

**Abschlussbericht zum DBU-Projekt  
AZ 33255/01**

**Korrosion von national wertvollen Kulturgütern aus Glas und Metall  
durch anthropogene Carbonyl-Schadgase im Innenraum:  
Modellhafte Schadensdiagnose und Maßnahmen zur Prävention**

Förderungszeitraum: 1. April 2016 – 30. September 2019

Stuttgart, 15. Dezember 2019

**Projektleiter und Verfasser:**

Prof. Dr. Gerhard Eggert  
Institut für Konservierungswissenschaften  
Staatl. Akademie der Bild. Künste (SABKS)  
Am Weißenhof 1  
70191 Stuttgart  
Tel. 0711/28440-260  
E-mail: [gerhard.eggert@abk-stuttgart.de](mailto:gerhard.eggert@abk-stuttgart.de)

**Projektkoordination:**

Dr. Dipl.-Rest. Andrea Fischer  
E-mail: [andrea.fischer@abk-stuttgart.de](mailto:andrea.fischer@abk-stuttgart.de)

**Projektmitarbeiter:**

Dr. Dipl.-Rest. Jörg Stelzner  
E-mail: [kontakt@restaurierung-stelzner.de](mailto:kontakt@restaurierung-stelzner.de)

**Kooperationspartner:**

Deutsches Bergbau-Museum Bochum  
Prof. Dr. Stefan Brüggerhoff, Direktor  
Prof. Dr. Michael Prange, Leiter Labor  
Am Bergbaumuseum 28  
44791 Bochum

gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)

**abk—**

Staatliche Akademie  
der Bildenden Künste  
Stuttgart



# Inhaltsverzeichnis

0	Kurzfassung.....	4
1	Anlass und Zielsetzung.....	6
2	Arbeitsschritte und angewandte Methoden.....	8
2.1	Survey in der Sammlung des Deutschen Bergbaumuseums Bochum....	8
2.2	Untersuchung von Korrosionsproben.....	8
2.3	Modellversuche.....	9
2.4	Bestimmung von Kristallstrukturen.....	9
2.5	Restauratorische Praxis.....	10
3	Ergebnisse.....	11
3.1	Survey im Deutschen Bergbaumuseum.....	11
3.2	Untersuchung weiterer Korrosionsproben.....	14
3.2.1	Emaillieobjekte.....	14
3.2.2	Miniaturlmalerei mit Deckglas und Metallrahmen.....	16
3.2.3	Brillen.....	18
3.2.4	Sonstige Objekte.....	18
3.3	Modellversuche.....	21
3.3.1	Modellexperimente in Klimakammer.....	21
3.3.2	Modellexperimente in Exsikkatoren.....	23
3.3.3	Modellexperimente mit Natrium- und Kaliumformiat.....	25
3.3.4	Modellexperimente mit Formaldehyd bei 75 % und 85 % rF.....	25
3.3.5	Modellexperimente bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit.....	28
3.3.6	Modellexperimente mit unterschiedlichen Schadstoffabsorbern..	30
3.3.7	Modellexperimente mit unterschiedlichen Schutzüberzügen.....	33
3.4	Bestimmung von Kristallstrukturen.....	37
3.4.1	Basisches Kalium-Bleicarbonat, $KPb_2(CO_3)_2(OH)$ .....	37
3.4.2	Basisches Zink-Kupferformiat („Zink C“).....	38
3.4.3	Weitere Versuche.....	38
3.5	Restauratorische Praxis.....	40
3.5.1	Abnahme von Korrosionsprodukten.....	40
3.5.2	Sicherung vor Verlust.....	42
3.5.3	Austausch von Originalmaterial.....	43

4 Diskussion.....	44
5 Öffentlichkeitsarbeit.....	45
5.1 Publikumsinformation.....	45
5.1.1 Akademie (SABKS).....	45
5.1.2 Deutsches Bergbau-Museum (DBM).....	45
5.2 Fachöffentlichkeit.....	45
5.2.1 Tagungsbeiträge.....	45
5.2.2 Publikationen.....	46
5.3 Weiterführung.....	49
6 Fazit.....	50
7 Literatur.....	52
8 Anhang.....	56



## 0 Kurzfassung

Glas-induzierte Metallkorrosion auf Museums-Exponaten (GIMME) tritt auf, wenn instabile historische Gläser durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit alkalische Oberflächenfilme ausbilden und diese in Kontakt zu Metall geraten. Durch Reaktion mit dem anthropogenen Luftschadstoff Formaldehyd entstehen überwiegend Formiate. Acetate und Carbonate (aus dem Kohlendioxid der Luft) sind seltener.

Eine modellhafte Durchmusterung von 800 einschlägigen Objekten aus der national bedeutenden Sammlung des Deutschen Bergbaumuseums Bochum (DBM) bestätigte, dass größenordnungsmäßig 10 % von GIMME betroffen sind. Das bisher übersehene GIMME-Phänomen ist also gar nicht selten, wenn man gezielt danach sucht, sondern tritt vielmehr regelmäßig auf. Als bisher unberücksichtigte neue Objektgruppen mit direktem Glas-Metall-Kontakt wurden gläserne Röhrenlibellen an Vermessungsinstrumenten und elektrische Glühlampen identifiziert. Wegen der nunmehr nachgewiesenen Häufigkeit ist die GIMME-Forschung für alle größeren Museen mit gemischter Sammlung relevant.

Die Untersuchung von Korrosionsproben aus dem DBM und aus 18 weiteren Sammlungen in 7 Ländern mit Ramanmikroskopie bestätigten die Dominanz von Formiaten. Anders als auf Glas selbst und bei Korrosion von Bronzen in der Außenatmosphäre trat Sulfat (aus Schwefeldioxid) nicht bei GIMME auf. Als neue Korrosionsprodukte konnten durch Auswertung von Röntgenbeugungsmessungen die Strukturen eines basischen Kalium-Bleicarbonats (Kalium aus Pottascheglas) und eines basischen Zink-Kupferformiat (auf Messing) vollständig aufgeklärt werden. Weitere auftretende unbekannte Verbindungen ließen sich charakterisieren (Metallkationen, Anionen), für die genaue Stöchiometrie (Formel) ist weitere Grundlagenforschung nötig.

GIMME konnte modellhaft im Labor auf Metallcoupons simuliert werden, die entweder direkt mit Alkaliformiatlösungen oder mit Alkalicarbonatlösungen und anschließender Formaldehydexposition behandelt wurden. Die unterschiedlichen Korrosionsprodukte gaben Hinweise, unter welchen Bedingungen mit welcher Verbindung zu rechnen ist. Dieser Versuchsaufbau konnte auch zum Test von Schutzmaßnahmen genutzt werden. Senkung der Luftfeuchtigkeit und Emissionsvermeidung bzw. Schadstoffabsorber verzögern das Auftreten von GIMME. Die Verwendung von Kaliumcarbonat kombiniert beide Effekte, da es auch die relative Luftfeuchtigkeit auf adäquate 43 % senkt. Bei Objekten ohne festen Glas-Metallkontakt ist die Trennung durch Zwischenfolien oder Schutzlacke sinnvoll.

In exploratorischen Arbeiten im MA-Studium Objektrestaurierung konnten Erfahrungen mit dem Umgang mit betroffenen Objekten gesammelt werden. Wo Korrosionsprodukte nicht mit Pinsel oder Skalpell entfernt werden können, bleibt der Einsatz von Komplexbildner-Gele eine Möglichkeit. Der Einsatz feste, abziehbare Filme-bildender Gele ist aber noch nicht praxisreif. Wo aufgrund bereits eingetretener Schäden Materialverlust droht, müssen Sicherungsmaßnahmen getroffen werden, z.B. mit Draht befestigte Elemente durch Polyesterfäden gesichert oder Emaille gefestigt werden. In Ausnahmefällen ist auch der Austausch von Originalmaterial (z.B. durchkorrodierte Drähte, instabile Deckgläser) unvermeidlich.

Durch das Projekt konnte das Verständnis des GIMME-Phänomens wesentlich intensiviert werden. Den Restaurator\*innen steht nun das nötige Wissen zur möglichst weitgehenden Verhinderung des Phänomens und zum Umgang mit betroffenen Objekten zur Verfügung.

# 1 Anlass und Zielsetzung

Auf historischen Gläsern entstehen durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit (Ionenaustausch mit Alkaliionen im Glasnetzwerk) alkalische Oberflächenfilme. In Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft und Schadgasen bilden diese Filme ideale Elektrolytlösungen für die Korrosion benachbarter Metalle (**GIMME: Glas-induzierte Metallkorrosion auf Museums-Exponaten**). Diese früher nicht erkannte Korrosionsform wurde in den Stuttgarter GIMME-Projekten 2012-2015 erstmals systematisch untersucht (Fischer 2016). Durch Absorption anthropogener Schadgase aus der Luft bilden sich vor allem Formiate (aus Formaldehyd, z.B. aus Klebstoffen, bzw. Ameisensäure, z.B. aus Emissionen von Holzwerkstoffen). Das häufige Auftreten von Formiaten bei Metallkontakt zu Glas – sonst sind sie sehr selten - beruht auf der direkten „Cannizzaro“-Reaktion im Alkalischen von Formaldehyd zu Formiat ohne den sonst notwendigen langsamen Oxidationszwischenstadium. Viel seltener gefunden wurden Acetate (aus Acetaldehyd bzw. Essigsäure) und Carbonate (aus Kohlendioxid der Luft, möglicherweise zukünftig häufiger wg. der anthropogen erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentration). Zur **Überprüfung und Erweiterung des bisherigen Kenntnisstands** sollen durch Öffentlichkeitsarbeit (z.B. Fachvorträge) und Netzwerken weitere einschlägige Proben akquiriert und untersucht werden. Offene Fragen sind beispielsweise

- Sind die Ergebnisse bei Kupferverbindungen repräsentativ?
- Gibt es weitere Zink- oder Bleiverbindungen?
- Kommen auch Sulfate (aus dem Schwefeldioxid der Luft) vor?
- Welche Rolle spielt Kalium aus Pottaschegläser?

Ungeklärt ist das Ausmaß von GIMME. Wie häufig tritt Glas-induzierte Metallkorrosion in gemischten kulturhistorischen Sammlungen auf: recht seltene Ausnahme oder fast die Regel? Während die späte Entdeckung des Phänomens für äußerste Seltenheit spricht, deutete ein Survey im Schweizerischen Nationalmuseum (Keller 2013; Keller und Fischer 2015) auf recht häufiges Vorkommen: Jede dritte *Schäppel* (Brautkrone) mit Glasperlen auf Draht war betroffen. Zum **Test der Hypothese größerer Häufigkeit** soll im Projekt modellhaft die gemischte Sammlung des Deutschen Bergbaumuseums durchmustert und beprobt werden. Als „Kulturelles Gedächtnis des Montanwesens“, d.h. der Gewinnung, Verarbeitung und Nutzung von mineralischen Georessourcen, ist die Sammlung von nationaler Bedeutung. Da es keinerlei Vorwissen über das dortige Vorkommen von GIMME gibt, stellt sie ein ideales Testobjekt ausreichender Größe dar, ohne Voreingenommenheit („sampling bias“) befürchten zu müssen.

GIMME kann als Metallkorrosion in Alkalicarbonatlösungen in Gegenwart von Luftschadstoffen verstanden werden. Entsprechend soll sie in **Modellversuchen** mit entsprechend imprägnierten Metallcoupons im Exsikkator mit und ohne Formaldehydexposition simuliert werden. Damit soll ein besseres Verständnis der Bedingungen, die zu den jeweiligen Korrosionsprodukten führen, erarbeitet werden. Werden entsprechende korrosive Bedingungen identifiziert, lassen sich dann auch **denkbare Schutzmaßnahmen** (z.B. Senkung der Luftfeuchtigkeit, Schadstoffabsorber, Schutzlacke) auf ihre Effektivität testen.

Die Erkenntnisse des Forschungsprojekts sollen ein handlungsorientiertes Verständnis des Phänomens erlauben. Ziel ist, **praxisorientierte Leitlinien** für Restauratoren und Kustoden zu entwickeln:

- Wie erkennt man/wo findet man Glas-induzierte Metallkorrosion? (Diagnose)
- Wie können Schäden verhindert werden? (präventive Konservierung)
- Was ist bei Auftreten der Korrosion zu tun? (interventionelle Konservierung/Restaurierung)

## 2 Arbeitsschritte und angewandte Methoden

### 2.1 Survey in der Sammlung des Deutschen Bergbaumuseums Bochum

Im ersten Halbjahr des Projektes wurden einschlägige Objektgruppen von MA-Studierenden (mit BA-Abschluss in Restaurierung) visuell auf das Auftreten von Korrosion **durchmustert**. Glas-/Metallkombinationen treten hier z.B. bei optischen Instrumenten (Linsen in Metallfassungen), Glaskrügen mit Zinndeckeln, bergmännischem Geleucht und technischen Geräten auf. Das Bochumer Labor verfügt über ein portables Röntgenfluoreszenzgerät (p-RFA) mit Heliumspülung. Erstmals konnte diese Methode in der GIMME-Forschung eingesetzt werden, um ohne Probennahme die Legierungszusammensetzung und den Glastyp zu bestimmen. Wenn möglich wurden Korrosionsproben genommen und in Stuttgart untersucht. Aus der Gesamtdokumentation der Beobachtungen konnten Aussagen zur Häufigkeit gewonnen werden.

### 2.2 Untersuchung von Korrosionsproben

Alle Proben wurden routinemäßig vom Projektmitarbeiter *Dr. Jörg Stelzner* mit dem **Ramanmikroskop** im Stuttgarter Labor für Archäometrie und Konservierungswissenschaften (Ltg. *Prof. Dr. Christoph Krekel*) untersucht. Das verwendete Renishaw inVia Raman Spektrometer (Gitter: 1800 l/mm, Auflösung  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) ist mit einem Leica DMLM Mikroskop und einem RenCam CCD Detector ausgestattet. Die Spektren wurden durch einen He-Ne Laser (632.8 nm) angeregt und von 100 bis  $3700 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Laserleistung betrug weniger als  $400 \mu\text{W}$  fokussiert in einen  $0.7 \mu\text{m}$  Messfleck durch ein  $50\times$  Mikroskopobjektiv. Bekannte Korrosionsprodukten können anhand der Ramanspektren identifiziert werden, bei unbekanntem ergeben sich durch entsprechende Peaks Hinweise auf die Anwesenheit mehratomiger Anionen wie Formiat, Acetat, Carbonat, Sulfat und Hydroxid.

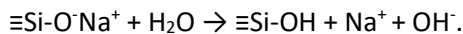
Semi-quantitative Informationen über die Anwesenheit von Elementen konnten durch Messungen in Stuttgart mit dem Raster-Elektronenmikroskop Zeiss EVO 60, ausgestattet mit dem Detektor Bruker X Flash 6130 für die energiedispersive Röntgenanalyse (**SEM-EDX**) gewonnen werden. Für Abbildungen mit besonders hoher Vergrößerung stand das Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop (FE-SEM) Zeiss SUPRA 40 VP mit einem Thermo Scientific-Detektor im Materialwissenschaftlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums Bochum zur Verfügung.

Kristalline Proben mit unklarem Phasenbestand wurden ergänzend am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart (Röntgenographie, Ltg. *Prof. Dr. Robert E. Dinnebier*) mittels **Röntgenbeugung an Pulvern (XRPD)** untersucht. Verwendet wurde ein hochauflösendes Röntgenpulverdiffraktometer Stoe Stadi-P mit einem Ge(111) Monochromator für  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung und einem Mythen-Dectris-Detektor. Sind alle Komponenten bekannt, kann die Zusammensetzung quantitativ bestimmt werden. Bei unbekanntem kristallinen Proben kann versucht werden, die Kristallstruktur aus den Pulverdaten zu bestimmen (Dinnebier et al. 2016).

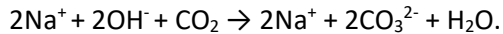


## 2.3 Modellversuche

Durch Ionenaustausch mit den an Trennstellen im Glas gebundenen Alkaliionen (Kalium in Pottascheglas, Natrium in Sodaglas) entstehen an der Oberfläche in Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit alkalische Oberflächenfilme, z.B.:



Diese Filme nehmen aus der Luft Kohlendioxid auf und bilden Carbonate:



Tatsächlich überwiegen auf der Oberfläche historischer Gläser aber Formiate ( $\text{HCOO}^-$ , Verhaar 2018), was sich durch die Cannizzarro-Reaktion von Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) im Alkalischen erklären lässt:



Die Auswirkungen dieser Lösungen lassen sich daher durch Eintauchen von Metallcoupons unterschiedlicher Zusammensetzung (Cu, CuSn, CuZn, Pb, Zn) in Alkali-(hydrogen)carbonat-Lösungen ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$ ) mit anschließendem Trocknen simulieren. Die so imprägnierten Metallcoupons können dann im Exsikkator Schadgasen aus Lösungen variabler Konzentration (z.B. Formaldehyd, Essigsäure) bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit (% rF) für bestimmte Zeiten ausgesetzt werden. Alternativ können statt Begasung auch direkt Alkaliformiatlösungen ( $\text{NaHCOO}$  bzw.  $\text{KHCOO}$ ) zum Imprägnieren verwendet werden.

Die Versuche sollen darüber Aufschluss geben, unter welchen Bedingungen welche Korrosionsprodukte gebildet werden. Günstigenfalls können sie auch zur Reindarstellung von Korrosionsprodukten für Referenzmessungen eingesetzt werden.

Die in den Modellversuchen gewonnenen Erfahrungen zur Korrosionswirkung wurden dann zum Test möglicher Schutzmaßnahmen genutzt:

- Kann abgesenkte Luftfeuchtigkeit (35-43 % rF) das Auftreten von GIMME verzögern?
- Welche Schadstoffabsorber wirken am besten in Vitrinen?
- Was bringt der Einsatz von Schutzlacken auf Glas und/oder Metall?

## 2.4 Bestimmung von Kristallstrukturen

Röntgenstrahlung wird an den für jede Verbindung spezifischen Kristallgittern gebeugt. Lage und Intensität der Beugungsreflexe kann zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von kristallinen Substanzen genutzt werden, wenn das Kristallgitter bekannt ist. Die Bestimmung unbekannter Strukturen aus dem Beugungsmuster ist heute problemlos möglich, wenn ein Kristall geeigneter Größe und Ausbildung zur Verfügung steht. Dies ist bei realen Korrosionsproben allerdings nur sehr selten der Fall. Hier stehen meist nur mikrokristalline Pulver zur Verfügung, bei deren Messung die dreidimensionale Richtungsinformation auf eine Achse (den Beugungswinkel) projiziert wird. Es kommt zu starker Überlagerung von Reflexen. Durch moderne Auswertung von Hochpräzisionsmessungen können mittlerweile auch komplizierte Kristallstrukturen mit geringer Symmetrie und großer, vielatomiger Elementarzelle gelöst werden. Diese Methodik wurde erstmals in Stuttgart in den Konservierungswissenschaften angewendet (Dinnebier et al. 2015, 2016) und soll für unbekannte GIMME-Korrosionsprodukte eingesetzt werden.

