicher, denn durch Wasserabspaltung wird es allmählich über Goethit  $\text{FeO}(\text{OH})$  in Eisen(III)-oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  umgewandelt. Letzteres ist unlöslich und kann zu der schwarzen Doppelverbindung Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) reduziert werden. Weitergehende Reduktion führt zu dem schwarzen Eisen(II)-oxid  $\text{FeO}$ .

Mit schwachen Säuren bilden Eisen(II)- und Eisen(III)-Salze Komplexe. Diese sind Koordinationsverbindungen, bei denen Halogenid, Cyanid, Thiocyanat usw. die beteiligte anionische Gruppe sein kann. Die meisten von ihnen besitzen eine charakteristische Farbe.

Eisen(II)- und Eisen(III)-Salze mit Halogeniden (außer Eisen(II)-fluorid) und starken Säuren wie Schwefel- und Salpetersäure sind in Wasser löslich; hingegen sind die Salze mit schwachen Säuren (Carbonate, Sulfide, Phosphate) sowie die Oxide und Hydroxide unlöslich.

### 6.2.1. Atmosphärische Korrosion

In Kontakt mit trockenem Sauerstoff oxydiert sich Eisen in verschiedenen Graden; nacheinander treten drei Eisenoxide auf.

Abbildung 14 illustriert dieses Phänomen. Die Oxydation beginnt mit der Bildung einer kompakten Schicht von Eisen(II)-oxid. Weitere Sauerstoffzufuhr verändert dieses Oxid allmählich in Magnetit und später in Eisen(III)-oxid.

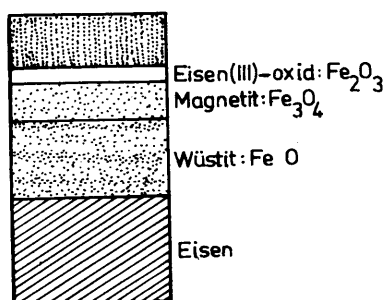


Abb. 14. Schematische Darstellung der Oxydation von reinem Eisen (16 Stunden an der Luft bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) /91/

Der Oxidfilm ist anfänglich extrem dünn, aber er verstärkt sich allmählich und verändert - besonders bei kontinuierlicher Temperatursteigerung - das hindurchgehende Licht. Im Ergebnis entstehen Interferenzfarben.

Tab. 9: Interferenzfarben der Eisenoberfläche

Farbe	Temperatur
gelb	232 °C
braungelb	255 °C
braun	265 °C
purpur	277 °C
hellblau	288 °C
dunkelblau	293 °C
grauschwarz,blau-schwarz	316 °C

Die letzten drei Farben sind hier von Interesse, denn sie zeigen das Entstehen der Schutzschicht auf Eisen, bekannt als **Bläuung**, einer Schlußbehandlung für Waffen, Rüstungen, Werkzeuge und Instrumente.

Feuchte Luft hydratisiert Eisen(III)-oxid zu Limonit  $\text{FeO(OH)}$ , welcher, weil er amorph ist, das darunter befindliche Metall nicht schützen kann.

Nach Schwarz /198, 199/ wird die durch Rost verursachte Schädigung nur bedenklich, wenn die Atmosphäre mit Schwefeldioxid verunreinigt ist. Bei 60 % übersteigender relativer Feuchtigkeit setzt charakteristischer Prozeß ein, der zu zahlreichen weißen Nestern führt. Diese sind zuerst von Rost bedeckt und dadurch unsichtbar; ihre Existenz wird jedoch allmählich durch viele auf dem verrosteten Eisen erscheinende Pusteln evident. Später zeigt sich nach dem Aufplatzen der Pusteln eine hellfarbene Ablagerung, die als Eisen(II)-sulfat identifiziert worden ist /198, 199/. Diese Ablagerung kann nach vielen Jahren des Rostens 1 mm dick sein.

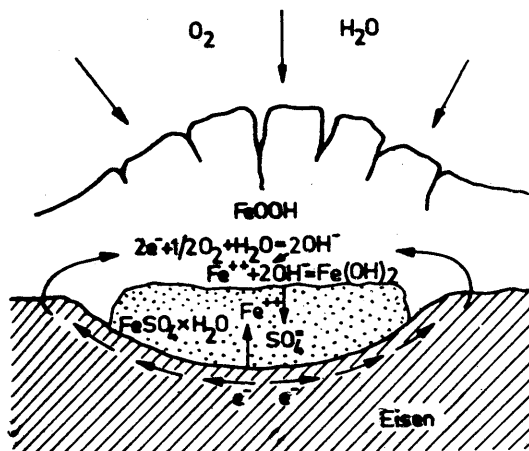
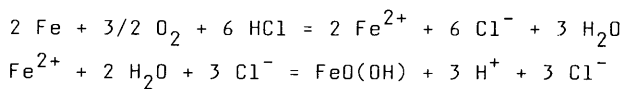


Abb. 15. Schematischer Querschnitt einer Rostpustel /199/

Abbildung 15 zeigt, daß der Rost  $\text{FeO(OH)}$  als Kathode atmosphärischen Sauerstoff auf Kosten des Eisens reduziert, welches als Anode zu zweiwertigem Eisen oxydiert wird. Die durch diesen Redoxprozeß gebildeten Hydroxylionen wandern zur Anode Eisen und reagieren auf ihrem Weg dorthin mit Eisen(II)-Ionen unter Abscheidung von Eisen(II)-hydroxid  $\text{Fe(OH)}_2$ . Auch durch Oxydation von  $\text{SO}_2$  erzeugte  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen bewegen sich auf dem gleichen Wege und bilden Eisen(II)-sulfat. Rost absorbiert wegen seiner kathodischen Funktion leicht Schwefeldioxid. Die dort freigesetzten Hydroxylgruppen halten den Rost im ausgeflockten Zustand, was zu hoher Reaktivität Veranlassung gibt. Die Oxydation des  $\text{SO}_2$  erfolgt dann durch Sauerstoff unter Mitwirkung von Eisen(II,III)-Ionen im Rost. Eisen(II)-sulfat - obgleich gewöhnlich instabil - verhält sich anders, wenn es in eine Rostpustel eingeschlossen ist, denn

seine Bildung ist die Folge eines galvanischen Lokalelementes. Mit anderen Worten, die Funktion der Zelle führt zu einer Ablagerung von Eisen(II)-sulfat, welches die Anode von der Sauerstoffzufuhr isoliert und ihn für die Kathode erreichbar macht. Diese anodische Schicht behindert jedoch nicht den Transport von Elektronen oder Eisen(II)-Ionen, so daß ihr Einfluß die Lokalelementwirkung stimuliert und es einer kleinen Menge von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen gestattet, großen Schaden anzurichten. In die Pustel eindringendes Wasser würde zwar das Eisen(II)-sulfat auflösen, liefert dadurch aber weiteren Elektrolyten, was die Lokalelementaktivität weiter verstärkt, so daß noch mehr Eisen(II)-sulfat angehäuft wird. Der Wasserzutritt zum Eisen(II)-sulfat wird aber durch die gallertartige Rostmembran behindert, die sich aus oxydierten Eisen(II)-Ionen und Feuchtigkeit gebildet hat.

Eine weitere aggressive Luftverunreinigung im Hinblick auf die Eisenkorrosion ist das Chloridion. Seine Konzentration in der Atmosphäre beträgt nur 1/30 der von  $\text{SO}_2$  /198, 199/; deshalb sind Untersuchungen über seine Bedeutung für die Rostbildung selten. Feitknecht /62/ nimmt an, daß die Chloridionen die Oxydation des Eisens katalysieren.



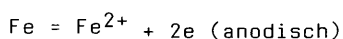
Da keine stabilen Verbindungen des Eisens mit Chlorid existieren, wird die Rostbildung begünstigt. Wie bei Schwefeldioxid werden auch Chloridionen vom Rost absorbiert; ihre schädigende Wirkung auf Eisen beruht auf ihrem Durchdringungsvermögen der Rostschicht sowie ihrer katalytischen Wirkung. Diese Wirkung des Chloridions gilt ausschließlich für atmosphärische Bedingungen. Im Boden und im Meer, bei Chloridkonzentrationen bis zu 20 g/kg, ist die Korrosion des Eisens ganz anders. Die Art des Angriffs, die verheerenden Veränderungen und die nachfolgenden Schwierigkeiten bei der Konservierung und Pflege von Meeres-eisenfunden haben die Experten motiviert, diesem Gegenstand ihre volle Aufmerksamkeit zu widmen. Ihre Beobachtungen und ihre Schlußfolgerungen, die bisher gemacht wurden, werden im folgenden besprochen und diejenigen, welche für das vorliegende Thema für relevant gehalten werden, im Detail beschrieben.

### 6.2.2. Korrosion in Flüssigkeiten

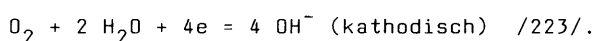
Experimente haben gezeigt, daß unter Wasser alle Formen des Eisens - Gußeisen, Schweiß-eisen und Stahl - mit gleicher Geschwindigkeit rosten. An der Luft unter identischen Bedingungen rostet dagegen Stahl am schnellsten, Gußeisen und Schweiß-eisen viel langsamer. Gußeisen unterliegt wegen seines hohen Kohlenstoffgehaltes einer besonderen Art der Korrosion, genannt Graphitisierung, und diese erscheint als eine Matrix poröser Oxydationsprodukte, durchzogen mit Graphitschuppen (in grauem Gußeisen) oder Eisencarbidstrukturen (in weißem Gußeisen). Die Form der Gußeisenobjekte bleibt wegen der Graphitisierung trotz der Korrosion intakt, die Festigkeit geht aber verloren. Schweiß-eisen korrodiert unter Bildung einer harten Kruste aus miteinander verklebten Eisenverbindungen, in die Mineralien aus der Umgebung eingelagert sein können /189/.

Die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen im Wasser wird von der Sauerstoffkonzentration des Wassers und von der metallischen Eisenoberfläche bestimmt.

Mit anderen Worten, Eisen korrodiert in Meerwasser (pH 7,5 - 8,5) in Übereinstimmung mit den beiden elektrochemischen Teilreaktionen



und



Die drei durch Oxydation von Eisen gebildeten Oxide (Eisen(III)-oxid, Magnetit und Wüstit) unterliegen der Hydratation und erzeugen eine harte amorphe Rostkruste. In neutral reagierendem Wasser ist Rost unlöslich, jedoch porös und daher ohne Schutzwirkung. Viele seiner Poren sind direkt mit dem darunter liegenden Eisen verbunden, so daß solche metallischen Stellen anodisch wirken, während der umgebende Rost die Kathode bildet. Wegen der großen spezifischen Oberfläche des Rostes ist die Reaktion extrem korrosiv, aber sehr langsam, da die im Wasser vorhandene Sauerstoffgasmenge begrenzt ist. Diese niedrige Korrosionsgeschwindigkeit wird noch weiter gesenkt durch Anionen wie  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , welche bestrebt sind, Sauerstoff wie Wassermoleküle von der für die Adsorption zur Verfügung stehenden metallischen Oberfläche zu verdrängen und sich selbst anzulagern. Diese bevorzugte Adsorption kann an den Metallkorngrenzen festgestellt werden. Gewöhnlich bestehen 60 - 70 % des gesamten adsorbierten Materials aus diesen Anionen /197/.

Die Auflösung von Kohlendioxid und in geringerem Ausmaß auch von Schwefelwasserstoff kann das Wasser sauer machen. Bei pH-Werten unter 4 wird Rost instabil, und seine Dispergierung in Wasser exponiert das darunter liegende Metall für einen elektrochemischen Angriff unter Wasserstoffentwicklung. Die Anhäufung von Wasserstoffionen an kathodischen Stellen kann dann zu Überspannungsbedingungen führen, welche ihrerseits zu einer beträchtlichen Abschirmung dieser Stellen vor dem Kontakt mit dem sauren Wasser führen können, und der Angriff auf das Eisen wird vermindert. Sauerstoffreduktions-Reaktionen, die gleichzeitig an benachbarten Stellen stattfinden, können durch die Bildung von Hydroxylionen die Überspannung senken. In Meeresumgebung ist dieser Einfluß nicht signifikant /202/.

Bei pH-Werten über 4 kontrolliert die Sauerstoffreduktions-Reaktion die Korrosion des Eisens. Da die in Wasser gelöste Sauerstoffmenge mit zunehmender Tiefe bei konstanter Temperatur abnimmt, kann diese Korrosion, besonders im Falle von tiefem Meerwasser, vernachlässigt werden. Außerdem läßt Sauerstoff die Oxydation der schützenden  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Schicht zum porösen  $\text{FeO}(\text{OH})$  stagnieren und verhindert so weiterhin das Durchdringen von Sauerstoff zum eigentlichen Metall. Zusätzlich wird die Isolierung des Eisens von im Wasser gelöstem Sauerstoff durch die schlechte Löslichkeit von  $\text{FeO}(\text{OH})$  bei pH-Werten über 4 noch weiter verstärkt. Zunahme des pH-Wertes (der pH-Wert natürlicher Wässer liegt zwischen 5 und 9) vermindert die Korrosion und passiviert allmählich das Eisen unter Wasser.

Wenn das Wasser Carbonate enthält und der gelöste Sauerstoff ausreicht, Korrosion nach dem Sauerstoffreduktionstyp auszulösen, geht das Eisen an den anodischen Stellen in Lösung, wobei es zur gleichen Zeit den Sauerstoff an den kathodischen Stellen zu Hydroxylionen reduziert. Die letzteren steigern den pH-Wert an der Grenze Metall/Lösung. Bei pH-Werten über 8,4 fallen die Carbonate aus und bilden im Gemisch mit den Eisenhydroxiden eine kompakte, mäßig schützende Schicht auf dem Eisen. Eine solche Kapsel aus mineralischer Materie rund um das Eisen wird gewöhnlich Konkretion genannt. Die auf metallenen Objekten in Meerwasser gebildete Konkretion ist das Ergebnis elektrochemischer Abscheidung. Die Zunahme im pH um die Kathode einer galvanischen Korrosionszelle läßt Calcium- und Magnesiumcarbonate und -hydroxide sich auf kathodischen Oberflächen niederschlagen. Sie bilden die Matrix, auf der Quarz, Limonit  $\text{FeO}(\text{O}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und Pyrit  $\text{FeS}_2$  durch die Klebeeigenschaften von Siderit  $\text{FeCO}_3$  zusammenzementiert sind. Während der Bildung der Konkretion schlagen sich Limonit und Magnetit charakteristisch an anodischen Stellen nieder und tragen so zum Wachstum und der Dichte der Konkretion bei. Diese Tatsache erklärt, weshalb häufig in Konkretionen metallener Objekte, die kein Eisen enthalten, Eisenkorrosionsprodukte gefunden werden.

In tiefen Wässern verändert jedoch die ungenügende Zufuhr von Sauerstoff die Umgebung, und dies führt dazu, den oben beschriebenen Mechanismus zu behindern. Infolgedessen mangelt es der irgendwie gebildeten Konkretion an Gleichförmigkeit und Schutzeigenschaft. Eisen in tiefem Meerwasser ist wegen dieser Komplikationen gewöhnlich mit voluminösen, porösen Abscheidungen hauptsächlich carbonathaltiger Materie bedeckt, welche keine Bedeutung für die

Erhaltung des Eisens haben. Die Korrosion kann, obgleich unter solchen Bedingungen sehr langsam, über einen längeren Zeitraum das gesamte Metall zerstören. Durch die Carbonate in der Konkretion kann jedoch die Form erhalten bleiben.

Die Carbonate verhindern durch die Aufrechterhaltung hoher pH-Werte die Diffusion der Eisenkorrosionsprodukte in die Umgebung. Die Rostkomponenten werden dadurch immobilisiert, der ursprüngliche Umriß des metallenen Objektes wird dadurch erhalten. Der sehr unansehnliche und entstellte Zustand, zu dem vergleichsweise gut erhaltenes Eisenwerk kurz nach der Ausgrabung und nachfolgender Exposition an der Luft zerfällt, ist so alarmierend, daß die Ursachen dieser schnellen Zerstörung und die sie kontrollierenden Prozesse das Hauptstudienobjekt der Experten für archäologische Konservierung geworden sind. Die bisherigen Ergebnisse zeigen zum ersten Mal die komplizierten Korrosionsvorgänge von Eisen nach der Ausgrabung. In der Korrosionsschicht, die ausgegrabenes Eisen bedeckt, sind bisher folgende Korrosionsprodukte gefunden worden:

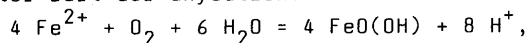
Goethit  $\alpha$ -FeO(OH), Akageneit  $\beta$ -FeO(OH), Lepidocrocit  $\gamma$ -FeO(OH),  $\delta$ -FeO(OH), Grünrost  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 1/4\text{FeO}(\text{OH})$ , Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Lawrencit  $\text{FeCl}_2$ , Molysit  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeOCl}$ , Vivianit  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Strengit  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Pyrrhotin  $\text{FeS}$  und Siderit  $\text{FeCO}_3$ .

Das Aufbrechen der ausgegrabenen Eisenobjekte ist traditionell der Anwesenheit von Chloridionen zugeschrieben worden, die - wie sich aus der Analyse ergab - in das Kristallgitter von Akageneit  $\text{FeO}(\text{OH})$  eingebaut waren. Mit dem Chlorid in seiner Formel wird er vollständiger präsentiert:  $\text{ClFe}_8\text{O}_7(\text{OH})_9$ .

Es ist häufig beobachtet worden, daß diese Entstellung des ausgegrabenen Eisens sich durch Abblättern und Reißen der Kruste manifestiert. An Stellen des Bruches entwickelt sich dann eine rötlich-braune, pulvrige Ablagerung (als  $\alpha$ -FeO(OH) bestimmt), und sie ist beständig von Tröpfchen einer gelben Lösung begleitet, welche Eisen(III)-chlorid enthält. Daher die etwas präjudizierte Meinung, daß das Salz des dreiwertigen Eisens, d. h. Eisen(III)-chlorid, die Ursache der Korrosion archäologischer Eisensfunde war. Dementsprechend würde Eisen(III)-chlorid, als Festsubstanz in den Rost eingeschlossen, zerfließen, wenn das Objekt der Atmosphäre exponiert wird, und dann zur Oberfläche kriechen, derart die innerhalb der Kruste einsetzende Korrosion anzeigend. Jedoch haben profunde Untersuchungen aufgezeigt, daß dem nicht ganz so ist: Die gelben Tröpfchen enthalten außer Eisen(III)-Ionen auch beträchtliche Mengen von Eisen(II)-Ionen; und weil Eisen(II)- und Eisen(III)-chloride oberhalb pH 2 - einer Azidität, die niemals in der Erde oder im Meerwasser gefunden wird - nicht als stabile Festkörper existieren können, mußte die Vorstellung von dieser besonderen Art der Eisenkorrosion revidiert werden.

Wie bereits festgestellt, schreitet die Korrosion von Eisen durch galvanische Zellen vom Sauerstoffreduktionstyp voran. Diese Zellen erzeugen an der Anode Eisen(II)-Ionen und an der Kathode Hydroxylionen. Da Chlorid in natürlichen Wässern gewöhnlich das vorherrschende Anion ist und in wäßriger Lösung eine hohe Beweglichkeit besitzt, wird viel von dem durch die Wirkung der galvanischen Zellen erzeugten Strom durch sich zur Anode bewegende Chloridionen transportiert. Aus der Gleichgewichtskonstanten für die Eisen(II)-Ionen-Hydrolyse an anodischen Stellen ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$ ) wurde berechnet, daß beim pH 4,8, wie es in den graphitisierten Regionen von Meeresgußeisenartefakten gemessen wurde, die Eisen(II)-chlorid-Konzentration der Lösung an der Metalloberfläche und in der Kruste 3 oder 4 M betrug. Auf diese Weise und ohne die Annahme chloridhaltiger Substanzen im Rost war der hohe Chloridgehalt der Lösung in der Kruste zur Zeit der Ausgrabung (viel höher als die Konzentration im umgebenden Wasser während des Vergrabenseins) zu erklären.

In Fortführung dieser Argumentation unterliegt Eisen(II)-chlorid nach der Ausgrabung an feuchter Luft der Oxydation:



und erzeugt eine braune Ablagerung, welche  $\beta$ -FeO(OH) ist, und eine gelbe Lösung, die Eisen(II)-, Eisen(III)- und Chloridionen und außerdem ein pH von 0,4 bis 0,9 aufweist. Aufgrund dieser Daten kann deshalb argumentiert werden, daß der Korrosionsmechanismus stufenweise arbeitet: Objekte, welche noch einen Metallkern enthalten, werden zur Zeit der Ausgrabung Eisen(II)-Ionen als Korrosionsprodukt enthalten. Weitere Korrosion des Metallkerns erzeugt gleichfalls Eisen(II)-Ionen. Dieser Ausstoß von Eisen(II)-Ionen diffundiert von der Metalloberfläche weg durch die Kruste. Auf ihrem Weg nach außen werden die Eisen(II)-Ionen, sobald sie auf von außen eindiffundierenden Sauerstoff treffen, oxydiert und bilden  $\beta$ -FeO(OH). Die durch die obige Reaktion gebildete Säure erniedrigt das pH. Wird die Löslichkeit von  $\beta$ -FeO(OH) in diesem sauren Milieu signifikant, gehen die Eisen(III)-Ionen in Lösung. Wegen ihrer Beweglichkeit erzeugen sie die charakteristischen, eisen(III)-chloridhaltigen gelben Tröpfchen.

Durchkorrodierte Objekte ohne Metallkern führen zu dem oben skizzierten Mechanismus, aber nur in einem ziemlich unwesentlichen Grad, weil hohe Konzentration von Eisen(II)-Ionen und Chloridionen die Folge eines Korrosionsstromes sind, der während der Vergrabung an einen Metallkern gebunden ist. Daher die Beobachtung, daß Objekte ohne Metallkern bald nach dem Ausgraben eine Stabilität erlangen, die ohne Rücksicht auf ihren Chloridgehalt ihre weitere Erhaltung garantiert. Um die Korrosion eines Eisenobjektes zu verhindern, muß Wasser oder Sauerstoff entfernt werden. Die Chloridionen sind, wie bereits gezeigt, im Hinblick auf die Korrosion von Meereseisen nicht wesentlich.

Als Konsequenz dessen hat man in der Restaurierungspraxis damit begonnen, Eisenfunde ohne Metallkern von der konventionellen Behandlung auszunehmen. Ob ein Eisenobjekt einen Metallkern besitzt oder nicht, kann man durch Bestimmung des Verhältnisses Gewicht/Volumen feststellen; es gilt die allgemeine Regel, daß bei Werten unter 2,9 eine totale Mineralisierung eingetreten ist /9, 10, 83, 84, 156, 222, 223/: auch röntgenologisch ist eine Unterscheidung möglich.

Darüberhinaus diskutierten Heitz/v.Meysenbug /92/ das Verhalten von Eisen, das angesäuerten organischen Lösungsmitteln, d. h. Ethanol, Aceton und Essigsäure, ausgesetzt war. Übermäßige Korrosion erfolgte, wenn diese Lösungsmittel mit Salzsäure (0,037 %) angesäuert waren. Nach diesen Autoren war die starke Dissoziation von HCl in Ethanol und Aceton für dieses Phänomen verantwortlich, während bei Essigsäure die Komplexbildung für die Korrosion ausschlaggebend war.

Ansäuern mit Schwefelsäure (0,05 %  $H_2SO_4$ ) minderte die Korrosion in Ethanol und Aceton wegen des Auftretens passivierender Schichten. Die Zugabe einer größeren Chloridmenge zerstörte jedoch diese Schichten und intensivierte die Auflösung des Eisens.

### **6.2.3. Kontaktkorrosion**

Wesentlicher Schaden kann dem Eisen durch die "bimetallische Korrosion" zugefügt werden. Die Prinzipien, welche diese Art des Zerfalls beherrschen, wurden früher besprochen (Tab. 3), und sofern es Eisen betrifft, scheint in der Praxis die Kopplung mit Kupfer oder Kupferlegierungen am zerstörerendsten zu sein. Die Verbindung mit anderen Metallen, wie sie beim Anbringen von Einlagen in Eisenobjekte praktiziert wird, ist sicherlich sehr korrosiv.

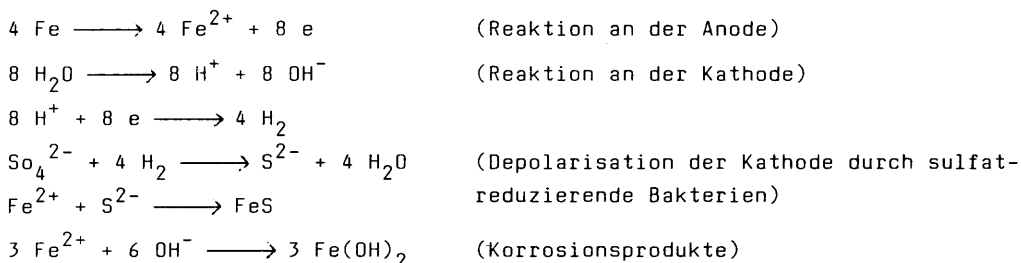
### **6.2.4. Untergrundkorrosion**

Die Korrosion von vergrabenen Eisen hängt von der Bodenart und der Verteilung von Luft und Wasser im Boden ab. Das bedeutet, daß tonige Böden wegen ihrer hohen Alkalität, schlechten Entwässerung und Luftmangel weniger korrosiv wirken als sandige Böden. Wenn jedoch viel

Humus vorhanden ist, können Tonböden hochkorrosiv werden. Das wird durch die Beobachtung erklärt, daß der Polyphenolgehalt des Humus mit dem Rost durch Reduktion der dreiwertigen Eisenionen zu zweiwertigen Ionen reagiert, mit welchen er lösliche Eisen/Phenol-Komplexe bildet, die in den Boden diffundieren. Wenn Sauerstoff oder andere Oxydationsmittel hinzukommen, führt die Oxydation dieser Komplexe zur Bildung eines Eisen(III)/Phenol-Komplexes, welcher blauschwarz, unlöslich und eisenschützend ist.

Luftmangel verursacht noch eine weitere Komplikation in Böden (und auch in tiefen Wässern). Wegen der unvermeidlichen Anwesenheit von Kohlenhydraten auf Eisenobjekten werden Fermentationsprozesse ausgelöst, wobei coliartige Bakterien (*Escherichia coli*), indem sie Wasserstoff- und Kohlendioxidgase erzeugen, der treibende Faktor zu sein scheinen. Das Wasserstoffgas, freigesetzt als direktes Produkt einer chemischen Reaktion, befindet sich in statu nascendi. Solcher Wasserstoff ist sehr aggressiv und zerstört leicht die Oxidschichten auf Eisen. Inzwischen schafft das Kohlendioxidgas anaerobische Bedingungen, welche die Entwicklung sulfatreduzierender Bakterien (*Desulfovibrio desulfuricans*) stimulieren. Eine komplizierte Wechselwirkung zwischen beiden Bakterienarten setzt ein, und das kann zu schwerer Korrosion führen.

Nach Frenzel /71/ sind die coliartigen Bakterien in der Lage, im Hinblick auf Eisen ein Potential hervorzurufen, welches ebenso hoch wie das der Wasserstoffelektrode und manchmal noch höher ist. Im letzteren Fall tritt Wasserstoffüberspannung auf, welche die Korrosion hemmt. Unter anaerobischen Bedingungen, wenn kein Sauerstoff zur Verfügung steht, um die kathodische Stelle des derart blockierten galvanischen Elementes zu depolarisieren, mischen sich die sulfatreduzierenden Bakterien durch Absorption von Wasserstoff ein, wobei sie auf solche Weise die Wirksamkeit des Elementes wiederherstellen.



Die endgültigen Korrosionsprodukte, d. h. Eisen(II)-sulfid und Eisen(II)-hydroxid, werden dann entweder durch Komplexbildung mit Polyphenolen oder durch Peptisationsmittel entfernt. Booth /26/ beobachtete, daß viele Arten und Stämme von *Desulfovibrio*-Bakterien, während sie die Kathode depolarisierten, zu gleicher Zeit die Anode mit einem harten Film versahen, welcher weitere Korrosion verhindert. Obgleich Booth die Bildung dieses Filmes nicht erklärt, scheint es, daß die Sulfidionen für die Inhibierung verantwortlich sind. Es wurde experimentell gezeigt, daß intensive Korrosion stattfindet, wenn in dem zur Untersuchung verwendeten Medium genügend Eisen(II)-Ionen vorhanden sind, um die von der Aktivität der sulfatreduzierenden Bakterien herrührenden Sulfidionen auszufällen. Vielleicht ist die Auflockerung des gebildeten Eisen(II)-sulfids entfernt von der metallischen Oberfläche für den Wechsel der Korrosionsgeschwindigkeit verantwortlich. Darüberhinaus wurde beobachtet, daß die kathodische Depolarisation meistens von Bakterien ausgeführt wird, die einem aktiven Wachstum unterliegen. Experimente mit anderen Elektronenakzeptoren als Sulfaten führten Booth zu der Annahme, daß, obgleich Wasserstoff durch diese Bakterien absorbiert werden kann, dies nicht notwendig mit Sulfatreduktion verbunden ist und sogar mehr ausgeprägt sein kann, wenn Sulfate fehlen. Die ungewöhnlich rasche Narbenbildung oder der allgemeine Oberflächenverlust von Eisen in Objekten, die vergraben oder in verunreinigtem Wasser gelegen haben, stützen diese Ansicht. Die Korrosion des Eisens in Böden, welche Chloridionen enthalten, ist ähnlich der im Abschnitt 6.2.2. diskutierten Korrosion in Flüssigkeiten.



### 6.3. Konservierung

Die Roststruktur auf Eisenaltertüchern untersuchte Rosenberg /191/ und überprüfte auch verschiedene Methoden, um den Rost zu erweichen oder zu entfernen. Das Verfahren, durch welches er bekannt wurde, besteht aus zwei Stufen: Das Objekt wird auf hohe Temperaturen (815 - 900 °C, Rotglut) erhitzt und dann nacheinander in kochende Kalilauge und destilliertes Wasser getaucht, getrocknet und mit geschmolzenem Paraffinwachs getränkt. Rosenbergs Methode wird so nicht mehr angewendet. Die Gründe dafür sind folgende:

1. Altes Eisen ist nicht nur von Rost bedeckt, sondern auch damit durchsetzt, so daß eine Rotglutbehandlung zu Druck- und Spannkraften im Gesamtobjekt führt, die den Zerfall des Gegenstandes bewirken können.
2. Da die Rekristallisationstemperatur von Eisen etwa 400 °C beträgt /145/, verwandeln sich bei Rotglut die verlängerten Körner des Schmiedeeisens in kugelige Körner. Hierdurch können wertvolle metallurgische Informationen verloren gehen /246/.

Diese Einwände wurden später von einem Befürworter Rosenbergs Methode zurückgewiesen, indem er darauf hinwies, daß das dänische prähistorische Eisen - das einzige Eisen, welches Rosenberg je in dieser Weise behandelt hat - sehr häufig aus Brandgräbern kam und bereits geglüht (d. h. Struktur kugeligter Körner besaß) und deshalb zur Zeit der Ausgrabung stark korrodiert war.

Kürzlich hat eine dänische Untersuchung Zweifel an dieser Verteidigung aufkommen lassen durch die Enthüllung, daß nicht die während der Behandlung angewandte Rotglut, sondern eher das geringe Resultat, welches Rosenberg damit erzielt hat, den tatsächlichen Einwand bildet: Fast 20 % aller nach Rosenbergs Methode seit 1917 behandelten Objekte erwiesen sich nach ihrem Aussehen als instabil. Diese bedauerliche Tatsache wurde der ungenügenden Entfernung der im Gegenstand während des Vergrabens verankerten hygroskopischen Salze zugeschrieben. Dennoch scheint es unleugbare Vorteile der Methode von Rosenberg zu geben. Deshalb wird sie noch immer in abgewandelter Form praktiziert, wobei in dem Ofen, in welchem das Erhitzen stattfindet, die atmosphärische Luft durch Stickstoff ersetzt wird. Die Entsalzung, welche dem Erhitzen folgen muß, wurde in diesem Fall mit Lösungen durchgeführt, wie sie bei der Lithiumhydroxidmethode von Bresle /29/ verwendet werden. Solche Entsalzung erwies sich aber als Versager. Glücklicherweise ergab sich eine andere Lösung. Versuche zeigten, daß durch längeres Erhitzen die hygroskopischen Salze im Eisen verdampfen; diese thermische Reinigung macht weitere Entsalzung unnötig. In Verbindung mit der Nachbehandlung betonen die Restauratoren die Notwendigkeit einer geeigneten Trocknung des Objektes, bevor irgendwelche Überzüge (Lacke, Wachs) aufgetragen werden: Das Objekt muß so lange auf 500 °C erhitzt werden, bis sichergestellt ist, daß die letzten Reste von Kristallwasser aus den Korrosionsprodukten verdampft sind. Hinsichtlich der Tatsache, daß chemisch an Mineralien gebundenes und außerdem auch die Kapillarwände der Mineralien besetzendes Wasser im Bereich von 450 bis 600 °C verdampft, bildet dies sicherlich eine gute Basis für die erfolgreiche Tränkung poröser Objekte mit wasserabstoßenden Festigungsmitteln. Das beliebt aber natürlich wieder den Einwand gegen Rosenberg: Strukturveränderung. So führt selbst eine verlässliche Entwässerung des Objektes eine Strukturänderung herbei /103/.