## 2.5 Restauratorische Praxis

Restaurierungstechniken werden in der Regel an Dummies erprobt. Diese können die Komplexität realer Kulturgüter aber nur bedingt widerspiegeln. Daher sind schlussendlich exemplarische Anwendungsstudien an realen Objekten nötig.

Als besondere restauratorische Fragestellungen treten bei GIMME z.B. auf:

- Wie lassen sich Korrosionsprodukte entfernen, ohne die Objekte durch die Maßnahmen zu gefährden? Vorhandene Korrosionsprodukte könnten möglicherweise die Weiterkorrosion beschleunigen. Auch stören die meist intensiv blau bis grünen oder weißlichen Ablagerungen das Erscheinungsbild von Exponaten, was ebenfalls eine Abnahme erforderlich machen kann.
- Welche Möglichkeiten der Konsolidierung für geschädigtes Glas und Emaillearbeiten gibt es?
- Wie werden von Verlust bedrohte Elemente gesichert?
- Lassen sich wegen der Gefahr der Weiterkorrosion und des Substanzverlustes immer alle Originalmaterialien am Objekt erhalten?

Im Rahmen studentischer Qualifizierungsarbeiten wurden dazu Lösungen für individuelle Objekte erarbeitet, die nicht nur die naturwissenschaftlichen und technischen Aspekte möglicher Maßnahmen diskutieren, sondern gleichermaßen auch die restaurierungsethischen Grundsätze einbeziehen.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Survey im Deutschen Bergbaumuseum

Im Rahmen von Semesterarbeiten inspizierten die MA-Studierenden *Miriam Braun* (BA) und *Alexandra Schorpp* (BA) als geprüfte Hilfskräfte insgesamt 800 Objekte der Sammlung des Deutschen Bergbaumuseums. Sie stammen aus vier für GIMME relevanten Objektgruppen mit Glas im Kontakt zu Metall:

- Beim Markscheidewesen (162 Objekte) handelt es sich um optische Instrumente für die Untertagevermessung im Bergbau. Sie enthalten Linsen in Metallfassungen und gläserne Röhrenlibellen zur Horizontalausrichtung.
- Bergmännisches Geleucht (570 Objekte) sind ein Schwerpunkt der Sammlung des DBM in Bochum, deren technische Entwicklung im 19. und 20. Jahrhundert dokumentiert wird. Die Grubenlampen sind ein elementares Hilfsmittel des Bergmanns, die seine Arbeit unter Tage überhaupt erst ermöglicht haben. Die Glaszylinder der Lampen stehen in Kontakt zu Metall (oft Messing), moderne enthalten auch elektrische Glühlampen, die ebenfalls von GIMME betroffen sein können.
- Glaskrüge (6 Objekte) mit montierten Metalldeckeln.
- Taschenuhren (62 Objekte) mit Uhrgläsern im Kontakt zum Metallgehäuse.

Die größte Gruppe (Geleucht) stammt aus der Schausammlung. Als günstiger Umstand erwies sich, dass diese im Sommer 2016 wegen Umbauarbeiten ausgelagert wurde. Die Durchmusterung konnte daher Hand in Hand am gleichen Tisch mit den Registraren des Museums erfolgen, die die Lampen aus den großen Wandvitrinen entnahmen und mit der Museumsdatenbank abglichen. Allerdings entstand auch ein hoher Zeitdruck.

Insgesamt konnten unter den 800 Objekten 62 Objekte mit Verdacht auf GIM identifiziert werden. Dem Survey im Schweizerischen Nationalmuseum (Keller 2013; Keller und Fischer 2015) folgend wurde der Umfang der Korrosion qualitativ in drei Stufen von GIM 1 (leicht) bis GIM 3 (schwer) klassifiziert. An 43 Objekten konnten insgesamt 50 Proben entnommen werden. 19 Objekte konnten aufgrund der Lage der Korrosionsprodukte nicht beprobt werden. Die Einzelergebnisse der Analysen sind im Anhang (Kap. 8) tabellarisch aufgelistet.

Objektgruppe	Untersucht	GIMME-Verdacht	Anteil	GIMME Kategorie	Beprobt	Identifikation typ. Verbind.
Markscheidewesen	162	32	20 %	GIM 1: 23 GIM 2: 7 GIM 3: 2	23	13
Geleucht	570	25	4 %	GIM 1: 20 GIM 2: 4 GIM 3: 1	17	8
Glaskrüge	6	1	17 %	GIM 1: 1 GIM 2: 0 GIM 3: 0	1	0
Taschenuhren	62	4	6 %	GIM 1: 4 GIM 2: 0 GIM 3: 0	2	0
Insgesamt	800	62	8 %	GIM 1: 48 GIM 2: 11 GIM 3: 3	43	21

Zusätzlich wurden einige der betroffenen Objekte aus Markscheidewesen und Geleuchtsammlung mittels portabler Röntgenfluoreszenzanalyse (p-RFA) auf ihre Legierungs- und Glaszusammensetzung untersucht. Deren erstmaliger Einsatz bei GIMME hat sich bewährt. Besonders ausgeprägt war die



Korrosion an einem Repetitionstheodolit mit offenem Höhenkreis und Steckhülse (DBM Inv. 030150289000). Im Kontaktbereich des Messings der Fassung (p-RFA: CuZn32Pb1) mit dem Glas der Röhrenlibelle (p-RFA: K<sub>2</sub>O ca. 8%, daher vermutlich Misch-Alkaliglas) treten türkisfarbene Korrosionsprodukte auf. Nach dem Ramanspektrum handelt es sich um Natrium-Kupferformiat. - Ein interessantes Beispiel ist die Öl-Sicherheitslampe von 1872 (DBM Inv.Nr. 030140115000). Am gebrochenen Schutzglas (p-RFA: vermutlich Sodaglas, da nur K-Spuren) ist die Glaskorrosion wegen der Tröpfchenbildung auf der Innenseite nicht zu übersehen. Der Reflektor besteht aus Neusilber (p-RFA: ca 60% Cu, 24% Zn, 13% Ni), erstmals wurde an dieser nickelhaltigen Legierung GIMME

nachgewiesen. Der Reflektor weist im Kontaktbereich starke blau-türkisfarbene, pustelige Ausblühungen (Raman: Chalkonatronit, s.u.) auf.



Bei Vorliegen entsprechender Datenmengen aus p-RFA-Messungen lassen sich zukünftig vielleicht besser Zusammenhänge zwischen Material und jeweils gebildetem Korrosionsprodukt erkennen.

Wie bei früheren Messungen überwogen an Kupferlegierungen **Formiate**: Natrium-Kupferformiat (Fischer et al. 2018) und Kupferformiat-trihydroxid (Eggert et al. 2011; Fischer 2016) sowie Zinkformiat-Dihydrat (Fischer et al. 2019a). Diese Verbindungen sind charakteristisch für die Glas-induzierte Metallkorrosion: In den alkalischen Oberflächenfilmen wird Formaldehyd aus der Luft direkt via Cannizzarro-Reaktion zu Formiat umgesetzt. Die in reiner Luft ohne Aldehyde und saure Gase zu erwartende Carbonat-Bildung ist selten. Interessanterweise trat aber auch unter den Lagerungsbedingungen im DBM das sonst sehr seltene Chalkonatronit,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , auf (Fischer et al. 2019b).

Ein beträchtlicher Teil der Proben konnte anhand der Spektren leider nicht identifiziert werden, meist war aufgrund einer hohen Fluoreszenz keine Interpretation möglich oder es fehlten bei bisher unbekanntem Produkten Vergleichsspektren. Dies gilt insbesondere für **Zink-haltige Produkte** (SEM-EDX), einige (Verbindung „Zink B“ und „Zink C“) traten auch schon bei früheren Messungen auf (siehe Fischer 2016). Ergänzende Untersuchungen mit XRPD am MPI für Festkörperforschung, dass über die stets aktualisierte ICDD-Datenbank mit allen bekannten Diffraktionsdaten verfügt, belegten, dass es sich um bisher unbekanntem Verbindungen handelt. Im Falle des Zink C gelang schließlich die Strukturaufklärung als hochaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen (siehe Kap. 3.4, Bette et al. 2019), es handelt sich um ein basisches Kupfer-Zinkformiat.

Insgesamt wurde die Hypothese, dass jede größere gemischte Sammlung von GIMME betroffen ist, klar bestätigt. Es handelt sich dabei nicht um wenige Einzelfälle oder Ausnahmen. Bei entsprechenden Objektgruppen kann der variierende Anteil der betroffenen Objekte im zweistelligen Prozentbereich liegen. Als Faustregel ergibt sich für die **Häufigkeit** wie im Schweizerischen Nationalmuseum eine Größenordnung von 10 %. Dies unterstreicht eindrucksvoll die Bedeutung des Projektes, die Korrosionsprodukte und die Dynamik ihrer Entstehung weiter zu erforschen und präventive Maßnahmen zu evaluieren.

Alle Einzelheiten des Surveys im DBM sind in der umfassenden Semesterarbeit (193 S.) von Miriam Braun und Alexandra Schorpp (2016) textlich und fotografisch dokumentiert. Sie ist beim DBM Bochum und an der SABKS Stuttgart **archiviert** und liegt der DBU elektronisch vor. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse wurde als Poster auf der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege 2016 zur Diskussion gestellt (Schorpp et al. 2016), eine Veröffentlichung in Artikelform ist für die Ausgabe 1/2020 von *METALLA* (Schorpp et al. 2020) geplant.

## 3.2 Untersuchung weiterer Korrosionsproben

Im Anschluss an die Untersuchung der Sammlung des Deutschen Bergbaumuseums in Bochum konnten ab dem zweiten Projektjahr innerhalb des Projekts weitere Fälle der Glas-induzierten Metallkorrosion an Objekten aus achtzehn Sammlungen in sieben Ländern untersucht und bestimmt werden. Damit wurde der bisherige Kenntnisstand überprüft und erweitert. Insgesamt wuchs die Zahl der in Stuttgart untersuchten GIMME-Fälle auf nun über 350 Objekte mit mehr als 500 Proben.

### 3.2.1 Emailleobjekte

Einen Schwerpunkt stellten **Emailleobjekte** im Hinblick auf die Tagung ENAMEL 2018 in Stuttgart dar (Fischer und Eggert 2018). Unter den Objekten befindet sich eine venezianische *tazza* aus dem Art Institute of Chicago. Dieses Objekt ist von besonderer Bedeutung, da Catherine E. Magee (1999) an diesem Objekt mit Chalkonatronit zum ersten Mal ein Glas-Metallkorrosionsprodukt identifizierte, allerdings ohne die generelle Bedeutung des Phänomens zu erfassen. Natrium-Kupferformiat war zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt; unsere Reevaluierung der damaligen Debye-Scherrer-Aufnahme konnte jetzt zeigen, dass es wohl schon damals präsent (aber eben nicht identifizierbar) war. Dass ca. 20 Jahre nach der damaligen Reinigung unter musealen Bedingungen erneut dieselben Korrosionsprodukte auftreten, verdeutlicht die Bedeutung der Forschung zur präventiven Konservierung in diesem Bereich. Der Befund an der *tazza* konnte noch in einem aktuellen Manuskript zum Auftreten von Chalkonatronit bei GIMME berücksichtigt werden (Fischer et al. 2019).

## Untersuchte Emailleobjekte

Objekt	Korrosionsprodukte	Sammlung	
Vortragekreuz Inv.-Nr. 1855,0731.3	Natrium-Kupferformiat Unbekannt 4	British Museum London	
Maleremail Inv.-Nr. 1913,1220.9	Natrium-Kupferformiat Natriumformiat		
Maleremail Inv.-Nr. BK-NM-7323	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid	Rijksmuseum Amsterdam	
Reliquiar Inv.-Nr. 1896,975	Zinkverbindung B Zinkverbindung C	Kunstgewerbemuseum Berlin	
Maleremail Inv.-Nr. 1898,219	Natrium-Kupferformiat		
Maleremail Inv.-Nr. K 4981	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid		
Maleremail Inv.-Nr. K 5096	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid		
Maleremail Inv.-Nr. K 5104	Kupferformiat-trihydroxid		
Maleremail Inv.-Nr. MA3080	Kupferformiat-trihydroxid		Bayerisches Nationalmuseum München
Maleremail Inv.-Nr. R116.2	Natrium-Kupferformiat Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat Chalkonatronit		
Maleremail Inv.-Nr. KK 3321	Natrium-Kupferformiat, Kupferformiat-trihydroxid Chalkonatronit Unbekannt 11 Unbekannt 15 Unbekannt 20	Kunsthistorisches Museum Wien	
Emailtafel Inv.-Nr. SZM 1241 NMW	Natrium-Kupferformiat	Nationalmuseum Warschau	
Emaillierte <i>tazza</i> Inv.-Nr. 1951.70	Natrium-Kupferformiat Chalkonatronit	Art Institute of Chicago	
Emailfigur 'Stieglitz' Inv.-Nr. LMW-18.16-1	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid	Landesmuseum Württemberg	

### 3.2.2 Miniaturmalerei mit Deckglas und Metallrahmen

GIMME kommt auch an verglasten Miniaturmalereien mit Metallrahmen vor. Deren Bearbeitung ist Gegenstand von Projektarbeiten der MA-Studentin *Katja Siebel* (BA). An allen drei Objekten des Museums für Angewandte Kunst Frankfurt konnte ein Korrosionsprodukt festgestellt werden, dessen Ramanspektrum dem von Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat sehr ähnelt. SEM-EDX Messungen ergaben, dass es sich um eine Kalium-Kupferverbindung handelt. An silber-montierten Goldrubin-Pottaschegläsern des Grünen Gewölbe Dresdens war sie auch schon früher beobachtet worden. Kalium-haltige Korrosionsprodukte sind bisher recht selten und daher auch kaum untersucht worden. Daneben konnte die Glas-induzierte Metallkorrosion an 14 weiteren Miniaturmalereien aus dem Landesmuseum Württemberg (Siebel 2018) und 4 aus dem Museum für Kunst und Gewerbe Hamburg (Siebel 2019b) festgestellt werden. Hier konnten keine weiteren Fälle für die unbekannte Kalium-Kupferverbindung gefunden werden, stattdessen fanden sich weitere Beispiele für die bisher unbekanntes Zinkverbindungen A, B und C (Fischer 2016).

#### Untersuchte Miniaturmalereien

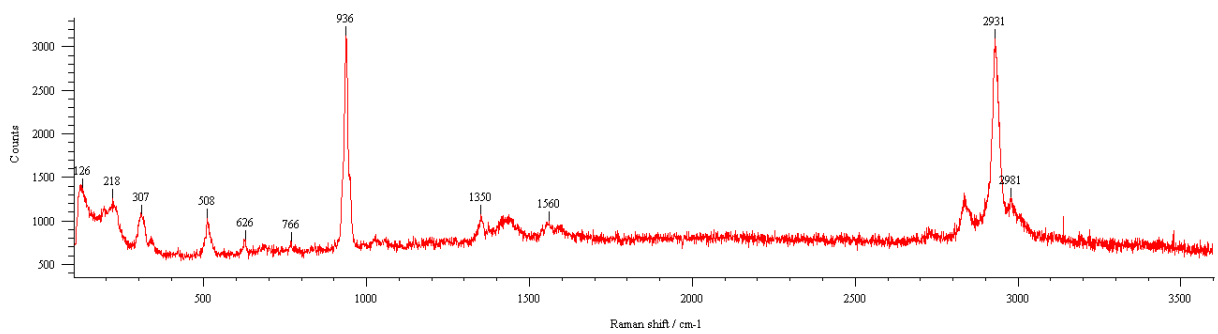
Miniaturmalerei	Korrosionsprodukte	Sammlung
Inv.-Nr. 1457	Kupferformiat-trihydroxid Kalium-Kupfercarbonat-acetat?	Museum Angewandte Kunst Frankfurt
Inv.-Nr. 4835	Kupferformiat-trihydroxid Kalium-Kupfercarbonat-acetat?	
Inv.-Nr. LM721	Kalium-Kupfercarbonat-acetat?	
Inv.-Nr. 12,144	Kupferformiat-trihydroxid	Landesmuseum Württemberg Stuttgart
Inv.-Nr. 12,296	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. 22,110	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Zinkverbindung A Zinkverbindung C	
Inv.-Nr. 1927-433	Natrium-Kupferformiat Zinkformiat	
Inv.-Nr. 1927-448	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. 1927-501	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. 1940-11	Kupferformiat-trihydroxid Zinkverbindung C	
Inv.-Nr. 9264	Zinkverbindung A Zinkverbindung C	
Inv.-Nr. 13590C	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. 14340	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. E1383	Zinkverbindung B	



Inv.-Nr. E1394	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. E4655	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. XX,2	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv. Nr. 131	Kupferformiat-trihydroxid	Museum für Kunst und Gewerbe Hamburg
Inv.-Nr. 14029	nicht analysierbar	
Inv.-Nr. 1912.17	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. 1915.267	Kupferformiat-trihydroxid	



Detail der Korrosion am Rahmen Inv. 1475



Ramanspektrum der Kalium-Kupferverbindung mit Carbonat- und Acetatpeaks

### 3.2.3 Brillen

Im Rahmen der Masterarbeit der MA-Studentin *Judith Huber* (BA) zu historischen Brillen (Huber 2018; Huber und Fischer 2019) konnten weitere Beispiele zur Glas-induzierten Metallkorrosion an 15 Brillen des Instituts für Medizingeschichte der Universität Bern bestimmt werden.

#### Untersuchte Brillen

Brillen	Korrosionsprodukte	Sammlung
Inv.-Nr. Bern IMG 15	Natrium-Kupferformiat	Institut für Medizingeschichte Universität Bern
Inv.-Nr. Bern IMG 28	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. Bern IMG 31	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. Bern IMG 66	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. Bern IMG 89	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. Bern IMG 93	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. Bern IMG 120	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. Bern IMG 121	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. Bern IMG 134	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. Bern IMG 369	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. Bern IMG 379	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. Bern IMG 460	Kupferformiat-trihydroxid	
Inv.-Nr. Bern IMG 494	Natrium-Kupferformiat	
Inv.-Nr. Bern IMG 681	Natrium-Kupferformiat	

Dies bestätigt die bereits aus dem Schweizerischen Nationalmuseum vorliegenden Befunde zu dieser Objektgruppe (Keller 2013; Keller und Fischer 2015).

### 3.2.4 Sonstige Objekte

Zusätzliche Beispiele für die Glas-induzierte Metallkorrosion konnten durch weitere Untersuchungen nachgewiesen werden. Deutlich wird in vielen Fällen die Übereinstimmung zu den Korrosionsprodukten der Langzeitversuche in den Exsikkatoren (siehe Kap. 3.3). Dies trifft sowohl auf die bekannten Verbindungen Natrium-Kupferformiat, Kupferformiat-trihydroxid und Chalkonatronit als auch auf die unbekanntes Verbindungen zu.