Nach Vogel /235/ sind Objekte aus Brandgräbern, wahrscheinlich infolge ihrer Erhitzung, bereits mit einer gut haftenden schwarzen, braunen oder roten Schicht bedeckt, der sogenannten Feuerpatina (Edelrost). Unter Normalbedingungen schützt der Edelrost das darunter befindliche, ziemlich unveränderte Eisen. Der Schutz scheint nicht nur temporär zu sein.

Thermische Behandlung wird auch von Eriksen/Thegel /57/ empfohlen. Sie berichten über die Konservierung eiserner Gewehre und Kanonenkugeln, die aus der See geborgen wurden: Allmähliches und langsames Erhitzen dieser Objekte auf 850 °C und nachfolgendes langsames

Abkühlen verursachen ein Tempern des Eisens. Dieser Prozeß treibt die Chloride an die Oberfläche der Objekte, von wo sie verdampfen.

Bei der Bildung von Rostkrusten auf Eisen im Meer und in Böden entstehen im allgemeinen Konkretionen, welche das Eisen einkapseln. Die Ungewißheit, wieviel - wenn überhaupt - metallisches Eisen in den Konkretionen verborgen ist, läßt sich beispielsweise durch Röntgenradiographie beheben. Das wirft für die Freilegung die Fragen auf: Was soll man mit den Konkretionen anfangen, von denen der fragliche Metallkern entsetzt ist, und was mit Konkretionen, die überhaupt keinen Metallkern haben?

Konkretionen ohne Metallkern sind völlig mineralisierte Eisenobjekte, welche - obgleich chloridbefallen - chemisch stabil sind und sich in einer Umgebung mit hoher relativer Feuchtigkeit nicht verändern. Die Feststellung der Mineralisation solcher Konkretionen braucht nicht durch Röntgenradiographie zu erfolgen, sondern gelingt auch einfacher, zum Beispiel durch Messung des Gewicht/Volumen-Verhältnisses in einem mit Ethanol gefüllten Meßzylinder. Dabei stellt man in Rechnung, daß ein Verhältnis unter 2,9 eine totale Mineralisierung anzeigt. Sie können unbehandelt bleiben, da keine weitere elektrochemische Korrosion erfolgt /58, 239/.

Eine unbehandelte Konkretion mehr oder weniger zufälliger Kontur ist freilich ohne Nutzen, weil sie keine Information über den ursprünglichen Gegenstand liefert. Sägt man eine Konkretion auseinander, sieht man eine Höhlung, die der Form des Originalobjektes entspricht. Nachdem die Eisenkorrosionsprodukte herausgekratzt sind, hat die Konkretion die Bedeutung einer Form, aus der Ausgüsse und eine Replik des Originalgegenstandes gemacht werden können /108/.

Ernsthafte Probleme ergeben sich bei Konkretionen mit erhaltenem, aber entstelltem Metallkern. Die Konkretion darf nicht bis auf das blanke Metall abgetragen werden, weil die ursprüngliche Form des Gegenstandes verloren gehen würde. Außerdem würde dieser Metallkern nach der Freilegung an feuchter Luft wegen der noch vorhandenen Chloride schnell weiterkorrodieren. Die Aufbewahrung vor der Konservierung muß so erfolgen, daß die Objekte feucht und unverändert bleiben. Empfohlen wird Frost bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder Einlegen in Natriumhydroxidlösung zwischen 2 % bis herunter zu 0,025 %. Die inhibierenden Eigenschaften belüfteter Natriumhydroxidlösungen auf reines Eisen sind bekannt. Allerdings liegen bei korrodierten Objekten andere Verhältnisse vor, und Turgoose /224/ bestreitet für solche die inhibierende Wirkung von Natriumhydroxidlösungen.

Rost selbst ist inaktiv. Mit seinen Füllstoffen schirmt er im Erdboden das Metall von weiterer Korrosion ab. Neue Umweltbedingungen nach der Bergung bringen die Rostkruste zum Reißen. Feuchtigkeit dringt tief ein und beginnt mit der Auflösung von Salzen in der Kruste. Der entstehende osmotische Druck lockert die Kruste und läßt sie Gase absorbieren - Effekte, die unter Mitwirkung der Chloride den korrosiven Angriff auf den Metallkern wiederaufleben lassen.

Die Rostkruste besteht aus drei Hauptschichten /58/:

Die äußere Schicht, die dickste, ist sehr porös und sieht wie ein Mosaik aus chlorid- und rosthaltigen Kügelchen aus, das durch ein Netzwerk aus Silicaten und anderen Mineralien zusammenge kittet ist. An einigen Stellen läßt sich diese Schicht, deren Oberfläche Risse und Hohlräume aufweist, leicht abkratzen; es sind aber keine Lücken oder Kapillaren zu beobachten, die den Rost rechtwinklig zum Metall durchdringen. In der Feuchtkammer tauchen nach einiger Zeit auf den Rissen Chloridbläschen auf (Konkretionen ohne Metallkern verbleiben mit unveränderter Oberfläche).

Die mittlere Schicht besteht aus dunkelbraunen, rostroten und gelben Streifen, die kreisförmig ineinander übergehen, aber nichtsdestotrotz scharf begrenzt erscheinen. Die Streifen sind unregelmäßig in der Mittelschicht verteilt und werden von feinen Rissen durchschnitten. Nach 1 - 2 Tagen in der Feuchtkammer sind nur die weichen, porösen, gelben Streifen von Chloridbläschen bedeckt.

Die innere Schicht besteht aus Rost, in den der Eisenkern eingebettet ist. In der Feuchtkammer springen Rostbläschen von den Rostflächen sowie an der Grenze zwischen Eisen und benachbarten Rostflächen ab. Die Rostbläschen enthalten Eisen(II)-Ionen. Insgesamt findet man ein Gemisch aus Eisen(II)-Ionen, Eisen(III)-Ionen und Natriumchlorid.

Ogleich reines Eisen(II)-chlorid (das Reaktionsprodukt von Chloridionen mit rostendem Eisen) unter 44 % R.F. eine stabile, feste Substanz ist, erniedrigt ein Kontakt zwischen Eisen(II)-chlorid und Eisen diese Stabilitätsschwelle auf 20 % R.F. Deshalb erhalten ausgegrabene Eisenobjekte, die einer relativen Feuchtigkeit über 20 % ausgesetzt sind, einen dünnen Film von adsorbiertem Wasser, wodurch es nach einiger Zeit zur Korrosion kommt. Korrosion in Gegenwart von Chloridionen als Elektrolyt steigert deren Konzentration dicht am anodischen Eisenkern, ein der Diffusion von Chloriden durch die Kruste nach außen entgegengesetzter Prozeß. Diese Abwanderung ist aber der Zweck aller Waschmethoden zur Chlorid-entfernung. Daraus folgt, daß Blockierung der Korrosion die einzige Garantie dafür ist, daß während des Waschens ein Chloridfluß nach außen aufgebaut wird und so lange verbleibt, wie der Konzentrationsgradient der diffundierenden Chloridionen der bestimmende Faktor ist /222/.

Folgende Faktoren sind beim Entfernen der Chloride zu beachten:

Der Materialtransport durch die Kruste wird durch eine Waschflüssigkeit gefördert, die in der Lage ist, alle Risse, Poren und Kapillaren optimal zu benetzen. Das beste in dieser Hinsicht ist Dampf, das zweitbeste heißes Wasser (80 °C), und dann folgt kaltes Wasser, welches 2 % Detergenz (Netzmittel) enthält.

pH-Werte der Waschflüssigkeiten zwischen 12 und 13,5 ermöglichen die Auflösung aller in der Kruste vorhandenen Chloride. Zusätzliches Erhitzen der Waschflüssigkeit steigert die Auflösungsgeschwindigkeit. Als weniger geeignet erwiesen sich Aceton, Methanol und andere wasserfreie Lösungsmittel zur Auflösung und Extraktion der Chloride aus verrostetem Eisen. Die pH-Werte an sich haben keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Chloridionenextraktion aus der Kruste, sondern die Diffusion.

Da die Diffusion der Chloridionen in reines Wasser sehr gering ist, kann keine signifikante Verbesserung der Extraktionsgeschwindigkeit durch häufigen Wechsel der Waschflüssigkeit oder anderweitige Erniedrigung ihres Chloridgehaltes erwartet werden. Daraus folgt: Wenn das Volumen der Waschflüssigkeit mindestens 10mal größer als das des Korrosionsproduktes ist, muß die Waschflüssigkeit höchstens einmal pro Woche gewechselt werden. Das Entfernen der Chloridionen gilt als vollständig, wenn das Chloridniveau in der Waschflüssigkeit im Bereich von 50 bis 200 ppm liegt.

Reduktive Zwischenstufen im Waschprozeß reduzieren die Eisen(III)-Verbindungen zu Magnetit oder metallischem Eisen mit einer darauf resultierenden Zunahme an Porosität und Größe der Diffusionskoeffizienten.

Wegen der höheren Dichte von Salzlösungen im Vergleich zu reinem Wasser sammelt sich das extrahierte Chlorid im unteren Teil der Waschflüssigkeit an. Der Auswascheffekt wird ohne Zweifel verbessert, wenn das korrodierte Objekt oberhalb des Bodens des Auswaschbehälters gelagert wird. Rühren hilft dann beträchtlich bei der Extraktion und Diffusion der gelösten Salze.

Trocknen des Objektes nach der Chloridextraktion wird häufig vernachlässigt, aber tatsächlich ist dies einer der wichtigsten Faktoren. Ausreichendes Trocknen erfolgt nur, wenn der Fluß der Flüssigkeit aus dem Inneren zur Krustenoberfläche kontinuierlich verläuft. Der verlässlichste Weg, solches Trocknen zu erreichen, ist das Erhitzen des feuchten Objektes unter Infrarotlampen, da deren Strahlung im Gegensatz zur Konvektion (das ist die zirkulierende Heißluft in einem Ofen rund um das Objekt) Korrosionskruste und Metall gleichermaßen durchdringt und beide gründlich erwärmt. Alle Feuchtigkeit wird so durch den Verdunstungsprozeß aus den Poren herausgezogen. Das ist bei Konvektionsheizung nicht der Fall,

weil eine dünne Außenschicht der Kruste im Kontakt mit der heißen Luft schnell trocknet und die Flüssigkeit darunter abschirmt. Denn wegen der ungenügenden Wärmeübertragung verdunstet sie nicht, sondern zieht sich in die Poren zurück und verbleibt dort.

Läßt man die Waschflüssigkeit nicht in gewöhnlicher Weise verdampfen, wobei eine trockene Außenschicht geschaffen wird, sondern hält das Objekt so heiß, daß es selbst noch Wasserverdampfung induziert, so kann gerade dieses Wasser alle Salze zur Oberfläche der Kruste transportieren. Das gleicht der Salzausblühung von Mauerwerk, und die überraschende Beobachtung dabei ist, daß alle in den Poren der Kruste vorhandenen Salze gleichsam ausgetrieben werden. Wiederholung solch langsamer Verdunstung führt zur Entfernung der gesamten Chloride, selbst ohne vorangegangene Entsalzung. Ein einfacher Weg, langsame Verdunstung zu bewirken, besteht darin, das Objekt so lange in heißes Wasser zu tauchen, bis es ebenfalls heiß ist, es dann herauszunehmen, über dem heißen Waschwasser abkühlen zu lassen und zu trocknen. Noch besser ist es, das korrodierte Objekt in einem Schnellkochtopf (Dampfdruckkochtopf) zu erhitzen, dann den Deckel zu entfernen und das Objekt im Topf abzukühlen und schließlich unter Infrarot trocknen zu lassen /58, 155/.

Die Entsalzung von Eisenkonkretionen muß auf vorbedachter und sorgfältiger Planung basieren. Alle Konkretionen werden inspiziert (mit bloßem Auge, einer Lupe, unter einem schwachen Mikroskop, durch Bestimmung des Gewicht/Volumen-Verhältnisses, durch Entlangführen eines Magneten an der Oberfläche der Konkretion oder durch Röntgenradiographie) und in drei Kategorien klassifiziert:

- Konkretionen, welche einen Metallkern von erhaltener Originalform umhüllen. Diese können abgelöst oder durch elektrolytische oder elektrochemische Reduktion entrostet werden.
- Konkretionen mit einem entstellten Metallkern.
- Konkretionen ohne einen Metallkern.

Die Kalkeinschlüsse in der Rostkruste werden gewöhnlich durch etwa 24stündiges Einlegen in eine der folgenden Lösungen entfernt: 10 % Natriumhexametaphosphat, 5 % Ammoniumacetat oder 5 % Oxalsäure. Mechanische Entfernung, die die Verwendung vorbesagter Chemikalien vermeidet, wird als sicherer angesehen, denn sie kann gestoppt werden, wann immer das erwünscht erscheint. Ein Nachteil der mechanischen Reinigung ist jedoch, daß der originale Umriß verfehlt werden kann. In diesem Fall kann aus der mechanischen Reinigung ein re-modelliertes Objekt hervorgehen, das nicht dem authentischen entspricht /20, 242/.

Ausgegrabenes Eisen darf vor oder während der Konservierungsbehandlung unter keinen Umständen austrocknen. Dem Aufbewahrungswasser kann man statt Natriumhydroxid auch 0,1 g/l Natriumnitrit zusetzen. Ansonsten kann man das Eisen auch in Folie eingeschweißt im Tiefkühlschrank aufbewahren, um eventuelle Reaktionen einzufrieren.

Die verschiedensten Methoden zur Entsalzung sind versucht und publiziert worden. Eine umfangreiche Studie zum theoretischen und praktischen Verlauf legten Ersfeld/Bleck /58/ vor.

Kochen der Objekte in aufeinanderfolgenden Bädern mit destilliertem Wasser, bis alles Chlorid entfernt ist. Man nimmt an, daß nach 16 Waschungen die Objekte entsalzt sind; völlige Chloridfreiheit wird jedoch nicht erreicht. Gußeisenobjekte können auf diese Weise nicht entsalzt werden /178/.

Waschen mit einer Lösung von Natriumsesquicarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$ . Die 5 %ige Lösung wird eine Woche lang täglich, dann wöchentlich gewechselt, bis das analytisch ermittelte Chloridniveau konstant bleibt /157/.

Extraktion mit wasserfreien organischen Lösungsmitteln, in denen die korrosiven Chloride und Sulfate teilweise löslich sind, vermeidet zusätzliches Einbringen des zur Korrosion benötigten Wassers in das Innere der Konkretionen und Objekte. Bei dem von Bleck /23/ entwickelten Verfahren wird das im Kreislauf geführte wasserfreie Methanol auf chemischem Wege laufend entwässert, so daß eine Abschlußbehandlung in wasserfreien TränkungsmitteIn unmittelbar angeschlossen werden kann. Seidel /203/ empfiehlt die Verwendung von Methylisobutylketon. Das beim Dampf-Trocknungs-Prozeß beobachtete Herauskriechen der Salze zur Oberfläche findet hierbei allerdings nicht statt /58/.

Beim Vakuumsublimationsverfahren wird der Chloridgehalt kleiner Eisenfunde durch 14stündiges Einlegen in eine gesättigte Ammoniumcarbamatlösung in 25 %iger Ammoniaklösung in Ammoniumchlorid verwandelt. Danach werden die Objekte 6 Stunden bei 0,5 Torr auf 155 °C erhitzt. Ammoniumchlorid sublimiert bei Atmosphärendruck bei 338 °C, bei 0,5 Torr bereits unter 145 °C. Dabei wird die für Gefügeuntersuchungen wichtige Struktur nicht verändert /119/.

Bei den Glühverfahren, die in chemisch inerte oder reduzierende Ofenatmosphäre um 800 °C durchgeführt werden, sollen die Chloride abdestillieren bzw. als Chlorwasserstoff entweichen. Sie sind mit Gefügeveränderungen und Sicherheitsrisiken für Objekte und Restaurator verbunden /14, 164/ (s. 6.3.).

Eine thermische Variante ohne Gefahr für die Gefügestruktur wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 400 °C versucht /154/.

Verfahren unter Anwendung des elektrischen Stromes gehören zu zwei Gruppen:

- Beim Mittelleitverfahren werden die zu entsalzenden Objekte berührungsfrei zwischen zwei Elektroden in Leitungswasser gehängt. Die angelegte Gleichspannung soll eine Abwanderung der Salzionen durch Ionophorese bewirken /53/.

Einwände gegen die dabei vermutete gründlichere und beschleunigte Herauslösung der Salzionen aus dem Objekt erheben Ersfeld/Bleck /58/ und Hoehn /97/ aufgrund theoretischer und experimenteller Betrachtungen.

- Bei der kathodischen Entsalzung wird das Objekt selbst als Kathode geschaltet (vgl. Fe 6).

Das heiße alkalische Reduktionswaschen ist eine Verbesserung der Waschbehandlung, indem es eine Weiterkorrosion der Objekte während der Behandlung unterbindet. Nachteilig ist, daß die Behandlung bei 50 °C in einer Lösung aus 0,5 M Natriumsulfit und 0,5 M Natriumhydroxid bis zu 5 Monaten unter völligem Luftausschluß erfolgen muß, da andernfalls das Reduktionsmittel durch Oxydation zu Natriumsulfat desaktiviert wird.

Die nach der Behandlung im Objekt verbleibenden Sulfit- und Sulfationen werden mit Bariumhydroxidlösung unlöslich und damit unschädlich gemacht.

Die theoretischen Begründungen für dieses Verfahren sind seit Jahren in kontroverser Diskussion /83, 84, 152-156, 187, 188/. Die Entsalzungserfolge mit alkalischer Natriumsulfitlösung sind nicht auf ein besseres Eindringvermögen /188/ zurückzuführen, da nach unseren eigenen Messungen die Oberflächenspannung der Reaktionslösung bei 20 °C größer als die von Wasser ist. Die Entsalzungskurven von Eisenartefakten in alkalischer Sulfitlösung und in 2 %iger Natronlauge nahmen in unseren Versuchen /24/ den gleichen Verlauf, so daß sich die Vorzüge wieder auf das natronalkalische Milieu reduzieren.

Behandlung mit Dampf und heißem Wasser (80 °C) als Zweiphasenoperation:

Die Objekte werden durch Dampf befeuchtet, der tief in die Poren der Korrosionskruste eindringt, hier kondensiert und die Salze löst. Bei kleineren Objekten geschieht dies am einfachsten in einem Schnellkochtopf.

Die Objekte werden dann in heißes Wasser (80 °C) gelegt, nach dem Erreichen der Wassertemperatur herausgenommen und über dem heißen Wasser hängend getrocknet. Das Objekt wird gedreht und erneut in das heiße Wasser gelegt. Die Sequenz Eintauchen - Herausheben - Trocknen - Eintauchen - Herausheben - Trocknen muß wiederholt werden, bis alle Salze entfernt sind /58/.

Entsorgung mit einer 5 %igen wäßrigen Ethylendiaminlösung (pH 12 - 13) bei 70 °C soll durch Bildung löslicher Komplexe die Chloridentfernung erleichtern. Die Behandlung dauert bei regelmäßigem Wechsel der Waschlösung einige Monate /122, 141/.

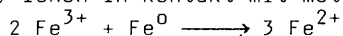
### 6.3.1. Überblick über die Methoden

#### Reinigung

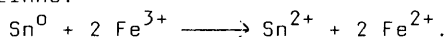
Rathgen /177/ besprach ausführlich die Reduktionsmethode von Krefting /116/. Die Behandlung besteht im Einwickeln des verrosteten Objektes in eine Zinkfolie und nachfolgendes Einlegen in ein Glasgefäß mit 5 %iger Natronlauge. Der Gegenstand soll die Gefäßwand nicht berühren; 24 Stunden reichen im allgemeinen aus. Die Behandlung kann lokal erfolgen (durch partielles Eintauchen). Rousopoulos /184/ ersetzte die Folie durch Zinkpulver in 10 %iger Natronlauge. - Bei beiden Verfahren kann die Abscheidung von reduziertem Metall in den Poren des Gegenstandes schwierig zu entfernen sein.

Mit dicken Rostschichten bedeckte Eisenobjekte werden von Kiriyanov /111/ durch 10- bis 12stündiges Einlegen in 5 bis 10 %ige Natronlauge und anschließende 5- bis 10minütige Behandlung in 10 %iger Citronensäure gereinigt. Der gelockerte Rost wird mechanisch abgebürstet, die Citronensäurebehandlungen mehrmals wiederholt und schließlich in 5 %iger Natronlauge neutralisiert.

Entrosten mit Citronensäure führt gleichzeitig zum Anätzen des Eisengegenstandes, da die Eisen(III)-Ionen in Kontakt mit metallischem Eisen dieses wie folgt oxydieren:



Diese Nebenwirkung kann durch Einbringen einer Platte aus Zinn (oder Zinnfolie) in das Citronensäurebad nahezu völlig vermieden werden. Es erfolgt dann stattdessen eine Oxydation des Zinns:



Als Rostentferner wirksamer und weniger aggressiv gegen das freigelegte Eisen sind Lösungen, welche Ammoniumcitrat enthalten (Fe 2) /27, 129/.

Burns/Bradley /31/ empfehlen für schwefel- oder phosphorsäurehaltige Entrostungsader als wirksame Inhibitoren u. a. Leim, Chinolin, Thioharnstoff (Fe 1), Pyridin und Diethylamin.

Saurer Angriff auf Eisen wird jedoch durch den Zusatz von Inhibitoren nur relativ kontrolliert. Außerdem können Rückstände von Inhibitoren auf der Metalloberfläche mit nachfolgenden Abschlußbehandlungen wie synthetischen Überzügen, anorganischer Schutzpassivierung usw. interferieren /180/. Aus diesen Gründen wird saure Entrostung von Eisenrelikten von den Restauratoren mit verständlicher Zurückhaltung praktiziert /215, 237/.

Emmerling /54/ verwendet als Rostentferner Komplexon III (Dinatriumethylendiamintetraacetat) und läßt alkalische Zusätze wie Natriumhydroxid weg (Fe 5), während Reidt/Tervoort /180/ der Meinung sind, daß Natriumgluconat in stark alkalischen Lösungen (Fe 4) viel wirksamer und ökonomischer ist als anderes, da es aufgrund seines Molekülbaus ein besonders starker Komplexbildner für Eisen ist.

Entrosten in komplexbildenden Bädern wie Ammoniumcitrat (Fe 2), Natriumgluconat (Fe 4), Thioglycolsäure (Fe 3), Komplexon (Fe 5) usw. ist gewöhnlich unvollständig, da alle den Magnetit nicht lösen. Ein weiterer Nachteil ist, daß anschließend auf dem blanken Metall ein Rostfilm erscheint. Um diese Verfärbung zu vermeiden, verwenden einige Restauratoren Ethanol statt Wasser als Lösungsmittel. Thioglycolsäure ist darüber hinaus übelriechend und giftig.

#### Stabilisierung

Korrodierte Eisengegenstände, deren Originalform erhalten geblieben ist, können durch Tränkung mit organischen Festigungsmitteln stabilisiert werden /111, 240/. Wegen des unregelmäßigen Voranschreitens der Rostfront in das Metall und der gallertartigen Struktur des Rostes dringen aber die Harzlösungen selten tief genug ein, um solche Erwartungen zu rechtfertigen. Seit vielen Jahren sind jedoch auch andere Techniken in Gebrauch, mit deren Hilfe Rost ziemlich erfolgreich stabilisiert werden kann. Einige von ihnen sollen erwähnt werden.

Ein zuverlässiger Weg, verrostete Eisengegenstände zu stabilisieren, ist die Behandlung mit hydrolysierbaren Tanninen (Fe 8) oder Kondensationsprodukten der Salicylsäure /172, 205/. Sie haben die Eigenschaft, leicht zu oxydieren, besonders im alkalischen Milieu. Dabei wirken sie als Reduktionsmittel und bilden wegen ihrer beiden Hydroxylgruppen in o-Stellung mit Metallen starke Komplexverbindungen. Im Falle von Eisenrost reduziert die Tanninbehandlung in erster Stufe die Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen. Diese bilden dann lösliches Eisen(II)-tannat. Nachfolgende Oxydation verwandelt diese Verbindung in wasserbeständiges, blaues, in Hinblick auf das Metallsubstrat wahrscheinlich epitaktisch orientiertes Eisen(III)-tannat.

Tannine unterliegen in Wasser einer kolloidalen Auflösung, wobei ihre Teilchen negativ aufgeladen werden. Lösungen mit einem pH zwischen 2 und 2,5 sind für die Rostumwandlung am geeignetsten, werden aber im gleichen pH-Bereich durch Metallionen, Mineralsäuren oder Proteine ausgeflockt und daher erschöpft. Mit solchen Ausflockungsmitteln verunreinigter Rost sollte daher mehr als den üblichen zwei Behandlungen mit Tannin unterworfen werden.

Alkalische Bedingungen müssen während der Rostumwandlung vermieden werden, denn in solchem Milieu verhalten sich die Tannine als starke Sauerstoffabsorbentien. Sie reduzieren den Rost zu Eisen(II)-tannat, und in Anbetracht des Sauerstoffmangels unter diesen Umständen behindern sie die Umwandlung von Eisen(II)-tannat in das schützende Eisen(III)-tannat.

Pilzaktivitäten können die Tannine teilweise zersetzen. Das steigert die Konzentration an organischen Säuren in der Tanninlösung und damit auch die Möglichkeit, daß der Rostumwandler Eisen angreift.

Untersuchungen der Schutzeigenschaft von Tanninanstrichen auf Eisen haben gezeigt, daß sie für eine Exposition im Freien nicht verlässlich sind, wenn sie unabhängig ohne weitere Schutzschichten angewendet werden. Als geeignete Kombination hat sich eine Mischung aus Gerbsäure und Phosphorsäure erwiesen (Fe 9) /63/.

Charakteristisch für die Stabilisierung durch Rostumwandler auf Phosphorsäurebasis ist, daß die Eisenoxide im Rost in tertiäres Eisen(II)-phosphat umgewandelt werden. Diese Umwandlung kann nur in Phosphorsäurelösungen erreicht werden, deren Phosphatkonzentration kleiner als 2 % ist (Fe 7).

Die auf diese Weise hervorgerufene Umwandlung ist nicht komplett, wenn die Behandlung bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Aber selbst bei höheren Temperaturen wird der Rost bei-

nahe niemals gänzlich umgewandelt. Außerdem werden immer einige Rückstände von Phosphorsäure in den Rost eingeschlossen, die später primäre und sekundäre Eisen(II)-phosphate (beide löslich) bilden, und diese lösen im Laufe der Zeit unweigerlich Zerstörung im umgewandelten Rost sowie jeglichem nach der Umwandlung aufgebrachtem Schutzüberzug aus. Trotzdem bildet die Phosphatierung auf Eisen eine Schicht, die seine Konservierung begünstigt.

Es sei auch erwähnt, daß die Phosphatierung noch schützender ist, wenn das Bad Zinkphosphat oder Calciumphosphat oder beides enthält /106, 151/.

#### Erhaltung

Wenn die Eisenobjekte ordentlich entsalzt und entrostet sind oder noch Rost enthalten, der jedoch in ein stabiles Produkt umgewandelt worden ist, müssen sie einer Abschlußbehandlung unterzogen werden, um sie gegen erneute Korrosion zu schützen.

Die gewöhnlich verwendeten Schutzmittel sind:

Wachse. Von diesen sind die wichtigsten die Paraffin- und die Erdölwachse (mikrokristalline Wachse), obgleich entsprechend einer alten Tradition das Bienenwachs als Schutzmittel unübertroffen ist, besonders wenn es auf Eisen aufgebracht wird, das vor dem Wachsen erhitzt wurde /49/.

Paraffinwachse sind weiße, durchscheinende, wachsige, geruchlose Feststoffe, die große Kristalle enthalten. Sie sind in Benzen, Ligroin, warmem Alkohol, Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Olivenöl löslich, aber unlöslich in Wasser und Säuren. Sie sind daher wasserabstoßend, und bereits relativ dünn bilden sie gute Wasserdampfbarrieren. Schmelzbereich 50 - 60 °C.

Mikrokristalline Wachse werden aus Erdöl gewonnen, haben eine feinkristalline Struktur und sind weiße, bernsteinfarbene oder schwarze Festkörper, gewöhnlich geruch- und geschmacklos und chemisch inert. Soweit es die Löslichkeit betrifft, verhalten sie sich wie Paraffinwachse und sind undurchdringlich für Wasserdampf. Schmelzbereich 60 - 100 °C (Fe 11).

Polymere werden häufig verwendet, um Eisen zu schützen. Sie haben aber alle den Nachteil gemeinsam, daß sie gegen Bewitterung empfindlich sind. Besonders im Freien weisen die behandelten Objekte nach vier bis fünf Jahren Zeichen des Zerfalls auf /38/, und der Zerfall wird durch den Rost sogar beschleunigt, da er als Katalysator beim oxydativen Zerfall von Polymeren wirkt (Fe 12).

Dampfphaseninhibitoren. Der beste Schutz von Eisen wird durch Dicyclohexylammoniumnitrit gewährt, kommerziell bekannt als V.P.I. (s. 3.8.) (Fe 10).

Der Dampf von Dicyclohexylammoniumnitrit ist für eine Reihe von Nichteisenmetallen wie Kupfer, Messing, Bronze, Bleiweißlot, Zink, Aluminium, Nickel und Silber schädlich; er greift darüber hinaus Cellulosenitrat- und Polyvinylchloridfilme, Kleber auf Kautschukbasis und in Öle und Harze eingebrachte Farbstoffe an /169/.

Ein Rostinhibitor, der im Vergleich zum Dicyclohexylammoniumnitrit einen noch überlegeneren Eisenschutz beansprucht, aber in feuchter Luft Kupfer, Messing, Bronze und Magnesium angreift, ist das Dicyclohexylammoniumcarbonat, kommerziell bekannt als CHC. Bei Raumtemperatur verdampft es; es ist 2000mal so flüchtig wie Dicyclohexylammoniumnitrit, was bedeutet, daß seine Inhibierungswirkung ziemlich kurz ist. Um wirksam zu sein, muß sein Einsatz in Ausstellungsvitrinen häufig erfolgen. Andererseits hat diese hohe Flüchtigkeit den Vorteil eines nahezu sofortigen Schutzes in einem abgeschlossenen Raum /144, 183/.



## 7. ARBEITSVORSCHRIFTEN

### 7.1. Kupfer und Kupferverbindungen

#### 7.1.1. Reinigung

##### 7.1.1.1. Vollständige Entfernung der Korrosionsprodukte durch saure Lösungen

###### Cu 1 Citronensäure /68/

Rezeptur: 20 g Citronensäure

100 ml Wasser

4 g Thioharnstoff als Inhibitor

Statt Citronensäure eignen sich auch 15 %ige Lösungen von Ameisensäure oder Weinsäure /111/. Als Inhibitor können auch 0,2 - 0,5 % Gelatine oder Agar-Agar zugesetzt werden /45/.

Anwendung: Mit diesem Reinigungsbad können die Korrosionsverbindungen von Objekten aus Kupfer und seinen Legierungen abgelöst werden. In der Regel reicht eine Behandlungszeit von 10 min aus, um die Metalloberfläche freizulegen. Es wird auch eine Behandlung auf dem Wasserbad bei 60 - 70 °C empfohlen bis zur Erreichung einer durch Kupfer(I)-oxid rotgefärbten Oberfläche /111/. Ständige Kontrolle der Reaktion! Abschließendes Bürsten unter fließendem Wasser am Kratzbock erzeugt eine metallisch glänzende Oberfläche.

###### Cu 2 Oxalsäure /49/

Rezeptur: 30 g Oxalsäure

100 ml Wasser

40 g Holzkohlepulver

30 g Ethylalkohol 90 %ig

20 g Terpentin

Anwendung: Diese Mischung wird aufgetragen und ist für Kupfergegenstände anwendbar, die aufgrund ihrer Größe für ein Tauchbad nicht geeignet sind. Von Kupfer werden die Korrosionsprodukte besser abgelöst als von Kupferlegierungen. Die schleifende Wirkung des Holzkohlenpulvers sollte unbedingt in Betracht gezogen werden.

###### Cu 3 Phosphorsäure

Rezeptur: Phosphorsäure 10 - 20 %ig

1 % Thioharnstoff als Inhibitor

Netzmittel

oder

Ferrodit-Konzentrat in einer Verdünnung 1:3 bis 1:10 (Hersteller: VEB Härtol-Werk, Magdeburg)

Anwendung: Phosphorsäurelösungen sind auch zum schnellen Entfernen aller Korrosionsprodukte von Kupfer und seinen Legierungen geeignet. Die Anwendung kann als Tauchbad oder durch wiederholtes Aufstreichen erfolgen. Mechanisches Nacharbeiten durch Bürsten unter fließendem Wasser erzeugt eine metallisch glänzende Oberfläche.