Besonders hervorzuheben ist hier eine Privatsammlung von Glasanhängern mit Messingaufhängung. Hier konnten an 40 Objekten Korrosionsprodukte nachgewiesen werden, die durch den Kontakt mit dem Glas entstanden sind. Zudem finden sich hier vier unbekanntes Verbindungen, die auch bei den Langzeitversuchen in den Exsikkatoren auf Messing entstanden sind. Dies verdeutlicht zum einen die Komplexität der Korrosionsvorgänge und der möglichen Korrosionsprodukte als auch die realitätsnahen Parameter der Langzeitversuche.

### Weitere untersuchte Objekte

Objekt	Korrosionsprodukte	Sammlung
Kelchglas Inv.-Nr. BK-NM-10754:299	Natrium-Kupferformiat	Rijksmuseum Amsterdam
Schappel Inv.-Nr. KI4144b	Natrium-Kupferformiat Unbekannt 22	Germanisches Nationalmuseum Nürnberg
Daguerreotypie	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat	Privatsammlung
Glaskästchen	Kupferformiat-trihydroxid	Privatsammlung Fischer
44 Glasanhänger mit Messingaufhängung	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Atacamit Natriumsulfat Zinkverbindung A Kupfer-Zinkverbindung Unbekannt 19 Unbekannt 21 Unbekannt 22 Unbekannt 24	Privatsammlung Krebs



Untersuchte Glasanhänger der Sammlung Krebs

**Untersuchte Hutnadeln aus dem Freilichtmuseum Detmold 1990:2162**

Nr.	Korrosionsprodukte	Nr.	Korrosionsprodukte
1	Kupferformiat-trihydroxid Natriumformiat	5	Natrium-Kupferformiat
2	Kupferformiat-trihydroxid Kupfer-Zinkverbindung	6	Kupferformiat-trihydroxid Zinkverbindung C
3	Kupfer-Zinkverbindung Natriumformiat	7	Natrium-Kupferformiat
4	Zinkverbindung C	8	Kupferformiat-trihydroxid

**Untersuchte Objekte aus dem Museum für Kunst und Gewerbe Hamburg**

Inventar Nr.	Objekt	Korrosionsprodukte
1878.28	Tabatiere	Natrium-Kupferformiat
1879.9	Tabatiere	Natrium-Kupferformiat
1892.412	Halskette	Kupferformiat-trihydroxid
1901.520	Gürtelbesatz	Natrium-Kupferformiat
1927.168	Uhrengehäuse	Nicht analysierbar
1927.61	Glas	Natrium-Kupferformiat Natrium-Kupfercarbonat-acetat
Lgb Nr. 13589	Amulett mit Granatbesatz	Natrium-Kupferformiat Zinkformiat-Dihydrat
ZV 1892.25	Glas	Natrium-Kupferformiat

**Untersuchtes Schwert aus dem Hessischen Landesmuseum Kassel  
Jineta Schwert mit Scheide, KP B II.608a,b**

Probe	Korrosionsprodukte (Raman)
1	Kupferformiat-trihydroxid
2	Kupferformiat-trihydroxid
3	Natrium-Kupferformiat
4	Kupferformiat-trihydroxid

### 3.3 Modellversuche

Glas-induzierte Metallkorrosion wird dadurch verursacht, dass bei der Hydrolyse von Gläsern mit dem Kohlendioxid aus der Luft oberflächliche Alkalicarbonat-Lösungen entstehen. In Modellversuchen wurde dieser Vorgang durch das Aufbringen solcher Lösungen auf Metallcoupons simuliert. Diese wurden dann bei hoher Luftfeuchtigkeit Formaldehyd und Formaldehyd in Kombination mit Ameisensäure ausgesetzt. Ergänzend wurden zudem Hydrolyse-empfindliche Modellgläser statt der Alkalilösungen eingesetzt. Die ersten Versuche erfolgten im DBM zum einen in Exsikkatoren und zum anderen in einer Klimakammer mit einem simulierten Formaldehyddurchzug. Die weiteren Versuche wurden in Exsikkatoren durchgeführt, in denen die Formaldehydkonzentration über das Gleichgewicht mit in Bechergläsern eingebrachtem wässrigem Formalin unterschiedlicher Konzentration eingestellt wurde (Tétreault et al. 2003). Experimentelle Parameter, die sich zur Simulation von GIMME eignen, wurden dann zur Evaluierung von präventiven Maßnahmen (Senkung der Luftfeuchtigkeit, Einsatz von Schadstoffabsorbentien, Schutzlacke) genutzt.

#### 3.3.1 Modellexperimente in Klimakammer

Die auf den Blechen aus Kupfer und Messing in der Klimakammer nach sechs Monaten entstandenen Korrosionsprodukte wurden mittels  $\mu$ -Ramanspektroskopie untersucht. Hierbei zeigte sich, dass vor allem unbekannte Verbindungen entstehen.

##### Kupferbleche in Klimakammer (Formaldehyd 3 ppm, 75% RF)

Bleche	Korrosionsprodukte
Kupferblech + Sodaglas	Unbekannt 1
	Unbekannt 2
	Unbekannt 3
Kupferblech + Kaliglas	Kupferformiat-trihydroxid
	Unbekannt 4, vgl. Vortragekreuz British Museum
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Unbekannt 1
	Unbekannt 2
Kupferblech + NaHCO <sub>3</sub>	Unbekannt 1
Kupferblech + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Unbekannt 5
	Unbekannt 6
	Unbekannt 7
	Unbekannt 5
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Unbekannt 2
	Unbekannt 3
	Unbekannt 4, vgl. Vortragekreuz British Museum
	Unbekannt 5
Kupferblech + NaHCO <sub>3</sub> + KHCO <sub>3</sub>	Unbekannt 1
	Unbekannt 2
	Unbekannt 5

## Messingbleche in Klimakammer (Formaldehyd 3 ppm, 75% RF)

### Bleche

Messingblech + Sodaglas

### Korrosionsprodukte

Kupferformiat-trihydroxid

Zinkformiat-Dihydrat

Unbekannt 1

Unbekannt 3

Unbekannt 8

Messingblech + Kaliglas

Zinkformiat-Dihydrat

Unbekannt 4, vgl. Vortragekreuz British Museum

Messingblech +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Unbekannt 8

Unbekannt 9

Unbekannt 10

Messingblech +  $\text{NaHCO}_3$

Unbekannt 8

Unbekannt 10

Messingblech +  $\text{K}_2\text{CO}_3$

Kupferformiat-trihydroxid

Unbekannt 4, vgl. Vortragekreuz British Museum

Unbekannt 7

Unbekannt 10

Messingblech +  $\text{KHCO}_3$

Zinkformiat-Dihydrat

Unbekannt 7

Unbekannt 10

Messingblech +  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$

Kupferformiat-trihydroxid

Unbekannt 9

Unbekannt 10

Messingblech +  $\text{NaHCO}_3 + \text{KHCO}_3$

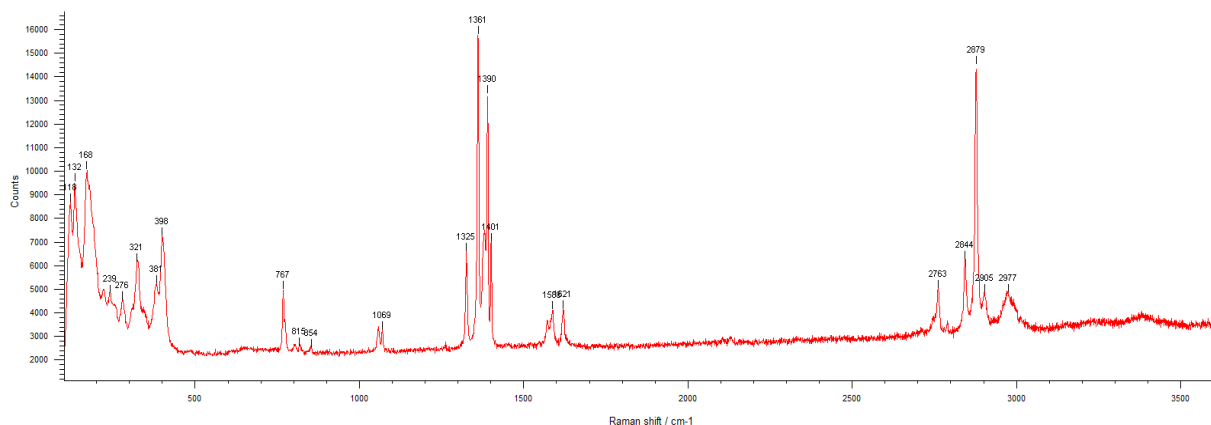
Zinkformiat-Dihydrat

Unbekannt 4, vgl. Vortragekreuz British Museum

Unbekannt 10

Neben den überwiegend unbekanntem Verbindungen konnten lediglich Kupferformiat-trihydroxid und Zinkformiat-Dihydrat identifiziert werden.

Ein interessanter Fall ist das hier häufig auftretende, unbekanntes Korrosionsprodukt Nr. 4, welches auch auf einem realen Objekt, einem gotischen Vortragekreuz aus dem British Museum nachgewiesen werden konnte. EDX-Analysen zeigten, dass es aus Kupfer und Kalium besteht und das Ramanspektrum weist auf ein Formiat hin.



Ramanspektrum der unbekanntem Verbindung Nr. 4

### 3.3.2 Modellexperimente in Exsikkatoren

Die auf den Blechen aus Kupfer und Messing in den Exsikkatoren nach sechs Monaten entstandenen Korrosionsprodukte wurden ebenfalls mit der Ramanspektroskopie untersucht. Hierbei zeigte sich, dass neben den bekannten Verbindungen wie Natrium-Kupferformiat und Kupferformiat-trihydroxid auch weitere Verbindungen entstehen, die zum großen Teil unbekannt sind. In den folgenden Tabellen sind die unterschiedlich behandelten Kupferbleche und bzw. die Messingbleche (Cu 63 %, Zn 37 %) und ihre Korrosionsprodukte aufgelistet.

#### Kupferbleche in Exsikkatoren (4 % Formaldehyd, 75% RF)

<b>Bleche</b>	<b>Korrosionsprodukte</b>
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Natriumformiat
Kupferblech + NaHCO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Natriumformiat Unbekannt 11, vgl. Maleremail KHM Wien
Kupferblech + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Unbekannt 12 Unbekannt 13
Kupferblech + KHCO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Unbekannt 12 Unbekannt 13
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Chalkonatronit Unbekannt 11, vgl. Maleremail KHM Wien Unbekannt 13

#### Kupferbleche in Exsikkatoren (8 % Formaldehyd, 6 % Ameisensäure, 75% RF)

<b>Bleche</b>	<b>Korrosionsprodukte</b>
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Natriumformiat
Kupferblech + NaHCO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Unbekannt 14, vgl. Schäppel GNM Nürnberg Unbekannt 15, vgl. Maleremail KHM Wien
Kupferblech + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Unbekannt 12 Unbekannt 13 Unbekannt 16
Kupferblech + KHCO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Unbekannt 12 Unbekannt 13
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Chalkonatronit Unbekannt 16 Unbekannt 17 Unbekannt 18

**Messingbleche in Exsikkatoren (4 % Formaldehyd, 75% RF)****Bleche**Messingblech + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>Messingblech + NaHCO<sub>3</sub>Messingblech + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>Messingblech + KHCO<sub>3</sub>Messingblech + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**Korrosionsprodukte**

Zinkformiat-Dihydrat

Kupferformiat-trihydroxid

Unbekannt 19, vgl. Sammlung Krebs Anhänger 3

Zinkformiat-Dihydrat

Natriumformiat

Zinkformiat-Dihydrat

Kupferformiat-trihydroxid

Zinkverbindung C

Kupfer-Zinkverbindung

Unbekannt 20, vgl. Maleremail KHM Wien  
und Probe 16 DBM Bochum

Zinkformiat-Dihydrat

Zinkverbindung B

Zinkverbindung C

Unbekannt 20, vgl. Maleremail KHM Wien  
und Probe 16 DBM Bochum

Zinkformiat-Dihydrat

Kupferformiat-trihydroxid

Zinkverbindung C

Unbekannt 21, vgl. Sammlung Krebs Anhänger 3 – 6

Unbekannt 22, vgl. Probe 23 DBM Bochum

und Sammlung Krebs Anhänger 6

**Messingbleche in Exsikkatoren (8 % Formaldehyd, 6 % Ameisensäure, 75% RF)****Bleche**Messingblech + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>Messingblech + NaHCO<sub>3</sub>Messingblech + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>Messingblech + KHCO<sub>3</sub>Messingblech + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**Korrosionsprodukte**

Zinkformiat-Dihydrat

Natrium-Kupferformiat

Kupferformiat-trihydroxid

Natriumformiat

Unbekannt 16

Zinkformiat-Dihydrat

Kupferformiat-trihydroxid

Zinkformiat-Dihydrat

Kupferformiat-trihydroxid

Zinkformiat-Dihydrat

Natriumformiat

Unbekannt 23

Unbekannt 24, vgl. Sammlung Krebs Anhänger 9

Zinkformiat-Dihydrat

Kupferformiat-trihydroxid

Unbekannt 25

Unbekannt 26

Im Fall der mit Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat behandelten Kupferbleche entstanden vor allem die Korrosionsprodukte Natrium-Kupferformiat und Kupferformiat-trihydroxid, die für Glas-induzierte Metallkorrosion typisch sind. Zudem ließen sich bei den Kupferblechen – wie chemisch zu erwarten – Chalkonatrit, aber auch weitere unbekannte Verbindungen nachweisen. Die unbekannt Verbindungen 11, 14 und 15 fanden sich auch schon früher auf originalen Stücken. Weitere unbekannte Verbindungen sind ebenfalls auf den Messingblechen aufgetreten. Hier konnte neben dem häufig anzutreffenden Zinkformiat-Dihydrat auch die bereits auf mehreren originalen



Objekten bestimmten Zinkverbindungen B und C nachgewiesen werden, zudem eine ebenfalls auf mehreren Objekten bereits angetroffene Kupfer-Zinkverbindung. Mehrere unbekannte Ramanspektren weisen auf weitere Verbindungen hin, die ebenfalls bereits auf originalen Objekten nachgewiesen werden konnten.

Insgesamt zeigten die Versuche in den Exsikkatoren bessere Übereinstimmungen mit den Untersuchungsergebnissen an realen Objekten als die in der Klimakammer. Daher wurden in den weiteren Versuchsreihen nur noch mit statischen Exsikkatoren gearbeitet.

### 3.3.3 Modellexperimente mit Natrium- und Kaliumformiat

In einer weiteren Versuchsreihe sollte überprüft werden, wie der direkte Kontakt einer Alkaliformiatlösung auf Kupfer bzw. Messing wirkt. Hierzu wurden Kupfer- und Messingbleche in eine 1 mol/l Natrium- bzw. Kaliumformiatlösung getaucht und anschließend in einem Exsikkator bei 85 % rF für sechs Monate gelagert. Zudem wurden die Lösungen auf jeweils ein Kupferblech direkt aufgetropft und in den Exsikkator gegeben, so dass Bereiche der Bleche während der Lagerungszeit mit der Flüssigkeit bedeckt waren. Die nach sechs Monaten entstandenen Korrosionsprodukte wurden mittels  $\mu$ -Ramanspektroskopie untersucht.

#### Kupfer- und Messingbleche mit 1 mol/l Natriumformiat in Exsikkator (85 % rF)

Bleche	Korrosionsprodukte
Kupferblech mit aufgetropfter Natriumformiatlösung	Kupferformiat-trihydroxid
Kupferblech zuvor eingetaucht in Natriumformiat	Chalkonatronit
Messingblech (10 % Zn) zuvor eingetaucht in Natriumformiat	Kupfer-Zinkverbindung
Messingblech (37% Zn) zuvor eingetaucht in Natriumformiat	Chalkonatronit

#### Kupfer- und Messingbleche mit 1 mol/l Kaliumformiat in Exsikkator (85 % rF)

Bleche	Korrosionsprodukte
Kupferblech mit aufgetropfter Kaliumformiatlösung	Kupferformiat-trihydroxid
Kupferblech zuvor eingetaucht in Kaliumformiat	Kupferformiat-trihydroxid
Messingblech (10 % Zn) zuvor eingetaucht in Kaliumformiat	Kupfer-Zinkverbindung
Messingblech (37 % Zn) zuvor eingetaucht in Kaliumformiat	Kupfer-Zinkverbindung

Neben Kupferformiat-trihydroxid und Chalkonatronit konnte eine an originalen Objekten bereits häufiger angetroffene, bisher jedoch nicht geklärte Kupfer-Zinkverbindung nachgewiesen werden. Ob diese vorwiegend unter den hier erzeugten Bedingungen entsteht, gilt es zu überprüfen. EDX-Analysen zeigten, dass die Verbindung neben Kupfer und Zink auch Natrium und/oder Kalium enthält.

### 3.3.4 Modellexperimente mit Formaldehyd bei 75 % und 85 % rF

In der nächsten Versuchsreihe wurden Kupfer- und Messingbleche mit variierendem Zinkanteil (10 und 37 % Zn) in Alkalicarbonatlösungen (1 mol/l) getaucht und anschließend den Dämpfen aus unterschiedlichen Formaldehydlösungen (4 und 37 %) bei 75 und 85 % rF ausgesetzt. Die auf den Blechen in den Exsikkatoren nach sechs Monaten entstandenen Korrosionsprodukte wurden ebenfalls mit der Ramanspektroskopie untersucht. Hierbei bestätigte sich, dass unter diesen Bedingungen vor allem die zu erwartenden und bekannten Verbindungen wie Natrium-Kupferformiat, Kupferformiat-trihydroxid und Zinkformiat entstehen.

Bemerkenswert in dieser Versuchsreihe ist, dass auf den Messingblechen bei einer geringeren Formaldehydkonzentration die bisher in den Modellversuchen nur vereinzelt auftretende Zinkverbindung C häufig entsteht, während diese bei der hohen Konzentration nicht anzutreffen ist. Diese Verbindung ist vor allem auf der Legierung mit 10 % Zink anzutreffen, während auf der Legierung mit 37 % Zink zunehmend auch Zinkformiat entsteht. Die unterschiedliche Luftfeuchtigkeit scheint hierbei nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, wobei beobachtet werden konnte, dass die Zinkverbindung C in größerer Menge bei 75 % rF entstand. Die Menge dieser Verbindung war ausreichend, um eine Probe für anschließende XRPD-Untersuchungen nehmen zu können und die Kristallstruktur zu bestimmen (siehe Kap. 3.4.2).

#### Kupfer- und Messingbleche in Exsikkatoren (4 % Formaldehyd)

<b>Bleche</b>	<b>Korrosionsprodukte 75% rF</b>	<b>Korrosionsprodukte 85 % rF</b>
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Natrium-Kupferformiat Natriumformiat	Kupferformiat-trihydroxid Natrium-Kupferformiat Natriumformiat
Kupferblech + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid	Kupferformiat-trihydroxid
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid	Kupferformiat-trihydroxid
Kupferblech + NaHCO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Natrium-Kupferformiat	Kupferformiat-trihydroxid
Kupferblech + KHCO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid	Kupferformiat-trihydroxid
Messingblech (10 % Zn) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumformiat Zinkformiat Zinkverbindung C	Chalkonatrit Kupferformiat-trihydroxid Natriumformiat
Messingblech (10 % Zn) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Zinkverbindung C	Zinkverbindung C
Messingblech (10 % Zn) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Zinkverbindung C	Kupferformiat-trihydroxid
Messingblech (10 % Zn) + NaHCO <sub>3</sub>	Zinkverbindung C	Kupferformiat-trihydroxid Kupfer-Zinkverbindung
Messingblech (10 % Zn) + KHCO <sub>3</sub>	Zinkverbindung C	Kupferformiat-trihydroxid Zinkverbindung C
Messingblech (37 % Zn) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zinkformiat Zinkverbindung C	Kupferformiat-trihydroxid Natriumformiat Zinkformiat
Messingblech (37 % Zn) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat Zinkverbindung C	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat Zinkverbindung C
Messingblech (37 % Zn) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zinkformiat Zinkverbindung C	Zinkformiat Zinkverbindung C
Messingblech (37 % Zn) + NaHCO <sub>3</sub>	Zinkformiat Zinkverbindung C	Kupferformiat-trihydroxid Zinkverbindung C
Messingblech (37 % Zn) + KHCO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat Zinkverbindung C	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat Zinkverbindung C

Im Fall der Kupfer- und Messingbleche in den Exsikkatoren mit hoher Formaldehydkonzentration fiel auf, dass unter diesen Bedingungen sehr häufig die unbekannte Kalium-Kupferverbindung entstand, welche bereits in vorausgegangenen Versuchen und an einem Vortragekreuz aus dem British Museum bestimmt werden konnte. Auch hier konnte eine größere Probe für weitergehende Analysen genommen werden. Die Versuche verdeutlichen, dass die Entstehung der Korrosionsprodukte von der Formaldehydkonzentration abhängig ist. Zudem scheinen der Zinkanteil bei den Messinglegierungen und die Luftfeuchtigkeit eine Rolle zu spielen.

### Kupfer- und Messingbleche in Exsikkatoren (37 % Formaldehyd)

<b>Bleche</b>	<b>Korrosionsprodukte, 75 % rF</b>	<b>Korrosionsprodukte, 85 % rF</b>
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid
Kupferblech + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid	Kupferformiat-trihydroxid
Kupferblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Kalium-Kupferverbindung
Kupferblech + NaHCO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid
Kupferblech + KHCO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid	Kupferformiat-trihydroxid Kalium-Kupferverbindung
Messingblech (10 % Zn) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Zinkformiat	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat
Messingblech (10 % Zn) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat Kalium-Kupferverbindung	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat
Messingblech (10 % Zn) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat Kalium-Kupferverbindung
Messingblech (10 % Zn) + NaHCO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Zinkformiat	Natrium-Kupferformiat Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat
Messingblech (10 % Zn) + KHCO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat Kalium-Kupferverbindung
Messingblech (37 % Zn) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Zinkformiat	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat
Messingblech (37 % Zn) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zinkformiat Kalium-Kupferverbindung	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat
Messingblech (37 % Zn) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat	Zinkformiat
Messingblech (37 % Zn) + NaHCO <sub>3</sub>	Natrium-Kupferformiat Zinkformiat	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat
Messingblech (37 % Zn) + KHCO <sub>3</sub>	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat	Kupferformiat-trihydroxid Zinkformiat

### 3.3.5 Modellexperimente bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit



Kupfer, Messingplättchen und Emailplättchen in Exsikkatoren mit unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit sowie Schadstoffabsorbentien und Schutzlacken und 4% Formaldehyd

Aufbauend auf den ersten Versuchen wurde der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Korrosion über einen längeren Zeitraum weiter überprüft. Hierzu wurden in 1 mol/l Natriumcarbonatlösung getauchte Kupfer- und Messingbleche (10 % Zn) sowie Emailbleche aus Kupfer und Messing (10 % Zn) bei 100 ppm Formaldehyd in Exsikkatoren gelagert. Die Emailbleche wurden mit einem blauen Misch-Alkali-Emaille-Pulver (Synthese: *Chiara Gamarra*, Uni Turin) hergestellt, das dem empfindlichen Blau in Limousiner Stücken entspricht und sich empirisch als hydrolyseempfindlich und metall-aggressiv erwiesen hat (Gamarra et al. 2015). Das Emaille-Pulver mit der Zusammensetzung von 60 %  $\text{SiO}_2$ , 15 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 5 %  $\text{CaO}$  und 1 %  $\text{MgO}$  wurde bei einer Temperatur von 825 °C auf die Bleche geschmolzen.

Mit gesättigten Salzlösungen ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NaCl}$ ) sowie Wasser wurde die Luftfeuchtigkeit (rF) auf ca. 33, 43, 53, 75 und 100 % eingestellt. Im Unterschied zu den vorhergehenden Versuchsreihen bei 75 und 85 % rF wurden die Salz-Formaldehydlösungen nicht monatlich erneuert. Mit der gesättigten Kaliumcarbonatlösung wurde in dieser Versuchsreihe neben der Luftfeuchtigkeit zudem überprüft, welchen Effekt eine alkalische Lösung auf die Korrosion hat und inwiefern Formaldehyd durch die Cannizzaro-Reaktion gebunden wird. Die Bleche wurden monatlich fotografisch dokumentiert. Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihe mit den Kupfer- und Messingblechen (O = keine Korrosion sichtbar, X= Korrosion).

### Korrosion der Kupferbleche bei unterschiedlicher rF

rF, Salz	Korrosion Kupferbleche											
33 %, MgCl <sub>2</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X
43 %, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
53 %, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
75 %, NaCl	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
100 %, H <sub>2</sub> O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Tage	0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....,310											

### Korrosion der Messingbleche bei unterschiedlicher rF

rF, Salz	Korrosion Messingbleche											
33 %, MgCl <sub>2</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X
43 %, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
53 %, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
75 %, NaCl	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
100 %, H <sub>2</sub> O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Tage	0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....310											

Deutlich wird hierbei der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Korrosion der Bleche. Bei einer rF von 33 % war Korrosion erst nach neun Monaten feststellbar und bei 43 % rF nach sechs Monaten, während Korrosion in allen anderen Exsikkatoren schon nach einem Monat auf den Kupfer- bzw. Messingblechen sichtbar war.

Die Ergebnisse mit den emaillierten Kupfer- und Messingblechen zeigen die nächsten Tabellen. Auch hier ist der Einfluss der Luftfeuchtigkeit deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zu der Versuchsreihe mit den Kupfer- und Messingblechen setzt die Korrosion der emaillierten Bleche später ein und ist zumeist nur unter dem Mikroskop zu erkennen. Auf den emaillierten Kupferblechen bei 33 % und 43 % rF war selbst nach zehn Monaten keine Korrosion sichtbar. Bei den Messingblechen trifft das bei 33 % rF ebenfalls zu.

### Korrosion der emaillierten Kupferbleche bei unterschiedlicher rF

rF, Salz	Korrosion Email/Kupferbleche											
33 %, MgCl <sub>2</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
43 %, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
53 %, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X
75 %, NaCl	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X	X
100 %, H <sub>2</sub> O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X	X
Tage	0... ..30..... .60..... 90.....120..... .150.....180.....210.....240.....270..... 310											

### Korrosion der emaillierten Messingbleche bei unterschiedlicher rF

rF, Salz	Korrosion Email/Messingbleche											
33 %, MgCl <sub>2</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
43 %, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X
53 %, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
75 %, NaCl	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X	X
100 %, H <sub>2</sub> O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X	X
Tage	0.....30..... .60..... 90..... 120... 150.....180.....210. ....240.....270 .....310											

Nach neun Monaten wurden die auf den Blechen vorhandenen Korrosionsprodukte mit dem Ramanspektrometer gemessen. Deutlich wurde hierbei, dass auf allen Blechen bei einer geringeren Luftfeuchtigkeit (33, 43 und 53 %) nur Chalkonatronit und Natriumformiat nachzuweisen sind. Erst ab einer Luftfeuchtigkeit von 75 % bildete sich auch Kupferformiat-trihydroxid.

Das üblicherweise anzutreffende Natrium-Kupferformiat wurde nicht gefunden. Dies mag mit dem veränderten Versuchsaufbau zusammenhängen. So hatte sich in den Versuchsreihen (75 und 85 % rF) mit einer monatlichen Erneuerung der Salz-Formaldehydlösungen Natrium-Kupferformiat nach sechs Monaten gebildet. Die unterschiedlichen Ergebnisse könnten auf einer geringeren Konzentration des Formaldehyds beruhen. Für die monatliche fotografische Dokumentation wurden die Bleche entnommen und die Exsikkatoren kurz geöffnet.

### Mit Ramanspektrometrie bestimmte Korrosionsprodukte nach neun Monaten

rF, Salz	Korrosionsprodukte			
	Kupfer	Messing	Email/Kupfer	Email/Messing
33 %, MgCl <sub>2</sub>	Chalkonatronit	Natriumformiat	-	-
43 %, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Chalkonatronit Natriumformiat	Chalkonatronit Natriumformiat	-	Natriumformiat
53 %, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Chalkonatronit	Chalkonatronit	-	Natriumformiat
75 %, NaCl	Kupferformiat-trihydroxid Chalkonatronit	Kupferformiat-trihydroxid Chalkonatronit	Kupferformiat-trihydroxid Chalkonatronit	Kupferformiat-trihydroxid unbek. Formiat
100 %, H <sub>2</sub> O	Kupferformiat-trihydroxid	Kupferformiat-trihydroxid Natriumformiat	Natriumformiat	Natriumformiat unbek. Formiat

### 3.3.6 Modellexperimente mit unterschiedlichen Schadstoffabsorbieren

Um Empfehlungen für die präventive Konservierung aussprechen zu können, wurden die folgenden im Restaurierungsfachhandel angebotenen Absorber ausgewählt:

- K48: Aktivkohle
- KC10: Aktivkohle mit Natriumhydroxid imprägniert
- FM10 L100: Aktivkohlegewebe
- FM10 T150: Aktivkohlegewebe mit Natriumhydroxid imprägniert
- Zeolith: Molekularsieb mit Porendurchmesser von 4 Angström

Weiterhin wurde ausgewählt:

- Filterpapier/KOH: Filterpapier mit Kaliumhydroxid imprägniert

Brokerhof (2002) konnte mit der starken Base erfolgreich Essigdämpfe absorbieren.

- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Kaliumcarbonat

Die nachgewiesene Bildung von Kaliumformiat auf Pottaschegläsern weist auf die Reaktivität und damit Absorptionsfähigkeit von Kaliumcarbonat mit Formaldehyd hin. Gleichzeitig kann es wegen seiner Deliqueszenzfeuchte von 43 % bei 25 °C nach DIN EN ISO 483:2006-2 zur Klimatisierung kleiner Volumina genutzt werden.

Zehn Gramm des jeweiligen Schadstoffabsorbers wurden in einer Petrischale neben den Prüfkörpern platziert. Als Prüfkörper wurden wiederum in 1 mol/l Natriumcarbonatlösung getauchte Kupfer- und Messingbleche (10 % Zn) sowie Emailbleche aus Kupfer und Messing (10 % Zn) verwendet. Die Bleche und Absorber befanden sich auf einer Porzellanplatte über einer Lösung aus Natriumchlorid und 4 % Formaldehyd, wodurch in den Exsikkatoren eine Atmosphäre von ca. 100 ppm Formaldehyd und 75 % rF eingestellt wurde. Die Bleche wurden monatlich fotografisch dokumentiert.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihe mit den Kupfer- und Messingblechen. Diese zeigen, dass die Bleche mit den Aktivkohleprodukten früher korrodierten als die Bleche in dem Exsikkator mit dem Molekularsieb (Zeolith). Noch später war Korrosion auf den Blechen mit dem imprägnierten Filterpapier und dem Kaliumcarbonat zu erkennen.

#### Korrosion der Kupferbleche mit unterschiedlichen Absorbieren

Absorber	Korrosion Kupferbleche											
K48	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
KC10	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
FM10 L100	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
FM10 T150	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Zeolith	O	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Filterpapier/KOH	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X
Tage	0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....310											

#### Korrosion der Messingbleche mit unterschiedlichen Absorbieren

Absorber	Korrosion Messingbleche											
K48	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
KC10	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
FM10 L100	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
FM10 T150	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Zeolith	O	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Filterpapier/KOH	O	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
Tage	0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....310											

Bei den Ergebnissen ist zu bedenken, dass die Verwendung der Absorber auch Einfluss auf die Luftfeuchtigkeit haben kann. Zumindest hat die Verwendung von Kaliumcarbonat direkten Einfluss auf die Luftfeuchtigkeit, solange eine gesättigte Lösung vorliegt, was in diesem Fall neben der Cannizzaro-Reaktion auch ein Grund für die verzögerte Korrosion sein könnte. Zur Absicherung der Wirkung von Kaliumcarbonat sollte in einem zukünftigen Projekt dessen Wirkung im Vergleich zu einem apparativ eingestellten Wert von 43 % verglichen werden und Luftanalysen durchgeführt werden.

Weniger aussagekräftige Ergebnisse lieferten die Versuche mit den emaillierten Kupfer- und Messingblechen. Hier war unter dem Mikroskop nach fünf Monaten auf den meisten Blechen

Korrosion sichtbar. Dies entspricht dem gleichen Zeitpunkt, an dem die Emailbleche ohne Absorber bei 75 % rF ebenfalls korrodierten. Ausnahmen sind das Kupferblech mit Kaliumcarbonat (Korrosion nach acht Monaten), das Messingblech mit Zeolith (Korrosion nach sieben Monaten) und das Messingblech mit imprägniertem Filterpapier (Korrosion nach acht Monaten).

#### Korrosion der emaillierten Kupferbleche mit unterschiedlichen Absorbern

Absorber	Korrosion Email/Kupferbleche										
K48	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
KC10	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
FM10 L100	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
FM10 T150	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
Zeolith	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
Filterpapier/KOH	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X	X
<i>Tage</i>	<i>0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....310</i>										

#### Korrosion der emaillierten Messingbleche mit unterschiedlichen Absorbern

Absorber	Korrosion Email/Messingbleche										
K48	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
KC10	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
FM10 L100	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
FM10 T150	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
Zeolith	O	O	O	O	O	O	O	X	X	X	X
Filterpapier/KOH	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X	X
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
<i>Tage</i>	<i>0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....310</i>										

Die Korrosionsprodukte wurden ebenfalls mit der Ramanspektroskopie untersucht. Die gemessenen Verbindungen finden sich in der folgenden Tabelle. Insgesamt fällt auf, dass im Gegensatz zu den Blechen ohne Absorber bei 75 % rF wenige Formiate bestimmt werden konnten, was für die Effektivität der Absorber spricht. Lediglich bei den Blechen mit Zeolith und Kaliumcarbonat konnten Kupferformiate nachgewiesen werden.

#### Mit Ramanspektroskopie bestimmte Korrosionsprodukte nach neun Monaten

Absorber	Korrosionsprodukte			
	Kupfer	Messing	Email/Kupfer	Email/Messing
K48	Chalkonatronit	Chalkonatronit unbek. Carbonat	Chalkonatronit Natriumhydrogen- carbonat	Chalkonatronit Zinkcarbonat
KC10	Chalkonatronit	Chalkonatronit unbek. Carbonat	Chalkonatronit	Chalkonatronit
FM10 L100	Chalkonatronit	Chalkonatronit Natriumformiat	Chalkonatronit	Chalkonatronit
FM10 T150	Natriumhydrogen- carbonat	Natriumhydrogen- carbonat	Natriumhydrogen- carbonat	Chalkonatronit
Zeolith	bas. Kupferformiat	Natriumformiat unbek. Formiat	Chalkonatronit Natriumformiat	unbek. Formiat



K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	bas. Kupferformiat Natriumformiat	Chalkonatronit bas. Kupferformiat Natriumformiat	Chalkonatronit	Natriumformiat
--------------------------------	--------------------------------------	--	----------------	----------------

Wie zu erwarten, verläuft die Korrosion umso langsamer, je trockener die Umgebungsluft ist. Allerdings ist auf der Oberfläche historischer Gläser durch Hydrolyse/Ionenaustausch eine Gelschicht entstanden, die austrocknen und dann Risse bilden kann. In der Literatur (Übersicht bei Kunicki-Goldfinger 2008) gibt es unterschiedliche Angaben zur Mindestfeuchte um dies zu verhindern; sie schwanken zwischen 35 % und 43% (Deliqueszenzfeuchte von Kaliumcarbonat) und sind experimentell wenig abgesichert. Hier fehlt es an Grundlagenforschung, Hannelore Römich (New York) und Norman Tennent (Amsterdam) kündigten beim Interim Meeting der ICOM-CC Glass & Ceramics WG im Sept. 2019 deshalb eine neue Arbeitsgruppe an. So lange es keine neuen experimentellen Daten zur möglichen Senkung der Mindestfeuchtigkeit gibt, ist man mit dem oberen Wert von 43 % auf der sicheren Seite, was die verlässliche Verhinderung von Craquelé auf der Glasoberfläche angeht.

Die Einbringung von Kaliumcarbonat kann daher als präventive Maßnahme empfohlen werden. Sie verlangsamt selbst bei hohen Schadstoffgehalten wie in den Modellexperimenten die Korrosion sehr deutlich, während gleichzeitig keine Rissbildung auf Glasoberflächen zu befürchten ist.

### 3.3.7 Modellexperimente mit unterschiedlichen Schutzüberzügen

In weiteren Modellexperimenten wurde überprüft, inwiefern gängige Schutzüberzüge für Objekte mit Glas-induzierter Metallkorrosion einen Schutz darstellen können. Untersucht werden einerseits 5 % Paraloid B72 in Aceton, weil dieses Acrylat die restauratorischen Anforderungen an Alterungsstabilität erfüllt und es sowohl auf Glas als auch auf Metall breite Anwendungserfahrungen gibt. Als Vergleich wurde das Acrylat Pantarol 100 mit dem Verdüner 101 (1:1 hinzugezogen), das in Deutschland bei der Restaurierung von kunsthandwerklichen Metallobjekten vielfach eingesetzt wird. Als Prüfkörper wurden in 1 mol/l Natriumcarbonatlösung getauchte Kupfer- und Messingbleche (10 % Zn) sowie Emailbleche aus Kupfer und Messing (10 % Zn) verwendet. Die Schutzlacke wurden auf jeweils eines der Bleche aufgetragen und mit Referenzblechen bei 100 ppm Formaldehyd und 75 % rF in Exsikkatoren gelagert. Die Veränderungen der Bleche wurden monatlich fotografisch dokumentiert.

Die Versuche mit den Kupfer- und Messingblechen zeigen sehr deutlich, dass ein Schutzüberzug auf einer mit Natriumcarbonat bedeckten Oberfläche keine Schutzwirkung hat, da die Bleche gleichermaßen nach nur einem Monat Korrosion aufwiesen. Die Aufbringung eines Schutzlackes macht also keinen Sinn, wenn nicht vorher lösliche Salze auf der Metalloberfläche entfernt wurden, wie sie bei der Glaszersetzung entstehen.