###### Cu 4 Schwefelsäure /234/

Rezeptur: A 250 g Ammoniumcarbonat

1000 ml Wasser

B Schwefelsäure 1 - 2 %ig

mit Thioharnstoff- oder Gelatinezusatz als Inhibitor

Anwendung: Diese Methode ist für große Objekte (Skulpturen, Verzierungen) aus Kupfer und seinen Legierungen gedacht. Staub, Schmutz und Mineralablagerungen auf der Oberfläche werden durch Abbürsten mit der Lösung (A) entfernt. Durch die nachfolgende Schwefelsäurebehandlung (B) wird eine metallisch saubere Oberfläche erzielt. Gründliches Spülen nach derartigen Behandlungen sollte niemals unterlassen werden.

#### 7.1.1.2. Vollständige Entfernung der Korrosionsprodukte durch alkalische Lösungen

##### Cu 5 Natronlauge /161/

Rezeptur: 120 g Natriumhydroxid  
1000 ml Wasser  
40 ml Glycerol  
2 %  $\beta$ -Naphthol oder 0,2 % Furfurol zur Inhibierung /46/

Anwendung: Kupfer(II)-Verbindungen werden durch dieses Bad recht schnell gelöst. Die weitere Reinigung des Objektes von den Kupfer(I)-Verbindungen schreitet sehr langsam voran. Dieses Reagenz ist zum stufenweisen Abtrag der Korrosionsschichten geeignet, wodurch sich der Vorgang auch gut überwachen und bei Bedarf unterbrechen läßt. Nach der Behandlung ist gründlich zu spülen.

##### Cu 6 Komplexon III /54/

Rezeptur: A 40 g Komplexon III (Dinatriumdihydrogenethylendiamintetraacetat-2-Wasser)  
1000 ml Wasser  
B 77 g Ammoniumacetat  
200 ml Wasser  
350 ml Ammoniaklösung 25 %ig  
mit Wasser auf 1000 ml Lösung auffüllen /55/

Der Komplexonlösung (A) wird so viel Pufferlösung (B) zugesetzt, bis sich der pH-Wert 10 einstellt.

Anwendung: Komplexon III ist zum Reinigen von Kupfer und seinen Legierungen bestens geeignet. Es werden nur die Korrosionsprodukte gelöst; das Grundmetall wird nicht angegriffen.

Zum Lösen von Kupferkorrosionsprodukten wird in der Regel Komplexon III als alkalische Lösung angewandt. Nur in Ausnahmefällen, wenn der Lösevorgang sehr langsam ablaufen soll, ist der Komplexonlösung kein Puffer zuzugeben. Die Lösung hat dann einen pH-Wert von 5 bis 5,5.

Die Arbeitgeschwindigkeit kann durch Temperaturerhöhung auf 80 °C gesteigert werden. Dabei sinkt der pH-Wert von 10 auf etwa 8,5, steigt aber beim Abkühlen auf Raumtemperatur wieder bis auf den Ausgangswert an.

Zu beachten ist, daß durch die ammoniakalische Pufferlösung metallisches Kupfer langsam angegriffen wird.

##### Cu 7 Reinigungspaste /99/

Rezeptur: 15 g Kaliumnatriumtartrat  
5 g Komplexon III  
2 g Natriumhydroxid  
50 ml dest. Wasser  
10 g Methylcellulose

Anwendung: Diese Reinigungspaste dient besonders zur lokalen Behandlung und für Objekte, die nicht zur Reinigung im Tauchbad geeignet sind. Die Rezeptur löst die Korrosionsprodukte auf Kupfer und seinen Legierungen gut. Bei starken Korrosionsschichten ist ein wiederholter Auftrag der Paste erforderlich. Zuvor sind die aufgebrachte Paste und die gelösten Korrosionsprodukte mit Wasser abzuspülen. Eine Nachbehandlung mit 5 %iger Zitronen-

säure ist angeraten, um verbliebene Reste von Korrosionsprodukten oder Natronlauge zu beseitigen.

#### 7.1.1.3. Vollständige Entfernung der Korrosionsprodukte auf elektrolytischem Wege

##### Cu 8 Natronlauge /173/

Rezeptur: Natronlauge 2 - 5 %ig

Netzmittel

Anwendung: Objekte aus Kupfer und Kupferlegierungen werden als Kathode geschaltet und im Natronlaugebad elektrochemisch und mechanisch gereinigt. Als Anode ist ein Eisen- oder besser ein Edelstahlblech geeignet. Als günstig hat sich ein Gleichstrom bis zu 1 A/dm<sup>2</sup> bei 5 - 10 Volt Spannung erwiesen. Durch einen Zusatz von etwas Netzmittel zum Elektrolysebad wird eine Schaumdecke ausgebildet, die das Versprühen von Natronlauge-Aerosol in die Raumluft während der Elektrolyse verhindert.

Der im Verlauf der Elektrolyse auf dem Objekt gebildete Metallschlamm läßt sich durch Bürsten an einer rotierenden Metallbürste unter fließendem Wasser leicht entfernen, so daß die Metalloberfläche metallisch blank erscheint.

#### 7.1.1.4. Sonstige Reinigungsmittel

##### Cu 9 Terpentinöl

Rezeptur: Terpentinöl

Anwendung: Kupfer, Bronze und Messing, die beim Kontakt mit Leder durch die freigesetzten Fettsäuren korrodiert sind, bekommen Krusten, welche Kupfer-, Zinn- und/oder Zinkseifen enthalten. Derartige Korrosionsschichten werden am besten mit Terpentinöl gereinigt.

##### Cu 10 Calgon

Rezeptur: Natriumhexametaphosphat 5 - 15 %ig in Wasser

Anwendung: Dieser Ansatz ist zum Ablösen von Calcium- und Magnesiumcarbonaten geeignet.

#### 7.1.1.5. Ultraschallreinigung

Cu 11 Bei der Anwendung von Ultraschall zur Reinigung von musealen Objekten sollten die im Abschnitt 4.4.5. aufgeführten Punkte (S. 29-32) unbedingt beachtet werden.

#### 7.1.2. Stabilisierung

##### Cu 12 Ammoniak (Thouvenin) /21, 219/

Rezeptur: Ammoniaklösung, ca. 10 %ig

Benzotriazol, 3 % in Alkohol

Anwendung: Ein dichtschießendes Behältnis (z. B. Exsiccator) wird zu etwa 1/10 mit 10 %iger Ammoniaklösung gefüllt. Der mit chloridhaltiger Patina bedeckte oder völlig durchkorrodierte Bronzegegenstand wird in dem Gefäß über die Ammoniaklösung gehängt und so einer Ammoniak-Wasserdampf-Atmosphäre ausgesetzt.

Nach kurzer Zeit bilden sich auf der Oberfläche blaue Tröpfchen, die stark chloridhaltig sind; bei geringem Chloridgehalt wird die Oberfläche nur feucht. Von Zeit zu Zeit wird der Gegenstand mit destilliertem Wasser abgespült und an der Luft - besser noch unter Infrarot - getrocknet und das Verfahren so oft wiederholt, bis der Gegenstand trocken bleibt.

Gelegentlich kommt es vor, daß sich die Patina aufzulösen beginnt. Der Vorgang wird dann sofort abgebrochen und die Benztriazolbehandlung ausgeführt. Die Stabilisierung der Patina nach der Ammoniak/Wasserdampf-Behandlung erfolgt mit Benztriazol. Dazu wird der vorbehandelte Bronzegegenstand in eine 3 %ige alkoholische Benztriazollösung gelegt oder im Vakuum damit getränkt. Die Behandlungsdauer hängt von der Beschaffenheit der Patinen ab und sollte so bemessen werden, daß die Benztriazollösung die Patina vollständig durchdringt. Anschließendes Trocknen der getränkten Gegenstände bei 60 °C führt zur optimalen Kupfer-Triazol-Komplexbildung und damit zu einer gut stabilisierten Patina, die durch eine Wachsschicht geschützt werden sollte.

Cu 13 Benztriazol /127, 128/

Rezeptur: A Benztriazol, 3 % in Isopropylalkohol oder Ethylalkohol.  
B Aceton/Toluen 1:1

Anwendung: Nach dem Entfetten in Aceton/Toluen (B) wird das Objekt in das Benztriazolbad (A) gebracht, eventuell evakuiert, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen. Die Badtemperatur soll bei 60 °C liegen, die Behandlungsdauer je nach Zustand des Objektes einige Minuten bis 3 Stunden. Nach dem Herausnehmen und Trocknen kann ein sichtbarer Benztriazolbelag mit Aceton oder Ethanol weggewischt werden (nur bei Ausstellungsobjekten erforderlich). Abschlußbehandlung mit einem Acryllack.

Cu 14 Siliconester

Rezeptur: Siliconester (oligomeres Alkylalkoxysiloxan), im Handel als siliciumorganische Mauerwerk-Hydrophobierungsmittel.

Anwendung: Siliconestertränkungen eignen sich zum Stabilisieren von Patinen auf Gegenständen aus Kupfer und seinen Legierungen. Auf das von Schmutz und unerwünschten Korrosionsprodukten befreite, lufttrockene Objekt wird die Siliconesterlösung mindestens zweimal aufgetragen (Streichen oder Sprühen). Die Verarbeitungskonzentration sollte 80 % betragen; die Verdünnung ist nach Angaben des Herstellers vorzunehmen.

### 7.1.3. Erhaltung

Cu 15 Benztriazol (vgl. Cu 13)

Rezeptur: Benztriazol, 30 % in Ethylalkohol

Anwendung: Blanke Gegenstände aus Kupfer und seinen Legierungen können sehr gut durch Bestreichen mit alkoholischer Benztriazollösung vorübergehend vor dem Anlaufen geschützt werden. Wenn möglich, sollte die Trocknung bei 60 °C erfolgen, um einen hohen Umsetzungsgrad zu erreichen. Zumischungen von 0,1 bis 10 % Benztriazol zu Überzugswachsen oder -lacken bewirken einen wesentlich längeren Schutz vor dem Anlaufen als unversetzte Überzugsstoffe /40/.

Da Benztriazol ein ausgezeichneter Dampfphaseninhibitor ist, kann es auch zum Schutz von Objekten in dicht schließenden Vitrinen, bei der Lagerung in Magazinen sowie während des Transportes gute Dienste leisten. Dazu lassen sich BTA-getränkte Papiere sehr vorteilhaft einsetzen; diese kann man selbst herstellen oder über den Handel beziehen. Man kann auch das Innere von Ausstellungsvitrinen (Gewebe, Papier, Holz) mit BTA-Lösung aussprühen und anschließend die Objekte in die luftdichten Vitrinen einstellen.

Cu 16 Kaliumdichromat /106, 123/

Rezeptur: Kaliumdichromat 1 %ig in Wasser,  
zwecks Aktivierung der zu behandelnden Oberfläche durch Zugabe einer Mineralsäure auf pH 1,2 - 1,5 eingestellt.

Anwendung: Das metallisch blanke, reine Objekt wird 1 - 2 min in die Chromatlösung getaucht. Dabei bildet sich eine im feuchten Zustand gelartige, leicht verletzliche Chromatschicht aus. Der Gegenstand wird anschließend abgespült. Um den Korrosionsschutzwert der Schicht durch Auslaugen von löslichen Chromaten nicht zu mindern, darf die Spülwassertemperatur 50 - 60 °C nicht übersteigen. Durch Dehydratisierung geht der Schutzfilm in einen schwerlöslichen Zustand über und erreicht eine ausreichende Abriebfestigkeit. Die Trockentemperatur sollte 60 °C nicht überschreiten, um Rißbildung während der Trocknung weitestgehend zu vermeiden. Die farblose bis schwach gelbliche Chromatschicht verbessert die Korrosions- und Anlaufbeständigkeit und erhöht das Haftvermögen von Anstrichen.

#### Cu 17 Handelsübliche Wachsmischungen

Rezeptur: AERO 46 und Wachsfluid "S" handelsübliche, in Testbenzin gelöste Wachsmischungen.

AERO\_46 ist ein Wachs/Paraffin-Gemisch unter Zusatz von Polyethylenwachsderivaten und Metallstearat sowie einem geringen Siliconölanteil. Feststoffgehalt ca. 15 %.

Wachsfluid\_S ist eine Mischung aus Paraffinen, Hartwachsen auf Montanbasis und Metallstearaten. Feststoffgehalt ca. 20 %.

(Hersteller: VEB Wittol Lutherstadt Wittenberg, BT Autopflegemittelfabrik Leipzig)

Anwendung: Beide Wachsmischungen können im Tauch-, Spritz- oder Streichverfahren aufgetragen werden. Es ist vorteilhaft, den Wachsfilm vor dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels gut einzubürsten oder mit einem weichen Tuch zu polieren. Die erzielten Überzüge sind transparent, griffest und hydrophob. Sie zeigen gute Widerstandsfähigkeit gegenüber aggressiven Medien. Im Freien können Wachsfilme aus AERO 46 oder Wachsfluid S mehrere Monate konservierend wirken. In geschlossenen Räumen ist mit einer wesentlich längeren Schutzdauer zu rechnen, die vorwiegend von der mechanischen Beanspruchung abhängig ist.

Bedingt durch den zeitlich begrenzten Korrosionsschutz sind Kontrollen der behandelten Objekte regelmäßig durchzuführen. Der Wachsüberzug muß notfalls von Zeit zu Zeit erneuert werden (vorher alten Überzug entfernen!)

#### Cu 18 Wachsmischung mit Inhibitorzusatz

Rezeptur: 7 g Paraffin  
2 g Bienenwachs  
13 g Montanwachs, gereinigt  
2 g Siliconöl  
75 g Toluol  
5 g Benzotriazol

Alle Bestandteile werden in einem Rundkolben miteinander vermischt und ca. 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Anwendung: Diese Wachsmischung besitzt eine pastöse Konsistenz; sie läßt sich mit einem Tuch oder Pinsel auftragen. Der transparente Wachsfilm ist gut polierfähig und griffest. Der Zusatz von Benzotriazol verbessert zwar die Eigenschaften der Wachsmischung als Korrosionsschutzstoff, macht aber Wiederholungsbehandlungen nicht überflüssig.

#### Cu 19 Polymethacrylsäureester

Rezeptur: Vollsynthetische Lackharze aus Polymerisaten von Methacrylsäureestern sind unter der Bezeichnung "Piaflex" im Handel. Für die Konservierungs-

praxis haben sich besonders die Lösungspolymerisate mit der Typenbezeichnung LT 30, LT 40 und LT 41 als geeignet erwiesen. Sie werden als farblos bis schwach gelbliche Stammlösung mit einem Feststoffgehalt von 40 % in Toluol geliefert. Piaflex wird auch in fester Form als Perlpolymerisat gehandelt. Geeignete Typen sind F 30, F 40 und F 41, die auch in anderen Lösungsmitteln als Toluol löslich sind. Die äußere Beschaffenheit der Lackfilme ist bei den Typen LT 30 und F 30 "hart", bei den Typen LT 40, LT 41, F 40 und F 41 "elastisch, hart". Empfohlen wird eine Anwendungskonzentration mit 10 % Feststoffgehalt.

Anwendung: Die Harzlösungen ergeben schnell trocknende, farblose Lackfilme, die sich durch gute Witterungs- und Alterungsbeständigkeit auszeichnen. Hervorzuheben sind die Lichtechtheit und gute Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einflüssen. Auch längeres Einwirken von Temperaturen bis 100 °C wird ohne merkliche Verfärbung überstanden.

Mögliche Auftragsverfahren für Piaflex Typen sind Tauchen, Spritzen oder Streichen. Das Tauchverfahren ist allen anderen Auftragsverfahren vorzuziehen. Wird die Harzlösung im Streichverfahren verarbeitet, sollte ein mindestens zweifacher Auftrag, besonders bei stark profilierter Oberfläche, erfolgen.

Zur Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaft kann dem Lackharz 0,05 bis 1 % Benzotriazol als Korrosionsinhibitor zugemischt werden.

## 7.2. Eisen und Stahl

### 7.2.1. Reinigung

#### 7.2.1.1. Vollständige Entfernung der Korrosionsprodukte

Fe 1 Phosphorsäure /31, 215, 237/

Rezeptur: Phosphorsäure 10 - 20 %ig

1 % Thioharnstoff als Inhibitor

Netzmittel

oder

Ferroditkonzentrat (handelsübliches Beizmittel für unlegierten und niedriglegierten Stahl auf Phosphorsäurebasis. Hersteller: VEB Härtol-Werke, Magdeburg. Anwendungsvorschrift beachten) in einer Verdünnung von 1:3 bis 1:10.

Weitere mögliche Inhibitoren sind grenzflächenaktive organische N-, S- oder O-haltige Verbindungen wie Pyridin, Mercaptane, Aldehyde oder Ketone, aber auch Mehl, Gelatine, Leim, sulfonierte Teerprodukte, Asphalte und Holzteere. Konzentrationen von 0,05 - 1 % reichen in der Regel aus.

Anwendung: Phosphorsäurebäder eignen sich zur vollständigen Entrostung. Sie sollten anderen mineralisäurehaltigen Beizen schon wegen der verhältnismäßig geringen Ätzwirkung vorgezogen werden.