#### Korrosion der Kupferbleche mit unterschiedlichen Schutzüberzügen

Lack	Korrosion Kupferbleche										
Referenz	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Paraloid B72	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Pantarol	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Tage	0.....30.....60.....90.....120..... 150.....180.. .....210..... 240.....270.....310										

### Korrosion der Messingbleche mit unterschiedlichen Schutzüberzügen

Lack	Korrosion Messingbleche										
Referenz	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Paraloid B72	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Pantarol	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Tage	0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....310										

Eine Schutzwirkung zeigte sich jedoch in der Versuchsreihe mit den emaillierten Blechen. Gegenüber den Referenzblechen, die nach fünf Monaten sichtbar korrodierten, war auf den Kupferblechen bisher keine Korrosion zu erkennen. Bei den Messingblechen war hingegen auch auf den lackierten Blechen nach neun Monaten Korrosionsprodukte sichtbar.

### Korrosion der Email/Kupferbleche mit unterschiedlichen Schutzüberzügen

Lack	Korrosion Email/Kupferbleche										
Referenz	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
Paraloid B72	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Pantarol	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Tage	0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....310										

### Korrosion der Email/Messingbleche mit unterschiedlichen Schutzüberzügen




Lack	Korrosion Email/Messingbleche										
Referenz	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	X
Paraloid B72	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X
Pantarol	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	X
Tage	0.....30.....60.....90.....120.....150.....180.....210.....240.....270.....310										

### Mit Ramanspektroskopie bestimmte Korrosionsprodukte nach neun Monaten




Schutz- überzug	Korrosionsprodukte			
	Kupfer	Messing	Email/Kupfer	Email/Messing
Referenz 75 % rF	bas. Kupferformiat Natriumformiat	bas. Kupferformiat Natriumformiat	bas. Kupferformiat	Zinkverbindung C
Paraloid B72	bas. Kupferformiat	bas. Kupferformiat Natriumformiat	-	Natriumformiat
Pantarol 100	bas. Kupferformiat	bas. Kupferformiat	-	Natriumformiat

Aufbauend auf diesen Versuchen wurde in einem leicht veränderten Versuchsaufbau weiter überprüft, inwiefern gängige Schutzüberzüge für Objekte mit Gefahr der Glas-induzierten Metallkorrosion einen Schutz darstellen können. Untersucht wurden wieder 5 % Paraloid B72 in Aceton und Pantarol 100 mit dem Verdüner 101 (1:1). Als Prüfkörper wurden Stücke aus Natrium- und Kaliumglas auf Kupfer- und Messingbleche (10 % Zn) gelegt. Zuvor wurden die Bleche in die Schutzlacke getaucht und getrocknet. Anschließend wurden sie mit Referenzblechen bei 100 ppm Formaldehyd und 75 % rF in Exsikkatoren gelagert. Die Veränderungen der Bleche unter dem Glas wurden nach sechs Monaten fotografisch dokumentiert und die entstandenen Korrosionsprodukte mit der Ramanspektroskopie untersucht




**Korrosion der lackierten Kupferbleche mit Natriumglas nach sechs Monaten**

Lack	Korrosionsprodukte	Abbildung
Referenz	Chalkonatronit	
Paraloid B72	nicht analysierbar	
Pantarol	nicht analysierbar	




**Korrosion der lackierten Messingbleche mit Natriumglas nach sechs Monaten**

Lack	Korrosionsprodukte	Abbildung
Referenz	Chalkonatronit	
Paraloid B72	nicht analysierbar	
Pantarol	nicht analysierbar	

### Korrosion der lackierten Kupferbleche mit Kaliumglas nach sechs Monaten

Lack	Korrosionsprodukte	Abbildung
Referenz	Kupferformiat-trihydroxid	
Paraloid B72	-	
Pantarol	-	

### Korrosion der lackierten Kupferbleche mit Kaliumglas nach sechs Monaten

Lack	Korrosionsprodukte	Abbildung
Referenz	Kupferformiat-trihydroxid	
Paraloid B72	-	
Pantarol	-	

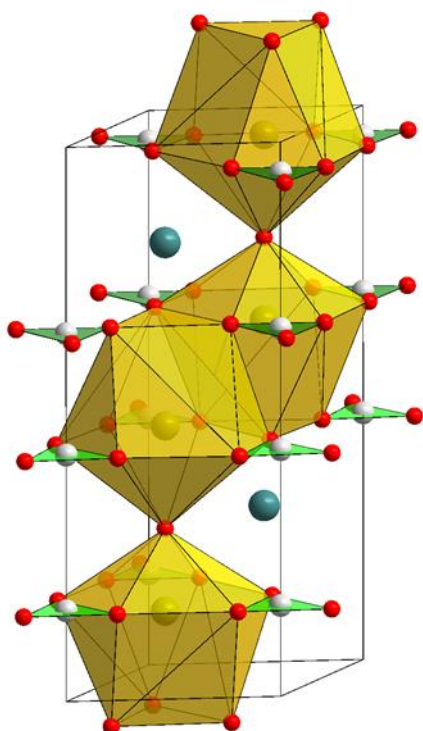
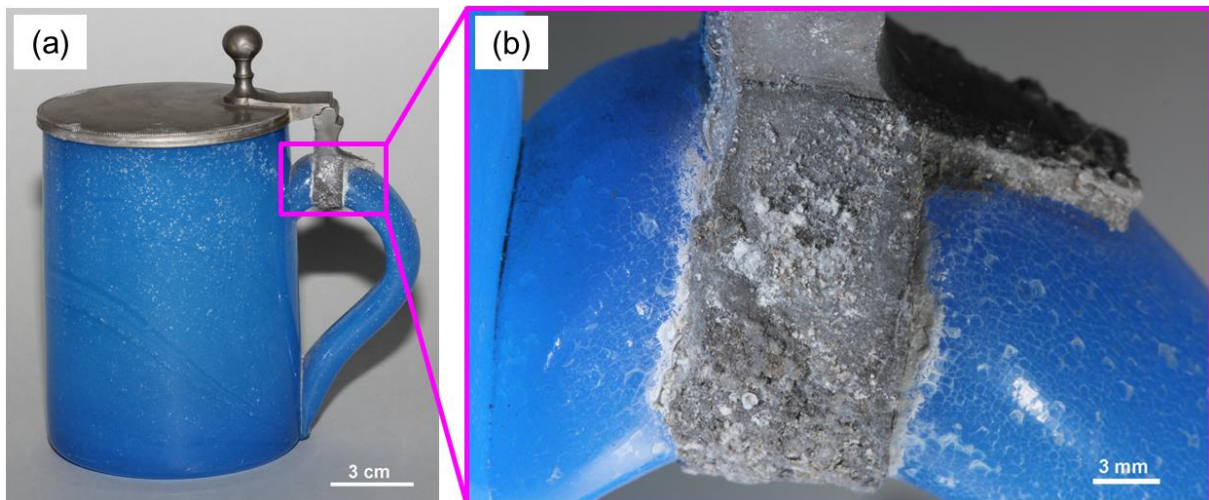
Wie in den vorhergehenden Versuchen mit emaillierten Blechen zeigt sich die Schutzwirkung der Lacke auf den Blechen. Gegenüber den Referenzblechen, welche nach sechs Monaten sichtbar korrodierten, war auf den lackierten Kupferblechen nur sehr geringe und auf den Messingblechen keine Korrosion vorhanden. Ein vollständiger Schutz ist demnach jedoch nicht gegeben und war auch nicht zu erwarten.

Auf jeden Fall kann die Aufbringung von Paraloid B 72 als Schutzlack bzw. Trennschicht zwischen Glas und Metall als sinnvolle Konservierungsmaßnahme empfohlen werden.

### 3.4 Bestimmung von Kristallstrukturen

Durch Anwendung moderner Auswertemethoden für Hochpräzisionsmessungen der Röntgenbeugung an Pulvern (XRPD) konnte die Struktur und Formel des häufigsten GIMME-Korrosionsprodukts als  $\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ein Natrium-Kupferformiat, ermittelt werden (Dinnebier et al. 2015). Dank dieser Erfolge konnte bei der DFG das Projekt „Auf der Suche nach der Struktur - Hochauflösende Röntgen-Pulverdiffraktometrie metallorganischer Salze in den Konservierungswissenschaften“ (EG-137/9-1), Laufzeit 2017-2019, eingeworben werden. Im Rahmen dieses Projektes konnten auch zwei weitere Kristallstrukturen und Formeln von GIMME-Korrosionsprodukten aufgeklärt werden. Diese Referenzdaten ermöglichen deren einfache Identifizierung mit XRPD.

#### 3.4.1 Basisches Kalium-Bleicarbonat, $\text{KPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$



Im 19. Jahrhundert wurden hohle Glaskugeln aus natriumhaltigem „Sodaglas“ häufig mit geschmolzenen Bleilegierungen innen verspiegelt. Oft findet man sie als Schmuck an Schwarzwald-Schäppeln. Die durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit entstehenden natrium-haltigen, alkalischen Flüssigkeitsfilme auf dem Glas führen an benachbartem Metall zu Korrosion. In vier Fällen wurde das basische Natrium-Bleicarbonat,  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ , gefunden (Fischer et al. 2014).

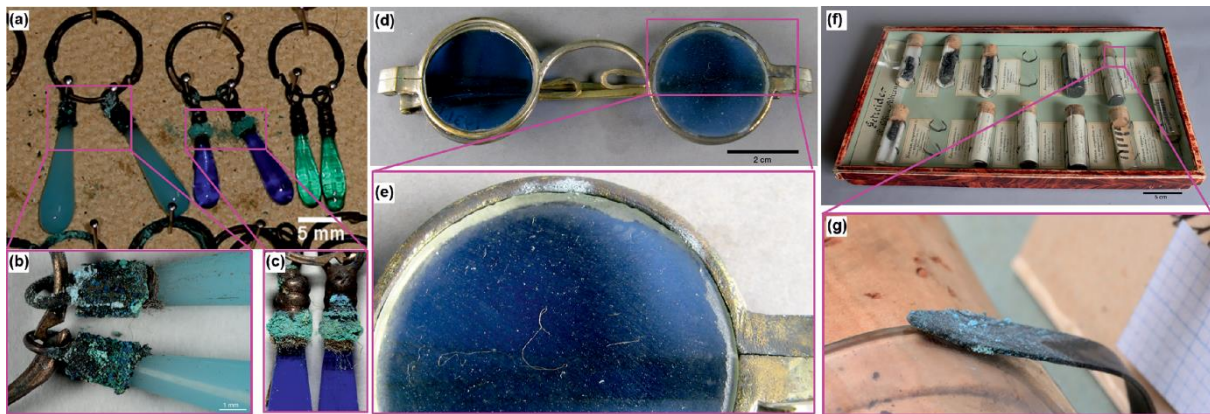
Was passiert aber bei kaliumhaltigen „Pottaschegläsern“? Auf einem Glasbierkrug der Veste Coburg (a) mit Blei-Zinn-Montierung (b) fand sich tatsächlich die analoge Kaliumverbindung. Sie lässt sich auch im Labor synthetisieren. In Kooperation mit dem MPI für Festkörperforschung gelang Dr. *Sebastian Bette* die Bestimmung der Kristallstruktur aus Pulverbeugungsdaten (Bette et al. 2017a). Die Kaliumverbindung ist isostrukturell

zu der des Natriums. Damit konnte das erste Kalium-haltige Glas-Metall-Korrosionsprodukt vollständig aufgeklärt werden.

Die Verbindung ist auch für die Wandmalereirestaurierung von Interesse, da sie auch bei Laborversuchen zur Reaktion von löslichen Mauersalzen wie Kaliumcarbonat mit Bleipigmenten (Bleiweiß, Bleichromat, Massicot und Mennige) nachgewiesen wurde.

### 3.4.2 Basisches Zink-Kupferformiat („Zink C“)

Bisher wurde an 11 Originalen mit Glas-Messingkontakt eine unbekannt Zink-Kupferverbindung (SEM-EDX) als GIMME-Korrosionsprodukt nachgewiesen (Fischer et al. 2019a&b), darunter auch an im Rahmen dieses Projektes untersuchten Vermessungsinstrumenten des Deutschen Bergbaumuseums Bochum und Miniaturen mit Metallrahmen und Deckgläsern des Landesmuseums Württemberg. Nach den Raman-Messungen muss es sich um ein basisches Formiat handeln, da entsprechende Peaks für  $\text{OH}^-$  und  $\text{HCOO}^-$  auftreten. In der alphabetischen Auflistung der auftretenden Zinkverbindungen wurde sie von uns als „Zink C“ geführt. Sie trat auch in Modellversuchen sowohl mit Natrium als auch Kaliumhydrogencarbonat in Erscheinung, Alkalimetallionen sind demnach nicht im Kristallgitter vertreten. Mittlerweile konnte deren hochkomplexe Kristallstruktur geklärt werden. Es handelt sich tatsächlich um ein basisches Zink-Kupferformiat mit der Formel  $\text{Zn}_4\text{Cu}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)_6(\text{HCOO})_8(\text{OH})_{18}\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  (Bette et al. 2019). Die Zusammensetzung ist etwas variabel, da sich auf bestimmten Gitterplätzen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  vertreten können.



Beispiele für das Vorkommen von „Zink C“: (a) Messing-montierte Glasohrringe des Hamburg Museums (b, c) Detail der Korrosion. (d) Richardson Brille 19th des Baseler Historischen Museums, helle Korrosion am Messinggestell in Kontakt zu Glas (e), © Barbara Ihrig Leuthard. (f) Schaukasten mit historischen Proben des Züricher Instituts für Botanik, Ausblühungen auf den Metallklammern der Reagenzgläser (g), © HE-ARCH CR. (aus: Bette et al. 2019, Fig. 1)

### 3.4.3 Weitere Versuche

„Natürliche“ Korrosionsprodukte sind in der Regel verunreinigt und enthalten mehr als nur eine Kristallsorte. Bei im Labor hergestellten Proben können die Bildungsbedingungen genau kontrolliert werden und über die ganze Zeit konstant gehalten werden. Die oben beschriebenen Strukturbestimmungen gelangen an synthetischen Proben. Daher wurde eine neue Versuchsreihe gestartet, um das bisher ebenfalls noch unbekannt „Zink A“ (Fischer 2016) zu erhalten. Dieses weist im Ramanspektrum einen Acetatpeak auf, weshalb hierfür Messing- (10 und 37 % Zn) und reine

Zinkbleche in verschiedene Alkalicarbonatlösungen getaucht und anschließend in Exsikkatoren bei 75 % rF (gesättigte Kochsalzlösung) mit Essig- und Ameisensäure in Bechergläsern gelagert wurden. Die Salzlösungen wurden monatlich erneuert. Nach vier Monaten konnten Kupferacetat (den Spektren zufolge sehr wahrscheinlich das neutrale Monohydrat), Zinkformiat und eine unbekannte Verbindung nachgewiesen werden. „Zink A“ trat leider nicht auf, sodass bisher keine Strukturbestimmung möglich war.

**Messing (10 % Zn) nach 4 Monaten in Exsikkatoren (4 % Essigsäure, 4 % Ameisensäure, 75 % RF)**

Bleche	Korrosionsprodukte
Messingblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferacetat
Messingblech + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferacetat
Messingblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferacetat
Messingblech + NaHCO <sub>3</sub>	Kupferacetat
Messingblech + KHCO <sub>3</sub>	Kupferacetat

**Messing (37 % Zn) nach 4 Monaten in Exsikkatoren (4 % Essigsäure, 4 % Ameisensäure, 75 % RF)**

Bleche	Korrosionsprodukte
Messingblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferacetat Zinkformiat-Dihydrat
Messingblech + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferacetat Zinkformiat-Dihydrat
Messingblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kupferacetat Zinkformiat-Dihydrat
Messingblech + NaHCO <sub>3</sub>	Kupferacetat Zinkformiat-Dihydrat
Messingblech + KHCO <sub>3</sub>	Kupferacetat Zinkformiat-Dihydrat

**Zink nach 4 Monaten in Exsikkatoren (4 % Essigsäure, 4 % Ameisensäure, 75 % RF)**

Bleche	Korrosionsprodukte
Zinkblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zinkformiat-Dihydrat
Zinkblech + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zinkformiat-Dihydrat
Zinkblech + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zinkformiat-Dihydrat
Zinkblech + NaHCO <sub>3</sub>	Zinkformiat-Dihydrat
Zinkblech + KHCO <sub>3</sub>	Zinkformiat-Dihydrat

Für zukünftige Strukturbestimmungen stehen aus Modellversuchen auch GIMME-Proben einer Kalium-Kupferverbindung (Unbekannt 4) zur Verfügung, die auch an einem originalen Objekt (emailliertes gotisches Vortragskreuz aus dem Britischen Museum) festgestellt werden konnte. Hierbei könnte es sich nach Raman- und EDX-SEM-Messungen um ein bisher unbekanntes, kristallines (XRPD) **Kalium-Kupferformiat** handeln.

Außerdem wird derzeit an der Synthese des gelegentlich als GIMME-Korrosionsprodukt auftretenden **Natrium-Kupferacetat-carbonats** gearbeitet. Es ist bisher nur von altägyptischen Bronzen aus sodahaltigem Boden bzw. nach Behandlung mit Natriumsesquicarbonat gegen „Bronzekrankheit“ bekannt (Thickett und Odlyha 2000). Durch Lagerung in Holzschränken im Britischen Museum waren sie Essigsäureemissionen ausgesetzt. Sollte die Synthese gelingen, scheint eine Strukturbestimmung aus Pulverdaten gut möglich.

Die Vielzahl weiterer unbekannter, sowohl an Objekten als auch in Laborversuchen aufgetretener GIMME-Korrosionsprodukte verdeutlicht das große Potential für diese Methodik, vorausgesetzt, es steht geeignetes Probenmaterial zur Verfügung.

### **3.5 Restauratorische Praxis**

Die im Rahmen studentischer Qualifizierungsarbeiten gesammelten Erfahrungen können bei der restauratorischen Bearbeitung GIMME-betroffener Objekte als Orientierung dienen.

#### **3.5.1 Abnahme von Korrosionsprodukten**

Aus der Probennahme an mittlerweile über 350 Objekten liegen umfangreiche Erfahrungen zur mechanischen Abnahme von Korrosionsprodukten vor. Wenn die Korrosionsprodukte in pulvrig-pudriger Form ohne starke Haftung am Substrat vorliegen, ist eine Entfernung ohne Krafteinsatz einfach mit Pinseln möglich. Bei festsitzenden, kompakten Krusten können Skalpelle eingesetzt werden, wenn dadurch das Substrat nicht gefährdet wird. Ist größerer Krafteinsatz erforderlich, besteht die Gefahr des Zerkratzens von Oberflächen oder des Brechens dünner Drähte.

In vielen Fällen kann Chemikalieneinsatz unvermeidlich sein, ist aber mit anderen Gefährdungen des Objektes verbunden. An der Luft eingesetzt erhöht sich die Gefahr der Sauerstoffkorrosion des Metalls. Chemikalienreste dürfen niemals am Objekt verbleiben, was für poröse, kapillare Substrate oder nicht zerlegbare Kompositobjekte leichter gesagt als getan ist. Um den Einsatz lokal zu begrenzen und die Chemikalien immobil zu machen, werden in der heutigen Konservierungstechnik wässrige Lösungen mit Gelbildnern angedickt. Dies verhindert das freie Fließen. Anghelone et al. (2019) testeten jüngst das Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), das wegen seines Komplexierungsvermögens für Salze zweiwertiger Kationen häufig in der Restaurierung verwendet wird. An einem von GIMME betroffenen Emaille-Objekt, das 1954-1956 nach historischen Rezepten hergestellt wurde, stellten sie bei Farb- und Glanzmessungen geringere Veränderungen bei Anwendung eines Agar-Gels 1 % EDTA, Holzleitner et al. 2019) als bei wässrigen Lösungen fest. Mit bloßem Auge war kein Unterschied festzustellen.

Da in vielen Fällen auch die vollständige Gelentfernung ebenfalls nicht möglich ist, wurde die Anwendung von Komplexbildnern in filmbildenden Medien untersucht. Überprüft werden sollte, ob Korrosionsprodukte so ohne Wässern von Oberflächen durch einfaches Abziehen entfernt werden können, ohne dass Rückstände auf der Oberfläche verbleiben. Giorgi et al. (2017) präsentierten dazu auf der 18th ICOM-CC Triennial Conference einen neuen Ansatz mittels Komplexbildner-



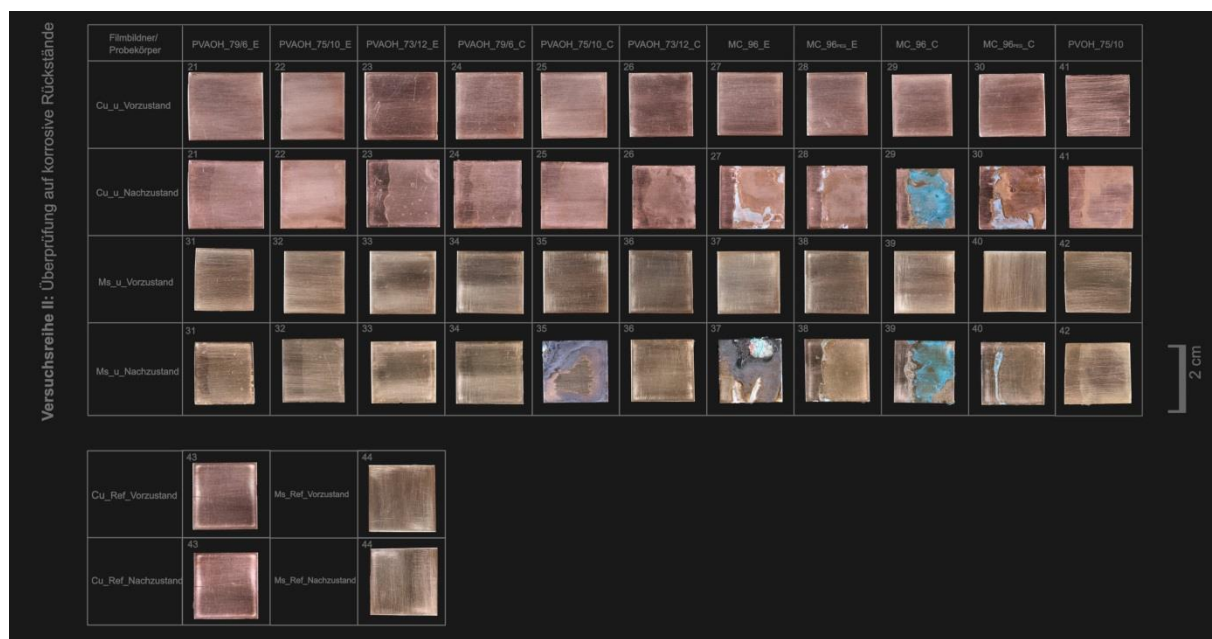
modifizierten Filmbildungssystemen aus Polyvinylalkohol vor. Das Prinzip basiert auf drei Prozessen, die von materialspezifischen Eigenschaften abhängen:

- dem Lösen der Cu(II)- und Cu(I)-Korrosionsprodukte in den gebildeten Korrosionsschichten durch die chelatbildenden Eigenschaften der Komplexbildner,
- dem Aufnehmen und Einbinden in die Polymermatrix des Filmbildners (absorbierende und verdickende Eigenschaften des Filmbildners vor der Polymerisation) und
- dem Entfernen derselben von der Oberfläche durch einfaches Abziehen („Peel-Off-Effekt“ durch Filmbildung).

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie (Siebel 2018) wurde diese Hybridmethode aus chemisch und mechanisch wirkenden Komponenten auf ihre Anwendbarkeit bei Objekten mit GIMME reproduziert und überprüft (*Versuchsreihe I - Überprüfung der Wirksamkeit*). Vergleichend wurden zwei unterschiedliche Filmbildner (PVAOH und Methylcellulose) sowie zwei Komplexbildner (Na<sub>2</sub>-EDTA und CDTA), die jeweils auf korrodierte Kupfer- sowie Messingprobekörper aufgetragen wurden, verwendet. Dazu wurden für die Kupfer- und Messingbleche (10 % Zn) über sechs Monate bei 85 % rF in Gegenwart einer 37%-igen Formaldehydlösung (Formalin) in Exsikkatoren gelagert, um eine möglichst stark korrodierte Oberfläche zu erhalten.

In einer weiteren Testserie (*Versuchsreihe II - Überprüfung auf korrosive Rückstände*) wurden die Komplexbildnerfilme bzw. deren potentielle Rückstände durch Lagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit auf ihre korrosive Wirkung getestet.

In *Versuchsreihe I* kann zwar vorerst ein positives Ergebnis in Bezug auf das Entfernen der Korrosionsprodukte festgestellt werden. Die recht lange Anwendungsdauer sowie die Komplexbildnerkonzentration führten jedoch zu einem starken Angriff der Oberfläche der Probekörper aus Kupfer und Messing. Es wurden materialspezifische Reaktionen in Abhängigkeit der jeweiligen Komplexbildnerfilme beobachtet. Die verschiedenartigen Erscheinungsbilder der Filme und Probekörperoberflächen nach der Anwendung zeigte wie erwartet, dass die Wirkung der



Ergebnisse der Versuchsreihe II - deutlich sichtbare Rückstände der Filmbildner und entsprechend auftretende Korrosion

Komplexbildner sowohl von deren Verhalten als auch von dem zu behandelnden Material und den aufliegenden Korrosionsprodukten abhängig ist. Beispielsweise zeigten die Kupfer-Probekörper bei einer Behandlung mit einer Methylcellulose im Vergleich zu denen aus Messing einen deutlich stärkeren Angriff der Oberfläche

*Versuchsreihe II* widerlegt die Aussage (Giorgi 2017), dass die Methode als „rückstandsfrei“ zu bezeichnen sei. Rückstände der filmbildenden Materialien wurden sowohl makroskopisch als auch im Rasterelektronenmikroskop auf den Probekörpern nachgewiesen. Darüber hinaus wurden korrosive Prozesse dort festgestellt, wo Rückstände der Komplexbildnerfilme auf dem Substrat verblieben. Ein Nachreinigen bleibt also unerlässlich. Aus beiden Versuchsreihen ergeben sich Ansätze zum Modifizieren der Parameter (Verringerung der Anwendungs-/Polymerisationszeit, Verringerung der Komplexbildnerkonzentration etc.) sowie ein individuelles Anpassen der Komplexbildner-Filme auf material- und korrosionsspezifische Eigenschaften vor der Anwendung. Dazu sind aber weiterführende Versuchsreihen notwendig, um Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung bei anderen Materialien und deren spezifischen Korrosionsformen sowie vergoldeten und versilberten Oberflächen einschätzen zu können. Dies war im Rahmen dieses Projektes nicht leistbar.

### 3.5.2 Sicherung vor Verlust

Die Korrosion kann sowohl bei der Metall- als auch der Glasseite soweit fortgeschritten sein, dass Sicherungsmaßnahmen gegen Substanzverlust getroffen werden müssen.

Die dünnen Metalldrähte zur Befestigung von Glasperlen, wie sie für Brautkronen charakteristisch sind, können völlig durchkorrodieren. Dadurch droht ihr Bruch und der Verlust der befestigten Glasperlen. Zur Sicherung der Perlen haben sich unauffällige Polyesterfäden (PET) bewährt, so etwa bei einer Brautkrone mit Rückenhang aus dem Germanischen Nationalmuseum Nürnberg (Braun 2017a&b). Hier waren die Leonischen Drähte (versilberte Kupferdrähte) stark von GIMME betroffen und dadurch Perlen verloren gegangen.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind auch manche Emailles auf Metall stark korrodiert und von Verlust bedroht. Da eingebrachte **Festigungsmittel** nie wieder vollständig entfernt werden können, ist die Alterungsstabilität von entscheidender Bedeutung. Konventionell wird daher häufig das Acrylat Paraloid B 72 verwendet. In einem großen Forschungsprojekt am Grünen Gewölbe (Müller und Engemann-Wendt 2000) wurde vergleichend auch **ORMOCERe** des Fraunhofer ISC mit guten Ergebnissen (Richter 2000) geprüft. Da die Rohstoffe für deren Herstellung nicht mehr verfügbar sind, wurden in einem neuen, bis Ende April 2019 laufenden DBU-Projekt neue, qualitätsgesicherte Routen zur Synthese erarbeitet. Im Rahmen des Projektes wurde parallel zur Tagung ENAMEL 2018 an der SABK Stuttgart ein Workshop für Fachrestaurator\*innen zur ORMOCER-Anwendung durchgeführt, Katarina Klein (2018) berichtete auf der Konferenz über erste positive Erfahrungen.

Sobald die Ergebnisse des Projektes evaluiert und publiziert sind, können in Kooperation mit dem Fraunhofer ISC, Außenstelle Bronbach, breite Anwendungserfahrungen gesammelt werden. Dafür kommt die *tazza* aus dem Art Institute of Chicago (s.o., Kap. 3.2 und Fischer et al. 2019c, Fig. 5), ebenso infrage wie ein Limousiner Maleremaille des Focke-Museums Bremen, das in Stuttgart im Rahmen einer Masterarbeit (Siebel 2020) bearbeitet werden soll.

### 3.5.3 Austausch von Originalmaterial

Der Erhalt des Originalmaterials ist ein hohes Ziel in der Konservierung. Da der Materialkombination instabiles Glas/Metall die Korrosionsneigung inhärent ist, muss in Ausnahmefällen aber auch in die Originalsubstanz eingegriffen werden, wenn nur so die Authentizität des Objektes gesichert werden kann.

Bei einer Schwarzwaldschäppel mit Glasperlen auf versilbertem Kupferdraht war dieser so stark an Stellen mit Glaskontakt korrodiert und schon so viele Perlen verloren gegangen, dass ein Teil der Metalldrähte gegen korrosionsresistenten V2A-Draht ausgetauscht werden mussten. Ansonsten wäre bei jeder Bewegung weiterer Perlenverlust zu befürchten. Kunststofffäden kamen hier nicht in Frage (Hoenig 2018).



Blick von oben in die Schäppel: Blau-grüne Kontaktkorrosion an den sehr dünnen Montagedrähten

Korrodiierende Deckgläser an metallgerahmten Miniaturen erzwangen deren Austausch durch korrosionsstabile, konvexe Borosilikatgläser (Siebel 2019b), die eigens an der Akademie passend geformt wurden. Anderenfalls wären sowohl der Metallrahmen als auch die Malschicht selbst dauerhaft gefährdet worden. In der Restaurierung von Miniaturen ist der Austausch instabiler Deckgläser trotz des schweren Eingriffs durchaus gängige Praxis.

Beide Maßnahmen wurden jüngst mit einem Poster auf der ICOM-CC Tagung zur Glasrestaurierung im Britischen Museum London im Sept. 2019 einem kritischen Fachpublikum vorgestellt und fanden durchgehend Zustimmung. Eine detaillierte Publikation wurde für den Sammelband „Archaeological Chemistry“ eingereicht (Siebel et al. 2019).

## 4 Diskussion

Wie ausführlich in Kapitel 3 und zusammenfassend in Kap. 0 dargelegt, konnte der Kenntnisstand zum GIMME-Phänomen erheblich erweitert und vertieft werden. Mit der Exposition von imprägnierten Metallcoupons in Exsikkatoren konnte eine experimentell einfache Methodik eingesetzt werden, die die Korrosionsprodukte gut simuliert und viele Testserien erlaubt. Damit konnten wie beabsichtigt auch die Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen (Senkung der Luftfeuchtigkeit, Schadstoffabsorber, Schutzlacke) erfolgreich evaluiert werden. Mit dem preiswerten Einbringen von Kaliumcarbonat in Vitrinen lässt sich Schadstoffabsorption und Klimatisierung (43 % rF) kombinieren. Das **Projektziel**, Restaurator\*innen praktikable Leitlinien zum Erkennen, zur Prävention und zum Umgang mit GIMME auf wissenschaftlich abgesicherter Grundlage an die Hand geben zu können, wurde in vollem Umfang erreicht.

Die portable Röntgenfluoreszenz-Messungen erwiesen sich bei den Messungen im DBM als sehr instruktiv. Da beim Einsatz außerhalb des eigenen Hauses die Anwesenheit eines Strahlenschutzbeauftragten zwingend erforderlich ist, konnte das Stuttgarter Gerät nur in der eigenen Werkstatt, **nicht aber in andere Sammlungen mitgenommen** werden. Damit war die Bestimmung des Glastyps und der Metalllegierungen nicht durchgängig möglich, was Korrelationen zwischen auftretenden Korrosionsprodukten und Materialzusammensetzung behindert.

Zahlreiche an Objekten und in Laborversuchen auftretende unbekannte Verbindungen konnten mittels Ramanmikroskopie (Anionen) und SEM-EDX (Elementgehalt) charakterisiert werden. Mit der Auswertung von XRPD-Messungen konnte erfolgreich ein Weg zur vollständigen Strukturbestimmung aus Pulvern ohne Notwendigkeit von Einkristallen demonstriert werden. Die Kapazitäten im parallelen DFG-Projekt waren allerdings begrenzt, weil dort auch andere Problemstellungen (Calciumacetat-Ausblühungen, basische Kupferacetate [Grünspan]) bearbeitet werden. Die **nötige Grundlagenforschung** (präparative Chemie, Datenauswertung) kann nur in anderen neuen Projekten geleistet werden. Die Kooperation mit dem MPI für Festkörperforschung im Bereich der Konservierungswissenschaften war wissenschaftlich äußerst fruchtbar, wie zahlreiche hochrangige Publikationen belegen. Am MPI besteht daher die prinzipielle Bereitschaft zur Fortsetzung, was angesichts weiterer unbekannter Korrosionsprodukte äußerst wünschenswert ist.

Der **Kooperationspartner** Deutsches Bergbaumuseum unterstützte den Survey in seiner Sammlung in jeglicher Hinsicht, das dortige Materialwissenschaftliche Labor (Ltg. Prof. Dr. *Michael Prange*) brachte mit p-RFA-Messungen und FE-SEM-Aufnahmen auch eigene analytische Kapazitäten ein. Mit dem Zeitdruck durch die Auslagerung der Schausammlung wegen Umbau wurde von allen Seiten konstruktiv umgegangen. - Dank der intensiven Öffentlichkeitsarbeit mit zahlreichen Vorträgen und Fachartikeln mit vielfältigen neuen Ergebnissen erreichte das vorher unbekannte GIMME-Phänomen eine solche Prominenz, dass in achtzehn (!) Sammlungen in sieben Ländern neue Proben akquiriert werden konnten. Erfolgreiche Probengewinnung erwies sich sonst oft als Nadelöhr, das die Korrosionsforschung ausbremsen kann.

## 5 Öffentlichkeitsarbeit

### 5.1 Publikumsinformation

#### 5.1.1 Akademie

Wie vorgesehen wurde zur allgemeinen Information eine Webseite zum Projekt auf der Homepage der Akademie (→Forschung, →Forschungsprojekte, →Glas-induzierte Metallkorrosion an Kulturgut) online gestellt und aktualisiert:

<http://www.abk-stuttgart.de/forschung/forschungsprojekte/glas-induzierte-metallkorrosion-an-kulturgut.html>

Im Rahmen der Internationalisierungsstrategie der Akademie wurde auch eine englische Version erstellt:

<http://www.abk-stuttgart.de/en/research/research-projects/conservation-and-restoration-of-heritage-objects/glass-induced-metal-corrosion-on-museum-exhibits-gimme.html>

#### 5.1.2 Deutsches Bergbau-Museum (DBM)

Das DBM informierte in einem News-Beitrag über den Survey von *Alexandra Schorpp*:

<http://www.bergbaumuseum.de/de/forschung/forschung-aktuell/570-news07-13>

*Gerhard Eggert* hat am 20.12.16 in der öffentlichen DBM-Vortragsreihe „Funde – Befunde – Analysen“ unter dem Titel „Gefährliche Nachbarschaft: Wie historisches Glas Metall angreift“ über das Projekt berichtet.

## 5.2 Fachöffentlichkeit

### 5.2.1 Tagungsbeiträge

Das Projekt und seine vielfältigen Forschungsergebnisse konnten mit siebzehn Beiträgen im In- und Ausland zur Diskussion bei Naturwissenschaftler\*innen und Restaurator\*innen gestellt werden. In chronologischer Reihenfolge waren dies:

**Colloquium zur Objektrestaurierung**, 16. Okt. 2016, Universität für Angewandte Kunst Wien

Vortrag: *Glas-induzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten* (Andrea Fischer)

**VDR-Fachtagung „Kurios, Selten, Sonderbar – Herausforderungen in der Objektkonservierung“**,

29. März–1. April 2017, Unibibliothek Weimar

Vortrag: *Von der Ausnahme fast zur Regel: Glas-induzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten (GIMME)* (Andrea Fischer)

**CaRE! Conservation and REstoration Conference 2017**, 11.–12. Mai, Kunstakademie Warschau

Vortrag: *Glass-Induced Metal Corrosion on Museum Exhibits: A comprehensive survey* (Andrea Fischer)

**66th Annual Denver X-Ray Conference**, 31. Juli–4. August 2017, Big Sky Resort, Montana, USA

Invited Lecture: *Crystal Structure Determination of Corrosion Products on Heritage Objects* (Robert E. Dinnebier et al.)

**ICOM-CC 18th Triennial Conference**, 4.–8. September 2017, Kopenhagen

Poster: *GIMME: Faces and Phases* (Andrea Fischer und Gerhard Eggert)

**Joint Seminar „Case Studies in Metal Conservation“**, 20. Oktober 2017, TEI Athen

Vortrag: *Glass-induced Metal Corrosion on Museum Exhibits (GIMME)* (Andrea Fischer)

**Wissen wollen – Stuttgarter Forschungen zur Objektrestaurierung**, 9. November 2017, ABK Stuttgart

Vorträge: *Glasierte Metallkorrosion: Zinkverbindungen* (Andrea Fischer)

*Was ist das denn? Seltene Korrosionsphänomene* (Gerhard Eggert)

**26. Jahrestagung der Dt. Gesellschaft für Kristallographie (DGK)**, 5.–8. März 2018, Uni Essen

Vortrag: *New insights in corrosion phenomena of historical art- and craftwork provided by X-ray powder diffraction* (Sebastian Bette et al.)