Phosphorsäurehaltige Entrostungsbäder arbeiten relativ langsam, so daß der Beizvorgang gut überwacht werden kann. Letzteres ist auch erforderlich, da Säurekorrosion auch bei Inhibitorzusatz nicht völlig auszuschließen ist.

Die Arbeitsgeschwindigkeit des Bades kann durch Temperaturerhöhung bis auf 80 °C erheblich gesteigert werden.

Größere Gegenstände lassen sich bei nicht zu starken Rostauflagerungen zweckmäßig durch wiederholtes Einstreichen mit Phosphorsäurelösung (10 - 20 %) und gelegentliches Bürsten entrostet. Im Verlauf des Beizvorganges

werden vorwiegend lösliche primäre Phosphate gebildet. Wird die Säurekonzentration auf maximal 2 % gesenkt, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten tertiärer Phosphate, die auf der sauberen Metalloberfläche eine unlösliche, kristalline Schutzschicht bilden.

Phosphatierte Eisengegenstände sind kurzzeitig vor erneutem Rosten geschützt. Die stumpf-graue Phosphatschicht bildet eine gute Grundlage für weitere aufzubringende Schutzschichten wie Wachse oder Lacke. Der während des Beizens entstehende Wasserstoff diffundiert aufgrund seines geringen Atomdurchmessers leicht in viele Metallgitter. In Eisenwerkstoff gelöster Wasserstoff kann zu Beizblasen bei Blechen, Beizsprödigkeit und Beizrisse bei gehärtetem Stahl führen. Diese negative Begleiterscheinung sollte in der Restaurierungspraxis beachtet werden, auch wenn durch Inhibitorzusatz die Wasserstoffdiffusion eingeschränkt wird.

FE 2 Citronensäure /27, 129/

Rezeptur: Diammoniumcitratlösung 5 % (pH 3,5)

0,08 % 2-Mercaptobenztriazol (MBT) (bezogen auf die Badmenge), gelöst in Spiritus

Zinnblech oder Zinnfolie von der Größe des zu behandelnden Gegenstandes

Anwendung: Dieses auf dem Chelatbildungsmechanismus beruhende Verfahren eignet sich besonders für nicht zu stark korrodierte Objekte. Die Kombination von MBT und Zinn unterbindet den korrosiven Metallverlust während der Behandlung fast völlig.

Enthält die auf dem Objekt haftende Korrosionsschicht Magnetit, wird Monoammoniumcitrat (pH 3,5) als wirksame Substanz empfohlen.

Der zu entrostende Gegenstand wird im auf 60 - 90 °C erwärmten Bad behandelt. Das im Bad hängende Zinnblech darf den Gegenstand nicht berühren. Von Zeit zu Zeit sollte der bereits gelockerte Rost abgebürstet werden. Färbt sich im Verlauf der Behandlung die Lösung dunkelbraun bis schwarz, so ist sie verbraucht.

Wenn der Gegenstand vollständig entrostet ist, wird die Metalloberfläche passiviert, was die lästige Flugrostbildung unterbindet.

Dazu wird das Zinnblech aus dem Bad entfernt, die Arbeitstemperatur unter 60 °C gesenkt und der pH-Wert auf 9,5 gesteigert. Es ist darauf zu achten, daß noch genügend freies Ammoniumcitrat in der Lösung vorhanden ist, sonst unterbleibt die Bildung der Passivierungsschicht aus Eisenoxidhydroxid. Die Bildung des passivierenden Filmes wird durch Anwesenheit von 1 % Natriumnitrit beschleunigt.

Die getrockneten Gegenstände können als Schlußbehandlung mit einem Überzug versehen werden.

Fe 3 Thioglycolsäure /117, 213/

Rezeptur: Thioglycolsäure 3 - 30 %

Die Lösung wird mit Ammoniumhydroxid auf pH 7 eingestellt.

Anwendung: Thioglycolsäure ist ein stark wirkendes neutrales Entrostungsmittel für Eisen. Der Vorgang muß ständig überwacht werden, um den Abtrag an Grundmetall zu verhindern.

Während der Entrostung färbt sich die Lösung violett. Dadurch wird die Kontrolle etwas erschwert. Zwischenzeitliches Abbürsten des Gegenstandes beschleunigt den Lösevorgang.

Fe 4 Natriumgluconat /180/

Rezeptur: 100 g Natriumgluconat  
250 g Natriumhydroxid  
3 g nichtionisches Tensid  
1000 ml Wasser

Anwendung: Die Arbeitstemperatur des Entrostungsbadet beträgt 90 °C. Wiederholtes Abbürsten des gelockerten Rostes beschleunigt den Entrostungsvorgang.

Fe 5 Komplexon III /54/

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

Anwendung: Die Komplexonlösung eignet sich besonders gut, um diffizile Eisenobjekte langsam freizulegen. Dazu wird die Lösung mit einem pH-Wert von 5 - 5,5 verwendet.

Sollte sich der pH-Wert während der Entrostung in den alkalischen oder stärker sauren Bereich verschieben, kann er durch Zugabe einer schwachen organischen Säure (z. B. Citronensäure) bzw. stark verdünnter Natronlauge korrigiert werden.

Steigerung der Arbeitstemperatur bis auf 80 °C beschleunigt den Reinigungsprozeß wesentlich. Magnetit auf Eisenobjekten löst sich in der angegebenen Komplexonlösung nur schwer; in solchen Fällen hilft es, Komplexon III in das Arbeitsgefäß einzustreuen, um die Konzentration in unmittelbarer Umgebung des Eisengegenstandes zu erhöhen. Die zusätzliche Komplexonzugabe sollte aber erst nach dem Ablösen der sonstigen Eisenverbindungen geschehen.

Fe 6 Elektrolytisches Entrosten

Rezeptur: Natriumhydroxidlösung 2 - 5 %  
Netzmittel

Anwendung: Das elektrolytische Entrostungsverfahren eignet sich besonders zum Reinigen von Objekten mit gut erhaltenem Kern.

Zum Entrosten wird das Objekt im Natronlaugebad als Kathode und ein Eisen- oder Edelstahlblech als Anode geschaltet. Die Stromdichte sollte bis 0,5 A/dm<sup>2</sup> bei ca. 5 V Spannung betragen. Höhere Stromdichten beschleunigen zwar den Entrostungsvorgang, führen aber zu einer vermehrten Wasserstoffentwicklung am Objekt. Dabei kann es zu der unter Fe 1 erwähnten Wasserstoffeinlagerung in das Metallgitter kommen ("Wasserstoffsprödigkeit"). Der auf der Objektoberfläche gebildete Metallschlamm läßt sich mittels rotierender Metallbürste unter fließendem Wasser leicht abbürsten.

Nach der Elektrolyse muß gründlich ausgewaschen werden, um das Natriumhydroxid zu entfernen. Man kann zu diesem Zweck dem destillierten Wasser 0,1 % Natriumchromat als Korrosionsinhibitor zusetzen.

### 7.2.2. Stabilisierung

Fe 7 Phosphatieren /93/

Rezeptur: 2 - 3,5 g primäres Zinkphosphat  
0,5 - 18 g primäres Calciumphosphat  
1000 ml Wasser  
1 Teil Nitrat auf 1 - 4 Teile Phosphat als Beschleuniger  
oder



19,6 g Zinkpulver in 37 ml 85 %iger Phosphorsäure lösen. Etwas Wasser zusetzen und bis zur völligen Umsetzung stehen lassen.

20 ml 65 %ige Salpetersäure und

63 g Natriumnitrat (oder 75 g Kaliumnitrat)

zugeben und auf 300 ml auffüllen. Nach Klärung der Lösung zu einem Liter mit Wasser auffüllen. Mit verdünnter Natronlauge wird der pH-Wert der Phosphatierlösung auf 2 - 2,4 eingestellt.

Anwendung: Phosphatieren eignet sich als temporärer Korrosionsschutz für rostfreie Stahloberflächen.

Das Objekt wird zum Phosphatieren 10 - 20 min bei Raumtemperatur (Kaltphosphatieren) in eine der genannten Lösungen getaucht. Bei großen Objekten kann die Phosphatierlösung auch aufgestrichen werden. Überschüssige Lösung sollte abgetupft und möglichst warm getrocknet werden.

Auf der Objektoberfläche wächst während des Phosphatierens eine dünne, festhaftende, feinkristalline Schicht.

Die Behandlung kann auch bei 95 °C erfolgen. Da Phosphatschichten zahlreiche Poren enthalten, sind sie nicht als alleiniger dauerhafter Korrosionsschutz geeignet. Die erzeugten Schichten müssen deshalb nach dem Trocknen weiterbehandelt werden. Der poröse Charakter der Phosphatschicht bildet eine gute Voraussetzung für das Haften von Wachs oder Lackaufträgen.

#### Fe 8 Tannin /56/

Rezeptur: 200 g Tannin (Gerbsäure)

1000 ml Wasser

150 ml Ethanol zur Verbesserung der Kriechfähigkeit zusetzen.

Anwendung: Rostige oder teilentrostete, entsalzte Eisengegenstände können zwecks Stabilisierung einer Tanninbehandlung unterzogen werden. Gleichzeitig wird die farblich unruhige Oberfläche besonders von teilentrosteten Gegenständen durch die schwarzfärbende Wirkung vereinheitlicht. Auch metallisch blanke Eisenoberflächen lassen sich mit Tannin gut dunkel färben.

Die zur Tanninbehandlung ausgewählten rostigen Objekte müssen gut getrocknet werden, da in Poren und Rissen der Korrosionsschicht vorhandenes Wasser das Eindringen der Tanninlösung behindern würde.

Die Tanninlösung wird mehrfach mit einem Pinsel auf die zu behandelnde Oberfläche dünn aufgetragen. Anschließend wird mit destilliertem Wasser überschüssiges Tannin abgewaschen. - Bei stark gerosteten Objekten sollte die Tanninlösung für den ersten Auftrag mit einem Zehntel 80 - 85 %iger Phosphorsäure versetzt werden.

Während des Auftrages und der nachfolgenden Behandlungsphase müssen die Gegenstände eine Temperatur von mindestens 30 °C aufweisen. Diese Temperatur und der freie Zutritt von Luftsauerstoff sind zur Bildung der schützenden Tannatschicht notwendig. Auch die Tanninlösung und das destillierte Wasser sollten auf 30 °C erwärmt werden.

Nach einer mindestens 72stündigen Reife- und Trockenzeit, in der die zunächst entstandenen Eisen(II)-tannate in die stabilen Eisen(III)-tannate umgewandelt werden, wird die Konservierung durch einen Wachsauftrag (vgl. Cu 17, Fe 11) abgeschlossen.

#### Fe 9 Tannin/Phosphorsäure /150, 175/

Rezeptur: 1 Teil Phosphorsäure 10 - 40 %ig

1 Teil Tannin

Aus diesem 1:1-Gemisch wird eine 10 - 22 %ige wäßrige Lösung unter Zusatz von Ethanol als Netzmittel hergestellt.

Anwendung: Sowohl verrostetes als auch gereinigtes Eisen kann durch eine Behandlung mit dieser Mischung wirksam geschützt werden.

### 7.2.3. Erhaltung

#### Fe 10 Dampfphaseninhibitoren

Rezeptur: Dicyclohexylammoniumnitrit (V.P.I)

35 g V.P.I/m<sup>3</sup> Luftraum

oder

10 g V.P.I./m<sup>2</sup> Warenoberfläche

in möglichst gasdicht verschlossene Vitrine oder Verpackung geben.

Es können auch Papier, Textil o. ä. mit Dampfphaseninhibitor getränkt werden. Dazu eine Lösung aus

60 Teilen V.P.I und

21 Teilen Casein in

120 Teilen Wasser

oder

12 g V.P.I. in

100 g Methylalkohol

damit saugfähiges Trägermaterial tränken.

Dicyclohexylammoniumcarbonat (CHC)

12 - 35 g CHC/m<sup>3</sup> Luftraum.

Anwendung: Dampfphaseninhibitoren und zu schützende Objekte müssen sich in einem dicht verschlossenen Behältnis (Vitrine, Folienverpackung o. ä.) befinden, um eine genügend hohe Inhibitorgaskonzentration zu gewährleisten. Die Inhibitor dampfemissionsquelle darf nicht weiter als 30 cm von der Ware entfernt sein. Es ist besser, wenn der V.P.I. von einem Trägermaterial verdunstet. Die Gegenstände können auch direkt in die Inhibitorlösung getaucht und nach Verdunsten des Lösungsmittels verpackt werden. Es kann auch handelsübliches Korrosionsschutzpapier zur Anwendung kommen. Das vom VEB Polypack Dresden hergestellte Leukorrosin-Papier enthält Dicyclohexylammoniumnitrit als Wirkstoff. Die Anwendung erfolgt nach Vorschrift des Herstellers.

#### Fe 11 Wachstränkungen, Wachsüberzüge /170/

Rezeptur: Handelsübliche Wachsmischungen wie AERO 46 und Wachsfluid "S" (vgl. Cu 17) Paraffinwachs oder mikrokristalline Wachs

Anwendung: Für metallisch reine Eisenobjekte können Wachslösungen zum Erzeugen eines temporären Korrosionsschutzüberzuges zur Anwendung kommen (vgl. Cu 17).

Auch die unter Cu 18 angegebene Wachsmischung (ohne BTA-Zusatz) ist gut geeignet.

Mit einer Korrosionsschicht überzogene Objekte sollten bevorzugt mit schmelzflüssigem Wachs getränkt werden; nur in Ausnahmefällen sind Wachslösungen anzuwenden.

Die Gegenstände müssen vor der Wachstränkung gut getrocknet werden. Die Arbeitstemperatur des Wachsbades beträgt 110 - 120 °C. Vor dem Einlegen sollten die Gegenstände vorgewärmt werden.

Sie verbleiben so lange im heißen Wachsbad, bis keine Luftbläschen mehr aus der Korrosionsschicht aufsteigen. Das Wachsbad wird dann auf 65 - 70 °C abgekühlt, ehe die Objekte herausgenommen werden. Überschüssiges Wachs kann im noch warmen Zustand mit Fließpapier entfernt werden.

Fe 12 Polymethacrylsäureester

Rezeptur: Siehe Cu 19

Anwendung: Lackharzüberzüge sollten nur auf metallisch sauberen Objektoberflächen als Korrosionsschutzschicht aufgebracht werden.  
Auftragsverfahren und Eigenschaften vgl. Cu 19.

## 8. LITERATUR

1. Aitchison, L.: A History of Metals I/II. - London, 1960.
2. Allpress, J. G.; Sanders, J. V.: Phil. Mag. 107 (1964) 10, S. 827-836. London.
3. Alpern, D. K.; Toporek, S.: Trans. Electrochem. Soc. 74 (1938) S. 321-325. New York.
4. Alumno-Rossetti, V.; Marabelli, M.: Analysis of the patina of a gilded horse of St. Mark's Basilica in Venice: Corrosion mechanisms and conservation problems. - Studies in Conservation 21 (1976) 4, S. 161-170. London.
5. Ankner, D.: Entsalzen von Eisenfunden mit organischen Lösungsmitteln. - Arbeitsblätter f. Restauratoren 19 (1986) 1, Gr. 1, S. 212. Mainz.
6. Anon.: The corroding horses of Venice. - Corrosion Prevention and Control 7 (1962) S. 25. London.
7. Antropov, L. I.: Zashchita Metallov 2 (1966) 3, S. 279-289. Moskau.
8. Arden, B.; Clark, F.: US Pat. 2992997 (18/7/1961): Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 12, S. 1067a. Weinheim.
9. Argo, J.: On the nature of 'ferrous' corrosion products on marine iron. - Studies in Conservation 26 (1981) 1, S. 42-44. London.
10. Argo, J.: A qualitative test for iron corrosion products. - Studies in Conservation 26 (1981) 4, S. 140-142. London.
11. Babikov, O. I.: Ultrasonics and its Industrial Applications. - Consultants Bureau. - New York, 1960.
12. Baker, H. R.: Industrial and Engng. Chemistry 46 (1954) 12, S. 2592-2598. Washington.
13. Barker, B. D.; Kendell, K.; O'Shea, C.: The hydrogen reduction process for the conservation of ferrous objects. - In: R. W. Clarke; S. M. Blackshaw: Conservation of Iron, National Maritime Museum Monographs and Reports 53 (1982) S. 23-27. Greenwich.
14. Barkman, L.: Corrosion and conservation of iron. - IIC Stockholm Congress 1975, S. 169-172. London.
15. Baur, P.: Tannin und die Roststabilisierung. - Metallreinigung u. Vorbehandlung 13 (1964) 3, S. 41-46. Hamburg.
16. Bearzi, B.: La fonderia Italiana 1966 (5) S. 157-163. Mailand.
17. Bennister, H. L.: Research 5 (1952) S. 424-432. London.
18. Biek, L.: Protective coatings for silver. - Museums J. 52 (1952) 2, S. 60-61. London.
19. Biek, L.: Archaeology and the Microscope. - London, 1963.
20. Blackshaw, S. M.: An appraisal of cleaning methods for use on corroded iron antiquities. - In: R. W. Clarke; S. M. Blackshaw: Conservation of Iron, National Maritime Museum Monographs and Reports 53 (1982) S. 16-20. Greenwich.
21. Bleck, R.-D.: Die Konservierung von Bronzen nach Thouvenin. - Neue Museumskunde 9 (1966) 1, S. 47-50. Berlin.
22. Bleck, R.-D.: Korrosionsinhibitoren in der Konservierungspraxis I. Benzotriazol. - Neue Museumskunde 18 (1975) 2, S. 137-140. Berlin.
23. Bleck, R.-D.: Ein neuer Vorschlag zur Entsalzung archäologischer Bodenfunde aus Eisen. - Neue Museumskunde 19 (1976) 3, S. 220-224. Berlin.
24. Bleck, R.-D.; Böhmel, M.: Unveröffentlichte Laborergebnisse. - Weimar, 1982.
25. Bleck, R.-D.: Pflege und Erhaltung von Kunst- und Kulturgut. Bibliographie I. - Weimar, 1984. - (Restaurierung und Museumstechnik; 5).
26. Booth, G. H.: J. appl. Bact. 27 (1964) 1, S. 174-181. Reading.
27. Bradley, G. W.; Smith, J. A.: Removal of iron oxide deposits without ferric ion corrosion. - Materials Protection and Performance 12 (1973) 11, S. 48-52. Houston.
28. Braidwood, R. J.; Burke, J. E.; Nachtrieb, N. H.: Ancient Syrian coppers and bronzes. - J. chem. Educat. 28 (1951) S. 87-96. New York.
29. Bresle, A.: A new method of preserving antiquarian iron artifacts. - Kem.-Kemi 1 (1974) 4, S. 227-229. Helsinki.
30. Brown, B. F. et al.: Corrosion and metal artifacts. - National Bureau of Standards Spec. Publ. 479 (1977). Washington.

31. Burns, R. M.; Bradley, W. W.: Protective coatings for metals. - New York, 1962.
32. Canonica, L.; de Leone, R.; Bersano, C.: Complex salts of copper, nickel, and cobalt with the triazoles. - Rend. ist. Lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 87 (1954) S. 276-278. Mailand.
33. Charles, J. A.: Early arsenical bronzes - a metallurgical view. - Amer. J. Archaeol. 71 (1967) 1, S. 21-26. New York.
34. Cheng, C. F.; Schwitter, C. M.: Nickel in ancient bronzes. - Amer. J. Archaeol. 61 (1957) S. 351-365. New York.
35. Class, I.: Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 4, S. 277-309. Weinheim.
36. Collins, W. F.: Korrosion alter chinesischer Bronzen. - J. Inst. Metals 45 (1931) S. 23-56. London.
37. Collins, W. F.: J. Anthropol. Inst. 4 (1934) S. 69-79. London.
38. Cope, R.; Revirand, G.: Short term weathering of polymeric materials. - Durability of building materials 1 (1982-1 83) S. 225-240. New York.
39. Cornwall, I. W.: Soils for the archaeologist. - London, 1958.
40. Cotton, J. B.: Brit. Pat. 957115, 6/5/1964.
41. Cotton, J. B.; Scholes, I. R.: Benzotriazole and related compounds as corrosion inhibitors for copper. - Brit. Corros. J. 2 (1967) S. 1-5. London.
42. Coulson, C. B.; Davies, R. I.; Lewis, D. A.: J. Soil Science 11 (1960) 1, S. 20-44. London.
43. Crawford, A. E.: Ultrasonic Engineering. - London, 1955.
44. Cram, D. J.; Hammond, G. S.: Organic Chemistry. - New York, 1959.
45. Desai, M. N.; Shah, Y. C.: Werkstoffe u. Korrosion 14 (1963) 9, S. 739-742. Weinheim.
46. Desai, M. N.; Rana, S. S.: Werkstoffe u. Korrosion 17 (1966) 10, S. 870-875. Weinheim.
47. Dies, K.: Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik. - Berlin, 1967.
48. Domnkov, L.: Metal Finishing 64 (1966) 4, S. 57-59. Hackensack, N.J.
49. Doussy, M.: The Art of Restoring Antiques. - Times Book, London, 1978.
50. Drury, C.; Fortnum, E.: Bronzes. - London, 1877.
51. Egeberg, B.; Promisel, N.: Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 287-306. New York.
52. Egner, K.: Feuchtigkeitsdurchgang und Wasserdampfkondensation in Bauten. - Stuttgart, 1950.
53. Eichhorn, P.: Eisenkonservierung und -restaurierung am Württembergischen Landesmuseum. - Arbeitsblätter f. Restauratoren 8 (1975) 1, Gr. 1, S. 74-80. Mainz.
54. Emmerling, J.: Komplexon III - seine Verwendungsmöglichkeiten in der Präparationswerkstatt. - Neue Museumskunde 8 (1965) 1, S. 52-60. Berlin.
55. Emmerling, J.: Chlorfreie Pufferlösung für Arbeiten mit Komplexon III. - Neue Museumskunde 10 (1967) 1, S. 88. Berlin.
56. Emmerling, J.: Hinweise zur Eisenkonservierung mit Tannin. - Neue Museumskunde 11 (1968) 4, S. 489-491. Berlin.
57. Eriksen, E.; Thegel, S.: Conservation of iron recovered from the sea. - Tøjhusmuseets Skrifter 8 (1966). Copenhagen.
58. Ersfeld, J.; Bleck, R.-D.: Zum Problem der Entsalzung metallener Fundobjekte. - Weimar, 1981. - S. 23-61. - (Restaurierung und Museumstechnik; 4).
59. Evans, U. R. I.: Chemistry and Industry 8 (1951) S. 710-711. London.
60. Evans, U. R.: The corrosion and oxidation of metals, scientific principles and practical applications. - New York, 1960.
61. Farmer, R. H.: Wood 8 (1962) S. 326-328, 443-446. London.
62. Feitknecht, W.: Chimia 6 (1952) 1, S. 3-13. Zürich.
63. Fenn, J. D.; Foley, F.: Passivation of iron. - IIC Stockholm Congress 1975, Preprints S. 195-198.
64. Fester, G. A.: Kupfer und Kupferlegierungen im alten Argentinien. - Chymia 8 (1962) S. 21-31. Philadelphia.
65. Fink, C. G.: Chemie und Kunst. - Industrial and Engng. Chem. 26 (1934) 2, S. 234-238. Washington.

66. Fink, C. G.; Polushkin, E. P.: Microscopic study of ancient bronze and copper. - Trans. Amer. Inst. Mining Metall. Engineers 122 (1936) S. 90-120. New York.
67. Fischbeck, K.: Z. Elektrochem. 39 (1933) 5, S. 316-330. Weinheim.
68. Forbes, R. J.: Hez reinigen van koperen kunstvoorwerpen. - In: A. van Schendel; D. F. Lunsingh Scheurleer, Nieuws-Bull. Koninkl. Nederl. Oudheidkundige Bond, 6. Ser. 7 (1954) S. 161-166.
69. Forbes, R. J.: Metallurgy. - Metalen 13 (1958) S. 6-9, 26-29, 46-48. 71-74, 90-91, 111-114, 129-133. Den Haag.
70. France-Lanord, A.: Anwendung der metallurgischen Technik auf die Archäologie. - Rev. Métallurgie 49 (1952) 6, S. 411-422. Paris.
71. Frenzel, H.-J.: Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 8, S. 651-656. Weinheim.
72. Fruchart, V. A.: Franz. Pat. 1186891 /3/9/39); Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 7, S. 599h. Weinheim.
73. Garner, W. E.; Gray, T.; Stone, F. S.: Diskussion Faraday Soc. 8 (1950) S. 246-250. London.
74. Geilmann, W.: Chemie und Vorgeschichtsforschung. - Naturwiss. 37 (1950) S. 97-102, 121-128. Berlin-W.
75. Geilmann, W.: Verwitterung von Bronzen im Sandboden. Ein Beitrag zur Korrosionsforschung. - Angew. Chemie 68 (1956) 6, S. 201-212. Weinheim.
76. Geld, I.; Miller, W. L.; Tudor, S.: U.S. Pat. 2992945 (18/7/61); Werkstoffe u. Korrosion 17 (1966) 10, S. 889h. Weinheim.
77. Gershon, H.: U.S. Pat. 2882187 (11/7/61); Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 11, S. 977c. Weinheim.
78. Gettens, R. J.: Corrosion products of an ancient Chinese bronze. - J. chem. Educat. 26 (1951) 2, S. 67-71. New York.
79. Gettens, R. J.: Minerals in art and archaeology. - Smithsonian Inst., Ann. Rpt. 1952, S. 551-568. Washington.
80. Gettens, R. J.: The corrosion products of metal antiquities. - Smithsonian Inst., Ann. Rpt. 1963, S. 547-568. Washington.
81. Gettens, R. J.; Fitzhugh, E. W.: Identification of the materials of paintings. 1. Azurite and Blue Verditer. - Studies in Conservation 11 (1966) 2, S. 54-61. London.
82. Gettens, R. J.; Fitzhugh, E. W.: Identification of the materials of paintings. 8. Malachite and Green Verditer. - Studies in Conservation 19 (1974) 1, S. 2-23. London.
83. Gilberg, M. R.; Seeley, N. J.: The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review. - Studies in Conservation 26 (1981) 2, S. 50-56. London.
84. Gilberg, M. R.; Seeley, N. J.: The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron: a closer look. - Studies in Conservation 27 (1982) 4, S. 180-184. London.
85. Giraud, V. C. M.: Franz. Pat. 1242159 (30/12/60); Werkstoffe u. Korrosion 17 (1966) 8, S. 700f. Weinheim.
86. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 60, Weinheim, 1955; Nr. 60, Teil B, Weinheim, 1958.
87. Goanta, D.; Hodea, O.; Varga, I.: Werkstoffe u. Korrosion 17 (1966) 11, S. 971b. Weinheim.
88. Greathouse, G. A.; Wessel, C. J.: Deterioration of materials. - New York, 1954.
89. Greene, V.: The use of benzotriazole in conservation. - Conservation in Archaeology and the Applied Arts (1975 Stockholm Congress). - London, 1975. - Manuskript 15 S.
90. Gregg, S. J.: Surface Chemistry. - London, 1961.
91. Hauffe, K.: Oxidation of metals. - New York, 1965.
92. Heitz, E.; von Meysenbug, C. M.: Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 7, S. 578-595. Weinheim.
93. Henricks, J. A.: U.S. Pat. 2975082 (14/3/61); Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 3, S. 255d. Weinheim.

94. Herzog, E.: Neue Museumskunde 10 (1967), Beilage 3/67. Berlin.
95. Hess, W.; Dubuis, R.: Techn. Mitt. P.I.T. 4 (1956) S. 172-179.
96. Hodges, H.: Showcases made of chemically unstable materials. - Museum 34 (1982) 1, S. 56-58. Paris.
97. Hoehn, E.-G.: Versuche zur "elektrolytischen Entsalzung" von Eisenfunden. - Arbeitsblätter f. Restauratoren 13 (1980) 2, Gr. 1, S. 149-159. Mainz.
98. Hofmann, F.: Metallwiss. u. Technik 19 (1965) 10, S. 1065-1068.
99. Hucke, J.; Bleck, R.-D.: Chemikalien und Rezepte. - 3. Aufl. - Weimar, 1985. - S. 22. - (Restaurierung und Museumstechnik; 3).
100. Hughes, R.; Rone, M.: The Colouring, Bronzing and Patination of Metals. - London, 1982.
101. Hundeshagen, H.: Kleinschmiede. - 5. Aufl. - Berlin, 1982.
102. Ives, D. J. G.; Rawson, A. E.: J. electrochem. Soc. 109 (1962) 6, S. 447-466. Princeton, N.J.
103. Jacobsen, T.: Iron conservation at the National Museum of Copenhagen, past and present. - ICOM Comm. Conserv., 7th Trienn. Meeting, Copenhagen 1984, 84.22.8-10.
104. Jędrzejewska, H.: Konservatja zabytkow metalowych. - Biblioteka muzealnictwa i ochrony zabytkow 1956, S. 135-142. Warschau.
105. Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. - Berlin, 1966.
106. Kalauch, C.: Inf. Klimaschutz 4 (1956) 3, S. 91-96.
107. Kalish, M. K.: Repeated corrosion of ancient bronzes. - Soob. WCNILKR 17-18 (1966) S. 72-96. Moskau.
108. Katzev, M. L.; van Doorninck, F. H.: Replicas of iron tools from a Byzantine shipwreck. - Studies in Conservation 11 (1966) 3, S. 133-141. London.
109. Kimmel, A. L.: U.S. Pat. 3192075 (29/6/65); Werkstoffe u. Korrosion 17 (1966) 8, S. 728d. Weinheim.
110. Kirschner, L.: Tschech. Pat. 94298 (15/2/60); Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 9, S. 806e. Weinheim.
111. Kiriyanov, A. W.: Restoration of archaeological objects. - Akad. Nauk. SSSR, Moskau, 1960.
112. Klimkeit, W.: Technica 14 (1965) 23, S. 2331-2334. Basel.
113. Korpics, C. J.: Aromatic triazoles as corrosion inhibitors of copper and copper alloys. - Anti-Corrosion Methods and Materials 1974, S. 11-13. London.
114. Kortüm, G.: Treatise on Electrochemistry. - Amsterdam, 1965.
115. Kramer, W.: Reinigung mittels Ultraschall. - Erg.-Bdd. Berlin. Jahrb. Vor- u. Frühgeschichte 1 (1964) S. 41-45. Berlin-W.
116. Krefting, A.: Arsberetning fra Norske fortidsm. bevar. - 1892, S. 51.
117. Krockow, E.-W.: U.S. Pat. 3277012 (4/10/66).
118. Kubiěna, W.: Bestimmungsbuch und Systematik der Böden Europas. - Stuttgart, 1950.
119. Ladeburg, H.: Konservierung der Eisenteile der Bremer Kogge. - Der Präparator 19 (1973) S. 11-20. Bonn.
120. Lehmann, J.: Corrosion of monuments and antiquities made of copper and copper alloy in outdoor exhibits. - ICOM Comm. Conserv., 3rd Trienn. Meeting, Madrid 1972, Nr. 2/72/5, 27 S.
121. Lobry de Bruyn, C. A.: Bull. Nederl. Oudheidkund. Bond, Ser. 6, 1 (1948) S. 23-31.
122. Logan, J. A.: An approach to handling large quantities of archaeological iron. - ICOM Comm. Conserv., 7th Trienn. Meeting, Copenhagen 1984, 84.22.14-17.
123. Lorking, K. F.: Nature 208 (1965) S. 778. London.
124. Lowe, J. W.; Teague, G. S.: Paint and Varnish Product. 55 (1965) 8, S. 37-48. New York.
125. Lüder, E.; Krell, A.: Metall 19 (1965) 11, S. 1156-1159. Berlin-W.
126. Machu, W.: Nichtmetallische anorganische Überzüge. - Wien, 1952.
127. Madsen, H. Brinch: A preliminary note on the use of BTA for stabilizing bronze objects. - Studies in Conservation 12 (1967) 4, S. 163-167. London.
128. Madsen, H. Brinch: Further remarks on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects. - Studies in Conservation 16 (1971) 3, S. 120-122. London.