**Enamel 2018**, 7.–9. Juni 2018, ABK-Stuttgart

Vortrag: *Enamel-induced copper corrosion: A review of research in Stuttgart*

(Andrea Fischer und Gerhard Eggert)

**3rd International Conference on Techniques, Measurements & Materials in Art&Archaeology 2018**,

9.-12. Dezember 2018, Jerusalem

Vortrag: *Glass-induced Metal Corrosion: Two Case Studies from the Decorative Arts*

(Katja Siebel, Lena Hoenig et al.)

**27. Jahrestagung der Dt. Gesellschaft für Kristallographie (DGK)**, 25.-28. März 2019, Uni Leipzig

Vortrag: *Complex crystal structures of efflorescence phases grown on historic objects*

(Sebastian Bette et al.)

**Metal 2019, ICOM-CC Metals WG**, 2.-6. Sept. 2019, HE-Arc Neuchâtel (CH)

Vortrag: *When Glass and Metal Corrode Together, VII: Zinc Formates and Further Unknown Zinc Compounds* (Andrea Fischer et al.)

Poster: *Spectacular spectacles: Corrosion cases* (Judith Huber und Andrea Fischer)

**Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation**, 5.-7. Sept. 2019, British Museum London

Poster: *Arrested Development! Dealing with Glass-Induced Metal Corrosion: Two*

*Unconventional Case Studies from the Decorative Arts* (Katja Siebel und Lena Hönig)

**Jahrestagung Archäometrie & Denkmalpflege**, 11.-13. Sept. 2019, Akademie der Bild. Künste Wien

Vortrag: *Glas-induzierte Messingkorrosion: Zinkausblühungen auf Kulturgut*

(Andrea Fischer et al.)

**Conservation Seminar**, 15.10.2019, National Museum of Scotland, Edinburgh

Vortrag: *Glass-Induced Metal Corrosion on Museum Exhibits: A comprehensive survey*

(Andrea Fischer)

## 5.2.2 Publikationen

In 13 Publikationen (+zwei weitere eingereicht, zwei in Vorbereitung) konnten Ergebnisse aus dem Projekt breit gestreut nach fachlicher Begutachtung („peer review“) prominent publiziert werden, vorzugsweise in Englisch. Die Veröffentlichungen richteten sich sowohl an Materialwissenschaftler (Strukturuntersuchung neuer Korrosionsprodukte) als auch an Restauratoren. Zwei Beiträge wurden bei der in den Konservierungswissenschaften führenden Zeitschrift ‚Studies in Conservation‘ (Hrsg. IIC, London) angenommen. Im Einzelnen waren dies nach Jahren geordnet:

## 2016

Gerhard Eggert, Andrea Fischer und Robert E. Dinnebier:

One Heritage Corrosion Product Less: Basic Sodium Copper Carbonate.

*Heritage Science* **4**: 27 and 35. <http://dx.doi.org/10.1186/s40494-016-0092-3>

Andrea Fischer:

*Glas-induzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten.*

Dissertation. Stuttgart: SABKS. <http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/artdok/5210/>

Alexandra Schorpp, Miriam Braun, Andrea Fischer, Gerhard Eggert und Michael Prange:

Selten oder nicht? Der GIMME-Test im DBM.

In: S. Greiff, A. Kronz, F. Schlütter und M. Prange (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2016*, METALLA Sonderheft 8, S. 44-47.

## 2017

Sebastian Bette, Gerhard Eggert, Andrea Fischer und Robert E. Dinnebier:

Glass-Induced Lead Corrosion of Heritage Objects: Structural Characterization of  $K(OH) \cdot 2PbCO_3$ ,

*Inorganic Chemistry* **56/10**: 5762-5770.

Sebastian Bette, Robert E. Dinnebier und Gerhard Eggert:

Zersetzung bringt Neues: Korrosionsprodukte im Museum.

*Nachrichten aus der Chemie* **65/12**, 1185-1189.

Miriam Braun:

Bunte Vielfalt bewahren. Bestandsaufnahme, Untersuchung und Konservierung einer hessischen Brautkrone.

*KulturGUT* 4/2017, 9-13.

## 2018

Andrea Fischer, Gerhard Eggert, Robert Dinnebier, Tomče Runčevski:

When Glass and Metal Corrode Together, V: Sodium Copper Formate.

*Studies in Conservation* **63/6**, 342-355.

Andrea Fischer und Gerhard Eggert:

Enamel-induced copper corrosion: A review of research in Stuttgart.

In: Gerhard Eggert (Hrsg.), *ENAMEL 18, Vol. 1*. Stuttgart: SABKS, S. 42-47.

## 2019

Sebastian Bette, Andrea Fischer, Jörg Stelzner, Gerhard Eggert und Robert E. Dinnebier:

Brass and glass: Crystal structure solution and phase characterisation of the corrosion product  $Zn_4Cu_3(Zn_{1-x}Cu_x)_6(HCOO)_8(OH)_{18} \cdot 6(H_2O)$

*European Journal of Inorganic Chemistry* 7/2019, 920-927.

Andrea Fischer, Gerhard Eggert und Jörg Stelzner:

When Glass and Metal Corrode Together, VI: Chalconatronite.

*Studies in Conservation*, DOI: 10.1080/00393630.2019.1677081

Andrea Fischer, Gerhard Eggert, Jörg Stelzner, Sebastian Bette und Robert E. Dinnebier:

When Glass and Metal Corrode Together, VII: Zinc Formates and Further Unknown Zinc Compounds.

In: Claudia Chemello, Laura Brambilla und Edith Joseph (Hrsg.), *Metal 2019 –*

*Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group.*

*September 2-6, 2019, Neuchâtel, Switzerland.* Paris: ICOM-CC, S. 158-167.

Andrea Fischer, Sebastian Bette, Jörg Stelzner, Robert E. Dinnebier und Gerhard Eggert:

Glas-induzierte Messingkorrosion: Zinkausblühungen auf Kulturgut.

In: Christoph Herm, Stephen Merkel, Manfred Schreiner und Rita Wiesinger (Hrsg.),

*Archäometrie und Denkmalpflege 2019*, METALLA Sonderheft 9, 222-225.

Judith Huber und Andrea Fischer:

Spectacular spectacles: Corrosion cases.

In: Claudia Chemello, Laura Brambilla und Edith Joseph (Hrsg.), *Metal 2019 –*

*Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group.*

*September 2-6, 2019, Neuchâtel, Switzerland.* Paris: ICOM-CC, S. 485.

Katja Siebel, Lena Hönig, Andrea Fischer und Gerhard Eggert. 2019.

Glass-Induced Metal Corrosion on Museum Exhibits (GIMME):

Two Case Studies from the Decorative Arts.

In: Maria V. Orna und Seth Rasmussen (Hrsg.), *Archaeological Chemistry: A Multidisciplinary*

*Analysis of the Past.* Newcastle upon Tyne: Cambridge Scholars Publishing, zur

Veröffentlichung im Dez. 2019 eingereicht.

## 2020

Gerhard Eggert und Andrea Fischer. 2020.

The Formation of Formates – a Review of Metal Formates on Heritage Objects.

*Heritage Science* (SpringerOpen), in Vorbereitung.

Andrea Fischer, Nina Frankenhauser und Gerhard Eggert:

Glass-induced calcareous corrosion: calcium formate.

In: *19th ICOM-CC Triennial Meeting, September 14-18, 2020, Beijing, China.*

Zur Veröffentlichung eingereicht.

Alexandra Schorpp, Miriam Braun, Andrea Fischer und Gerhard Eggert

How rare is it? The GIMME-Test in the DBM.

*Metalla* **25/1**, in Vorbereitung.



### 5.3 Weiterführung

Das in Stuttgart neu entdeckte Phänomen der Glas-induzierten Metallkorrosion wurde durch die zahlreichen Vorträge und Publikationen sowie die Zusammenarbeit mit vielen Sammlungen inzwischen in der Fachwelt international bekannt. Nach einem Vortrag 2016 in Wien und der Untersuchung von Wiener Proben in Stuttgart hat die Universität für Angewandte Kunst mittlerweile mit eigenen analytischen Untersuchungen begonnen (Hochleitner et al. 2019; Anghelone et al. 2019). Da es sich nachgewiesenermaßen um ein häufig vorkommendes Phänomen handelt, werden **Andere** sicher folgen, wenn sich – etwa im Rahmen von konkreten Restaurierungsaufgaben – entsprechende Fragestellungen ergeben. So will das National Museum of Scotland in Reaktion auf einen Vortrag die Korrosion an einem mit Glasperlen auf Metalldraht verzierten Textil untersuchen.

Jüngste Beobachtungen an einer afrikanischen Kette mit Glasperlen in Kontakt zu Straußeneischaale demonstrierten, dass nicht nur Metall, sondern sogar kalkhaltige Materialien durch Kontakt zu Glas angegriffen werden (Fischer et al. 2020). Restauratoren hatten bisher nur die Auswirkungen auf Pigmente und Bindemitteln (etwa in Glas-gerahmten Miniaturen) im Blick. Daraus ergeben sich ganz **neue Forschungsansätze**, für die die bisherigen Erfahrungen an Metall (Bildung von Formiaten) aber sehr hilfreich sein können.

Auch in Stuttgart besteht weiter die Möglichkeit, im Rahmen laufender Arbeiten weitere Proben mit Ramanmikroskopie und SEM-EDX (Akademie) bzw. XRPD (MPI) zu untersuchen. Im laufenden DFG-Projekt „Auf der Suche nach der Struktur“ oder einem geplanten Nachfolgeprojekt sollen **weitere Kristallstrukturen** ermittelt werden. Besonders interessant scheint das Natrium-Kupferacetatcarbonat zu sein, für das derzeit nach einem Syntheseweg gesucht wird. Auch das Kalium-Kupferformiat, das an einem Vortragkreuz des Britischen Museums auftrat, erscheint aussichtsreich, da es auch bei Modellversuchen im Labor auftrat.

**Studentische Qualifizierungsarbeiten** im Studiengang Objektrestaurierung haben wichtige Beiträge zum Projekt geliefert (vgl. Kap. 3.5 und Kap. 6 (rot)), sei es bei der Durchmusterung von Sammlungen, des Tests von Restaurierungsmethoden oder dem Umgang mit einzelnen Objekten. Diese Möglichkeit besteht weiterhin. Konkret geplant ist für 2020 bereits eine Masterarbeit von Katja Siebel zu einer Limousiner Emailmalerei aus dem Focke-Museum Bremen (Siebel 2020).

Ursprünglich sollte im Rahmen des Projektes eine **einwöchige Lehrveranstaltung** für MA-Studierende sowie berufstätige Restaurator\*innen und Kurator\*innen entwickelt werden. Bei Gesprächen mit potentiellen InteressentInnen wurden jedoch Bedenken laut, insbesondere den Zeitaufwand der Lernenden für ein so spezielles Thema betreffend. Freistellungen durch Arbeitgeber\*innen seien fraglich. Auch didaktisch ist eine solche Lehrveranstaltung problematisch, da sie nur in Ausnahmefällen mit praktischen Anteilen in einer entsprechenden Sammlung kombinierbar sein wird. Blockkurse sind aber für ausschließlich theoretische Lehrinhalte mit Frontalunterricht wenig geeignet. Daher wird die Idee eines geblockten Lehrmoduls **nicht** weiterverfolgt. Kürzere Lehrveranstaltungen oder Vorträge durch die Projektbeteiligten bleiben weiter möglich.

## 6 Fazit

Die zahlreichen, aus dem Projekt hervorgegangenen peer-reviewten Publikationen belegen den **eindrucksvollen wissenschaftlichen Ertrag** des Projektes, der den materiellen Aufwand in der Rückschau in jeder Hinsicht rechtfertigt.

Wie eigentlich immer, bleiben auch nach einem erfolgreichen Projekt Fragen offen. In Kap. 5.3 wurde umrissen, wie eine **Weiterführung** praktikabel erscheint. Wir sind wegen der nun nachgewiesenen Häufigkeit von GIMME optimistisch, dass unsere Saat auf fruchtbaren Boden fallen wird: Absehbar ist, dass nun auch von anderen Forschungsgruppen experimentelle Beiträge zu erwarten sind. Andere Analysemethoden (z.B. FTIR-Mikroskopie mit Mapping, Anghelone et al. 2019) können zusätzliche Erkenntnisfortschritte erzielen. Die erfolgte Sensibilisierung von Restaurator\*innen für das Thema wird zu einer Vielzahl neuer Beobachtungen und Erfahrungen im Umgang führen und damit die Wissensbasis für die Restaurierungspraxis verbreitern.

In unserem experimentellen Design wurde aus Gründen der Praktikabilität nur das Endergebnis in Form der analysierten Korrosionsprodukte analysiert, die Dynamik der Prozesse aber weitgehend vernachlässigt. Der Faktor Zeit und das quantitative Ausmaß der Korrosion spielte nur eine untergeordnete, lediglich qualitativ berücksichtigte Rolle. **Kinetische Studien** sind aus wissenschaftlicher Sicht sicher wünschenswert, aber mit hohem experimentellem Aufwand verbunden und würden den Bereich der handlungsorientierten Anwendungsforschung verlassen. Ob sich dafür Geldgeber finden lassen, bleibt ungewiss.

Die Wirksamkeit der Einbringung von **Kaliumcarbonat** konnte empirisch nachgewiesen werden. Seine Funktion nicht nur zur Regulierung der Luftfeuchtigkeit, sondern auch als Schadstoffabsorber sollte aber in einem weiteren Projekt quantitativ überprüft werden. Dies hätte – über GIMME hinaus – praktische Bedeutung auch für andere Bereiche der präventiven Konservierung.

Der Studiengang Objektrestaurierung konnte neben dem Ausbau seiner Forschungskompetenz durch die Projektdurchführung auch in der Lehre stark profitieren. Durch projektbezogene **Qualifizierungsarbeiten für MA-Studierende** waren spannende Angebote zu einem forschungsorientierten Studium möglich (vgl. Kap. 7, rot markierte Arbeiten). Studierende griffen diese Chance viel stärker als erwartet und geplant auf. Sie brachten viel zusätzliche Arbeitskapazität durch Surveys in Sammlungen und restaurierungspraktische Erprobungen ein, was dem Projekt und seinem begrenzten Budget sehr zugute kam. Forschungs-erfahrene und -begeisterte Absolvent\*innen: ein weiteres Ergebnis des Projektes, das sich für zukünftige Projekte im Kulturgüterschutz als segensreich erweisen kann!

Dank des Projektes hat sich der Forschungsstand zum Phänomen der Glas-induzierten Metallkorrosion aus den Anfängen zu einem vertieften Verständnis entwickelt. Es bietet sich daher an, das Gesamtwissen in einer **englischsprachigen Monographie** zusammenzutragen. Aufbauend auf dem Gerüst der in Deutsch vorliegenden Dissertation von *Andrea Fischer* (2016) sollen die an unterschiedlichen Stellen publizierten weiteren Einzelergebnisse des Projekts zusammengeführt und im Kontext dargestellt werden. Die Schrift soll sich, ohne besondere chemische Vorkenntnisse zu erfordern, als Fachbuch zum Selbststudium oder begleitend zu Lehrveranstaltungen eignen.

Gleichzeitig soll es in Umfang und Informationstiefe so abgefasst sein, dass es auch als Nachschlagewerk dienen kann.

## 7 Literatur

Entsprechend der (Name Jahr)-Zitierweise ist die Literatur hier alphabetisch nach Familiennamen des Erstautors (falls aus dem Studiengang **blau** markiert) und Jahr geordnet. Bei unpublizierten studentischen Qualifizierungsarbeiten aus dem MA-Studium sind die Autorinnen und das Jahr **rot** markiert. Diese Arbeiten sind im Studiengang Objektrestaurierung der SABKS archiviert.

- Anghelone, Marta, Eva Lenhart und Tatjana Bayerova. 2019.  
FTIR Imaging for the Characterization of Glass-induced Metal Corrosion an Assessment of a Conservation Treatment.  
In: Christoph Herm, Stephen Merkel, Manfred Schreiner und Rita Wiesinger (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2019*, METALLA Sonderheft 9, S. 226-229.
- Bette**, Sebastian, Gerhard Eggert, Andrea Fischer und Robert E. Dinnebier. 2017a.  
Glass-Induced Lead Corrosion of Heritage Objects: Structural Characterization of  $K(OH) \cdot 2PbCO_3$ .  
*Inorganic Chemistry* **56**/10: 5762-5770.
- Bette**, Sebastian, Robert E. Dinnebier und Gerhard Eggert. 2017b.  
Zersetzung bringt Neues: Korrosionsprodukte im Museum.  
*Nachrichten aus der Chemie* **65**/12, 1185-1189.
- Bette**, Sebastian, Andrea Fischer, Jörg Stelzner, Gerhard Eggert und Robert E. Dinnebier. 2019.  
Brass and glass: Crystal structure solution and phase characterisation of the corrosion product  $Zn_4Cu_3(Zn_{1-x}Cu_x)_6(HCOO)_8(OH)_{18} \cdot 6(H_2O)$   
*European Journal of Inorganic Chemistry* 7/2019, 920-927.
- Braun, Miriam, und Alexandra Schorpp.** 2016.  
*Survey - Glasinduzierte Metallkorrosion in der Sammlung des Deutschen Bergbau-Museums Bochum*. Semesterarbeit. Stuttgart: SABKS.
- Braun, Miriam.** 2017a.  
*Bestandsaufnahme und Konservierung einer Brautkrone mit Rückenhang aus der Sammlung Kling des Germanischen Nationalmuseums*.  
Masterarbeit. Stuttgart: SABKS.
- Braun, Miriam.** 2017b.  
Bunte Vielfalt bewahren. Bestandsaufnahme, Untersuchung und Konservierung einer hessischen Brautkrone.  
*KulturGUT* 4/2017, 9-13.
- Dinnebier, Robert E., Tomče Runčevski, Andrea Fischer und Gerhard Eggert. 2015.  
Solid-State Structure of a Degradation Product Frequently Observed on Historic Metal Objects.  
*Inorganic Chemistry* **54**, 2638-2642.
- Dinnebier, Robert E., Andrea Fischer, Gerhard Eggert, Tomče Runčevski und Nina Wahlberg. 2016.  
X-ray Powder Diffraction in Conservation Science: Towards Routine Crystal Structure Determination of Corrosion Products on Heritage Art Objects.  
*Journal of Visualized Experiments* **112**, e54109.
- Eggert**, Gerhard, Stefanie Haseloff, Harald Euler und Bruno Barbier. 2011.  
When Glass and Metal Corrode Together, III: The Formation of Dicoppertrihydroxyformate. In: J. Bridgland (ed.), *ICOM-CC 16th Triennial Conference Lisbon, 19.-23. September 2011*. Lisbon: Critério-Produção; 2011: 9p.
- Eggert**, Gerhard, Andrea Fischer und Robert E. Dinnebier. 2016.  
One Heritage Corrosion Product Less: Basic Sodium Copper Carbonate.  
*Heritage Science* **4**: 27 and 35. <http://dx.doi.org/10.1186/s40494-016-0092-3>

- Eggert, Gerhard, und Andrea Fischer. 2020.**  
The Formation of Formates – a Review of Metal Formates on Heritage Objects. *Heritage Science* (SpringerOpen), in Vorbereitung.
- Fischer, Andrea, Gerhard Eggert, Dirk Kirchner, Harald Euler und Bruno Barbier. 2014.**  
When Glass and Metal Corrode Together, IV: Sodium Lead Carbonate Hydroxide.  
In: Ewan Hyslop, Vanesa Gonzalez, Lore Troalen und Lyn Wilson (Hrsg.), *Metal 2013*.  
Edinburgh: Historic Scotland, S. 3–19.
- Fischer, Andrea. 2016.**  
Glas-induzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten.  
Dissertation. Stuttgart: SABK. <http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/artdok/5210/>
- Fischer, Andrea, Gerhard Eggert, Robert Dinnebier und Tomče Runčevski. 2018.**  
When Glass and Metal Corrode Together, V: Sodium Copper Formate.  
*Studies in Conservation* **63/6**, 342-355.
- Fischer, Andrea, und Gerhard Eggert. 2018.**  
Enamel-induced copper corrosion: A review of research in Stuttgart,  
In: Gerhard Eggert (Hrsg.), *ENAMEL 18, Vol. 1*. Stuttgart: SABKS, S. 42-47.
- Fischer, Andrea, Gerhard Eggert, Jörg Stelzner, Sebastian Bette und Robert E. Dinnebier. 2019a.**  
When Glass and Metal Corrode Together, VII: Zinc Formates and Further Unknown Zinc Compounds.  
In: Claudia Chemello, Laura Brambilla und Edith Joseph (Hrsg.), *Metal 2019 – Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group. September 2-6, 2019, Neuchâtel, Switzerland*. Paris: ICOM-CC, S. 158-167.
- Fischer, Andrea, Sebastian Bette, Jörg Stelzner, Robert E. Dinnebier und Gerhard Eggert. 2019b.**  
Glas-induzierte Messingkorrosion: Zinkausblühungen auf Kulturgut.  
In: Christoph Herm, Stephen Merkel, Manfred Schreiner und Rita Wiesinger (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2019*, METALLA Sonderheft 9, 222-225.
- Fischer, Andrea, Gerhard Eggert und Jörg Stelzner. 2019c.**  
When Glass and Metal Corrode Together, VI: Chalconatronite  
*Studies in Conservation*, DOI: [10.1080/00393630.2019.1677081](https://doi.org/10.1080/00393630.2019.1677081)
- Gamarra, Chiara, Angela Agostino, Maurizio Aceto, Gaia Fenoglio, Maria Labate und Lorenzo Operti. 2015.**  
Influence of degradation in the production of quantitative data by using portable-XRF on glassy matrices of Limousin composition.  
In: Gerhard Eggert und Andrea Fischer (Hrsg.), *Glass Deterioration Colloquium – Extended Abstracts, 20.-21. Februar 2015*. Stuttgart: SABKS, S. 25-27.
- Hoenig, Lena. 2018.**  
*Quod erat faciendum: Konservierung und Restaurierung eines Schwarzwälder Schüssels*.  
Projektarbeit. Stuttgart: SABKS.
- Holzleitner, Maria, Meral Hietz, Marta Anghelone, Gabriela Krist und Eva Lenhart. 2019.**  
Glass-Induced Metal Corrosion: Study and Conservation of an Enamelled Altarpiece (1954–56) from the Collection of the University of Applied Arts Vienna.  
In: Claudia Chemello, Laura Brambilla und Edith Joseph (Hrsg.), *Metal 2019 – Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group. September 2-6, 2019, Neuchâtel, Switzerland*. Paris: ICOM-CC, S. 365-368.
- Huber, Judith. 2018.**  
*Keep an eye on... Gemischte Brillensammlungen in der Konservierung*.  
Masterarbeit. Stuttgart: SABKS.

- Huber, Judith, und Andrea Fischer. 2019.  
Spectacular spectacles: Corrosion cases.  
In: Claudia Chemello, Laura Brambilla und Edith Joseph (Hrsg.), *Metal 2019 – Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group. September 2-6, 2019, Neuchâtel, Switzerland*. Paris: ICOM-CC, S. 485.
- Keller, Isabel. 2013.  
GIMME: Ein Survey über Häufigkeit, Objektgruppen und Schädigungspotential am Beispiel der Sammlung des Schweizerischen Nationalmuseums als Beispiel zum Forschungsprojekt glasinduzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten.  
Projektarbeit. Stuttgart: SABKS.
- Keller, Isabel, und Andrea Fischer. 2015.  
How rare is it? A survey in the Swiss National Museum.  
In: Gerhard Eggert und Andrea Fischer (Hrsg.), *Glass Deterioration Colloquium – Extended Abstracts, 20.-21. Februar 2015*. Stuttgart: SABK, S. 41-44.
- Klein, Katharina. 2018.  
Research project for new consolidants based on Ormocers: evaluation of case studies from the Green Vault.  
In: Gerhard Eggert (Hrsg.), *ENAMEL 18, Vol. 1*. Stuttgart: SABKS, S. 72-75.
- Kunicki-Goldfinger, Jerzy J. 2008.  
Unstable historic glass: symptoms, causes, mechanisms and conservation.  
*Reviews in Conservation* 9, 47-60.
- Magee, Catherine E. 1999.  
The Treatment of a Severely Deteriorated Enamel.  
In: Janet Bridgland (Hrsg.), *ICOM-CC 12th Triennial Meeting Preprints, 29 August – 3 September 1999, Lyon*. London: James & James, S.787–792.
- Müller, Wolfgang, und Christine Engemann-Wendt. 2000.  
Das Projekt: "Modellhaftes Konservierungskonzept für umweltgeschädigte Emailpreziosen im Grünen Gewölbe Dresden".  
*Restauro* 106/6, S. 402-404.
- Schorpp, Alexandra, Miriam Braun, Andrea Fischer, Gerhard Eggert und Michael Prange. 2016.  
Selten oder nicht? Der GIMME-Test im DBM.  
In: S. Greiff, A. Kronz, F. Schlütter und M. Prange (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2016, METALLA Sonderheft 8*, S. 44-47.
- Schorpp, Alexandra; Miriam Braun, Andrea Fischer und Gerhard Eggert. 2020.  
How rare is it? The GIMME-Test in the DBM.  
*METALLA* 25/1, in Vorbereitung
- Siebel Katja. 2018.  
*Glasinduzierte Metallkorrosion an Miniaturporträts aus der Sammlung des Landesmuseums Württemberg*.  
Semesterarbeit. Stuttgart: SABKS.
- Siebel, Katja. 2019a.  
*Strip off corrosion?! Eine Machbarkeitsstudie zur Entfernung von Cu-Korrosionsprodukten durch Komplexbildnerfilme*.  
Projektarbeit. Stuttgart: SABKS.
- Siebel, Katja. 2019b.  
*Die Restaurierung von drei Miniaturporträts mit Glas-induzierter Metallkorrosion aus dem Museum Angewandte Kunst Frankfurt a. M.*  
Projektarbeit. Stuttgart: SABKS.
- Siebel, Katja; Lena Hönig, Andrea Fischer und Gerhard Eggert. 2019.

Glass-Induced Metal Corrosion on Museum Exhibits (GIMME):

Two Case Studies from the Decorative Arts.

In: Maria V. Orna und Seth Rasmussen (Hrsg.), *Archaeological Chemistry: A Multidisciplinary Analysis of the Past*. Newcastle upon Tyne: Cambridge Scholars Publishing, zur Veröffentlichung eingereicht.

Siebel, Katja. 2020

*Die herstellungstechnische Erfassung eines frühen Limousiner Maleremails und dessen Konservierung und Restaurierung.* (Arbeitstitel)

Masterarbeit, in Vorbereitung. Stuttgart: SABKS.

Tétreault, Jean, Emilio Cano, Maarten van Bommel, David A. Scott, Megan Dennis, Marie-Geneviève Barthés-Labrousse, Léa Minel und Luc Robbiola. 2003.

Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapors.

*Studies in Conservation* **48/4**, 237-250.

Thickett, David, und Marianne Odlyha. 2000.

Note on the identification of an unusual pale blue corrosion product from Egyptian copper alloy artifacts.

*Studies in Conservation* **45/1**, 63-67.

Verhaar, Guus. 2018.

*Glass Sickness: Detection and Prevention. Investigating Unstable Glass in Museum Collections.*

PhD thesis. Amsterdam: UvA. [https://pure.uva.nl/ws/files/29086476/Thesis\\_complete\\_.pdf](https://pure.uva.nl/ws/files/29086476/Thesis_complete_.pdf)

## 8 Anhang

Tabellarische Aufstellung der GIMME-Befunde im DBM

### Proben Markscheidewesen

Probe	ID	Inventarnr.	Dat.	Entnahmestelle	Ergebnis	Farbe
1	6	30150304000	1918	rechts horizontaler Ablesekreis	-Atacamit	grün / weiß
2	6	#	#	links horizontaler Ablesekreis	-unbekannt (grün: Raman 1356-2860-2923 / EDX Cu>Zn>Cl> Na>S) - Natriumsulfat	grün / weiß
3	6	#	#	Linse links am horizontalen Ablesekreis	-unbekannt (Raman 876-1322-2934 / EDX Cu>S>Zn>Na)	weiß
4	6	#	#	vertikaler Ablesekreis	-unbekannt (weiß: Raman 1609-2860 / EDX Zn>Cu>Cl)	weiß / grün
5	2	30015025000	19. Jh.	Innenseite der Verschlusskapseln	-unbekannt (Raman nicht auswertbar / EDX Ca>Si>Al>S>Mg)	weiß
6	13	30150289000	1885	Röhrenlibelle oben	-Natrium-Kupferformiat	grün
7	13	#	#	Röhrenlibelle	-Natrium-Kupferformiat	türkis
8	18	30150510000	1939	Röhrenlibelle oben	-unbekannt (Raman 147-407-642 / EDX Na>Zn>Ti>S)	weiß
9	27	30150287000	1911	kleine Linse außen	-unbekannt (Raman 1356 / EDX Na>Zn>Cu>S>Cl)	weiß
10	27	#	#	Lämpchen	-Calciumsulfat	weiß
11	25	30150286000	1902	unterste Röhrenlibelle	-Kupfertrihydroxidformiat -weiß: Raman nicht auswertbar / EDX Na>S>Cu)	grün / weiß
12	24	30150205000	1927	Glaskegel und umliegendes Metall	-weiß: Raman 1042-1599 / EDX Zn>Na>Cu) -weiß: Raman nicht auswertbar / EDX Pb>Sn>Na)	weiß
13	23	30150142000	1906	obere Röhrenlibelle	-Calciumsulfat	weiß
14	23	#	#	horizontaler Ablesekreis	-Kupferformiat-trihydroxid	grün



15	29	30150369000	1913	Röhrenlibelle unten am Glas	- Kupfer-Zinkverbindung	grün
16	29	#	#	Röhrenlibelle allgemein	- unbekannt (türkis: Raman 1338-1380-1585-2814 / EDX Zn>Cu) - unbekannt (weiß: Raman 1068-1356-2853 / EDX Zn>Na>Cu)	türkis / weiß
17	46	30015033000	1863	Dosenlibelle Rand außen	- unbekannt (grün Raman 1049-1438-2934 / EDX Cu>Sn>Cl>Zn>S)	grün / weiß
18	21	30015089000	1860	Innenseite der Linse des Fernrohrs	- unbekannt (Raman 880-1350-1390-2860-3548 / EDX Na)	weiß
19	49	30015056000	/	Halterungen der beiden Spiegel	- Natrium-Kupferformiat	türkis
20	58	30150332000	1903	große Linse an Fernrohr außen	- Zinkformiat-Dihydrat - unbekannt (türkis: Raman 933-1359-3419 / EDX	weiß / türkis
21	58	#	#	Ablesestelle an horizontalem Ablesekreis	-unbekannt (türkis: Raman nicht auswertbar / EDX Cu>Cl>Zn>Ca)	türkis / weiß
22	58	#	#	Linse des Kallimators außen	-Zinkformiat-Dihydrat	weiß
23	72	30015071000	/	Linse des Okulars (Innenseite)	-Kupferformiat-trihydroxid -Zinkformiat-Dihydrat -Zinkverbindung C -unbekannt (weiß: Raman 1368-1398)	türkis / weiß
24	75	30150426000	1880	Schraube bei Röhrenlibelle	-Natriumsulfat -unbekannt (Raman 970 / EDX Zn>S>Cl>Cu)	weiß
25	75	#	#	Dosenlibelle ringsum	-unbekannt (Raman nicht auswertbar / EDX Zn>Cu>S)	weiß
26	71	30015067000	1850 -1900	Halterung der Kompassnadel	-Natrium-Kupferformiat	türkis
27	71	#	#	grüne fleckige Korrosion auf der Grundplatte des Kompasses	-Zinkformiat-Dihydrat -Zinkverbindung C	weiß

28	71	#	#	weiße Auflagerungen auf der Glasscheibe des Kompasses (Innenseite)	-Natriumformiat Phase IIb	weiß
29	79	30150291000	1898	Ritze zw. Glas der Dosenlibelle und Metall	-unbekannt (Raman 2882 / EDX Ca>S)	weiß
30	109	30015099000	1902	Befestigung der Röhrenlibelle	-Calciumsulfat	weiß
31	105	30150419000	1954	Befestigung der Röhrenlibelle	-Natrium-Kupferformiat -Kupfertrihydroxidformiat -unbekannt (weiß: Raman 1001-1349-2875-3061 /	türkis / weiß
32	117	30001876000	1950	Dosenlibelle	-unbekannt (Raman nicht auswertbar / EDX Zn>Na>Cu>S)	weiß
Sch. 20	128	030006016000	1900	Magnetometer	-Kupferformiat-trihydroxid	grün
Sch. 21	150	030015043000	18.- 19.Jh	Bussole mit Zulegeplatte, Diopterlineal und Gradbogen	-Zinkverbindung C	weiß
Sch. 22	#	#	#	#	-unbekannt (Raman 1440-1645 / EDX Cu>Zn>Na)	grün
Sch. 23	148	030015053000	1800 -1850	Kippregel mit Kastenbussole	-Bleicarbonat	weiß

## Proben Lampensammlung

Probe	ID	Inventarnr.	Dat.	Entnahmestelle	Ergebnis	Farbe
Sch 1	17	030140332000	1926	Draht	-Kupferformiat-trihydroxid -unbekannt (weiß: Raman 431-746-2174 / EDX Pb>Sn / Cu>Cl>Pb)	Grün Möglich GIM
Sch. 2	3	031401160000	k.A.	Metalldraht, größere Stelle, links.	-Kupferformiat-trihydroxid - unbekannt (türkis: Raman 982-1366, 2935/ EDX Cu>Ni>Zn>S)	Matt türkis Vermutlich GIM

Sch. 3	#	#	#	Metalldraht, kleinere Stelle, rechts.	-Kupferformiat-trihydroxid -unbekannt (türkis: 979-1368-2929 / EDX Cu>Ni>Zn>S)	Matt türkis Vermutlich GIM
Sch. 4	29	031401566000	1920	Lampensockel Vorderseite	-unbekannt (357-1048-1098 / EDX Cu> K)	Leuchtend türkis. ausgelöst durch
Sch. 5	57	030005681001	~1925	Messingring	-unbekannt (weiß: Raman nicht auswertbar / EDX Si>Ca>S>Al) -unbekannt (grün: Raman 1295-1439- 2850-2882 / EDX Si, >Al>S>Cu)	Weiß Reinigungsmittel?
Sch. 6	49	030000385000	19.- 20.Jh.		unbekannt (Raman 484-2854-3559 / EDX Cu>Zn>S)	Matt türkisfarben Reinigungsmittel?
Sch. 7	214	030140115000	1872	links vom Reflektor	-Chalkonatronit -Kupfer-Zinkverbindung	Türkis Vermutlich GIM
Sch. 8	#	#	#	rechts vom Reflektor	-Chalkonatronit -Kupfer-Zinkverbindung	Türkisfarben Vermutlich GIM
Sch. 9	131	031401249000	um 1900	Messingboden	-Chalkonatronit -Natriumsulfat	Weiß und blau
Sch. 10	83	030140810000	1900	Zw.. Schutzglas und Metall	-unbekannt (türkis: Raman 992-1047, 1047-3471 / EDX Cu>Cl>Zn)	Leuchtend türkis, Reinigungsmittel?
Sch. 11	159	030005872001	k.A.	Messingrand	-Atacamit -unbekannt (weiß: Raman 930-1350-	Türkis
Sch. 12	167	030150149000	~1910	Innenraum	Calciumsulfat	Weiß
Sch. 13	453	030140463000	1925	Glühbirnensockel	-Kupfer-Zinkverbindung -unbekannt (grün: Raman 1429-1679 /	Weiß und bräun- liche Flecken
Sch. 14	430	030140249000	~1910	Messingrand	-Kupfer-Zinkverbindung	Grüne, pulverige Ausblühungen
Sch. 15	401	030001852309	1930	Messingrand	-Kupferformiat-trihydroxid -Zinkverbindung B	Weiß und grün, Reinigungsmittel?
Sch. 16	509	031401191000	1865	Oberes Metallgitter	-Natriumsulfat -unbekannt (Raman 1099 / 1435-1733 / EDX Si>Na>Ca>Mg)	Weiß, Reinigungsmittel?

Sch. 17	#	#	#	Oberes Metallgitter	-Kupferformiat-trihydroxid	Dunkelgrün, Reinigungsmittel?
Sch. 18	486	031401395000	k.A.	In Lotnähe	-unbekannt (Raman 1357-2932 / EDX Cu>Zn>Na>Cl>Ni)	Türkis
Sch. 19	413	030001852930	k.A.	Unterer Metallring	-Kupfer-Zinkverbindung	Hellgrün

### Probe Glaskrüge

Probe	ID	Inventarnr.	Objektgruppe	Dat.	Entnahmestelle	Ergebn.	Farbe
Sch. 24	1	033303901001	Glaskrug mit Zinndeckel	1926	Deckel an der Kontakt-fläche zu Glas	unbekannt (Raman nicht auswert-bar / EDX Si>Sn)	Weiß, Reinigungsmittel?

### Proben Uhren

Probe	ID	Inventarnr.	Dat.	Entnahmestelle	Ergebnis	Farbe
Sch. 25	1	030007923001	k.A.	Am Metall	-unbekannt (Raman 1142-1341-2848 / EDX	Hellgrün
Sch. 26	#	#	#	Am Leder	-unbekannt (Raman 1446-2850-2880 / EDX K>Cl>Na>Cu>Ca)	Dunkelgrün Vermutlich Kupferseifen
Sch. 27	20	030007722033		Zwischen Metall und Glas	-unbekannt (Raman 1447-2851 / EDX Cu>Zn>Ni)	Grün, Reinigungsmittel?