129. Madsen, H. Brinch: Die Reinigung von Eisen mit ammoniakalischer Citronensäure. - Arbeitsblätter f. Restauratoren 7 (1974) 2, Gr. 1, S. 64-73. Mainz.
130. Mahul, J.: La Technique Moderne 29 (1937) 11, S. 383-386. Paris.
131. Mansfeld, F.: Atmospheric corrosion rates, time-of-wetness and relative humidity, RH. - Werkstoffe u. Korrosion 30 (1979) S. 38-42. Weinheim.
- 131a. Marcović, T.; Karsulin, M.; Dugi, Z.; Zagar, D.: Werkstoffe u. Korrosion 7 (1956) 3, S. 138-139. Weinheim.
132. Marković, T.; Sevdic, M.: Werkstoffe u. Korrosion 10 (1959) 9, S. 547-555. Weinheim.
133. Marković, T.; Sevdic, M.; Pavković, N.: Werkstoffe u. Korrosion 11 (1960) 1, S. 22-28. Weinheim.
134. Marković, T.; Sevdic, M.; Rubinić, L.: Werkstoffe u. Korrosion 11 (1960) 2, S. 87-94. Weinheim.
135. Marković, T.; Abdaffy, F.; Jovicić, Z.: Werkstoffe u. Korrosion 11 (1960) 5, S. 269-271. Weinheim.
136. Margival, F.: Les patines des bronzes. - Revue de Chimie Industrielle 22 (1912) S. 304-310. Paris.
137. Maryon, H.: Metalwork and Enamelling. - London, 1959.
138. Matteini, M.; Manganelli del Fa, C.: Der Löwe von Braunschweig. - Maltechnik Restaura 89 (1983) 3, S. 175-186. München.
139. Mattson, E.; Holm, R.: Copper. - J. Copper Develop. Assoc. 27 (1966) S. 3-7.
140. Mavrov, G.: Ageing of silicone resins. - Studies in Conservation 28 (1983) 4, S. 171-178. London.
141. McCawley, J. C.: Current research into the corrosion of archaeological iron. - ICOM Comm. Conserv., 7th Trienn. Meeting, Copenhagen 1984, 84.22.25-27.
142. Merk, L. E.: The effectiveness of benzotriazole in the inhibition of the corrosive behaviour of stripping reagents on bronzes. - Studies in Conservation 26 (1981) 2, S. 73-76. London.
143. Metsik, R. E.; Tyurkson, K. R.: Zashchita metallov 2 (1966) 6, S. 753-756. Moskau.
144. Miskic, B. A.: Some aspects of metal protection by vapour phase inhibitors. - Anti-Corrosion, März 1975, S. 5-8. London.
145. Millar, C.; Turk, L.; Foth, H.: Fundamentals of soil science. - New York, 1965.
146. Modern Plastics Encyclopedia, Vol. 44, Nr. 1A. - New York, 1967.
147. Molliet, J. L.: Waterproofing and Waterrepellency. - Amsterdam, 1963.
148. Moncrieff, A.: Protecting silver from tarnishing. - IIC-News 4 (1966) 2, S. 6-7. London.
149. Moncrieff, R. W.: Industrial Water and Wastes 1961, S. 195-199.
150. Nat. Res. Develop. Co.: Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 3, S. 256h. Weinheim.
151. Neuhaus, A.; Gebhardt, M.: Werkstoffe u. Korrosion 17 (1966) 7, S. 567-587. Weinheim.
152. North, N. A.; Pearson, C.: Investigation into methods for conserving iron relics recovered from the sea. - IIC Stockholm Congress 1975, Conservation in Archaeology and the Applied Arts, Preprints S. 173-181. London.
153. North, N. A.; Pearson, C. A.: Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron. - ICOM Comm. Conserv., Venedig 1975, Nr. 75/13/3, 14 S.
154. North, N. A.; Pearson, C.: Thermal decomposition of FeOCl and marine cast iron corrosion products. - Studies in Conservation 22 (1977) 3, S. 146-157. London.
155. North, N. A.; Pearson, C.: Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts. - Studies in Conservation 23 (1978) 4, S. 174-186. London.
156. North, N. A.: Corrosion products on marine iron. - Studies in Conservation 27 (1982) 2, S. 75-83. London.
157. Oddy, W. A.; Hughes, M. J.: The stabilization of "active" bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate. - Studies in Conservation 15 (1970) 3, S. 183-189. London.
158. Olphen, H. van: Clay Colloid Chemistry. - New York, 1963.



159. Organ, R. M.: Treatment using ultra-sonic vibrations. - *Studies in Conservation* 4 (1959) 1, S. 35-38. London.
160. Organ, R. M.: Aspects of bronze patina and its treatment. - *Studies in Conservation* 8 (1963) 1, S. 1-9. London.
161. Organ, R. M.: The examination and treatment of bronze. - In: G. Thomson: *Recent Advances in Conservation*. - London, 1963. - S. 104-110.
162. Organ, R. M.: The consolidation of fragile metallic objects. - In: G. Thomson: *Recent Advances in Conservation*. - London, 1963. - S. 128-134.
163. Organ, R. M.: Examination of mineral incrustation and two metal sections of the Metropolitan Museum of Art Bronze Horse. - *J. Amer. Inst. Conserv.* 21 (1981) S. 1-42. Washington.
164. O'Shea, C.; Davies, B.; Kendell, K.; Aked, S.: The use of hydrogen reduction in stabilizing large items of iron recovered from the sea. - *Science and Technology in the Service of Conservation*. Preprints of the Washington Congress 1982. S. 126-129.
165. Osipow, L. I.: *Surface chemistry. Theory and industrial application*. - New York, 1962.
166. Otto, H.: Die chemische Untersuchung von gefälschten Bronzen aus mitteldeutschen Museen. - *Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg* 7 (1957) S. 203-230. Halle.
167. Ottow, J. C. G.: *Chemie und Biochemie des Humuskörpers unserer Böden*. - *Naturwiss.* 65 (1978) S. 413-423. Berlin-W.
168. Pan, L. C.: *Trans. electrochem. Soc.* 59 (1931) S. 329-335. New York.
169. Paul, W.: Systematische Versuche zur Prüfung der korrosionsverhindernden Wirkung von VPI auf eine Reihe von gebräuchlichen Metallen. - *Werkstoffe u. Korrosion* 1 (1956) 4, S. 189-198. Weinheim.
170. Pearson, C.: The preservation of iron cannon after 200 years under the sea. - *Studies in Conservation* 17 (1972) 3, S. 91-110. London.
171. Pelikan, J. B.: Die Konservierung völlig durchkorrodierter Eisenfunde. - *Museumskunde* 32 (1963) S. 137-158. Berlin-W.
172. Pelikan, J. B.: Conservation of iron with tannin. - *Studies in Conservation* 11 (1966) 3, S. 109-115. London.
173. Plenderleith, H. J.: *The conservation of antiquities and works of art*. - London, 1956.
174. Price, L. E.; Thomas, G. L.: *J. Inst. Metals* 63 (1938) S. 29-57. London.
175. Rabate, H.: L'acide tannique inhibiteur de rouille. - *Peintures, pigments, vernis* 47 (1971) 5, S. 271-273. Paris.
176. Rastrepin, V. N.; Khagai, S.: *Werkstoffe u. Korrosion* 17 (1966) 9, S. 828d. Weinheim.
177. Rathgen, F.: *Die Konservierung von Altertumsfunden*. - Berlin, 1926.
178. Rees-Jones, S. G.: Some aspects of conservation of iron objects from the sea. - *Studies in Conservation* 17 (1972) 1, S. 39-43. London.
179. Reich, I.; Snell, F. D.: *Industrial and Engng. Chem.* 40 (1948) 7, S. 1233-1237. Washington.
180. Reidt, M. J.; Tervoort, J. L. J.: *TNO Publicatie* 126 (1965) 4. Delft.
181. Remy, H.: *Treatise on inorganic chemistry*. - Amsterdam, 1956.
182. Renfrew, C.: Cycladic metallurgy and the Aegean Early Bronze Age. - *Amer. J. Archaeol.* 71 (1967) 1, S. 1-20. New York.
183. Rhodes, C. A.: Cyclohexylamine carbonate as a Volatile Corrosion Inhibitor. - *Corrosion Prevention and Control* 4 (1957) S. 37-42. London.
184. Rousopoulos, O. A.: Über die Reinigung und Aufbewahrung der Altertumsfunde. - *Museumskunde* 7 (1911) S. 108. Berlin-W.
185. Riederer, J.: Korrosionsschäden an Bronzeplastiken. - *Werkstoff u. Korrosion* 23 (1972) 12, S. 1097-1100. Weinheim.
186. Riederer, J.: *Kunstwerke chemisch betrachtet*. - Berlin, 1981.
187. Rinuy, A.: Vergleichende Untersuchungen zur Entsalzung von Eisenfunden. - *Arbeitsblätter f. Restauratoren* 12 (1979) 1, Gr. 1, S. 130-140. Mainz.
188. Rinuy, A.; Schweizer, F.: Entsalzung von Eisenfunden mit alkalischer Sulfitlösung. - *Arbeitsblätter f. Restauratoren* 15 (1982) 1, Gr. 1, S. 160-174. Mainz.

189. Robinson, W. S.: Observations on the preservation of archaeological wrecks and metals in marine environments. - The Intern. J. Naut. Archaeol. and Underwater Exploration 10 (1981) 1, S. 3-14. London/New York.
190. Rooksby, H. P.; Chirnside, R. C.: J. Soc. chem. Ind. 53 (1934) 1, S. 33T-35T. London.
191. Rosenberg, G. A.: Altertümer aus Eisen und Bronze. Ihre Umbildung durch schädliche, im Erdboden enthaltene Kohlensäure und Chlorverbindungen und ihre Erhaltung. - Gyldendalske Boghandels Sortiment. - Copenhagen, 1917.
192. Roth, M.: Silicon-Bautenschutzmittel. - In: F. H. Wittmann: Materials science and restoration. - Esslingen, 1983. - S. 127-130.
193. Roux, D. G.; Dreswes, S. E.; Saayman, H. M.: J. Soc. Leather Trad. Chem. 49 (1965) 11, S. 416-425. Croydon.
194. Schaschl, E.; Marsh, G.: Some new views on soil corrosion. - Materials Protection 2 (1963) 11, S. 8-17. Houston.
195. Schiffner, H.; Kupferberg, H.: Galvanotechnik 57 (1966) 4, S. 226-227. Saugau.
196. Schneider, A.; Jenninger, E.: Korrosion u. Metallschutz 9 (1933) S. 369. Berlin.
197. Schwabe, K.: Angew. Chemie 78 (1966) 4, S. 253-266. Weinheim.
198. Schwarz, H.: Wirkung von Eisen(II)-sulfat beim atmosphärischen Rosten und beim Unterrostern von Anstrichen. - Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) S. 93-103. Weinheim.
199. Schwarz, H.: Die theoretische Deutung der Eisen(II)-sulfat-Nester im atmosphärischen Rost. - Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) S. 208-212. Weinheim.
200. Schwartz, H.: U.S. Pat. 2990374 /27/6/56); Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) 12, S. 1055g. Weinheim.
201. Sease, C.: Benzotriazole: A review for conservators. - Studies in Conservation 23 (1978) 2, S. 76-85. London.
202. Sedzimir, J.; Zembura, Z.; Ziolkowska: Werkstoffe u. Korrosion 17 (1966) 7, S. 556-567. Weinheim.
203. Seidel, K.: Entsalzen von Eisenfunden mit organischen Lösungsmitteln. - Arbeitsblätter f. Restauratoren 18 (1985) 2, Gr. 1, S. 210-211. Mainz.
204. Selimkhanov, I. R.: L'età dell'arsenico. - Il Corriere (Unesco) 29 (1976) 10, S. 13-16.
205. Shreir, L. L.: Tannins to control corrosion. - New Scientist 403 (1964) S. 332-333. London.
206. Skeist, I.: Handbook of Adhesives. - London, 1962.
207. Smithells, C.: Metal reference book. - London, 1962.
208. Smith, C. A.: Soil in the corrosion process. - Anti-Corrosion, Febr. 1981, S. 4-8. London.
209. Snelthage, R.: Die Wasserdampf-Sorptionseigenschaften von Sandstein und ihre Bedeutung für die Konservierung. - In: F. H. Wittmann: Materials Science and Restoration. - Esslingen, 1983. - S. 297-303.
210. Spring, S. I.: Metal Cleaning. - New York, 1963.
211. Stauff, J.: Kolloidchemie. - Berlin, 1960.
212. Stephan, G.: Tannin und Kondensationsprodukte der Salicylsäure als Bestandteile für Rostschutzgrundanstriche. - Farbe u. Lack 68 (1962) 10, S. 701-705; 11, S. 777-784. Hannover.
213. Stambolov, T.; van Rheeden, B.: Note on the removal of rust from old iron with thio-glycolic acid. - Studies in Conservation 13 (1968) 3, S. 143-144. London.
214. Stambolov, T.; Moll, E.: Onderhoud en conservering van koper; brons en messing. - Antiek 9 (1975) 9, S. 901-907.
215. Stambolov, T.: Corrosion inhibitors. - ICOM Comm. Conserv., 5th Trienn. Meeting, Zagreb 1978. Preprints 78/23/9/1-6.
216. Stambolov, T.: The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of arts. - Centr. Res. Labor. for Objects of Art and Science, Amsterdam, 1985.
217. Strauch, A.: Galvanotechnisches Grundwissen. - Leipzig, 1983.
218. Stroud, E. G.; Vernon, W. H. J.: J. appl. Chem. 2 (1952) 4, S. 178-184. London.

219. Thouvenin, A.: Eine neue Methode zur Entchlorung von Bronzealtertütern, die von Ausgrabungen stammen. - *Revue Archéologique* 2 (1958) S. 180-182. Paris.
220. Tilborg, W. J. M. van: Metalen halen in de Oudheid. - *Chemisch Magazine*, Febr. 1982, S. 75-76.
221. Tödt, F.: *Korrosion und Korrosionsschutz*. - 2. Aufl. - Berlin, 1961.
222. Turgoose, S.: Post-excavation changes on iron antiquities. - *Studies in Conservation* 27 (1982) 3, S. 97-101. London.
223. Turgoose, S.: The nature of surviving iron objects. - *National Maritime Museum Monographs and Reports* 53 (1982) S. 1-7. Greenwich.
224. Turgoose, S.: The corrosion of archaeological iron during burial and treatment. - *Studies in Conservation* 30 (1985) 1, S. 13-18. London.
225. Tylecote, R. E.: *Metallurgy and Archaeology*. - London, 1962.
226. Uhlig, H. H.: *The Handbook of Corrosion*. - New York, 1963.
227. Vernon, W. H. J.: *Trans. Faraday Soc.* 19 (1923) S. 839-900. London.
228. Vernon, W. H. J.: *Trans. Faraday Soc.* 23 (1927) S. 113-183. London.
229. Vernon, W. H. J.; Whitby, L.: *J. Soc. chem. Ind.* 47 (1928) 9, S. 255T-260T. London.
230. Vernon, W. H. J.; Whitby, L.: The open-air corrosion of copper. A chemical study of the surface patina. - *J. Inst. Metals* 42 (1929) S. 181-202. London.
231. Vernon, W. H. J.; Whitby, L.: The open-air corrosion of copper III. The mineralogical relationships of corrosion products. - *J. Inst. Metals* 44 (1930) 2, S. 389-396. London.
232. Vernon, W. H. J.: Note on the green patina on copper: examples from Elan Valley (Wales) and Dundalk (Irlande). - *J. Inst. Metals* 52 (1933) S. 93-100. London.
233. Vernon, W. H. J.: Basic copper carbonate and green patina. - *J. chem. Soc.* 1934, S. 1853-1859. London.
234. Vogel, H.: Reinigen von metallenen Altertumsfunden, Museumsgegenständen und Bronzedenkmälern. - *Metalloberfläche* 1 (1947) S. 107-111. München.
235. Vogel, O.: *Handbuch der Metallbeize*. - Weinheim, 1951. - S. 479-484.
236. Walker, R.: The role of benzotriazole in the preservation of antiquities. - *The Conservation and Restoration of Metals: Proc. of the Symp.* 1979, S. 40-49. Edinburgh.
237. Walker, R.: The role of corrosion inhibitors in the conservation of iron. - *National Maritime Museum Monographs and Reports* 53 (1982) S. 58-65. Greenwich.
238. Wassermann, P. I.; Chebotarevskii, V. V.: *Lakokras. mat.* 6 (1964) S. 21-25. Moskau.
239. Watkinson, D.: Degree of mineralization: its significance for the stability and treatment of excavated ironwork. - *Studies in Conservation* 28 (1983) 2, S. 85-90. London.
240. Werner, A. E.: New materials in the conservation of antiquities. - *Museums J.* 64 (1964) 1, S. 5-16. London.
241. Werner, O.: Spektralanalytische Untersuchungen antiker und neuzeitlicher indischer Bronzen. - *Materialprüfung* 7 (1965) 12, S. 463-470. Düsseldorf.
242. Western, A. C.: The conservation of excavated iron objects. - *Studies in Conservation* 17 (1972) 2, S. 83-87. London.
243. White, M. W.; Manning, K. V.; Weber, R. L.: *Practical Physics*. - New York, 1955.
244. Wiederholt: *Werkstoffe u. Korrosion* 15 (1964) 8, S. 633-644. Weinheim.
245. Wihr, R.: Elektrolytische Metallentsalzung. - *Arbeitsblätter f. Restauratoren* 5 (1972) 2, Gr. 1, S. 31-48. Mainz.
246. Williams, R.; Homerberg, V.: *Principles of Metallography*. - New York, 1948.
247. Ypey, J.: Zusammenhänge zwischen der Konservierung während der Grabung und der Behandlung der Funde im Labor. - *Der Präparator* 10 (1964) 1, S. 39-47 Bonn.

